

# L'énergétique NS

## 15.1 Variation d'enthalpie standard de réaction

1 h 30

	Énoncé d'évaluation	Obj. spéc.	Notes pour les enseignants
15.1.1	Définir et appliquer les termes <i>état standard</i> , <i>variation d'enthalpie standard de formation</i> ( $\Delta H_f^\ominus$ ) et <i>variation d'enthalpie standard de combustion</i> ( $\Delta H_c^\ominus$ ).	2	
15.1.2	Déterminer la variation d'enthalpie d'une réaction en recourant aux variations d'enthalpie standard de formation et de combustion.	3	

## L'enthalpie standard de formation

- on est seulement capable de mesurer des variations d'enthalpie,  $\Delta H$ , et non pas des enthalpies absolues (i.e.,  $H$  tout seul)
- parce que nous sommes intéressés seulement à des variations d'enthalpie, on est libre de choisir n'importe quel point de référence (i.e., notre "zéro")
- arbitrairement, on a choisi de dire que l'enthalpie standard de formation,  $\Delta H_f^\circ$ , de tout élément dans sa forme allotropique la plus stable (i.e., leur état standard) est de zéro
- ensuite,  $\Delta H_f^\circ$  pour toute autre substance est la quantité de chaleur produite ou absorbée quand une mole de cette substance est formée à partir de ces éléments dans leur état standard, 298K(25°C) et 100 kPa (1 atm)

## L'enthalpie standard de formation

- quelques exemples:

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 0, \text{ par définition}$$

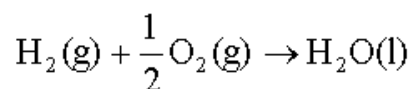
$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0, \text{ par définition}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_3, \text{g}) > 0, \text{ car O}_2 \text{ est plus stable}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C, graphite}) = 0, \text{ par définition}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C, diamant}) > 0, \text{ car le graphite est plus stable}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = -285,8 \text{ kJ car la réaction}$$

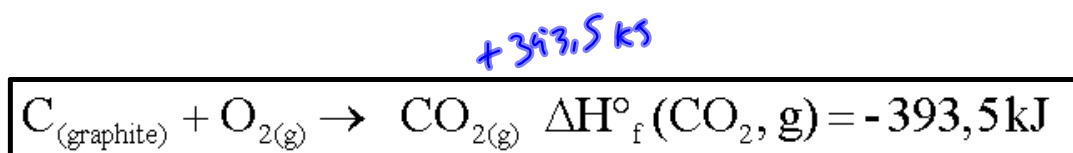


libère 285,8 kJ de chaleur

## L'enthalpie standard de formation

- Exemples:

Sachant que la formation d'une mole de  $\text{CO}_{2(g)}$  libère 393,5 kJ, donne l'équation thermochimique de la formation standard de  $\text{CO}_{2(g)}$ .



Laquelle de ces substances n'a pas une enthalpie de formation égale à zéro?

- A.  $\text{Cl}_{2(g)}$       B.  $\text{I}_{2(s)}$       C.  $\text{Br}_{2(g)}$       D.  $\text{Na}_{(s)}$

C

Laquelle de ces substances a une enthalpie de formation égale à zéro?

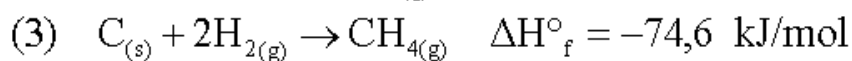
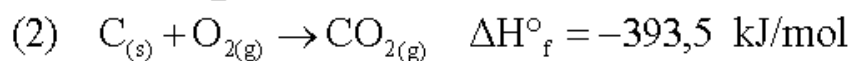
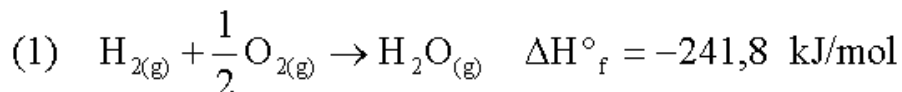
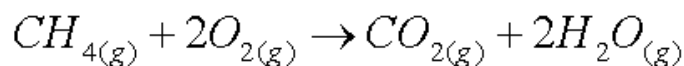
- A.  $\text{H}_{(g)}$       B.  $\text{Hg}_{(s)}$       C.  $\text{C}_{(\text{diamant})}$       D.  $\text{Si}_{(s)}$

D

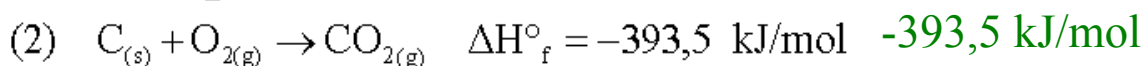
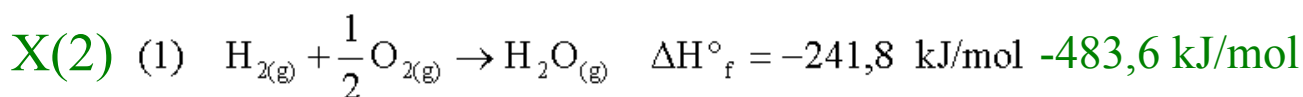
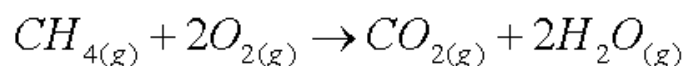
## L'enthalpie standard de réaction

Exemple :

Calcule la  $\Delta H^\circ$  de la réaction suivante à l'aide de la loi de Hess et des réactions de formation standard de chaque substance .



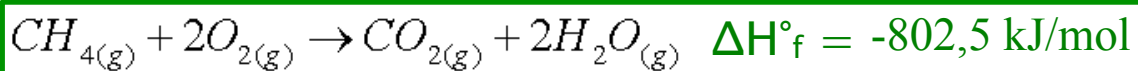
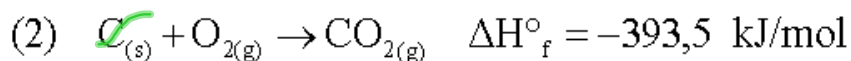
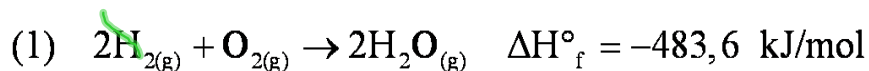
La formation d' $O_{2(g)} = 0 \text{ kJ/mol}$




---

-802,5 kJ/mol

ou



## L'enthalpie standard de réaction

- à l'aide des enthalpies standard de formation,  $\Delta H_f^\circ$ , on peut calculer l'enthalpie standard de réaction,  $\Delta H_{\text{réaction}}^\circ$ , i.e., l'enthalpie d'une réaction qui se produit sous une pression de 1 atm

- ex.; pour la réaction  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta H_{\text{réaction}}^\circ = [c \Delta H_f^\circ (C) + d \Delta H_f^\circ (D)] - [a \Delta H_f^\circ (A) + b \Delta H_f^\circ (B)]$$

