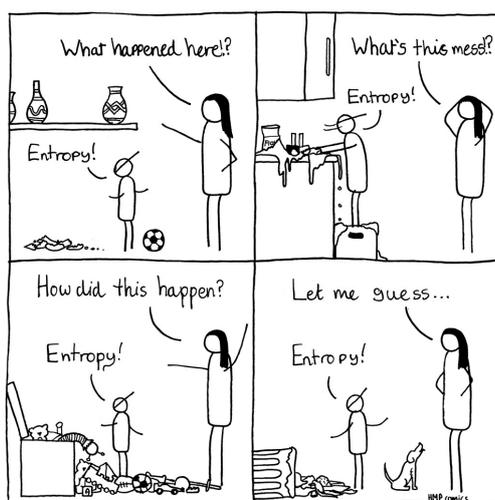

PRÉPARATION À L'AGRÉGATION INTERNE

COURS DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE



This is why we don't teach our children about entropy until much later...

Damien Tocqueville - dtocquevillePC@laposte.net

Lycée Baimbridge

2023-2024

Application du premier principe aux transformations chimiques	4
Introduction	4
I. Premier principe de la thermodynamique	4
I.1 Énoncé du premier principe	4
I.2 Termes de transferts	6
I.2.a Transfert thermique δQ	6
I.2.b Travaux δW	6
I.3 Fonction enthalpie	8
I.4 Variation de U et H avec la température	10
I.4.a Variation de U avec la température et capacité thermique à volume constant	10
I.4.b Variation de H avec la température et capacité thermique à pression constante	11
I.4.c Cas des phases condensée	12
I.5 Variation de l'enthalpie avec la composition du système	13
I.5.a Enthalpie standard de réaction	13
I.5.b Chaleur de réaction	14
I.6 Cas particulier : changement d'état du corps pur	16
II. Bilan d'enthalpie dans un système siège d'une transformation	16
II.1 Objectif et décomposition du problème	16
II.2 Étude de la partie chimique de la transformation	18
II.3 Étude de la partie physique de la transformation	19
III. Calculs d'enthalpie standard de réaction	19
III.1 Utilisation des enthalpies standard de formation	20
III.2 Utilisation d'autres grandeurs tabulées	24
III.2.a Enthalpie standard de dissociation d'une liaison	24
III.3 Enthalpies standard des réactions d'ionisation	25
III.4 Enthalpies standard de combustion	27
IV. Effets thermiques en réacteur monobare	28
IV.1 Détermination d'une température finale	29
IV.2 Détermination d'une enthalpie standard de réaction	30
IV.3 Évolution de la température et tracé en Python	32
Synthèse	36
Application du deuxième principe aux transformations chimiques	38
Introduction	38
I. Rappels sur le deuxième principe de la thermodynamique	38
I.1 Énoncé	38
I.2 Interprétation de l'entropie	39
I.2.a Relation de BOLTZMANN	39
I.2.b Comparaison des entropies molaires de corps purs selon l'état physique	40
I.2.c Comparaison des entropies molaires de corps purs selon la ramification	41
I.2.d Troisième principe de la thermodynamique	41
I.3 Échauffement isobare du corps pur	41
I.4 Identités thermodynamiques	43

II. Fonction enthalpie libre	44
II.1 Définition, identité thermodynamique	45
II.2 Enthalpie libre de réaction	46
II.3 Sens d'évolution d'un système en transformation	47
III. Potentiel chimique d'une espèce physico-chimique	50
III.1 Définition	50
III.2 Relation d'Euler et calculs de variation des fonctions d'état	51
III.3 Variation du potentiel chimique avec p et T	52
IV. Expressions du potentiel chimique	53
IV.1 Cas du gaz parfait	53
IV.2 Cas d'une espèce en phase condensée	56
IV.3 Bilan	58
V. Applications	58
V.1 Transfert de phase	58
V.2 Osmose	60
Synthèse	62

Équilibres chimiques 64

Introduction	66
I. Lien entre $\Delta_r G$, K° et Q_r	66
I.1 Quotient de réaction	66
I.2 Constante thermodynamique d'équilibre	67
I.3 Critère d'évolution spontanée	69
I.4 Loi d'action des masses	70
I.5 État final du système	71
II. Utilisation des grandeurs de réaction	72
II.1 Grandeurs de réaction	72
II.2 Détermination de l'enthalpie standard de réaction	73
II.3 Détermination de l'entropie standard de réaction	76
II.4 Application au calcul de $\Delta_r G^\circ$ et K°	77
II.5 Influence de la température	78
II.6 Autres méthodes de calculs de $\Delta_r G^\circ$ (pour aller plus loin)	81
III. Variation de l'enthalpie libre lors d'une transformation à T et p constantes	82
III.1 Étude de $G(\xi)$	82
III.2 Étude des courbes	83
III.3 Forces motrices de réaction	86
IV. Utilisation des grandeurs d'activation	87
IV.1 Lien entre la thermodynamique et la cinétique	87
IV.2 Équation d'EYRING	88
IV.3 Détermination des grandeurs d'activation	90
V. Facteurs d'optimisation	91
V.1 Variance et nombre de degrés de liberté d'un équilibre	91
V.2 Optimisation des conditions opératoires : influence des paramètres intensifs	93
V.3 Déplacement ou rupture d'équilibre	97
Synthèse	99

Chapitre T1

APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Introduction

De nombreuses transformations chimiques s'accompagnent d'un **transfert thermique**. L'exemple le plus classique est la **combustion** dont les applications sont multiples : chauffage domestique, moteur à explosion, etc.

Ce chapitre utilise le **premier principe de la thermodynamique** – vu dans le cours de physique – pour étudier les effets thermiques associés à une transformation chimique.

I. Premier principe de la thermodynamique

I.1 Énoncé du premier principe

Premier principe de la thermodynamique

La variation d'énergie totale d'un système thermodynamique est due à des échanges de travaux et des transferts thermiques avec le milieu extérieur.

$$d\mathcal{E} = d\mathcal{E}_C + d\mathcal{E}_{\text{pot}} + dU = \delta W + \delta Q$$

Où :

- δU représente la variation infinitésimale d'**énergie interne** du système;
- δW représente les **travaux** (mécaniques, électriques, ...) échangés au cours de la transformation;
- δQ représente les **transferts thermiques** échangés au cours de la transformation.

Si le système est au repos macroscopique ^a, on a alors :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

^a. Très, très souvent le cas en chimie...

Le premier principe peut bien sûr s'exprimer en « global » :

$$\Delta U = W + Q$$

Conséquence

Au sein d'un système **isolé**, il n'y a aucun échange d'énergie avec l'extérieur (donc $\delta Q = \delta W = 0$). Ainsi, la conséquence du premier principe pour un tel système est la **conservation de l'énergie interne**.

$$\Delta U^{\text{isolé}} = 0$$

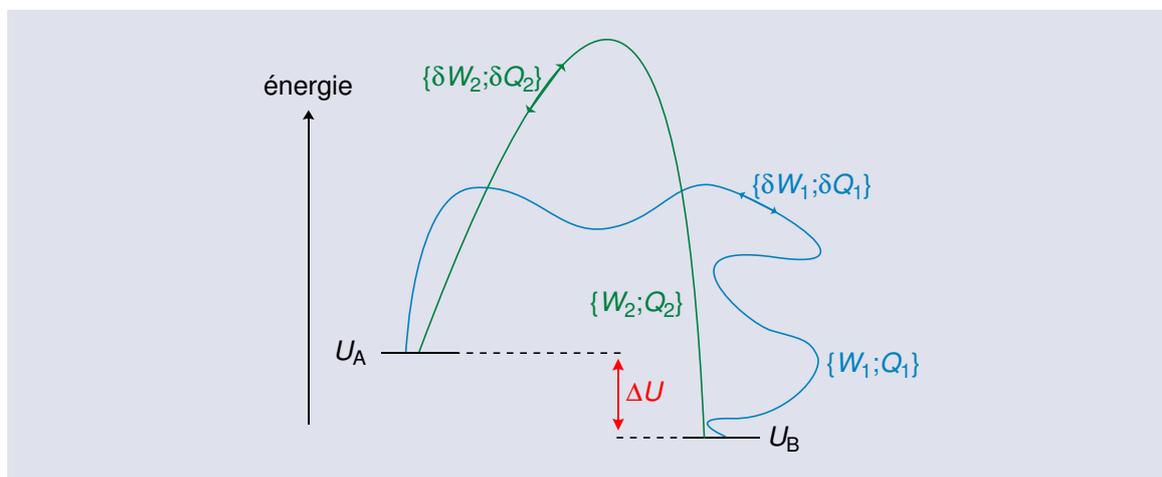
L'énergie interne représente l'énergie « cachée » à l'intérieur de la matière. Elle contient deux termes :

- l'**énergie cinétique** des particules;
- l'**énergie potentielle** d'interaction entre les particules.

$$U = \mathcal{E}_{C,\text{micro}} + \mathcal{E}_{P,\text{micro}}$$

Le premier principe fait apparaître **deux modes de transfert d'énergie** interne d'un système : les transferts thermiques Q et les travaux W .

☛ **Remarque** : Il est important de noter la différence entre les notations « d » et « δ » : si d fait référence à une différence entre deux états thermodynamiques (proches l'un de l'autre), δ fait référence à un **terme de transfert**. Ainsi, en aucun cas il n'est permis d'écrire ΔQ ou ΔW .



ΔU ne dépend pas du chemin suivi. W et Q oui.

Transformation n° 1 : $\Delta U = W_1 + Q_1$

Transformation n° 2 : $\Delta U = W_2 + Q_2$

Important

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de **conservation** de l'énergie.

I.2 Termes de transferts

I.2.a Transfert thermique δQ

Le transfert thermique correspond à un transfert désordonné d'énergie à l'échelle microscopique (autrement dit, de l'agitation thermique).

