

**COMPLÉMENTS SUR LES GRANDEURS STANDARD.  
LOI DE HESS**

Les grandeurs standard jouent un rôle particulier et important en thermodynamique chimique. On a vu que :

- la constante d'équilibre  $K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$  était définie à partir de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ(T)$  de la réaction ;
- la chaleur  $Q$  échangée de façon monobare et monotherme entre un système et une source de chaleur de température  $T_s$  est proportionnelle à l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ(T_s)$  d'ailleurs indépendante de  $T_s$  dans l'approximation d'Ellingham.

## Table des matières

<b>I. Combinaison linéaire d'équations-bilan</b>	<b>1</b>
<b>II. Grandeurs standard de formation</b>	<b>2</b>
1) État standard de référence d'un élément chimique . . .	2
2) Réaction de formation d'une espèce chimique . . . . .	2
3) Lois de Hess . . . . .	3

## I. Combinaison linéaire d'équations-bilan

### Théorème (Combinaison linéaire d'équations - bilan)

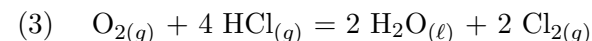
Lorsqu'une équation - bilan (3) est une combinaison linéaire de deux autres équations - bilan (1) et (2), avec les coefficients  $p$  et  $q$ , c'est à dire si

$$(3) = p \times (1) + q \times (2)$$

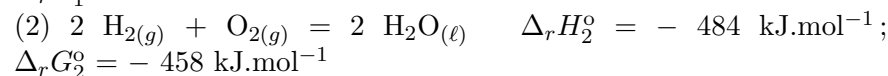
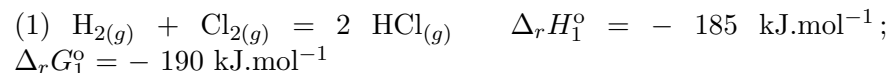
alors les grandeurs standards de réaction à la température  $T$ ,  $\Delta_r X^\circ(T)$  vérifient :

$$\Delta_r X_3^\circ(T) = p \Delta_r X_1^\circ(T) + q \Delta_r X_2^\circ(T)$$

Exemple :



On donne à 25°C les enthalpies standard et enthalpies libres standard des deux réactions ci-dessous :



Déterminer  $\Delta_r H^\circ(25^\circ\text{C})$  et  $\Delta_r G^\circ(25^\circ\text{C})$  pour la réaction de Deacon.

## II. Grandeurs standard de formation

### 1) État standard de référence d'un élément chimique

#### Définition (État standard de référence à $T$ )

*L'état standard de référence* d'un élément chimique à la température  $T$  est l'état physique du corps pur simple constitué de l'édifice chimique le plus stable ne renfermant que cet élément, dans son état physique le plus stable à la température  $T$  et sous la pression de référence  $P^0 = 1$  bar.

**Exemples** : quelques états standard de référence à 25°C.

- Élément oxygène O :

- Élément carbone C :

### 2) Réaction de formation d'une espèce chimique

#### Définition 1 (Réaction de formation à la température $T$ )

La *réaction de formation* (R.F.) d'un constituant physico - chimique  $B$  à une température  $T$  donnée est la réaction au cours de laquelle une mole de  $B$  est formée à partir des éléments chimiques qui constituent  $B$ , *chacun de ces éléments* étant pris dans son état standard de référence à la température  $T$ .

**Exemples :**

À 25°C, quelle est la réaction de formation de  $\text{CO}_{2(g)}$  ? De  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  ?  
De  $\text{H}_{2(g)}$  ?

**Définition 2 (Grandeur standard de formation)**

La **grandeur standard de formation**, notée  $\Delta_f X^o(B, T)$  d'un constituant physico - chimique  $B$ , à la température  $T$ , est la grandeur standard associée à la réaction de formation de  $B$  :

Éléments constitutifs de  $B$  dans  
leurs états standard de référence  $= B$  (R.F.)

On aura donc, par définition :

$$\Delta_f X^o(B, T) \stackrel{\text{déf}}{=} \Delta_r X^o(T) \text{ de la réaction de formation}$$

Remarque :

**3) Lois de Hess**

Une conséquence du théorème fondamental sur les combinaisons linéaires d'équations bilan est la *loi de Hess* :

**Loi de Hess**

Toute grandeur standard de réaction  $\Delta_r X^o(T)$  associée à une réaction d'équation - bilan :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i B_i = 0$$

peut s'écrire en fonction des *grandeurs standard de formation* des  $B_i$ , sous la forme :

$$\Delta_r X^o(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f X^o(B_i, T)$$

où les  $\Delta_f X^o(B_i, T)$  sont les grandeurs standard de formation à la température  $T$  des différentes espèces chimiques qui interviennent dans l'équation-bilan de la réaction.

- Loi de Hess pour l'enthalpie :

$$\Delta_r H^o(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f H^o(B_i, T)$$

- loi de Hess pour l'entropie :

$$\Delta_r S^o(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f S^o(B_i, T)$$

- loi de Hess pour l'enthalpie libre :

$$\Delta_r G^o(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f G^o(B_i, T)$$

Vérifions le sur un exemple :