- la formule générale est

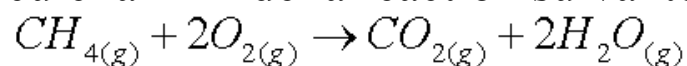
$$\Delta H_{\text{réaction}}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

où m et n sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits

## L'enthalpie standard de réaction

Exemple :

Calcule la  $\Delta H^\circ$  de la réaction suivante :

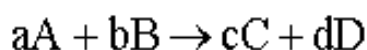


Rappel :  $\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \sum n \Delta H^\circ_f(\text{produits}) - \sum m \Delta H^\circ_f(\text{réactifs})$

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \left[ \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) + 2 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \right] - \left[ \Delta H^\circ_f(\text{CH}_{4(g)}) + 2 \Delta H^\circ_f(\text{O}_{2(g)}) \right]$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{réaction}} &= \left[ (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 2(-241,8 \text{ kJ/mol}) \right] - \left[ (-74,8 \text{ kJ/mol}) + 2(0 \text{ kJ/mol}) \right] \\ &= -802,5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$





$$\Delta H_{\text{réaction}}^{\circ} = [c \Delta H_f^{\circ}(C) + d \Delta H_f^{\circ}(D)] - [a \Delta H_f^{\circ}(A) + b \Delta H_f^{\circ}(B)]$$



$$\Delta H_f^{\circ} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = -824,2$$

$$\text{CO} = -110,5$$

$$\text{CO}_2 = -393,5$$

$$-393,5 \times 3 \quad - 3(-110,5) - (-824,2)$$

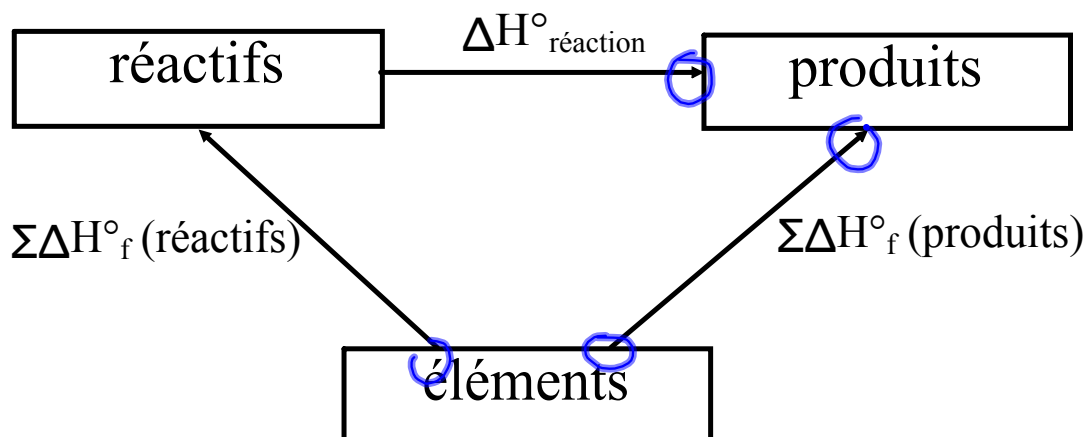
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} &= [3(-393,5) + 2(0)] - [1(-824,2) + 3(-110,5)] \\ &= [-1180,5] - [-1155,7] \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = -24,8 \text{ kJ}$$

# Devoir

- P. 251 et p. 254 n<sup>os</sup> 17 à 24

## cycle énergétique (enthalpie de formation)



On peut en déduire l'équation qui permet de calculer la variation d'enthalpie de la réaction à partir des enthalpies standards de formation.

$$\Sigma \Delta H^\circ_f(\text{produits}) = \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{réactifs}) + \Delta H^\circ_{\text{réaction}}$$

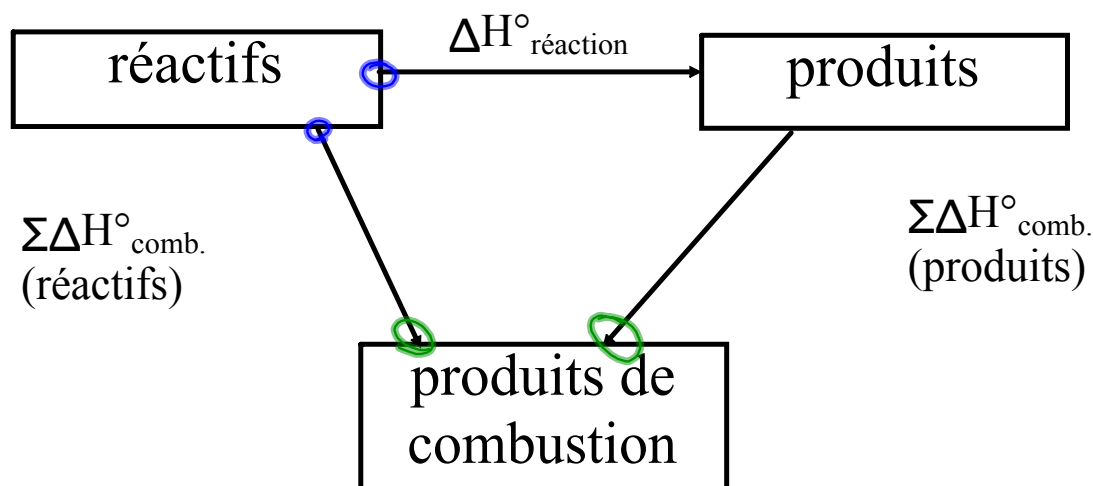
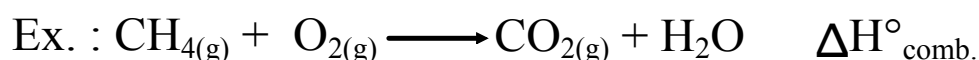
Donc,

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{produits}) - \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{réactifs})$$

## cycle énergétique (enthalpie de combustion)

On peut aussi créer un cycle énergétique à partir de la variation d'enthalpie standard de combustion,  $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ .

$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$  : variation d'enthalpie créée par la combustion complète d'une mole d'une substance dans les conditions standards



On peut en déduire l'équation qui permet de calculer la variation d'enthalpie de la réaction à partir des enthalpies standards de combustion.

$$\Sigma \Delta H^\circ_{\text{comb.}} (\text{réactifs}) = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{comb.}} (\text{produits}) + \Delta H^\circ_{\text{réaction}}$$

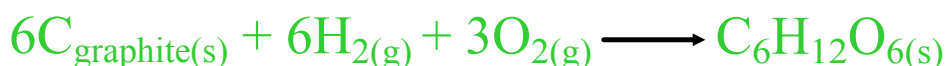
Donc,

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{comb.}} (\text{réactifs}) - \Sigma \Delta H^\circ_{\text{comb.}} (\text{produits})$$

Ex. 1 : Le glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) est une source d'énergie essentielle pour notre corps.

a) Donne l'équation de formation standard du glucose.

b) À l'aide du tableau 12, calcule l'enthalpie de formation du glucose



Avec enthalpie de combustion  $\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{comb. (réactifs)}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{comb. (produits)}}$

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = 6(-394) + 6(-286) + 3(0) - (-2803)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -1277 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ex. 2 :

a) Donne l'équation de formation standard du benzène.

b) À l'aide du tableau 12, calcule l'enthalpie de formation du benzène  
( $\Delta H^\circ_{\text{comb.}}$  du benzène =  $-3267 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

c) Compare ta valeur obtenue à celle du tableau 11. Commente.



