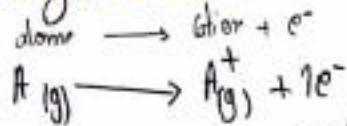


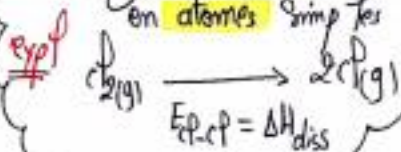
Thermodynamique

Energie d'ionisation



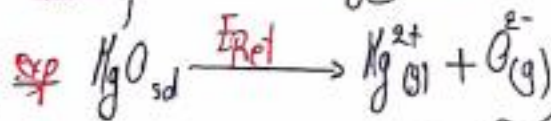
Energie de Liaison

Energie de dissociation en atomes simples

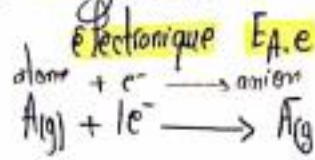


Energie Réticulaire

c'est l'enthalpie de dissociation d'une mole de la composé à l'état (sd) en ses ions pris à l'état gazeux



Energie d'attachement électronique



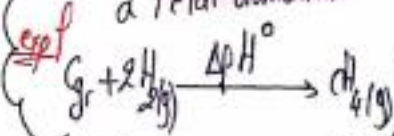
Affinité électronique A.E

$-E_{A.E}$



Enthalpie de formation

l'enthalpie de formation d'une mole à partir de ses corps purs simples pris à l'état standard



$$A_{CE} S^0 = \frac{A_{CE} H^0}{T_{CE}}$$

c.e. : changement d'état physique

(1)

Corps pur simple

$H_2(g), O_2(g), N_2(g), F_2(g)$
 $P_2(g), Br_2(l), I_2(sd), C_{gr}$
 métal $\Rightarrow$ (sd) / Mercure Hg (liq)

Majors 4r

$$\Delta_r H^0 = 0$$

$$U_i^0 = 0, \Delta_r G^0 = 0$$

Pour les réactions, tableau thermodynamique $\Rightarrow$ $\begin{cases} \Delta_r H^0 \\ \Delta_r S^0 \\ \Delta_r G^0 \end{cases}$ Loi de Hess

Loi de Kirchhoff

$$\Delta_r H_{T'}^0 = \Delta_r H_T^0 + \int_T^{T'} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r S_{T'}^0 = \Delta_r S_T^0 + \int_T^{T'} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

pas de c.e

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

Interprétation de signes

$$\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow R^{ce} \text{ endothermique}$$

$$\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow R^{ce} \text{ exothermique}$$

$$\Delta_r H^0 = 0 \Rightarrow R^{ce} \text{ athermique}$$

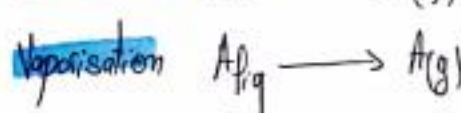
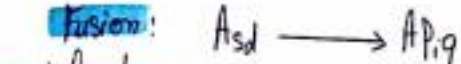
$$\Delta_r S^0 > 0 \Rightarrow \text{désordre} \uparrow$$

$$\Delta_r S^0 < 0 \Rightarrow \text{désordre} \downarrow$$

$$\text{Signe de } \Delta_r S^0 = \text{Signe de } \Delta n(g)$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \Delta n(g) RT$$

$\Delta_r U^0$: énergie interne



expression de $\Delta_r G^\circ = f(T)$?