Il existe trois modes de transferts thermiques :

- la **conduction** : due à des mouvements **microscopiques** de la matière. L'agitation microscopique est transmise de proche en proche lors de chocs entre entités.
- la **convection** : due à des mouvements **macroscopiques** de la matière.
- le **rayonnement** : les corps chauds émettent des photons transférant de l'énergie aux corps qui les absorbent.

Définition : transformation adiabatique

On appelle **transformation adiabatique** une transformation qui se déroule **sans transfert thermique**.

$$Q_{\text{adia}} = 0$$

Une transformation est considérée adiabatique lorsque :

- le système est **calorifugé**;
- la transformation est suffisamment **rapide** pour que les transferts thermiques n'aient pas le temps de se réaliser.

Important

⚠ ATTENTION : il ne faut pas confondre **transformation adiabatique** et **transformation isotherme** ! Une transformation adiabatique n'est pas nécessairement isotherme et inversement.

Exemples :

- L'eau qui bout à 100 °C dans une casserole : **isotherme** mais **non adiabatique**.
- Une réaction exothermique (qui dégage un transfert thermique au système) dans un calorimètre : adiabatique non **isotherme**.

I.2.b Travaux δW

Les travaux δW sont les **travaux des forces** qui agissent sur le système : ils correspondent à un transfert ordonné d'énergie dû à un **mouvement d'ensemble de particules**.

Exemples :

- Un gaz sur lequel appuie un piston : $W_{\text{méca}} > 0$ (système : gaz).
- Un moteur qui fait tourner une roue : $W_{\text{méca}} < 0$ (système : moteur).
- Une pile qui débite un courant : $W_{\text{élec}} < 0$ (système : pile).
- Une batterie de voiture en charge : $W_{\text{élec}} > 0$ (système : batterie).

Définition : travail des forces de pression

Dans le cas général, le **travail des forces de pression** s'écrit :

$$\delta W_p = -p_{\text{ext}} dV$$

et

$$W_p = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV$$

Ce cas général peut se décliner en plusieurs cas particuliers.

Transformation isobare : pression constante.

$$W_p = - \int_{V_i}^{V_f} p_0 dV = -p_0 \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_0 (V_f - V_i)$$

Transformation monobare : pression extérieure constante.

$$W_p = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ext}} (V_f - V_i)$$

Transformation isochore : volume constant.

$$W_p = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} \underbrace{dV}_{=0} = 0$$

Transformation réversible : pression définie à chaque instant.

$$W_p = - \int_{V_i}^{V_f} \underbrace{p_{\text{ext}}}_p dV = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

Conclusion : expression du travail des forces pressantes

transformation	expression de δW
isobare	$W_p = -p_0 (V_f - V_i)$
monobare	$W_p = -p_{\text{ext}} (V_f - V_i)$
isochore	$W_p = 0$
réversible	$W_p = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$

Il existe d'autres formes de travaux que ceux des forces de pressions. C'est la raison pour laquelle la somme des travaux est souvent exprimée comme une somme de deux termes.

$$\underbrace{W}_{\text{tous les travaux}} = \underbrace{W_p}_{\text{forces pressantes}} + \underbrace{W'}_{\text{autres travaux}}$$

Par exemple, si le système étudié est une pile, connectée à un générateur de tension $E_{\text{géné}}$ débitant dans la pile une charge élémentaire dq , le travail électrique vaut :

$$\delta W_{\text{élec}} = E_{\text{géné}} dq$$

Cette expression sera surtout rencontrée dans le cours d'électrochimie.

1.3 Fonction enthalpie

Considérons une évolution monobare d'un système physicochimique entre un état A et un état B , c'est-à-dire que $p_{\text{ext}} = p_A = p_B$. Le premier principe de la thermodynamique donne :

$$\Delta U = W + Q \quad \text{donc} \quad U_B - U_A = W + Q$$

On suppose que le travail ne provient que des forces de pression. Il s'écrit :

$$W = W_p + \cancel{W'} = - \int_{V_A}^{V_B} p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} (V_B - V_A)$$

Le premier principe donne alors, en tenant compte de l'égalité des pressions :

$$U_B - U_A = - \underbrace{p_{\text{ext}}}_{p_A} V_B + \underbrace{p_{\text{ext}}}_{p_B} V_A + Q \Leftrightarrow \Delta U = U_B - U_A = -p_B V_B + p_A V_A + Q$$

Donc le terme de transfert thermique s'écrit :

$$Q = U_B - U_A + p_B V_B - p_A V_A = \underbrace{(U_B + p_B V_B)}_{H_B} - \underbrace{(U_A + p_A V_A)}_{H_A}$$

En posant $H = U + pV$, nous avons une nouvelle expression du premier principe de la thermodynamique.

Définition : fonction enthalpie

On introduit une **fonction d'état extensive**, l'**enthalpie**, qui s'exprime comme :

$$H = U + pV$$

où p représente la pression, U l'énergie interne et V le volume du système.

Unité : J

Conséquence : premier principe en évolution monobare

Le premier principe pour une **transformation monobare** dont la **pression initiale est égale à la pression finale** s'écrit en fonction de l'enthalpie comme :

$$\boxed{dH = \delta Q + \delta W'} \quad \text{transformation infinitésimale}$$

$$\boxed{\Delta H = Q + W'} \quad \text{transformation finie}$$

W' représente les **autres travaux que ceux des forces de pression**.

🗨 **Remarque** : cette relation est aussi valable pour une transformation **isobare** qui est un cas particulier de transformation monobare.

La fonction enthalpie est une fonction d'état extensive qui est créée **artificiellement** pour se ramener à une expression simple du premier principe lors d'une transformation monobare ou isobare. L'enthalpie peut être vue comme une énergie interne dans laquelle on aurait « caché » le travail des forces de pression.

🗨 **Remarque** : Dans le cas classique où les travaux sont uniquement dus à la pression, le premier principe s'écrit alors :

$$dH = Q$$

Important

Cette relation est fautive si la transformation est monobare et que p_i et p_f ne sont pas égales à p_{ext} . Autrement dit, elle est fautive si les états initial et final ne sont pas à l'**équilibre de pression avec l'extérieur**.

Puisque l'enthalpie est une **fonction d'état**, sa variation **ne dépend pas du chemin suivi**. Pour une transformation $A \rightarrow B$, on a :

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = -\Delta H_{B \rightarrow A}$$

ou

$$\Delta H_{A \rightarrow C} = \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow C}$$

I.4 Variation de U et H avec la température

I.4.a Variation de U avec la température et capacité thermique à volume constant

La fonction d'état **énergie interne** U s'exprime naturellement en fonction de la température T et du volume V .

Il est donc possible d'écrire la différentielle de U de la façon suivante :

$$dU(T, V) = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}}_{C_V} \Big|_V dT + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T dV$$

Définition : capacité thermique à volume constant

La **capacité thermique à volume constant**, notée C_V correspond à la variation de l'énergie interne par unité de température à volume fixé.

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

C'est la **quantité d'énergie thermique** qu'il faut **apporter de manière isochore** au système pour **élever sa température** d'un kelvin.

De la capacité thermique à volume constant C_V peuvent être déduites deux grandeurs intensives :

- la capacité thermique **molaire** à volume constant :

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

- la capacité thermique **massique** à volume constant :

$$c_V = \frac{C_V}{m} \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Conséquence

Dans le cas d'une transformation **isochore** :

$$dU = C_V dT$$

Si C_V est indépendante de la température T :

$$\Delta U = C_V \Delta T = Q_V + W'$$

Les capacités thermiques dépendent de T . Cependant, sur une plage de température restreinte (et si aucun changement d'état n'intervient), on considère souvent qu'elles en dépendent peu. De plus, elles dépendent encore moins de la pression p . Leurs valeurs sont toujours prises sous 1 bar.

1.4.b Variation de H avec la température et capacité thermique à pression constante

La fonction d'état **enthalpie** H s'exprime naturellement en fonction de la température T et de la pression p .

Il est donc possible d'écrire la différentielle de H de la façon suivante :

$$dH(T, p) = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}}_{C_p} \Big|_p dT + \frac{\partial U}{\partial p} \Big|_T dp$$

Définition : capacité thermique à pression constante

La **capacité thermique à pression constante** correspond à la variation de l'enthalpie par unité de température à pression fixée.

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

C'est la **quantité d'énergie thermique** qu'il faut **apporter de manière isobare** au système pour **élever sa température** d'un kelvin.

! **Remarque** : on parle parfois également de **capacité calorifique**.

De la capacité thermique à volume constant C_p peuvent être déduites deux grandeurs intensives :

- la capacité thermique **molaire** à pression constante :

$$c_{p,m} = \frac{C_p}{n} \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

- la capacité thermique **massique** à pression constante :

$$c_p = \frac{C_p}{m} \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Conséquence

Dans le cas d'une transformation **isobare** :

$$dH = C_p dT$$

Si C_p est indépendante de la température T :

$$\Delta H = C_p \Delta T = Q_p + W'$$

1.4.c Cas des phases condensées

Les phases condensées (liquides et solides) sont :

- **peu dilatables** (V indépendant de T) et très peu compressible (V indépendant de p). Ainsi, l'énergie interne U dépend peu du volume :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \approx 0 \quad \text{donc} \quad dU = C_V dT \quad \text{et} \quad C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \approx \frac{dU}{dT} = C$$

- **peu sensibles à la pression** tant qu'elle reste modérée. Ainsi, l'enthalpie H dépend peu de la pression :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T \approx 0 \quad \text{donc} \quad dH = C_p dT \quad \text{et} \quad C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \approx \frac{dH}{dT} = C$$

Conséquence

Pour une phase condensée, U et H ne dépendant que de T , on a :

$$C_V = C_P = C \quad \text{donc} \quad dU = dH = CdT$$

Si C est indépendante de T :

$$\Delta U = \Delta H = C\Delta T = Q + W'$$

1.5 Variation de l'enthalpie avec la composition du système

1.5.a Enthalpie standard de réaction

Si le système est fermé et qu'il contient des espèces chimiques réactives, alors sa composition peut varier au cours de la transformation. Prenons le cas où une réaction chimique unique décrit la transformation, ou les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques ($\nu_i > 0$ si A_i est un produit et $\nu_i < 0$ si A_i est un réactif) :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

L'enthalpie H dépend alors de :

- la pression p ;
- la température T ;
- la **composition du système**, décrite soit par la donnée de toutes les quantités de matière n_i , soit plus simplement par l'avancement ξ de la réaction.