Avec enthalpie de combustion  $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = 6(-394) + 3(-286) - (-3267)$

$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$

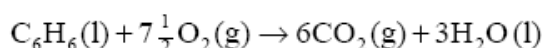
Tableau 11 :  $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$

Différences liées aux données expérimentales et arrondissements des chiffres significatifs.

## Questions à choix multiples de type BI

On considère les informations suivantes :

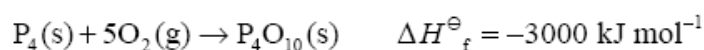
Composé	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	+49	-394	-286



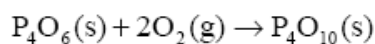
Quelle expression fournit la valeur correcte de la variation d'enthalpie standard de combustion du benzène (l), en  $\text{kJ mol}^{-1}$  ?

- A.  $12(-394) + 6(-286) - 2(49)$
- B.  $12(394) + 6(286) - 2(-49)$
- C.  $6(-394) + 3(-286) - (49)$  + (-49)
- D.  $6(394) + 3(286) - (-49)$

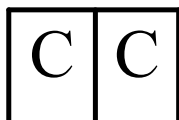
Les valeurs de la variation d'enthalpie standard de formation de deux oxydes de phosphore sont :



Que vaut la variation d'enthalpie, en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , de la réaction ?



- A. +4600
- B. +1400
- C. -1400
- D. -4600



## 15.2 Le cycle de Born-Haber

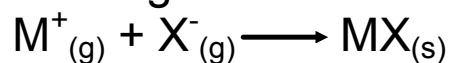
2 h 30

	Énoncé d'évaluation	Obj. spéc.	Notes pour les enseignants
15.2.1	Définir et appliquer les termes <i>enthalpie de réseau</i> et <i>affinité électronique</i> .	2	
15.2.2	Expliquer comment la taille relative et la charge des ions influent sur l'enthalpie de réseau de différents composés ioniques.	3	La valeur relative de l'enthalpie de réseau théorique augmente lorsque la charge ionique augmente et lorsque le rayon ionique diminue, en raison de l'augmentation des forces attractives.
15.2.3	Construire un cycle de Born-Haber pour les oxydes et les chlorures des groupes 1 et 2, et l'utiliser pour calculer une variation d'enthalpie.	3	
15.2.4	Discuter de la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales relatives à l'enthalpie de réseau des composés ioniques en termes de leur caractère covalent.	3	Un écart significatif entre les deux valeurs traduit un caractère covalent.

enthalpie de réseau :  
(enthalpie réticulaire)  
( $\Delta H^{\circ}_{\text{rés}}$ )

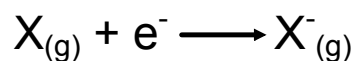
(ou vice versa)

Énergie libérée lors de la formation  
d'une mole d'un solide ionique à  
partir des ions gazeux constitutifs.



affinité électronique :  
( $\Delta H^{\circ}_{\text{AE}}$ )

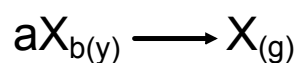
Variation d'énergie lors de l'ajout d'un  
électron à un atome isolé à l'état  
gazeux.





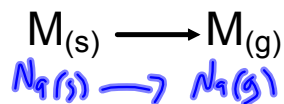
enthalpie d'atomisation :  
( $\Delta H^\circ_{\text{at}}$ )

Variation d'énergie lors de la formation d'une mole d'atomes gazeux à partir de l'élément à sa forme standard



enthalpie de sublimation :  
( $\Delta H^\circ_{\text{sub}}$ )

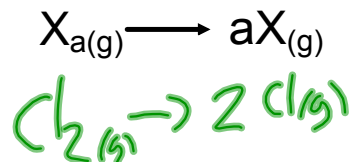
Variation d'énergie lors de la conversion d'une mole d'un solide en gaz.



*atomisation*

enthalpie de dissociation :  
( $\Delta H^\circ_{\text{dis}}$ ) (liaison)

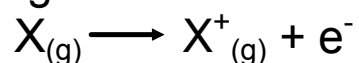
Variation d'énergie lors de la rupture(ou création) des liaisons d'une mole de molécules à l'état gazeux.



## RAPPELS

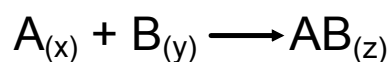
première énergie  
d'ionisation ( $\text{ÉI}_1$ ):