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{(T=c)} + T \Delta_r S^\circ_{(T=c)}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi$$

à l'équilibre $\Delta_r G = 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

Donc $\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \Pi \Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{\Pi}{K}\right)$

Interprétation de signe:

$\Pi < K \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow R^u$ évolue ds le sens direct

$\Delta_r G < 0 \Rightarrow R^u$ évolue ds le sens inverse

$\Pi = K \quad \Delta_r G = 0 \Rightarrow$ état d'équilibre

Produit Stable Réactif Stable

$\Pi < K$
 $\Delta_r G < 0$
 sens direct

$\Pi = K$

$\Pi > K$
 $\Delta_r G > 0$
 sens inverse

Rq à partir de quel température on peut former un composé expt $\Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$

$K = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$

Affinité d'une R^{ch}
 $A = -\Delta_r G$

Loi d'action de masse

$$K = \frac{\prod a_{produit}^{v_i}}{\prod a_{réactif}^{v_i}}$$

Interprétation:
 $F=2 \Rightarrow$ il faut choisir 2 paramètres intensifs et indépendants pour décrire l'état du système
 T et P 2 paramètres intensifs indépendants

Variante F

$$F = C - K - r + P - \varphi$$

C: nb de constituants
 r: nb de relations
 K: nb d'équilibrium
 P = 2
 φ : nb de phase (chaque phase condensée sera comptée par 1)

paramètre intensif
 $T, P, \chi_i, \mu_i, \rho, G$
 paramètre extensif
 V, n, m

On a $P_i = \chi_i P$ $PV = nRT$

2 paramètres intensifs + 1 extensif $\rightarrow$ oui
 2 paramètres intensifs + 2 extensifs $\rightarrow$ non (car 2 extensifs $\Rightarrow$ 1 intensif)

Loi de Modération

temp $\uparrow \Rightarrow$ l'équilibre se déplace ds sens endo
 Pression $\uparrow \Rightarrow$ " " " " $\downarrow$ de gaz

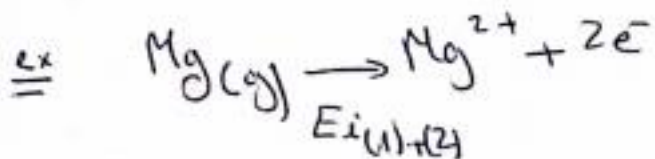
(+gaz inerte à $\rightarrow T=c, V=c \Rightarrow$ pas d'évolution
 $\rightarrow T=c, P=c \Rightarrow$ sens de $\uparrow$ gaz)

Remarque:

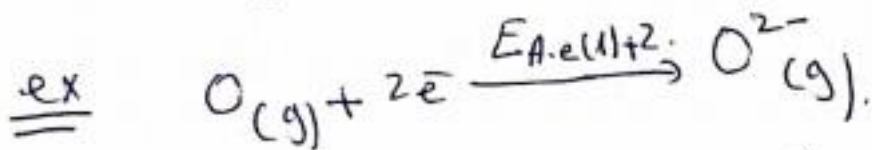
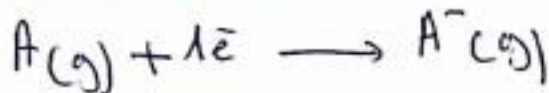
$\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2(g) \rightarrow R \uparrow \Rightarrow$ masse de molécule $\uparrow \Rightarrow$ polarisation $\uparrow$
 $\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2(l) \Rightarrow$ les interactions de Van Der Waals $\uparrow \Rightarrow$ on passe de l'état (g) $\Rightarrow$ liq $\Rightarrow$ sd
 $\text{I} \rightarrow \text{I}_2(s)$

Thermodynamique.

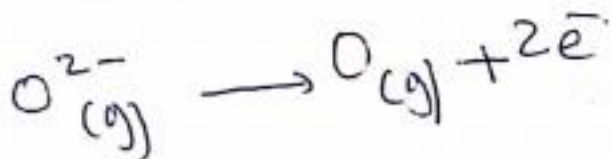
Energie d'ionisation: $A(g) \longrightarrow A^+(g) + 1e^-$