Sa différentielle s'écrit donc :

$$dH(T, p, \xi) = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p, \xi} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{T, \xi} dp + \underbrace{\left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p}}_{\Delta_r H} d\xi$$

Définition : enthalpie de réaction

L'**enthalpie de réaction** est définie comme la **dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à l'avancement** ξ de la réaction, à température T et pression p fixées.

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p}$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

🗨 **Remarque** : $\Delta_r H$ est une grandeur **intensive**. L'indice « r » fait référence au mot « réaction » car $\Delta_r H$ quantifie l'évolution de H lorsque la réaction avance de $d\xi$.

Important

Ne pas confondre $\Delta_r H$ et ΔH qui n'ont ni la même unité, ni le même sens physique!

- ΔH , en J, caractérise une **différence entre deux états** d'équilibre.
- $\Delta_r H$, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, caractérise une **réaction chimique**.

À température et pression constantes :

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,p} = \frac{dH}{d\xi} \quad \text{donc} \quad dH = \Delta_r H d\xi$$

Conséquence

Si T et p sont constantes au cours de la transformation, on peut écrire :

$$\boxed{dH = \Delta_r H d\xi} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta H = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi}$$

Dans le cas où l'espèce est prise dans son état physique considéré par à $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$, on dit que cette espèce se trouve dans son **état standard**. L'enthalpie de réaction devient l'**enthalpie standard de réaction** et ne dépend plus que de la température. Cette notion sera développée davantage au sein du chapitre T2.

À $p = p^\circ$:

$$\Delta_r H(T, p = p^\circ, \xi) = \underbrace{\Delta_r H^\circ(T)}_{\text{ne dépend que de } T}$$

Propriété : approximation sur $\Delta_r H$

Dans ce chapitre, on admet que :

$$\boxed{\Delta_r H(T, p, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)}$$

où $\Delta_r H^\circ$ est l'**enthalpie standard de réaction** : c'est l'enthalpie de réaction d'une transformation où les réactifs et produits sont **tous dans leur état standard**.

1.5.b Chaleur de réaction

Considérons une transformation **chimique** supposée **isotherme** et **isobare**. Appliquons le premier principe :

$$\begin{aligned}\Delta H &= Q_\chi + \mathcal{W}' \\ Q_\chi &= \int_{\xi=0}^{\xi_f} \Delta_r H d\xi \\ &= \int_{\xi=0}^{\xi_f} \Delta_r H^\circ d\xi \\ &= \Delta_r H^\circ \int_{\xi=0}^{\xi_f} d\xi\end{aligned}$$

1

$$Q_\chi = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

$\xi_f > 0$ donc Q_χ et $\Delta_r H^\circ$ ont le même signe.

La valeur de $\Delta_r H$ permet donc d'accéder au transfert thermique développé lors de la transformation chimique appelé abusivement **chaleur de réaction**. Trois cas sont alors possibles.

signe de Q_χ	transformation	exemples
$Q_\chi < 0$	exothermique	$\text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ = 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$Q_\chi = 0$	athermique	estérification, acétalisation
$Q_\chi > 0$	endothermique	$\text{NaCl}_{(\text{s})} = \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$

Au vu de l'approximation effectuée sur $\Delta_r H$, il suffit donc de relier le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ au caractère **endothermique** ou **exothermique** de la transformation.

Conséquence

signe de Q_χ	transformation	signe de $\Delta_r H^\circ$
$Q_\chi < 0$	exothermique	$\Delta_r H^\circ < 0$
$Q_\chi = 0$	athermique	$\Delta_r H^\circ = 0$
$Q_\chi > 0$	endothermique	$\Delta_r H^\circ > 0$

Les grandeurs standard, comme l'enthalpie standard de réaction, ne dépendent **que de la température**. Cependant, dans le cadre du cours de PC, les études seront toujours dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

Propriété : approximation d'Ellingham

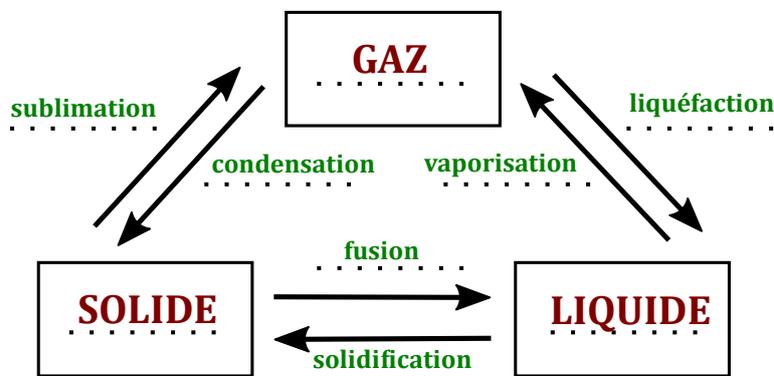
L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est **indépendante de la température** :

- sur une plage de températures **modérément larges** ;
- s'il n'y a **pas de changement d'état** d'un des réactifs ou produits sur cette plage de température.

I.6 Cas particulier : changement d'état du corps pur

Pour procéder à un changement d'état, le système reçoit algébriquement un transfert thermique appelé **chaleur latente de changement d'état** ou bien **enthalpie de changement d'état**.

Le schéma suivant résume tous les noms des changements d'état.



Le signe de l'enthalpie de changement d'état est :

- **positif** pour la fusion, la vaporisation et la sublimation (énergie **reçue** par le système) ;
- **négatif** pour la condensation, la liquéfaction et la solidification (énergie **cédée** par le système).

Définition

La **chaleur latente de changement d'état** (notée $L_{\text{changement}}$) ou **enthalpie de changement d'état** (notée $\Delta_{\text{changement}}H$) est l'énergie qu'il faut **fournir algébriquement** pour faire passer une mole de corps pur d'un état physique à un autre.

🗨 **Remarque** : cette grandeur est souvent donnée en unité de masse.

Conséquence

$$L_{\text{vap}} = \Delta_{\text{vap}}H = -\Delta_{\text{liq}}H = -L_{\text{liq}}$$

$$L_{\text{fus}} = \Delta_{\text{fus}}H = -\Delta_{\text{sol}}H = -L_{\text{sol}}$$

$$L_{\text{sub}} = \Delta_{\text{sub}}H = -\Delta_{\text{cond}}H = -L_{\text{cond}}$$

II. Bilan d'enthalpie dans un système siège d'une transformation

II.1 Objectif et décomposition du problème

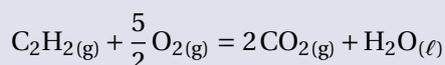
Le but de cette partie est de chercher à déterminer la température maximale qu'un système peut atteindre. Prenons l'exemple du chalumeau à acétylène. Dans ce cas, le système évolue au contact

de l'atmosphère (à la pression supposée standard) et est le siège de la combustion de l'acétylène $C_2H_2(g)$ en présence de dioxygène.

Hypothèses :

- **Système fermé :** les variations de quantités de matière des espèces sont uniquement dues à une (ou plusieurs) transformation(s) chimique(s).
- $W' = 0$: les travaux sont dus uniquement aux **forces de pression**.
- **Évolution monobare avec équilibre de pression à l'état initial et final :** c'est le cas classique des réacteurs chimiques en équilibre avec l'atmosphère de pression constante.

La réaction de combustion s'écrit :



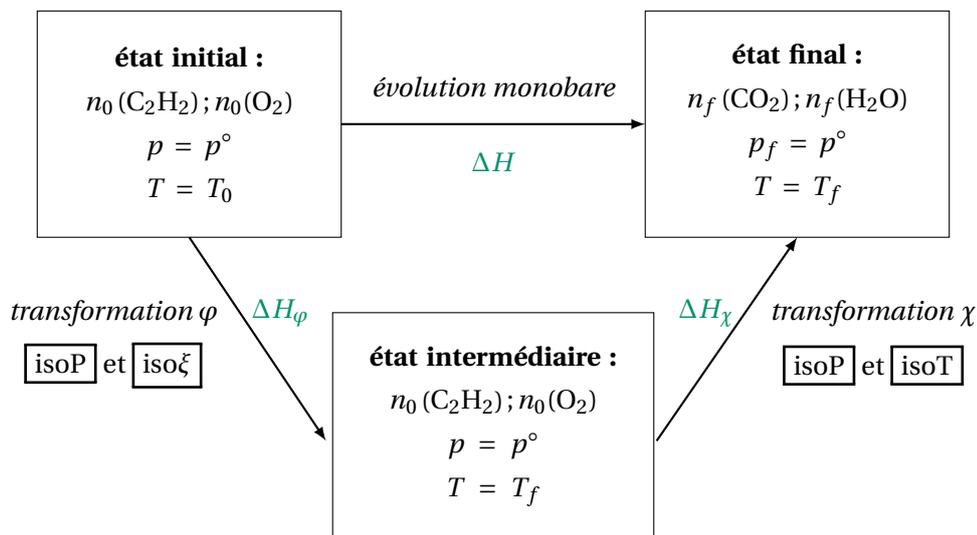
La transformation est supposée **totale** et les réactifs introduits en proportions stœchiométriques.