Énergie requise pour enlever un  
électron chacun à une mole  
d'atomes gazeux

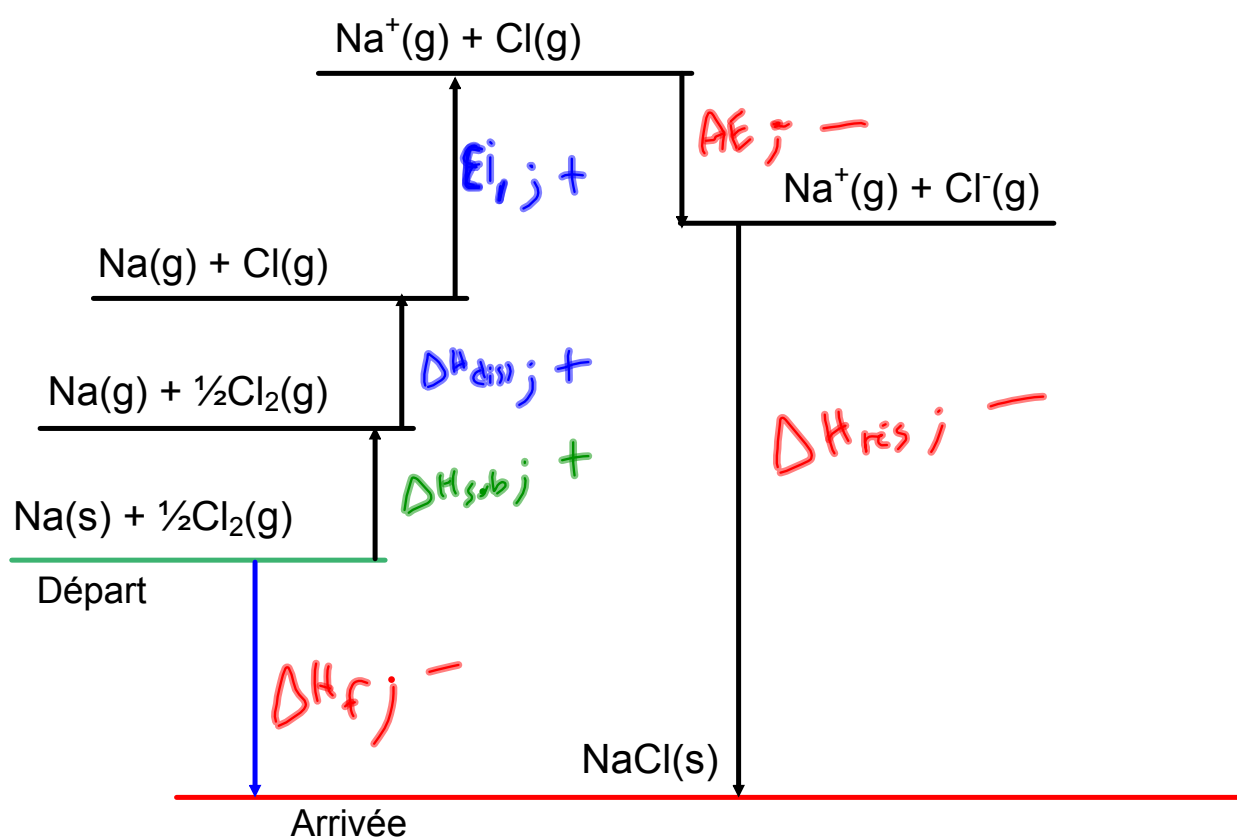


enthalpie de formation :  
( $\Delta H^\circ_f$ )

Variation d'énergie lors de la  
formation d'une mole d'un composé  
à partir de ses éléments constituants  
dans leur état standard.



## Cycle de Born-Haber



Ex. 1 a) Donne l'équation représentant l'enthalpie de réseau de l'oxyde de magnésium, MgO.

b) Donne l'équation représentant la 2<sup>e</sup> affinité électronique de l'oxygène et commente sur la valeur relative des 2 affinités.

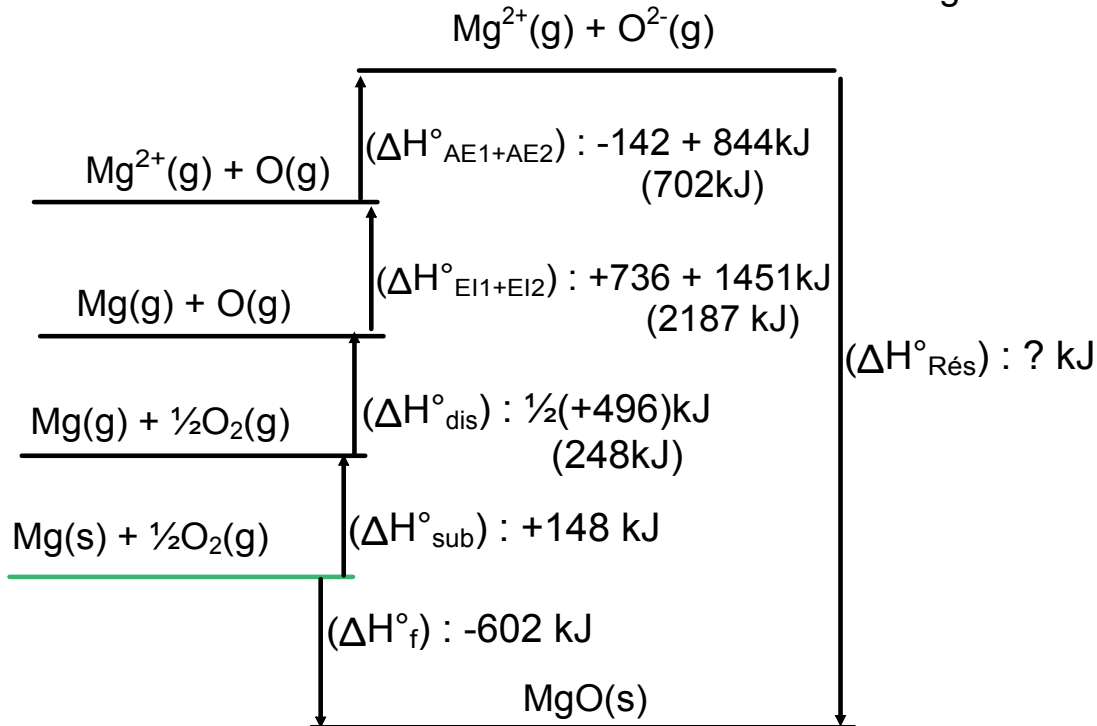
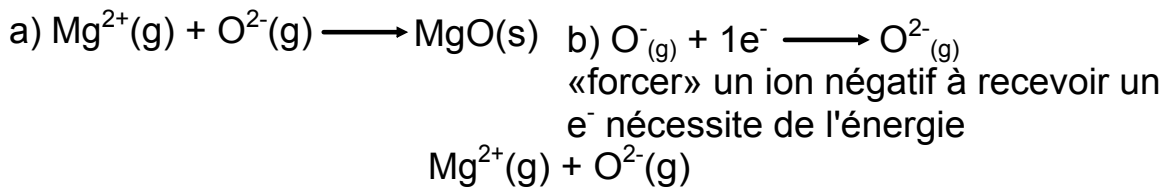
(tableau 7)

c) Calcule la valeur empirique (expérimentale) de l'enthalpie de réseau de l'oxyde de magnésium à l'aide d'un cycle born-Haber, des tableaux 7 et 10 ainsi que des valeurs suivantes :

enthalpie d'atomisation pour Mg(s) : +148kJ mol<sup>-1</sup>

2<sup>e</sup> énergie d'ionisation du magnésium : +1451kJ mol<sup>-1</sup>

enthalpie de formation du MgO(s) : -602kJ mol<sup>-1</sup>



$$\Delta H^{\circ}_{\text{f}} = \Delta H^{\circ}_{\text{sub}} + \Delta H^{\circ}_{\text{dis}} + \Delta H^{\circ}_{\text{EI}} + \Delta H^{\circ}_{\text{AE}} + \Delta H^{\circ}_{\text{rés}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{rés}} = \Delta H^{\circ}_{\text{f}} - (\Delta H^{\circ}_{\text{sub}} + \Delta H^{\circ}_{\text{dis}} + \Delta H^{\circ}_{\text{EI}} + \Delta H^{\circ}_{\text{AE}}) \text{ ou}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{rés}} = \Delta H^{\circ}_{\text{f}} - \Delta H^{\circ}_{\text{sub}} - \Delta H^{\circ}_{\text{dis}} - \Delta H^{\circ}_{\text{EI}} - \Delta H^{\circ}_{\text{AE}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{rés}} = -602 - 148 - 248 - 2187 - 702$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{rés}} = -3887\text{kJ mol}^{-1}$$