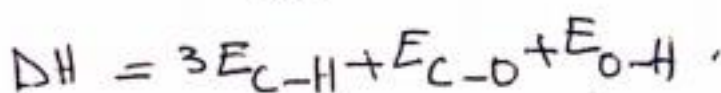
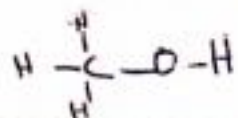
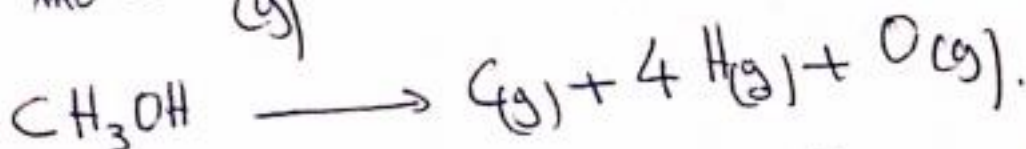
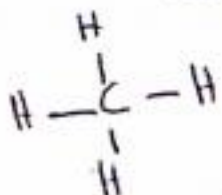
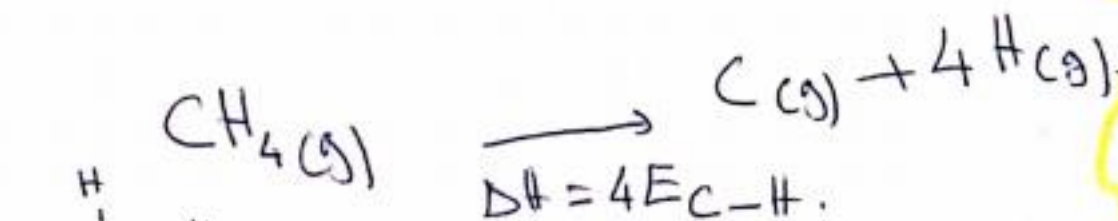
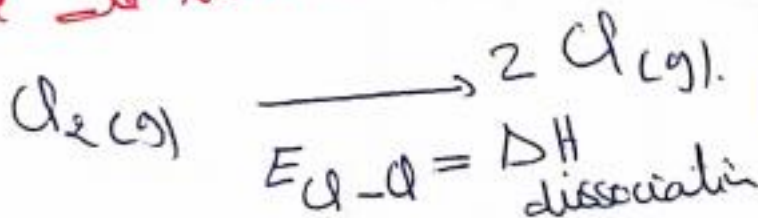
Energie d'attachement électronique $E_{A.e}$



Affinité électronique $A.e$ (anion $\longrightarrow$ atome).



Energie de liaison:

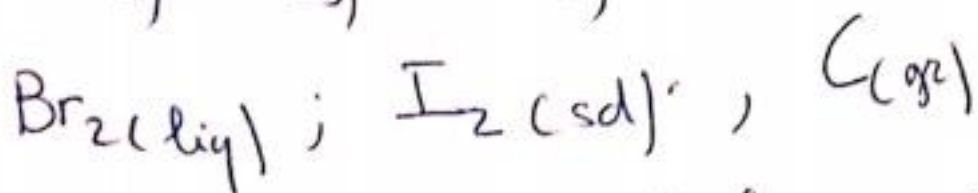
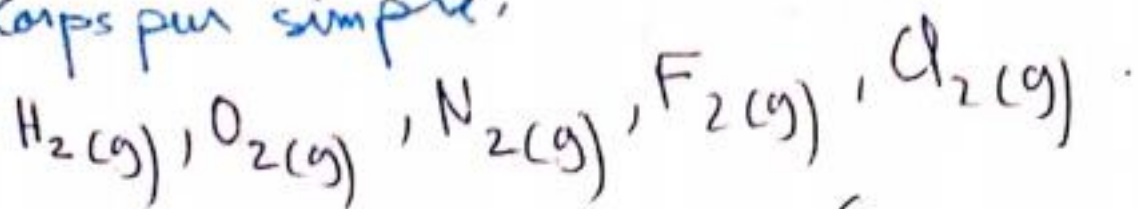


Cl	$\longrightarrow Cl(g)$
Br	$\longrightarrow Br(l)$
I	$\longrightarrow I_2(sol)$

$R \uparrow \Rightarrow$ la masse de la molécule $\uparrow$
 $\Rightarrow$ polarisation $\uparrow$
 $\Downarrow$
 les interactions de Van Der Waals $\uparrow$
 $\Rightarrow$ on passe de l'état $(g) \Rightarrow liq \Rightarrow sol$

P-1-

corps pur simple.