Important

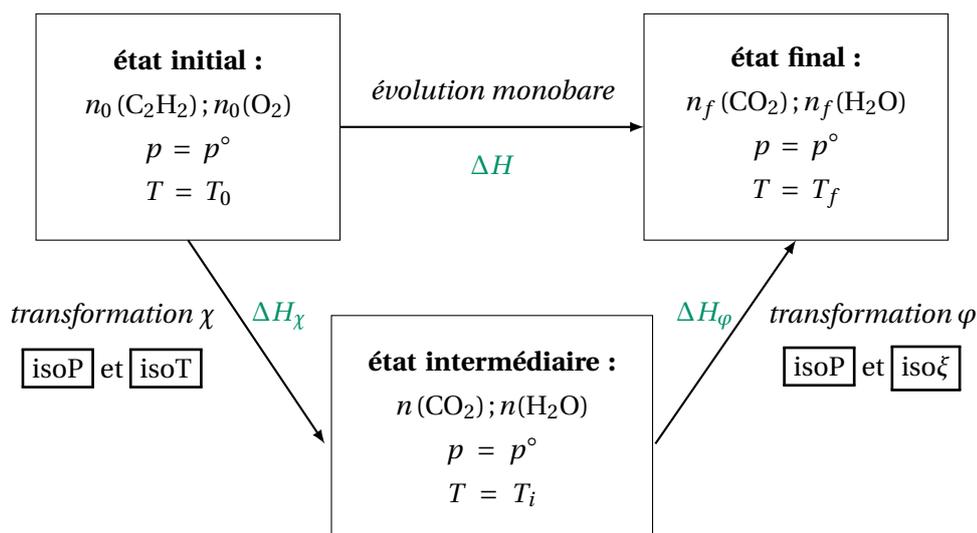
L'enthalpie étant une **fonction d'état**, sa variation entre un état initial et un état final **ne dépend pas du chemin suivi**.

Il est donc possible de séparer la transformation en plusieurs parties, comme cela nous arrange. Deux chemins sont possibles :

- **Chemin n° 1 :** transformation physique puis transformation chimique.



- **Chemin n° 2 :** transformation chimique puis transformation physique.



Conséquence

L'enthalpie H étant une **fonction d'état**, sa variation ΔH ne dépend pas du chemin suivi. Il est donc d'usage de **séparer son expression** entre :

- une **partie chimique** ΔH_χ ;
- une **partie physique** ΔH_φ .

$$\Delta H = \Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0$$

Par hypothèse, la transformation est supposée adiabatique et sans travaux. Il vient donc :

$$\Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = W + Q = 0$$

II.2 Étude de la partie chimique de la transformation

Exprimons la différentielle de l'enthalpie de l'étape chimique $dH(T, p, \xi)$, supposée **isotherme** et **isobare** :

$$dH_\chi(T, p, \xi) = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{p, \xi} dT + \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_{T, \xi} dp + \frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{T, p} d\xi \quad (\text{isoP et isoT})$$

Ainsi, la variation d'enthalpie pour cette étape s'écrit :

$$dH_\chi = \Delta_r H d\xi \approx \Delta_r H^\circ d\xi \Rightarrow \Delta H_\chi = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

Conclusion : expression de ΔH_χ

Si le système est siège d'une réaction chimique d'avancement final ξ_f et d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, la variation d'enthalpie s'écrit :

$$\Delta H_\chi = \xi_f \Delta_r H^\circ$$

II.3 Étude de la partie physique de la transformation

On est ramené à exprimer la variation d'enthalpie lors de l'**échauffement isobare** de l'ensemble des espèces physico-chimiques du système (cf. cours de physique).

Conclusion : expression de ΔH_φ

Si N espèces de capacité thermique molaire $c_{p,m,i}$ sont présentes dans le système subissant l'échauffement isobare, il vient :

$$dH_\varphi = \underbrace{\sum_i n_i c_{p,m,i}}_{C_p} dT \Rightarrow \Delta H_\varphi = C_p (T_f - T_i)$$

Dans un majorité de cas, les capacités thermiques sont supposées indépendantes de la température. Si ce n'est pas le cas, l'intégration doit être effectuée en conséquence.

Application 1 : calculs de ΔH_φ

🔗 Déterminer la variation d'enthalpie lorsque 1 mol de diazote et 0,5 mol de dioxygène sont portés de 25 à 1500 °C dans le cas où les capacités thermiques molaires valent $c_{p,m,O_2(g)} = 29,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_{p,m,N_2(g)} = 28,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Réponse :

$$\Delta H_\varphi = \int_{T_i}^{T_f} \underbrace{(n_{N_2} c_{p,m,N_2(g)} + n_{O_2} c_{p,m,O_2(g)})}_{\text{constante de } T} dT$$

$$\Delta H_\varphi = (n_{N_2} c_{p,m,N_2(g)} + n_{O_2} c_{p,m,O_2(g)}) \int_{T_i}^{T_f} dT$$

$$\Delta H_\varphi = 63,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

III. Calculs d'enthalpie standard de réaction

Dans la pratique, les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ ne se calculent pas à partir des enthalpies molaires standard des corps purs $H_{m,i}^\circ$, car ces dernières sont définies à une constante additive

près (comme toutes les énergies).

On va donc utiliser une enthalpie de réaction particulière appelée enthalpie standard de formation $\Delta_f H_i^\circ$ qui est relative à une espèce physico-chimique en particulier. Des tables thermodynamiques en référencent une grande partie.

III.1 Utilisation des enthalpies standard de formation

Définition : enthalpie standard de formation

L'**enthalpie standard de formation** $\Delta_f H_i^\circ$ dans un état physique d'une espèce est l'**enthalpie standard de la réaction de formation** d'une mole de ce constituant pris dans le même état physique **à partir des éléments qui le constituent** pris dans leur **état standard de référence**.

Les valeurs des enthalpies standard de formation sont très généralement de l'ordre de la centaine de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

☛ **Remarque** : parler de l'enthalpie standard de formation du « fer » n'a aucun sens puisque l'on ignore dans quel état physique il se trouve. Il faut parler, par exemple, de l'enthalpie standard de formation du fer liquide.

Important : élément VS atome

Un **élément** est l'ensemble des atomes possédant le même nombre de proton (même Z), le nombre de neutrons pouvant varier. C'est la donnée de Z .

un atome est défini par : A et Z

un élément est défini par : Z

Définition : ESR

L'**état standard de référence** d'un **élément** à une température T est l'état d'agrégation le plus stable de cet élément à la température T et à la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

☛ **Exemples** : Donner l'état standard de référence des éléments ci-dessous dans les conditions de température données.

élément	ESR
chlore à 25 °C	$\text{Cl}_{2(g)}$
brome à 25 °C	$\text{Br}_{2(l)}$
iode à 25 °C	$\text{I}_{2(s)}$
fer à 25 °C	$\text{Fe}_{(s)}$
fer à 3000 °C	$\text{Fe}_{(g)}$

Il existe des exceptions.

- pour les **corps simples** dont la température d'ébullition (sous p°) est inférieure à 25 °C, l'état standard de référence de l'élément est le corps simple gazeux à toutes les températures.
 - * pour l'oxygène O : c'est $O_{2(g)} \forall T$;
 - * pour l'azote N : c'est $N_{2(g)} \forall T$;
 - * pour l'hydrogène H : c'est $H_{2(g)} \forall T$.
- pour le carbone, c'est le graphite à toutes les températures.

Application 2 : réactions de formation

✎ Écrire les équations de formation des constituants suivants :

1. $CO_{2(g)}$ à 25 °C.
2. $Fe(OH)_{3(s)}$ à 25 °C.
3. $HBr_{(aq)}$ à 25 °C.
4. $C_{(diamant)}$ à 25 °C.
5. $O_{2(g)}$ à 25 °C.

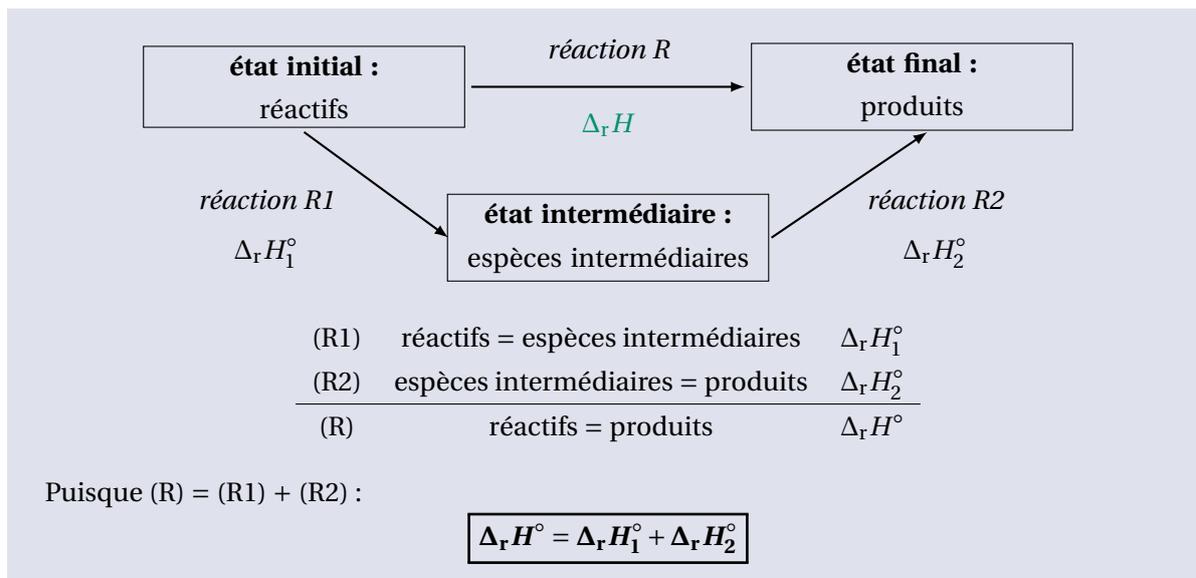
Réponse :

1. $C_{(graphite)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$
2. $Fe_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} = Fe(OH)_{3(s)}$
3. $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(l)} = HBr_{(aq)}$
4. $C_{(graphite)} = C_{(diamant)}$
5. $O_{2(g)} = O_{2(g)}$

Conséquence

L'**enthalpie standard de formation** de certains corps simples est **nulle**. C'est le cas lorsque le corps simple considéré est l'**état standard de référence** de l'élément qui le constitue.