## Influences sur l'enthalpie de réseau

### Taille des ions

augmentation de la taille du cation →			augmentation de la taille de l'anion →		
LiCl	NaCl	KCl	NaCl	NaBr	NaI
Enthalpie de réseau en $\text{kJ mol}^{-1}$					
846	771	701	771	733	684

---



---

### Charge des ions

augmentation de la charge du cation →		augmentation de la charge de l'anion →	
NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgO
Enthalpie de réseau en $\text{kJ mol}^{-1}$			
771	2493	2493	3889

### Conclusions?

La valeur de l'enthalpie de réseau dépend de 2 facteurs : la taille et la charge des ions.

charge : plus grande charge = plus grande  $\Delta H_{\text{rés}}^{\circ}$

taille : plus petite taille = plus grande  $\Delta H_{\text{rés}}^{\circ}$

## Utilisation des cycles Born-Haber

Comme tout cycle énergétique (loi de Hess), ces cycles nous permettent de trouver des valeurs inconnues

La valeur théorique de l'enthalpie de réseau peut être calculée à partir de la taille et de la charge des ions constituant le composé ionique et la valeur réelle peut-être obtenue indirectement par un cycle Born-Haber. En comparant les 2 valeurs, on peut déduire l'ordre de grandeur du caractère ionique d'un composé.

Ex. :	NaCl	AgCl
valeur théorique: (kJ mol <sup>-1</sup> )	766	770
valeur expérimentale: (kJ mol <sup>-1</sup> )	771	905

Conclusions?

Plus la valeur théorique est semblable à la valeur expérimentale, plus grand est le caractère ionique du composé.

Plus les valeurs sont différentes, plus le caractère covalent est présent et explique la plus haute valeur expérimentale car il y a ce caractère covalent en plus du caractère ionique.

Rappel : plus la  $\Delta$  d'électronégativité est grande (ex. 3,3), plus le caractère ionique est présent et cela devient de plus en plus covalent en se descendant vers 1,67.

### Questions à choix multiples de types BI

1. Identifie le processus dont le signe de la variation d'enthalpie est différent des autres.

- A.  $\text{Cl(g)} + \text{é} \rightarrow \text{Cl}^{\text{-}}(\text{g})$   $-$       B.  $\text{K(g)} \rightarrow \text{K}^{\text{+}}(\text{g}) + \text{é}$   $+$   
 C.  $\text{KCl(s)} \rightarrow \text{K}^{\text{+}}(\text{g}) + \text{Cl}^{\text{-}}(\text{g})$   $+$       D.  $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl(g)}$   $+$

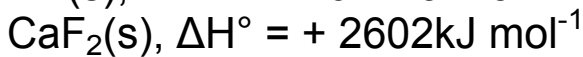
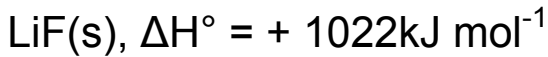
2. Lequel de ces composés devrait-on s'attendre à ce qu'il ait la plus grande enthalpie de réseau?

- A.  $\text{Na}_2\text{O}$       B.  $\text{MgO}$       C.  $\text{CaO}$       D.  $\text{KCl}$   
 $+1 -2$        $+2 -2$        $+2 -2$        $+1 -1$

3. On a comparé l'enthalpie de réseau empirique et théorique de 4 composés. Lequel de ces composés a la plus petite différence entre ses enthalpies théorique et expérimentale?

- A.  $\text{CaO}$       B.  $\text{CaS}$       C.  $\text{MgO}$       D.  $\text{MgS}$

4. Les enthalpies de réseau du fluorure de lithium et du fluorure de calcium sont les suivantes :



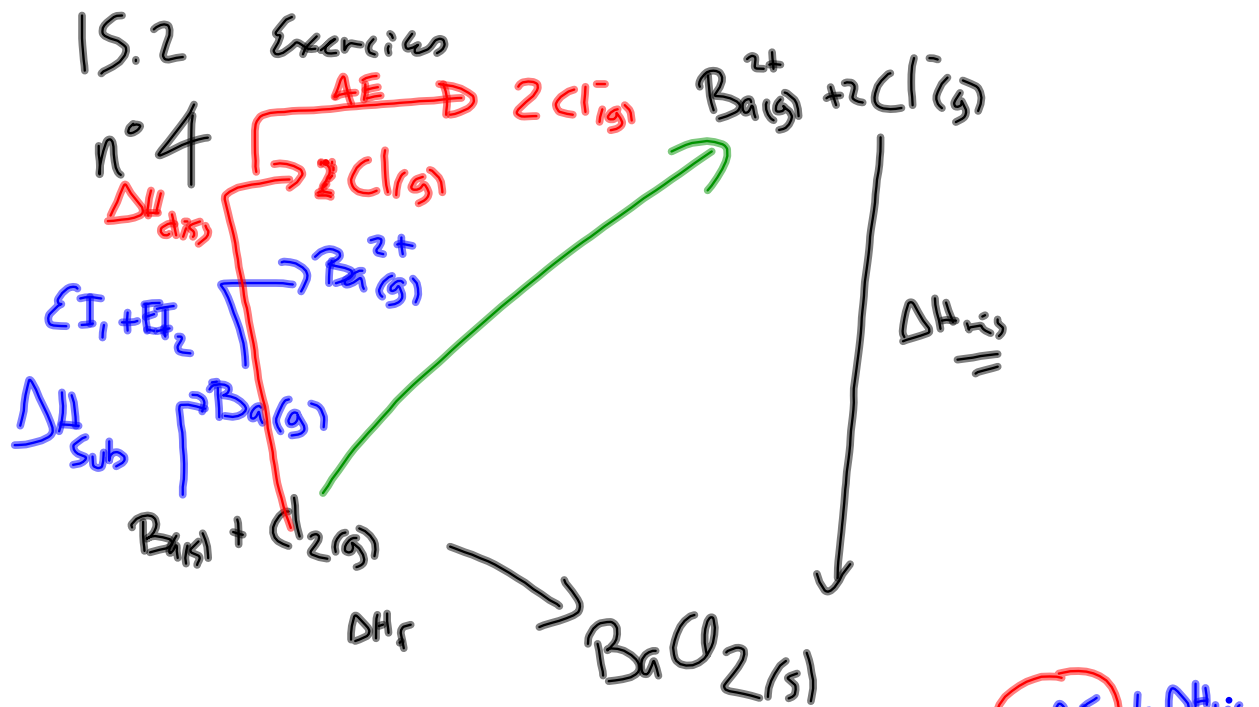
Parmi ces énoncés, lequel ou lesquels explique(nt) pourquoi la valeur de l'enthalpie de réseau du fluorure de lithium est plus basse que celle du fluorure de calcium.