Métal $\rightarrow$ (sd) sauf le mercure $\text{Hg}(\text{liq})$

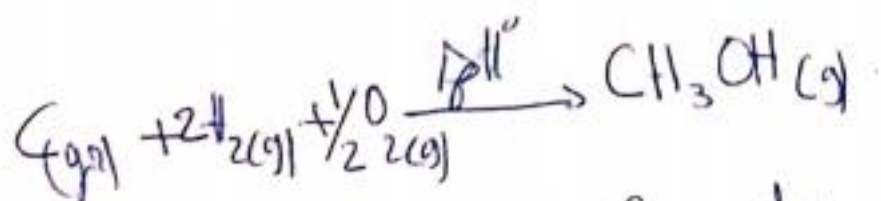
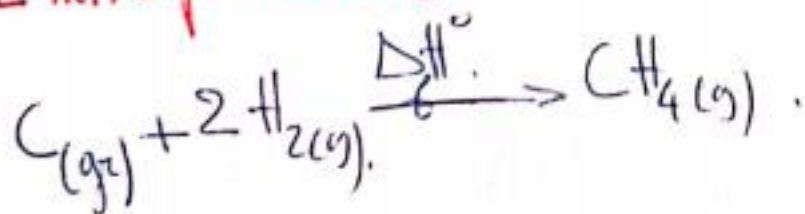
(1^{ère} $\rightarrow$ 12^{ème} colonne).

$$\Delta H_f^\circ = 0; \quad P_i^\circ = 0$$

potential chimique standard.

$\Delta G_f^\circ = 0$...
enthalpie de formation standard.

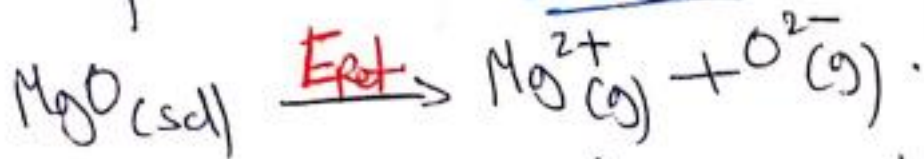
Enthalpie de formation standard:



c'est l'enthalpie de formation d'une mole du composé à partir des ses corps pur simple pris à l'état standard.

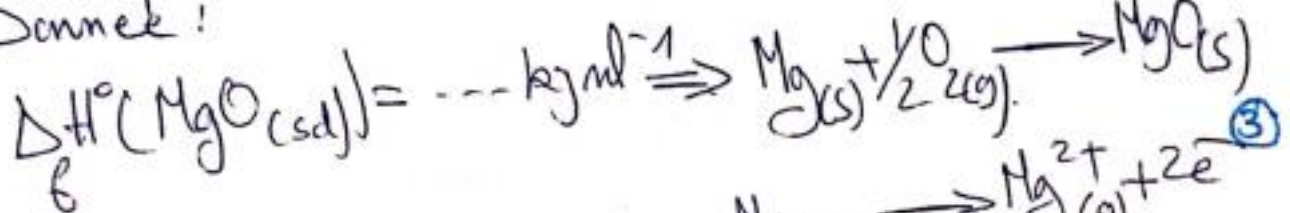
P-2-

Energie réticulaire: c'est l'enthalpie de dissociation d'une mole de ce composé à l'état solide en ses ions pris à l'état gazeux:

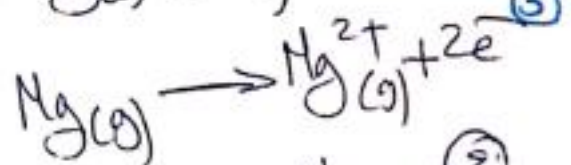


Calculer l'Energie réticulaire de MgO:

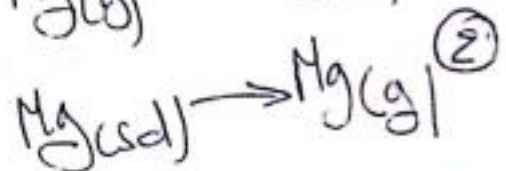
Données:



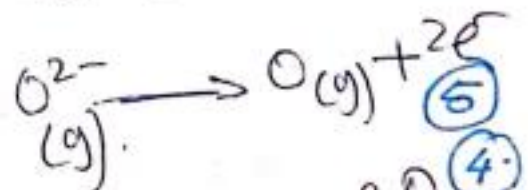
$$E_i(\text{Mg}) = \dots$$



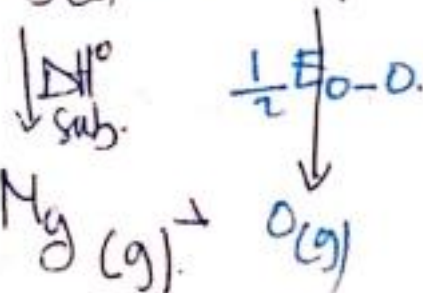
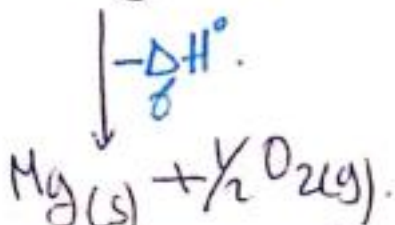
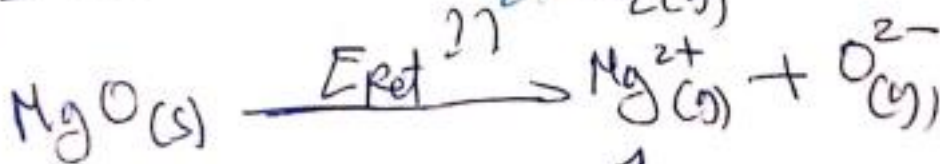
$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ = \dots$$



$$A.e(\text{O}) = \dots$$



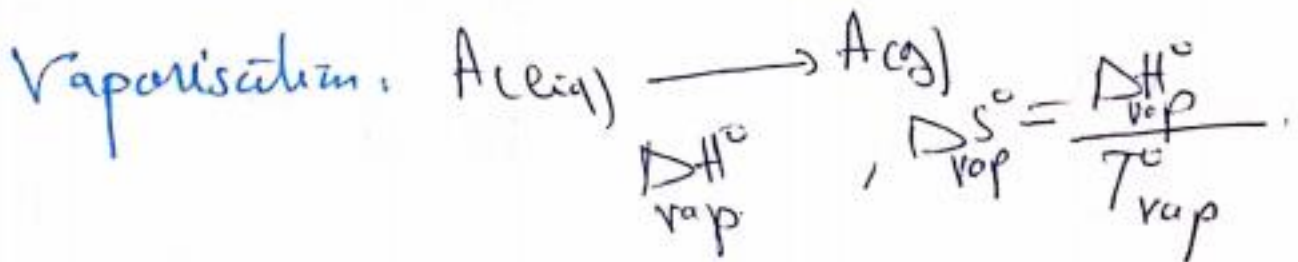
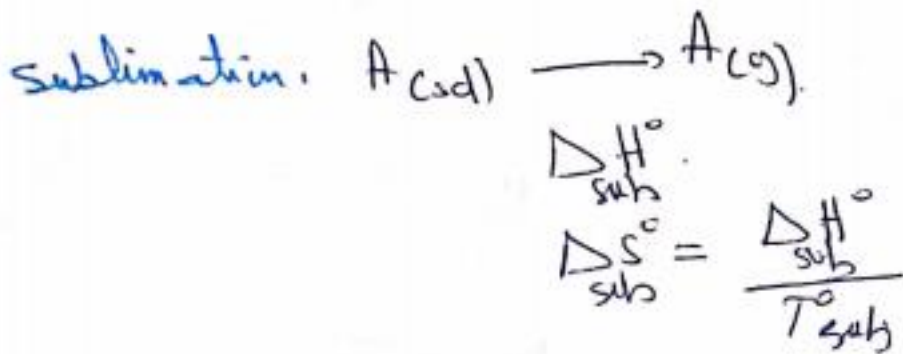
$$E_{\text{O-O}} = \dots$$