De façon générale, c'est la loi de HESS qui relie l'enthalpie standard de réaction d'une réaction à d'autres réactions avec lesquelles elle a un lien. Dans l'exemple d'une combinaison linéaire de réaction, tout comme cela avait été vu dans le cas d'une constante thermodynamique d'équilibre, une relation s'applique pour $\Delta_r H^\circ$.



Propriété : loi de Hess

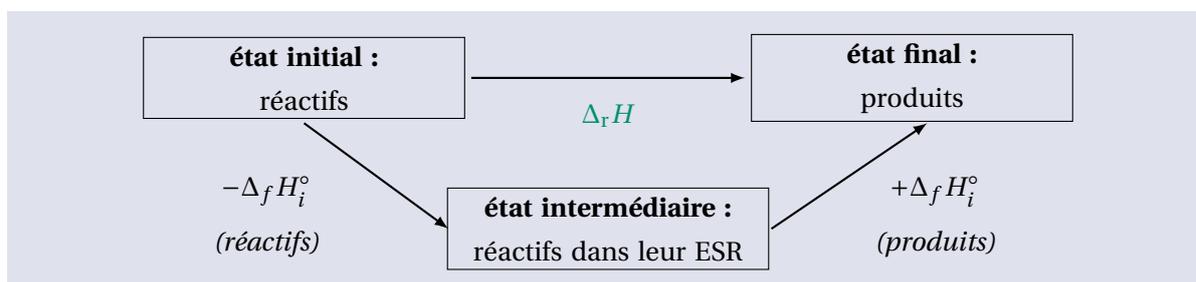
Soit une réaction \mathcal{R} , combinaison linéaire de réactions \mathcal{R}_k telle que :

$$\mathcal{R} = \sum_k \alpha_k \mathcal{R}_k$$

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de \mathcal{R} s'écrit en fonction des enthalpies de réactions des réactions \mathcal{R}_k :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r H_k^\circ$$

La loi de HESS permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits. Cela peut-être décrit par le cycle thermodynamique suivant :



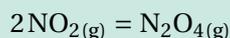
Propriété

Pour la réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$, la loi de HESS donne :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

Application 3 : enthalpie standard de réaction via des enthalpies de formation

➤ Déterminer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



Données :

espèce	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
$\Delta_f H_i^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	33,8	9,7

D'après la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -2\Delta_f H_{\text{NO}_2(\text{g})}^\circ + 1 \times \Delta_f H_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = -2 \times 33,8 + 9,7 = -57,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \text{ (exothermique)}$$

III.2 Utilisation d'autres grandeurs tabulées

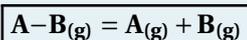
Certaines réactions historiques et classiques ont des enthalpies standard tabulées. En théorie, les énoncés des sujets redonnent les définitions de ces grandeurs.

III.2.a Enthalpie standard de dissociation d'une liaison

Définition : énergie de liaison

L'**énergie de la liaison A-B** est l'énergie nécessaire pour rompre la liaison A-B de façon **homolytique**. Elle est notée $D_{\text{A-B}}$.

Autrement dit, c'est l'énergie nécessaire pour réaliser la réaction modélisée par :



☛ **Remarque** : Cette grandeur est toujours **positive** car le système est moins stable quand les atomes sont séparés que quand ils sont liés par une liaison covalente. Il faut donc apporter de l'énergie au système pour que la liaison se brise.

Dans la pratique, on considère que l'énergie de liaison est **approximativement égale à l'enthalpie standard de la réaction de dissociation** et elle est notée $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{A-B}}^\circ$:

$$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{A-B}}^\circ = \Delta_r H^\circ (\text{A-B}(\text{g}) = \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})) \approx D_{\text{A-B}}$$

Application 4 : enthalpie standard de réaction via des enthalpies de dissociation

➤ Déterminer l'enthalpie standard de la réaction suivante :

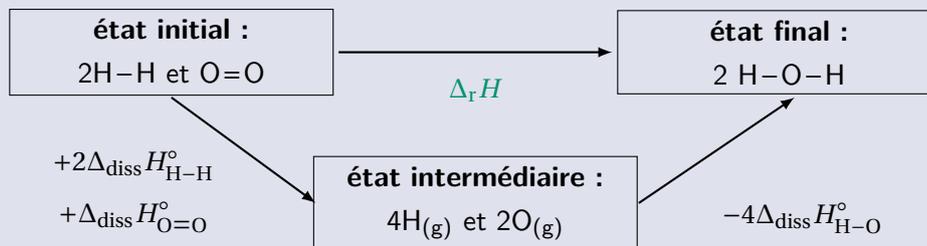


En déduire l'enthalpie de formation de l'eau.

Données :

- $\Delta_{\text{diss}}H_{\text{H-H}}^\circ = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Delta_{\text{diss}}H_{\text{O-H}}^\circ = 460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Delta_{\text{diss}}H_{\text{O=O}}^\circ = 494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

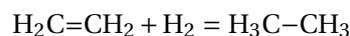
Réponse :



$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_{\text{diss}}H_{\text{H-H}}^\circ + \Delta_{\text{diss}}H_{\text{O=O}}^\circ - 4\Delta_{\text{diss}}H_{\text{H-O}}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times 432 + 494 - 4 \times 460 = -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \text{ (exothermique)}$$

⚠ Attention, dans un exemple comme la réaction suivante :



il faut casser une liaison C=C puis former une liaison C-C et ne surtout pas se dire que seule une liaison C-C est cassée pour passer des réactifs aux produits. En effet, les deux liaisons n'ont pas la même énergie (la liaison σ est plus forte que la liaison π). C'est une erreur classique.

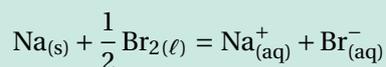
III.3 Enthalpies standard des réactions d'ionisation

Il existe deux type de réactions d'ionisation :

réaction	enthalpie standard de réaction	remarques
$A_{(g)} = A_{(g)}^+ + e_{(g)}^-$	enthalpie standard d' ionisation $\Delta_{\text{ion}} H_A^\circ$	On trouve dans les tables la valeur de l' énergie d'ionisation (noté EI) qui correspond à l'énergie à fournir pour former $A_{(g)}^+$ à partir de $A_{(g)}$. On considère que $\Delta_{\text{ion}} H_A^\circ = EI_A$.
$A_{(g)} + e_{(g)}^- = A_{(g)}^-$	enthalpie standard d' attachement électronique $\Delta_{\text{att}} H_A^\circ$	On trouve souvent dans les tables la valeur de l' affinité électronique (notée AE) qui est l'énergie dégagée (algébriquement) lors du gain d'un électron par un atome à l'état gazeux. On considère que $\Delta_{\text{att}} H_A^\circ = -AE(A)$.

Application 5 : enthalpie standard de réaction via des enthalpies d'ionisation

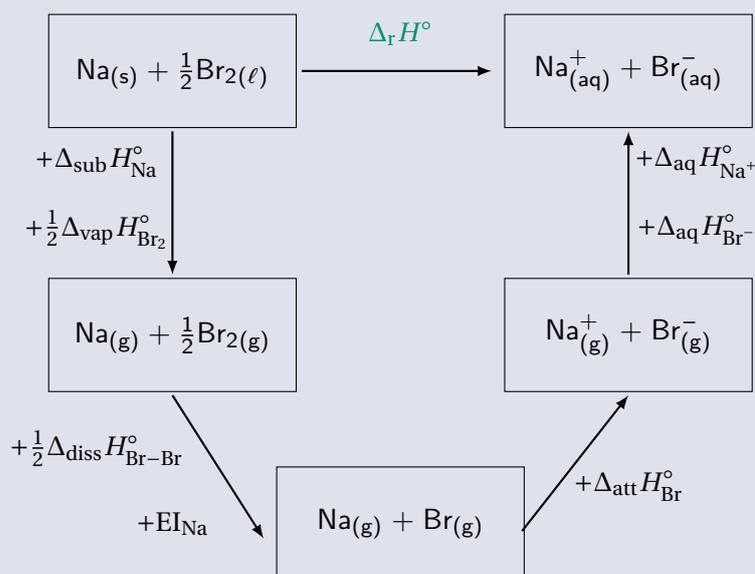
➤ Déterminer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



Données :

- $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{Br-Br}}^\circ = 193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $EI_{\text{Na}} = 5,1 \text{ eV}$
- $\Delta_{\text{att}} H_{\text{Br}}^\circ = -328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Na}}^\circ = 109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{Br}_2}^\circ = 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{aq}} H_{\text{Na}^+}^\circ = -409 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
($\text{Na}_{(g)}^+ = \text{Na}_{(\text{aq})}^+$)
- $\Delta_{\text{aq}} H_{\text{Br}^-}^\circ = -347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
($\text{Br}_{(g)}^- = \text{Br}_{(\text{aq})}^-$)

Réponse :



Donc :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{Na}} + \frac{1}{2} \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{Br-Br}} + EI_{\text{Na}} + \Delta_{\text{att}} H^\circ_{\text{Br}} + \Delta_{\text{aq}} H^\circ_{\text{Na}^+} + \Delta_{\text{aq}} H^\circ_{\text{Br}^-}$$

$$\Delta_r H^\circ = -372 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \text{ (exothermique)}$$

III.4 Enthalpies standard de combustion

La combustion est la réaction qui transforme une espèce chimique carbonée en $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ (généralement liquide) et $\text{CO}_{2(\text{g})}$ à partir de dioxygène $\text{O}_{2(\text{g})}$.

Exemple : Écrire la réaction de combustion équilibrée de l'acroléine liquide (prop-2-éнал).