I. le rayon ionique du lithium est plus petit que celui du calcium  $V \rightarrow \text{non}$

II. la charge ionique du lithium est moindre que celle du calcium  $V \rightarrow \text{oui}$

- A. I seulement    B. II seulement    C. I et II    D. Ni I, ni II

A	B	A	B
---	---	---	---



$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub}} + (EI_1 + EI_2) + \Delta H_{\text{dis}} + 2AE + \Delta H_{\text{lis}}$$

$$AE = \frac{(\Delta H_f - \Delta H_{\text{sub}} - (EI_1 + EI_2) - \Delta H_{\text{dis}} - \Delta H_{\text{lis}})}{2}$$

$$AE : \frac{(-860 - 175 - (502 + 966) - 2(121) + 2018)}{2}$$

$$AE = -363,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ou  $-364 \text{ kJ mol}^{-1}$



## L'entropie

- l'entropie (S) est une grandeur qui mesure directement le désordre d'un système
- plus le désordre est grand dans un système, plus son entropie sera grande
- l'entropie et la probabilité sont reliées
- ex.; dans la figure a), la probabilité de trouver toutes les (disons 100) molécules de gaz sur le même côté est  $(1/2)^{100} = 8 \times 10^{-31}$
- un système ordonné (basse entropie) est peu probable
- un système désordonné (haute entropie) est très probable

## L'entropie

une autre définition d'entropie vient du travail de Carnot

$$\Delta S = Q / T$$

où  $\Delta S$  est le changement d'entropie dans le système lors d'un transfert de chaleur,  $Q$ , à une température  $T$

les unités pour l'entropie sont J/K

le troisième principe de la thermodynamique nous permet d'avoir une entropie absolue  $S^\circ$  pour chaque composé (à comparer avec l'enthalpie où chaque composé a un  $\Delta H_f^\circ$  qui est relatif à un standard)

$S^\circ$  : variation d'enthalpie résultant du chauffage d'une mole de la substance de 0K à 298K (température standard)

\* Contrairement à  $H^\circ$ ,  $S^\circ$  peut-être mesuré.

\*  $S^\circ$  est toujours positif

\* Un solide parfaitement ordonné à la température du zéro absolu (0K) a une entropie,  $S$ , de 0.

## L'entropie

en accord avec l'idée que l'entropie correspond au désordre, on observe que

- $S(\text{solide}) < S(\text{liquide}) < S(\text{gaz})$

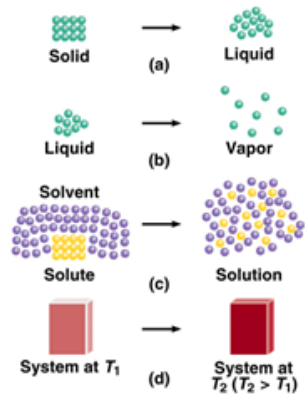
Donc le désordre augmente en allant de solide à liquide à gaz  
ex.;  $S(\text{diamant}) < S(\text{graphite})$

i.e., le diamant a moins de désordre que le graphite

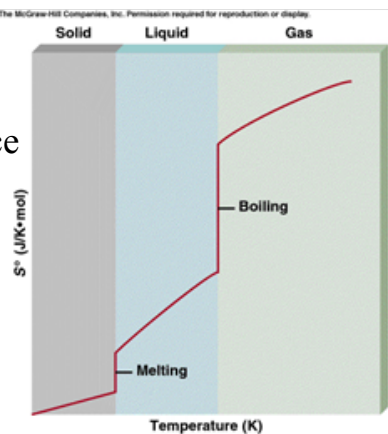
- pour une réaction où le désordre augmente,  $\Delta S > 0$  +
- pour une réaction où le désordre diminue,  $\Delta S < 0$  -
- la valeur de  $\Delta S$  est indépendante de la trajectoire choisie, i.e.,  $S$  est une fonction d'état (raisonnable car la différence dans le désordre des points initial et final ne devrait pas dépendre de la trajectoire choisie pour les joindre)

## L'entropie

Processus dans  
lesquels  
l'entropie  
augmente



Augmentation  
de l'entropie  
d'une substance



## L'entropie

La nature tend naturellement vers le désordre!

Une augmentation du désordre arrive lorsque :

- On mélange différents types de particules : dissolution
- On change d'état : solide → liquide, liquide à gaz, solide à gaz
- On augmente le mouvement des particules : chauffer un liquide
- On augmente le nombre de particules :  $2\text{H}_2\text{O}_2(l) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$

La plus grande augmentation d'entropie vient habituellement de l'augmentation du nombre de particules de gaz.

## L'entropie

- Exemple: Comment l'entropie du système change-t-elle dans chacun des processus suivants? (a) La condensation de la vapeur d'eau. (b) La cristallisation du saccharose. (c) Le réchauffement de l'hydrogène gazeux de 60°C à 80°C. (d) La sublimation de la glace sèche.
- Solution: (a) Le liquide produit a moins de désordre que le gaz, donc l'entropie diminue.  
(b) Le cristal produit est plus ordonné que les molécules libres en solution, donc l'entropie diminue.  
(c) Un gaz chaud a plus de désordre qu'un gaz froid, donc l'entropie augmente.  
(d) Le gaz produit a plus de désordre que le solide, donc l'entropie augmente.

## Le deuxième principe de la thermodynamique

- le deuxième principe de la thermodynamique:

L'entropie de l'univers augmente dans un processus spontané et reste inchangée dans un processus à l'équilibre.

## Le deuxième principe de la thermodynamique

- mathématiquement, le deuxième principe dit
- processus spontané:  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$
- processus à l'équilibre:  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$
- N.B. pour un processus spontané, le changement dans l'entropie du système,  $\Delta S_{\text{syst}}$ , peut être négatif tant que le changement dans l'entropie de l'environnement,  $\Delta S_{\text{ext}}$ , est suffisamment positif pour que le changement dans l'entropie de l'univers,  $\Delta S_{\text{univ}}$ , soit positif
- si une réaction, telle qu'elle est écrite, a un  $\Delta S_{\text{univ}}$  négatif, la réaction inverse se produira spontanément



## Le calcul de $\Delta S_{\text{rxn}}$

sous les conditions standards, la variation d'entropie standard pour la réaction:

$$a A + b B \longrightarrow c C + d D$$

est donnée en général par

$$\Delta S_{\text{réaction}}^{\circ} = S^{\circ}(\text{produits}) - S^{\circ}(\text{réactifs})$$

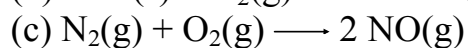
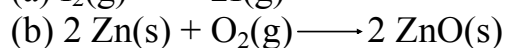
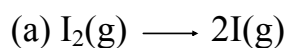
ou

$$\Delta S_{\text{réaction}}^{\circ} = [c S^{\circ}(C) + d S^{\circ}(D)] - [a S^{\circ}(A) + b S^{\circ}(B)]$$

Si  $\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = + \Rightarrow$  entropie augmente  
Si  $\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = - \Rightarrow$  // diminue

## Le calcul de $\Delta S_{\text{rxn}}$

- Exemple: Expliquez, en termes qualitatifs, le signe attendu de la variation d'entropie pour chacun des processus suivants:



- Solution:

(a)  $\Delta S > 0$  car le nombre de particules dans le gaz augmente

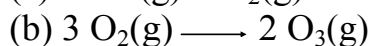
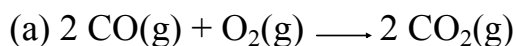
(b)  $\Delta S < 0$  car on perd le désordre dans le gaz qui réagit pour former un solide

(c)  $\Delta S \approx 0$  car on commence avec deux moles de gaz et on finit avec deux moles de gaz

## Le calcul de $\Delta S_{\text{rxn}}$

### Exemples

Calculez les variations d'entropie standard des réactions suivantes, à 25°C:



$$S^\circ(\text{CO,g}) = 197,9 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{NaHCO}_3\text{,s}) = 102,1 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{O}_2\text{,g}) = 205,0 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3\text{,s}) = 136,0 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2\text{,g}) = 213,6 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O,l}) = 69,9 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{O}_3\text{,g}) = 237,6 \text{ J/K}$$

Solutions:

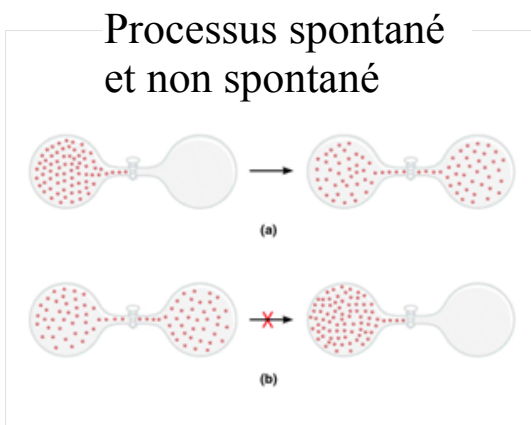
(a)  $[(2)(213,6) - (2)(197,9) - (1)(205,0)] \text{ J/K} = -173,6 \text{ J/K}$

*-86,8 J/K Par mole  
de CO.*

(b)  $[(2)(237,6) - (3)(205,0)] \text{ J/K} = -139,8 \text{ J/K}$

(c)  $[(1)(136,0) + (1)(69,9) + (1)(213,6) - (2)(102,1)] \text{ J/K} = +215,3 \text{ J/K}$

## Les processus spontanés



- on veut savoir si une réaction va se produire ou non, i.e., on veut savoir si la réaction est spontanée ou non-spontanée
- on sait que processus (a) est spontané, i.e., il se produira naturellement
- on sait que le processus (b) est non-spontané, i.e., il ne se produira pas naturellement
- on veut une méthode générale afin de prédire si une réaction sera spontanée ou non-spontanée

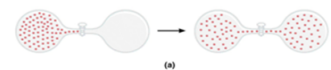
## Les processus spontanés

- quelques exemples de processus spontanés:
  - dans une chute, l'eau tombe toujours, elle ne remonte jamais
  - un cube de sucre se dissout dans le café, mais le sucre dissout ne reprend pas la forme du cube
  - au-dessus de 0°C, la glace fond mais l'eau ne gèle pas
  - la chaleur passe d'un objet chaud à un objet froid, et jamais d'un objet froid à un objet chaud
  - le fer exposé à l'eau et l'oxygène forme de la rouille, mais la rouille ne redevient pas spontanément du fer
- N.B. une réaction spontanée n'est pas nécessairement rapide

## Les processus spontanés

la spontanéité n'est pas une question énergétique

ex.; dans la figure (a) (il y a 2 diapos), l'énergie du gaz ne change pas lors de l'expansion dans le vide (l'énergie cinétique ne varie pas si la température est fixe)



ex.; lors d'un transfert de chaleur d'un objet chaud, C, à un objet froid, F, l'énergie de C tombe, l'énergie de F monte, et l'énergie de l'univers ne change pas (le premier principe de la thermodynamique)

## La fonction de Gibbs

- le deuxième principe nous dit que pour une réaction spontanée

$$\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

- cependant, on veut juste se concentrer sur le système qu'on étudie

- Carnot a montré qu'à température constante,  $\Delta S = Q/T$ , donc

$$\Delta S_{\text{ext}} = -Q/T$$

où  $Q$  est la chaleur qui rentre dans le système

(donc  $-Q$  est la chaleur qui rentre dans l'environnement)

## La fonction de Gibbs

le deuxième principe devient (remplaçant aussi  $\Delta S_{\text{syst}}$  par  $\Delta S$ )

$$\Delta S - \frac{Q}{T} > 0$$

- à pression constante,  $Q = \Delta H$ , donc

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

$$T \Delta S - \Delta H > 0$$

$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

- on définit la variation d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) à température constante

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$$



## La fonction de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- $G$ , la fonction de Gibbs, est une fonction d'état
- la dérivation précédente démontre qu'à température et à pression constantes
  - si  $\Delta G < 0$  : la réaction est spontanée
  - si  $\Delta G > 0$  : la réaction est non-spontanée (la réaction est spontanée dans le sens opposé)
  - si  $\Delta G = 0$  : le système est en équilibre
- on peut prédire si une réaction est spontanée ou non-spontanée en considérant seulement le système

## L'enthalpie libre

- la valeur de  $\Delta G$  correspond à l'énergie disponible ( libre ) pour faire un travail, i.e., si une réaction a une valeur pour  $\Delta G$  de -100 kJ, on peut faire un maximum de 100 kJ de travail

- considère la combustion de l'hydrogène à une pression de 1 atm et 298 K  
$$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\Delta H = -571,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = -327,2 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = -474,2 \text{ kJ}$$

- on libère 571,6 kJ de chaleur (énergie) lors de la combustion à pression constante mais la limite théorique pour la conversion de cette chaleur en travail est seulement 474,2 kJ

## L'enthalpie libre

- pourquoi ne peut-on pas avoir une efficacité de 100% et convertir en travail toute cette énergie sous forme de chaleur?
- N.B. l'entropie du système a diminuée par 327,2 J/K, donc l'entropie de l'environnement doit augmenter par un minimum de 327,2 J/K
- la seule façon d'augmenter l'entropie de l'environnement est de transférer la chaleur du système à l'environnement (encore, Q dans la formule ci-dessous est la chaleur qui entre dans le système, donc -Q est la chaleur qui entre dans l'environnement)

$$\Delta S_{\text{ext}} = -Q/T$$
$$+327,2 \text{ J/K} = -Q/298,15\text{K} \quad \therefore \quad Q = -97,5\text{kJ}$$

## L'enthalpie libre

- dans notre exemple, 97,5 kJ de chaleur doit absolument rester dans l'environnement afin de respecter le deuxième principe
- donc, des 571,6 kJ de chaleur dégagés par la réaction, seulement  $(571,6 - 97,5 =) 474,1$  kJ sont disponibles (“libres”) pour faire du travail
- l'enthalpie “libre” est donc  $-474,1$  kJ (le système fait du travail, donc le signe est négatif)
- la différence de 0,1 kJ entre cette valeur et la valeur de  $\Delta G$  au début est due à l'arrondissement