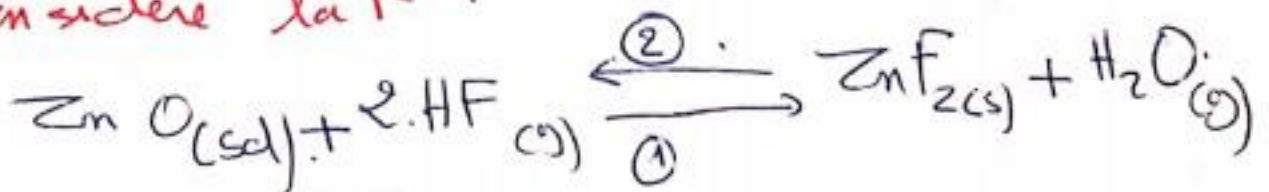
$$E_i(\text{Mg}) - A.e(\text{O})$$

P-3-2

$$\{ E_R = -\Delta_f H^\circ + \Delta_{\text{sub}} H^\circ + \frac{1}{2} E_{\text{O-O}} + E_i(\text{H}_g) - A \cdot e(0) \}$$



on considère la R° :



Donnée à $T = 300\text{K}$:

composé	ZnO	HF	ZnF ₂	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta_r H^\circ = \dots$
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$				$\Delta_r S^\circ = \dots$

{P-4-}

$$\Delta_r H^\circ_{300} = \Delta_f H^\circ(\text{ZnF}_2(s)) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}(s)) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{HF}) = 102 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_{T'} = \Delta_r H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^{T'} \Delta_r C_p dT \quad /$$

$$\Delta_r C_p = C_p(\text{ZnF}_2) + C_p(\text{H}_2\text{O}) - C_p(\text{ZnO}) - 2C_p(\text{HF})$$

Rq aucun changement d'état physique entre T_0 et T' .

$$* \Delta_r S^\circ_{300} = S^\circ(\text{ZnF}_2) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) - S^\circ(\text{ZnO}(s)) - 2 S^\circ(\text{HF}(g))$$

$$\Delta_r S^\circ_{300} = -3,5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -0,0035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_{T'} = \Delta_r S^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^{T'} \frac{\Delta_r C_p dT}{T}$$

{P-5-}

Donner l'expression de l'enthalpie libre standard en font de la température:

on a $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = 102 + 0,0035 \times T \text{ (kJ.l}^{-1}\text{)}$.

Rq

$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ > 0 ; \text{ La R}^\circ \text{ est endothermique.} \\ \Delta_r H^\circ < 0 ; \text{ " exothermique.} \\ \Delta_r H^\circ = 0 ; \text{ La R}^\circ \text{ est athermique.} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r S^\circ > 0 ; \text{ Désordre } \uparrow \\ \Delta_r S^\circ < 0 ; \text{ Désordre } \downarrow \end{array} \right.$

signe de $\Delta_r S^\circ = \text{signe de } \Delta n(g)$.

on $\Delta n(g) = 1 - 2 = -1 < 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$.