Définition : enthalpie standard de combustion

L'**enthalpie standard de combustion**, notée $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$ est l'enthalpie standard d'une **réaction de combustion**, c'est-à-dire l'oxydation quantitative d'une espèce chimique par du dioxygène conduisant à du dioxyde de carbone et de l'eau (généralement supposée liquide).

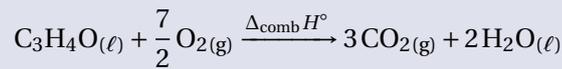
✍ Application 6 : enthalpie standard de combustion

➤ Calculer l'enthalpie standard de formation de l'acroléine liquide (prop-2-éнал) à 25 °C à partir des données.

Données :

- $\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ = -392,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ = -285,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{comb}} H_{\text{acroléine}(\ell)}^\circ = -1629 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse :



Par loi de HESS :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = 3\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - 1\Delta_f H_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{g})}^\circ - \cancel{\frac{7}{2}\Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ}$$

Donc :

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{g})}^\circ &= 3\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ - \Delta_{\text{comb}} H^\circ \\ \Delta_f H_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{g})}^\circ &= -121,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \text{ (exothermique)} \end{aligned}$$

IV. Effets thermiques en réacteur monobare

Pour rappel, les expressions des variations d'enthalpies pour les étapes physique et chimique sont les suivantes :

étape chimique	étape physique
$\Delta H_\chi = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi \approx \Delta_r H^\circ \xi$	$\Delta H_\phi = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$
$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$	$C_p = \sum_i n_i c_{p,m,i}$

⚠ Dans l'expression de $\Delta_r H^\circ$ on utilise les expressions des **coefficients stœchiométriques** (algébriques) ν_i des espèces tandis que dans le calculs de C_p , ce sont les **quantités de matières** des espèces (toujours positives).

IV.1 Détermination d'une température finale

✍ Application 7 : température finale d'une transformation

Un chalumeau est alimenté à 25 °C par un mélange d'acétylène et d'air (de sorte à ce que l'hydrocarbure et le dioxygène soient en proportions stœchiométriques).

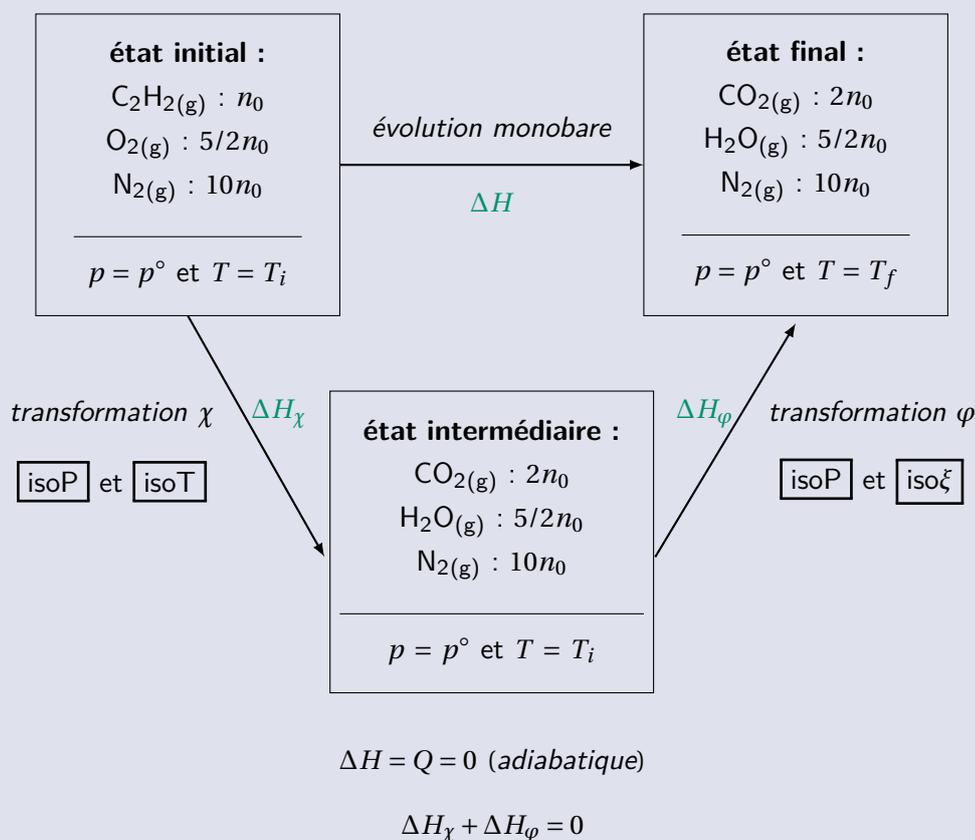
L'enthalpie standard de combustion de l'acétylène gazeux vaut $\Delta_{\text{comb}}H^\circ = -1254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25 °C. On suppose la transformation totale et que de l'eau gazeuse est formée.

espèce	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)	C ₂ H ₂ (g)	N ₂ (g)
$c_{p,m}^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	32,2	34,4	28,0	43,9	30,7

🔺 Calculer la température maximale de la flamme de ce chalumeau.

Réponse :

mol	C ₂ H ₂ (g)	+	$\frac{5}{2}$ O ₂ (g)	=	2 CO ₂ (g)	+	H ₂ O(g)	N ₂ (g)
El	n_0		$\frac{5}{2}n_0$		0		0	$10n_0$
EF	0		0		$2n_0$		n_0	$10n_0$



Réponse : (suite) Avec :

$$\Delta H_\chi = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H^\circ d\xi = \Delta_r H^\circ \xi_f = \Delta_r H^\circ \xi_{\max} \text{ (réaction supposée totale)}$$

$$\Delta H_\chi = n_0 \Delta_r H^\circ$$

Et :

$$\Delta H_\varphi = \int_{T_i}^{T_f} \sum_i n_i c_{p,m,i}^\circ dT = \left(2n_0 c_{p,m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + n_0 c_{p,m,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ + 10n_0 c_{p,m,\text{N}_2(\text{g})}^\circ \right) (T_f - T_i)$$

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2c_{p,m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + c_{p,m,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ + 10c_{p,m,\text{N}_2(\text{g})}^\circ}$$

$$T_f = 298 - \frac{(-12,54 \cdot 10^3)}{2 \times 32,2 + 34,4 + 10 \times 30,7} = 3388 \text{ K} = 3115 \text{ }^\circ\text{C}$$

Erreur classique

Les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ sont bien souvent en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ alors que les capacités thermiques molaires à pression constantes $c_{p,m,i}^\circ$ sont bien souvent en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Il faut penser à convertir.

IV.2 Détermination d'une enthalpie standard de réaction

Application 8 : enthalpie standard de réaction via la température

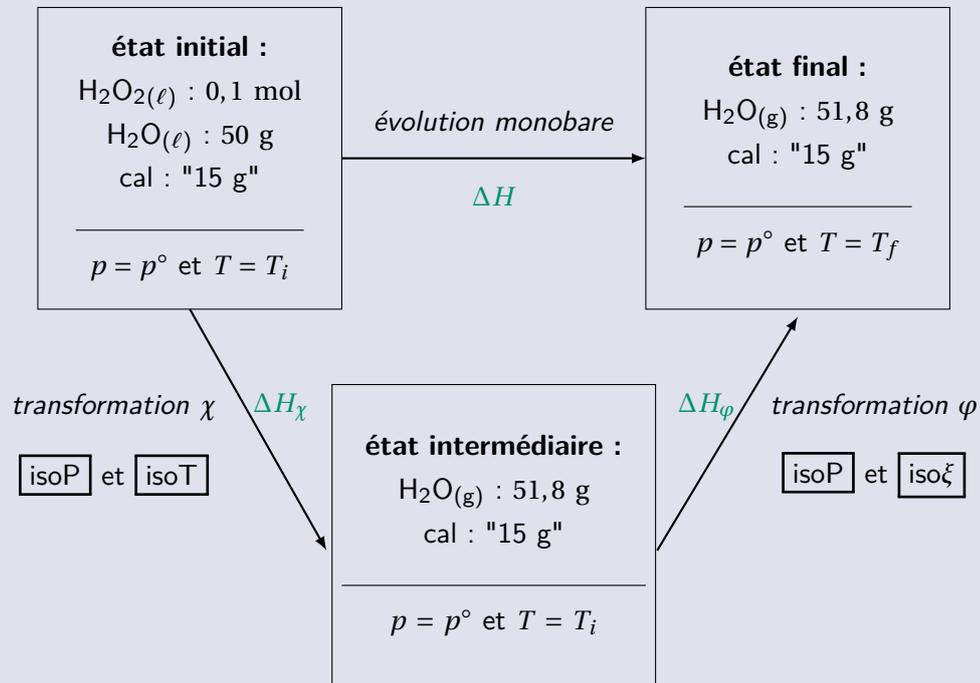
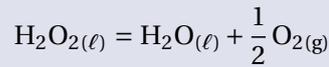
Dans un calorimètre de masse en eau $m_{\text{cal}} = 15 \text{ g}$, on place un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À l'instant initial, on ajoute une pointe de spatule de chlorure de fer III qui n'a pour but que de catalyser la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.

La température initiale de l'eau est de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et la température finale vaut $58,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Données : $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$.

➤ Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de dismutation.