## La température et les réactions chimiques

- la variation dans l'enthalpie libre est donnée par  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- si  $\Delta H$  est négatif et  $\Delta S$  est positif,  $\Delta G$  est toujours négatif et la réaction se produit spontanément à toutes les températures
- si  $\Delta H$  est positif et  $\Delta S$  est négatif,  $\Delta G$  est toujours positif et la réaction est spontanée dans le sens opposé à toutes les températures
- si  $\Delta H$  est positif et  $\Delta S$  est positif la réaction se produit spontanément à température élevée, mais à basse température, la réaction est spontanée dans le sens opposé
- si  $\Delta H$  est négatif et  $\Delta S$  est négatif, la réaction se produit spontanément à basse température, mais à température élevée, la réaction est spontanée dans le sens opposé

## La fonction de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Combinaisons possibles pour  $\Delta G$  différents de zéro.

type	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
1	0	+	+	(0) - (+)	-
2	0	-	-	(0) - (-)	+
3	-	+	+	(-) - (+)	-
4	+	-	-	(+) - (-)	+
5	+	+	+	(+) - (+)	- ou +
6	-	-	-	(-) - (-)	+ ou -

- à haute T<sub>0</sub>  
- à basse T<sub>0</sub>

## La température et les réactions chimiques

- avec les valeurs exactes de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ , on peut prédire la température où  $\Delta G^\circ$  change de signe, i.e., la température où la réaction devient spontanée (ou non-spontanée) sous les conditions standards
- ex.; pour la réaction  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CaO},\text{s}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s})]$$

$$= [(-635,6) + (-393,5)] \text{ kJ} - [-1206,9] \text{ kJ}$$

$$= +177,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = [\Delta S^\circ(\text{CaO},\text{s}) + \Delta S^\circ(\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta S^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s})]$$

$$= [39,8 + 213,6] \text{ J/K} - [92,9] \text{ J/K}$$

$$= +160,5 \text{ J/K}$$

## La température et les réactions chimiques

pour notre exemple, à 25°C,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = (+177\,800\text{J}) - (298,15\text{K})(160,5\text{ J/K})$$

$$\Delta G^\circ = +130\,000\text{J} = 130,0\text{kJ}$$

la réaction n'est pas spontanée à 25°C

on veut trouver la température où  $\Delta G^\circ$  devient égal à zéro

$$\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0 \quad \therefore \quad T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

dans notre exemple,  $T = (177\,800\text{ J}) / (160,5\text{ J/K}) = 1108\text{ K}$  ou 835°C



## La température et les réactions chimiques

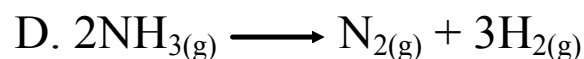
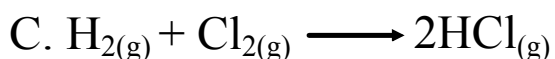
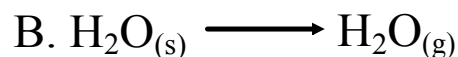
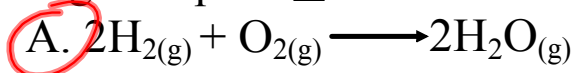
dans notre exemple:

- la réaction est spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ) sous les conditions standards au-dessus de  $835^\circ\text{C}$
- la réaction est non-spontanée ( $\Delta G^\circ > 0$ ) sous les conditions standards en-dessous de  $835^\circ\text{C}$

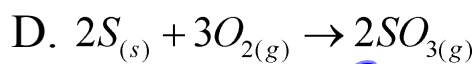
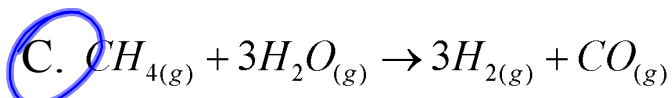
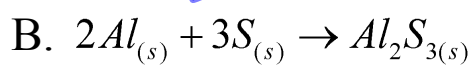
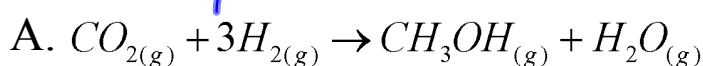
N.B. on parle ci-haut seulement de la spontanéité sous les conditions standards, i.e., lorsque le  $\text{CO}_2(\text{g})$  est présent à une pression de 1 atm  
seulement valide si les variations d'enthalpie et d'entropie ne varient pas avec la température

## Questions de type BI

1. Quelle équation représente un changement avec une valeur négative pour  $\Delta S^\circ$ ?



2. Quelle réaction représente la plus grande valeur positive pour  $\Delta S^\circ$ ?



## Questions de type BI

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

+       -

3. Pour la réaction :  $2CaO_{(s)} \rightarrow 2Ca_{(s)} + O_{2(g)}$

À 1 atm les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont toutes deux positives.

Lequel de ces énoncés est correct.

A.  $\Delta G^\circ$  dépend de la température

B. Le changement d'entropie est le moteur de cette réaction

C. À de hautes températures,  $\Delta G^\circ$  est positif

D. La réaction inverse est endothermique

4. Lorsque la valeur de  $\Delta G^\circ$  d'une réaction est négative, la réaction est :

A. rapide

B. endothermique

C. réversible

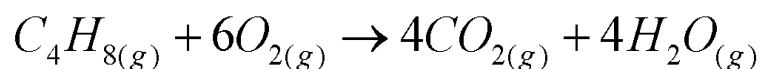
D. spontanée

## Questions de type BI

5. En utilisant les données ci-dessous :

composé	$C_4H_{8(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$O_{2(g)}$
$S^\circ / J K^{-1} mol^{-1}$	306	214	189	205

Calcule pour cette réaction à 25°C.  $\Delta H^\circ = -2545 kJ mol^{-1}$

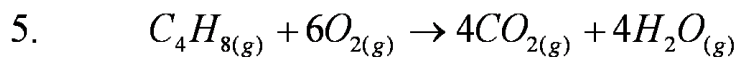


a) la variation d'entropie standard,  $\Delta S^\circ$ . [2]

b) la variation d'énergie libre standard,  $\Delta G^\circ$ . [2]

c) Prédit, en donnant une raison, la spontanéité de cette réaction à de hautes température ainsi qu'à de basses températures.

1. A    2. C    3. A    4. D



a)    306    6(205)    4(214)    4(189)

$$\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = \Delta S^\circ_{\text{prod.}} - \Delta S^\circ_{\text{réact.}}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = 4(214) + 4(189) - (306 + 6(205))$$

$$\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = 1612 - 1536$$

$$\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = 76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

b)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = -2\,545\,000 \text{ J mol}^{-1} - 298\text{K}(76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$\Delta G = -2\,568 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) *spontanée*,  $\Delta G^\circ$  est négatif *spontanée*