P-6-1

énergie interne — l'un R°!

$$\Delta_r A^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta_m(n) RT$$

↗ m unite ↘

X_{n0}, T Variance
Non Gr $X_{n(s)} = 1$
1 seul paramètre
intensif

Rq à $T = 298K$ on a :

	ZnO	ZnF ₂	HF	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ (kJ/mol)$				
$\mu^\circ (kJ/mol)$				

ou ΔG°

$\Delta_f H^\circ = 102$
 $\Delta_r G_{298}^\circ = \dots$

Donner l'expression $\Delta_r G^\circ = f(T)$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T(\Delta_r S^\circ) ??$$

102

d'après le tableau :

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \mu^\circ(ZnF_2) + \mu^\circ(H_2O) - \mu^\circ(ZnO) - 2\mu^\circ(HF)$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \dots kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

P-7-

$$\text{à } T = 298 \text{ K} \cdot \Delta_r G_{298}^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - 298 \Delta_r S^{\circ}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^{\circ} = \frac{\Delta_r H^{\circ} - \Delta_r G_{298}^{\circ}}{298} = -0,0035 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_T^{\circ} = 102 + 0,0035 \times T \text{ (kJ J}^{-1}\text{)}$$

enthalpie libre de R° : $\Delta_r G$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \Pi$$

$$\text{à l'équilibre } \Delta_r G = 0 = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln K.$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K.$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \Pi.$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \frac{\Pi}{K}$$

P-8-1

si $\pi < K \rightarrow \Delta_r G < 0$, la R° évolue ds
le sens direct.

$\pi > K$; $\Delta_r G > 0$, R° évolue ds
le sens inverse.

$\pi = K$; équilibre.

Produit stable
 $\pi < K$

Réactif stable
 $\pi > K$

$\Delta_r G < 0$
Sens direct

$\pi = K$ $\Delta_r G = 0$
équi

$\Delta_r G > 0$
inverse

$$K = \exp \frac{-\Delta_r G^\circ}{R \times T}$$

Affinité d'une R° :

$$A = -\Delta_r G$$

à partir de quel temps
on peut former la R°
 $\Delta_r G < 0$
 $\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ < 0$
 $T > \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$

c.a.d $A = RT \ln \frac{K}{\pi}$

Loi d'action - la masse - de cet équilibre.

$$K = \frac{a_{\text{ZnF}_2(s)}^1 a_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{a_{\text{ZnO}(sd)}^2 a_{\text{HF}(g)}^2}$$

{P-9}

$$K = \frac{P_{H_2O} / p^\circ}{P_{HF}^2 / p^\circ} = \frac{P_{H_2O} p^\circ}{P_{HF}^2}$$

Variance: $F = (c - r - k) + (P - \varphi)$

- c : nombre de **c**onstituants:
- r : nombre de **r**elations entre les paramètres intensifs ($r=0$).
- k : nombre d'équilibre chimique $k=1$.
- P : nombre de **P**aramètres physiques (T et P).
- φ : nombre de phases: chaque phase condensée sera comptée par 1.

$$F = (4 - 0 - 1) + (2 - 3)$$

$F = 2$. il faut choisir 2 paramètres intensifs et indépendants pour décrire tout l'état du système.

Paramètres intensifs: $T, P, X_i, \mu_i, \gamma_i, \dots$

" extensifs: $V, n, m, \dots$

$\{P-10-2\}$

1) Peut-on choisir T, P ??

$\xrightarrow{\text{int}} \text{int} ??$

oui, car T et P sont 2 paramètres int et indépendants.

2) Peut-on choisir P_{HF} et X_{HF} ??

$$P_{HF} = X_{HF} \left\{ \begin{matrix} P \\ T \end{matrix} \right.$$

oui, car P_{HF} et X_{HF} sont 2 paramètres intensifs et indépendants.

3) Peut-on choisir P, T et V ??

oui, car P et T sont 2 paramètres intensifs et V est 1 seul paramètre extensif.