Réponse :



Avec : $n_{\text{H}_2\text{O}} = CV = 2 \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,1 \text{ mol}$

$$\Delta H = Q = 0 \text{ (adiabatique)}$$

$$\Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0$$

Avec :

$$\Delta H_\chi = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H^\circ d\xi = \Delta_r H^\circ \xi_f = \Delta_r H^\circ \xi_{\text{max}} \text{ (réaction supposée totale)}$$

$$\Delta H_\chi = n_0 \Delta_r H^\circ$$

Et :

$$\Delta H_\varphi = \int_{T_i}^{T_f} (m_{\text{eau}} + m_{\text{cal}}) c_{\text{eau}} dT = (m_{\text{eau}} + m_{\text{cal}}) c_{\text{eau}} (T_f - T_i)$$

d'où :

$$\Delta_r H^\circ n_0 + (m_{\text{eau}} + m_{\text{cal}}) c_{\text{eau}} (T_f - T_i) = 0$$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(m_{\text{eau}} + m_{\text{cal}}) c_{\text{eau}} (T_f - T_i)}{n_0}$$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(51,8 + 15) \times 4,18 \times (58,3 - 25)}{0,1} = -93,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \text{ (exothermique)}$$

IV.3 Évolution de la température et tracé en Python

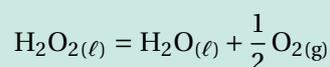
La capacité numérique au programme propose l'utilisation d'outils à la fois cinétiques et thermodynamiques.

Capacité numérique au programme

- Tracer l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique.

Application 9 : température au cours du temps lors d'une réaction

Reprenons l'exemple de la dismutation du peroxyde d'hydrogène :



On place une quantité de matière $n_0 = 1$ mol de peroxyde d'hydrogène dans une masse $m_{\text{eau}} = 1$ kg d'eau à la température initiale $T_0 = 298$ K dans un calorimètre de capacité thermique supposée nulle. Un volume négligeable de catalyseur (chlorure ferreux) est ajouté de sorte à déclencher la dismutation.

Cette réaction présente un ordre 1 par rapport à H_2O_2 .

- Tracer l'évolution de la température en fonction du temps.

Données :

- $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\mathcal{E}_a = 72,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $A = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$ (facteur pré-exponentiel).

Le but est donc d'obtenir une courbe $T = f(t)$ au cours du temps. Pour une réaction chimique d'ordre 1, l'équation cinétique s'établit avec la méthode habituelle :

$$v_r(t) = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}(t) = k(T) [\text{H}_2\text{O}_2](t) = k(T) \left(\frac{n_0}{V} - \frac{\xi}{V} \right)$$
$$\frac{d\xi}{dt}(t) + k(T)\xi(t) = k(T)n_0 \quad \text{soit} \quad d\xi = (n_0 - k(T))dt$$

La constante de vitesse est reliée à la température grâce à la relation d'ARRHÉNIUS :

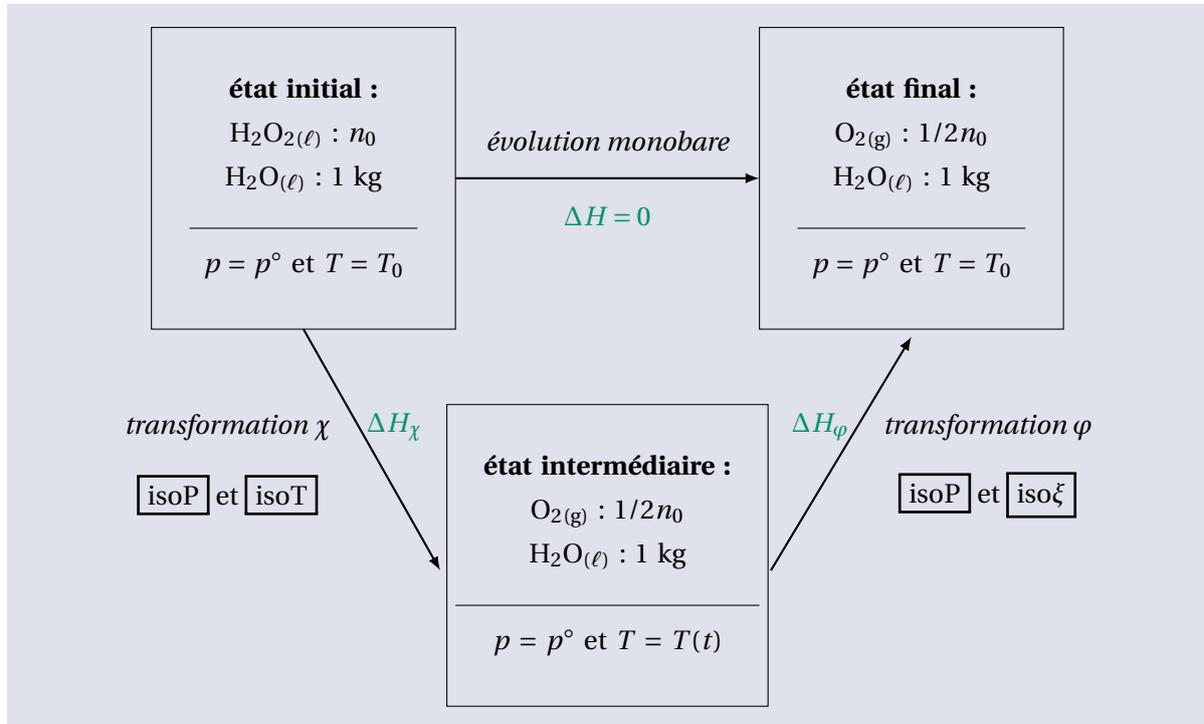
$$k(T) = Ae^{-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}}$$

On se place dans le cadre des hypothèses suivante :

- $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$;

- transformation monobare;
- système calorifugé ($\delta Q = 0$);
- quantité d'eau produite par la transformation chimique négligeable devant celle du solvant.

Le cycle thermodynamique suivant décrit la situation.



△ Ici, on ne fait pas un cycle entre l'état initial et l'état final, mais entre l'état initial et l'état quelconque de la date t .

D'après le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta H = W + Q = 0 \text{ (ni travaux ni échanges thermique par hypothèse)}$$

$$\Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0$$

Ainsi, l'équation thermodynamique s'écrit :

$$\xi(t, T_0) \Delta_r H^\circ + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T(t) - T_0) = 0$$

d'où :

$$d\xi \Delta_r H^\circ = -m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} dT$$

D'où le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} d\xi = k(T) (n_0 - \xi) dt \\ dT = -d\xi \frac{\Delta_r H^\circ}{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}} \end{cases}$$

Le code Python commence par la donnée des différentes grandeurs impliquées :

```
1 # Données relatives au problème
2 R = 8.314 #J/mol/K
3 n0 = 1 #mol
4 Delta_rH0 = -94.6e3 #J/mol
5 Ea = 72.4e3 #J/mol/K
6 A = 1.3e11 #min-1
7 T0 = 298 #K
8 Ceau = 4.18 #J/g/K
9 meau = 1000 #g
```

Vient ensuite la définition de la constante de vitesse k grâce à la relation d'ARRÉNHIUS :

```
10 # fonction constante de vitesse k(T)
11 def k(T):
12     return A*np.exp(-Ea/(R*T))
```

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction vaut $\tau_{1/2} = \ln(2)/k$. À 298 K, on a ainsi $t_{1/2} \approx 26$ min. On choisit donc un pas de temps de $dt = 0,1$ min.

```
13 # Pas de temps
14 dt = 0.1 # min
```

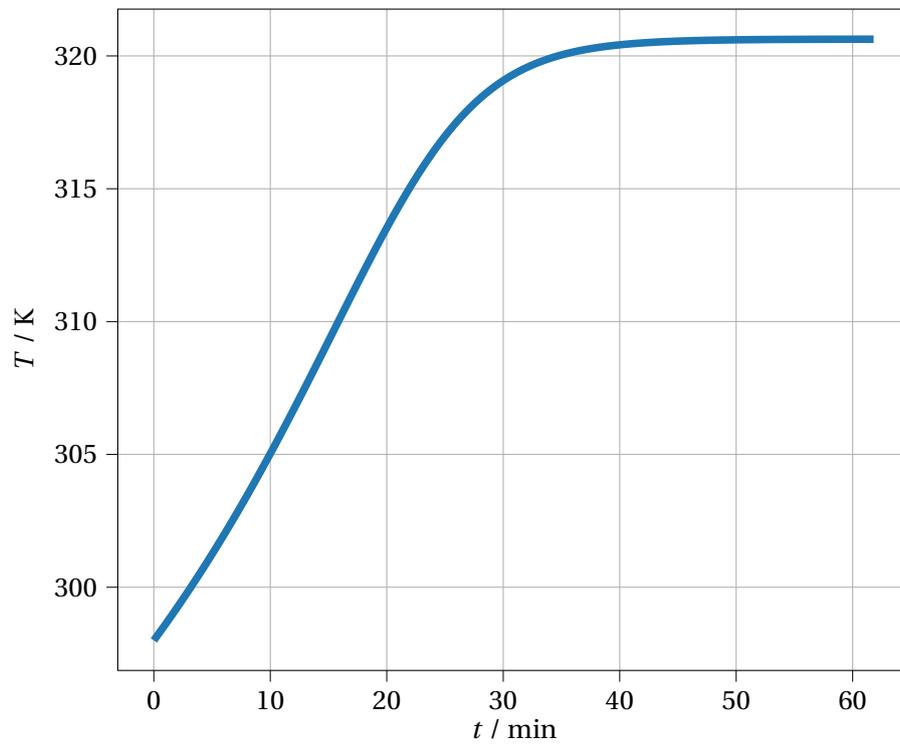
La méthode d'EULER est ensuite mise en œuvre :

```
15 # Méthode d'Euler
16 t_i = 0 # min instant initial
17 T_i = 298 # K température initiale
18 xi_i = 0 # mol avancement initial
19
20 ls_t = [t_i] # liste des instants
21 ls_T = [T_i] # liste des températures
22 ls_xi = [xi_i] # liste des avancements
23
24 xi = xi_i # initialisation de xi
25 t = t_i # initialisation de t
26 T = T_i # initialisation de T
27
28 while xi < 0.99999*n0 :
29     t = t + dt
30     ls_t.append(t)
31     dxi = k(T)*(n0-xi)*dt
32     xi = xi + dxi
33     ls_xi.append(xi)
34     dT = -dxi*Delta_rH0/(Ceau*meau)
35     T = T + dT
36     ls_T.append(T)
```