4) Peut-on — P, T, n_{H_2O}, V ??

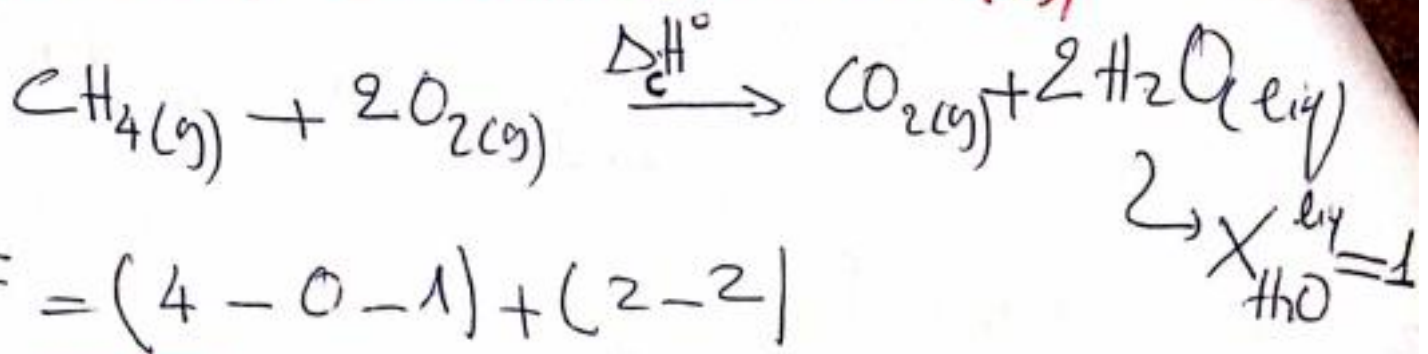
$$\frac{n_{H_2O}}{V} = [H_2O(g)]$$

non, car on a 3 paramètres intensifs ($\text{cor} F=2$)

$$\frac{n_{H_2O}}{V} = [H_2O(g)]$$

$\{P, T\}$

Ecrire la R^o de combustion de CH₄(g)



$$F = (4 - 0 - 1) + (2 - 2)$$

$$F = 3$$

1) $X_{\text{CH}_4}^{\text{int}}, X_{\text{O}_2}^{\text{int}}, X_{\text{CO}_2}^{\text{int}} ??$

Non, car $X_{\text{CH}_4}, X_{\text{CO}_2}$ et X_{O_2} sont 3 paramètres intensifs

mais — dipendents car

$$X_{\text{O}_2} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{CH}_4} = 1$$

2) $P_{\text{O}_2}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{CH}_4}$

oui, car ils sont 3 intensifs et indépendants.

$$P_{\text{O}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CH}_4} = P_{\text{t}} \text{ inconnue } ??$$

3) $P_{\text{O}_2}, n_{\text{O}_2}, V, T$...

$\uparrow$ [CO₂(g)]

Non, car P_{O_2}, T et [CO₂(g)] sont 3 paramètres intensifs

mais — dipendents. $P_{\text{O}_2} V = n_{\text{O}_2} RT$

P-12

Loi de modération:

- une $\uparrow$ de la température déplace l'équilibre dans le sens **endo**.
- une $\uparrow$ de la pression déplace l'équilibre dans le sens de la $\downarrow$ de $n(g)$.
- une addition de $CH_4(g)$: sens direct.
- " " $CO_2(g)$: " inverse.
- " " H_2O_{liq} : Pas d'évolution
car $a_{H_2O(liq)} = 1$.
- addition d'un gaz inerte à $T = cste$.
 - $\left\{ \begin{array}{l} \text{à } V = cste \text{ pas d'évolution.} \\ \text{à } P = cste: \text{ l'équilibre se déplace dans} \\ \text{le sens d'augmentation de } n(g): \text{ inverse.} \end{array} \right.$

- Van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$