Il reste à tracer l'évolution de la température en fonction du temps :

```
37 plt.plot(ls_t,ls_T)
```

```
38 plt.xlabel('t / min')
39 plt.ylabel('T / K')
40 plt.show()
```



SYNTHÈSE

Connaissances

- ☞ Donner l'énoncé du premier principe (avec des mots!).
- ☞ Quelle est la conséquence du premier principe pour un système isolé .
- ☞ Définir une transformation adiabatique.
- ☞ Exprimer le travail des forces de pression dans le cas général (version infinitésimale et version globale).
- ☞ Exprimer le travail des forces de pression dans le cas des transformations suivantes : isobare, monobare, isochore et réversible.
- ☞ Définir de la fonction enthalpie.
- ☞ Expression du premier principe pour une transformation monobare (hypothèses + expression).
- ☞ Définir la capacité thermique à volume constant (avec des mots et une expression mathématique).
- ☞ Définir la capacité thermique à pression constante (avec des mots et une expression mathématique).
- ☞ Cas des transformations isochore et isobare : donner le lien entre les fonctions d'état adéquates et les capacités thermiques.
- ☞ Cas des phases condensées : donner le lien entre les fonctions d'état et les capacités thermiques.
- ☞ Définition de l'enthalpie de réaction (avec des mots et une expression mathématique). Donner la conséquence dans le cas d'une transformation à température et pression constantes.
- ☞ Énoncer l'approximation sur l'enthalpie de réaction.
- ☞ Quel est le lien entre le signe de l'enthalpie standard de réaction et le caractère thermique de la réaction (3 cas envisageables) ?
- ☞ Énoncer l'approximation d'ELLIGHAM.
- ☞ Donner les noms des six changements d'état.
- ☞ Définir (avec des mots) la chaleur latente de changement d'état.
- ☞ Exprimer de la variation d'enthalpie de l'étape chimique d'une transformation.
- ☞ Exprimer de la variation d'enthalpie de l'étape physique d'une transformation.
- ☞ Définir l'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique. Cas de nullité.
- ☞ Quelle est la différence entre un élément et un atome ?

Connaissances

- ☞ Définir l'état standard de référence d'un élément.
- ☞ Donner l'expression de la loi de HESS dans le **cas général**.
- ☞ Donner l'expression de la loi de HESS à l'aide des enthalpies standard de formation.
- ☞ Définir l'enthalpie standard de dissociation d'une liaison (avec des mots).
- ☞ Définir l'enthalpie standard de combustion d'une espèce (avec des mots).

Démonstrations et applications

- ↗ Premier principe de la thermodynamique : expression (avec des mots et une expression), passage du local au global, cas du système isolé, définition de l'énergie interne.
- ↗ Travail des forces de pression : expression dans le cas général puis conséquence selon le type de transformation.
- ↗ Cas d'une transformation monobare : établir l'expression de l'enthalpie pour amener à l'expression du premier principe.
- ↗ Variation des fonctions U et H avec la température : écriture des différentielles, expression des capacités thermiques, cas particuliers. Cas des phases condensées : expression du premier principe.
- ↗ Variation de H avec la composition du système : enthalpie de réaction, cas d'une transformation à T et p constantes, approximation sur $\Delta_r H$, lien entre la chaleur de réaction et le signe de $\Delta_r H^\circ$ (démonstration).
- ↗ Principe général de la décomposition d'un système siège d'une transformation physique et d'une transformation chimique.
- ↗ Détermination d'une enthalpie standard de réaction à partir d'autres données thermodynamique.
- ↗ Détermination d'une température de flamme.

Chapitre T2

APPLICATION DU DEUXIÈME PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Introduction

Le premier principe de la thermodynamique, étudié au cours du chapitre T1, nous a permis de déterminer l'énergie thermique libérée par une transformation physico-chimique. L'idée est à présent de prévoir le **sens d'évolution** spontanée (c'est-à-dire, sans rien toucher) d'une transformation. Pour cela, il faut utiliser le deuxième principe de la thermodynamique qui est un principe d'évolution.

I. Rappels sur le deuxième principe de la thermodynamique

I.1 Énoncé

Le deuxième principe postule l'existence d'une fonction d'état **extensive** appelée **entropie**, notée S et exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Deuxième principe de la thermodynamique

Il existe une fonction d'état extensive, appelée **entropie**, notée S et exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ qui vérifie les conditions suivantes pour un système fermé :

- pour une **transformation infinitésimale** :

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}}$$

avec $\delta S_{\text{éch}}$ l'**entropie échangée** et $\delta S_{\text{créée}}$ l'**entropie créée**.

Par principe, $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$ (= 0 si la transformation est **réversible**).

- pour une **transformation finie** :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_{\text{créée}}$$

Par principe, $S_{\text{créée}} \geq 0$ (= 0 si la transformation est **réversible**).

Important

Attention aux notations « d » et « δ ». S étant une **fonction d'état**, sa variation élémentaire s'écrit dS . En revanche, $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$ **ne sont pas des fonctions d'état** mais des termes de transferts (elles dépendent du chemin suivi) d'où la notation « δ ».

● **Remarque** : T_{ext} est la **température extérieure** et non la température du système. Elles sont égales si la transformation est à l'équilibre thermique à tout instant.

Pour l'entropie, tout comme pour l'enthalpie, une grandeur molaire associée peut-être définie :

entropie molaire d'un corps pur	entropie molaire standard d'un corps pur
$S_m^* = \frac{S}{n}$	$S_m^\circ(T) = S_m^*(T, p^\circ)$

Pour un gaz parfait, on a $H_m^*(T, p) = H_m^\circ(T)$ d'après la deuxième loi de JOULE ($dH = C_p dT$) mais attention, ce n'est pas vrai pour l'entropie : $S_m^*(T, p) \neq S_m^\circ(T)$.

Le deuxième principe met en évidence une distinction des cas entre les transformations réversibles et irréversibles.

Lorsque la transformation est réversible :

- $T = T_{\text{ext}}$ car la transformation est lente donc l'équilibre thermique est établi.
- $\delta S_{\text{créée}} = 0$ d'après le 2e principe.

Conséquence

Dans le cas d'une transformation **réversible**, le bilan d'entropie s'écrit :

$$\delta Q_{\text{rév}} = T dS$$

L'irréversibilité peut être due à :

- une transformation **brutale**;
- des **hétérogénéités** de concentration ou de température;
- des **frottements**;
- une **réaction chimique** (et c'est à cette source dont on s'intéresse dans ce chapitre).

1.2 Interprétation de l'entropie

1.2.a Relation de Boltzmann

La thermodynamique statistique montre que l'entropie est liée au **degré de désordre** qui peut être :

- **spatial** s'il est lié à la distribution des positions parmi toutes les positions possibles des particules;
- **énergétique** s'il est lié à la distribution des énergies parmi tous les niveaux d'énergie accessibles.

Propriété

BOLTZMANN a proposé une **définition statistique** de l'entropie :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

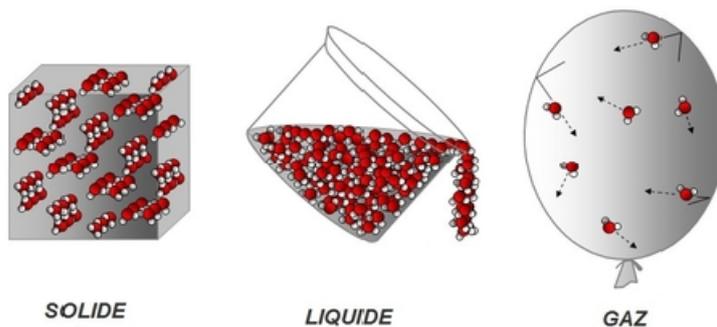
où $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelé la constante de BOLTZMANN et Ω est le **nombre de micro-états** du système pour un **état macroscopique donné**.

En chimie, le nombre de micro-états est associé à la notion de **désordre moléculaire**. Ce désordre croît avec le nombre de particules dans le système ainsi, entre autre, qu'avec le nombre de conformations possibles pour les entités chimiques.

- $S_{\text{éch}}$ correspond au **gain ou à la perte de désordre** dû à l'agitation thermique transférée vers ou hors du système;
- $S_{\text{créé}}$ correspond à l'**augmentation** intrinsèque du désordre dans tous les systèmes physiques isolés (*Exemple* : la chambre lorsque l'on ne la range pas).

I.2.b Comparaison des entropies molaires de corps purs selon l'état physique

Puisque l'entropie est liée à l'augmentation du nombre de micro-états accessibles (donc au désordre), il y a naturellement un lien entre l'entropie molaire d'une espèce et l'état physique de la matière dans lequel elle se trouve.



espèce	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(s)}$
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	189	70,0	44,5

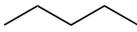
Conclusion

L'entropie molaire d'une espèce dépend notamment de son état physique :

$$S_m^\circ(\text{gaz}) \gg S_m^\circ(\text{liquide}) \gtrsim S_m^\circ(\text{solide})$$

I.2.c Comparaison des entropies molaires de corps purs selon la ramification

Le nombre de **micro-états accessibles** est également lié au nombre de **conformations accessibles** par l'entité chimiques. C'est la raison pour laquelle la **ramification** a une influence sur la valeur de l'entropie molaire d'une espèce.

espèce	<i>n</i> -pentane	cyclopentane
structure		
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	348	293

Le *n*-pentane (alcane linéaire) possède davantage de **degrés de liberté** rotationnels et vibrationnels que le cyclopentane (alcane cyclique) d'où son entropie molaire plus importante.

I.2.d Troisième principe de la thermodynamique

Troisième principe de la thermodynamique

À $T = 0 \text{ K}$ (appelé « zéro absolu »), **un seul micro-état est accessible** au système ($\Omega = 1$) pour un solide parfaitement cristallisé. L'entropie de ce système est donc **nulle** ($S = 0$).

Le troisième principe permet de **fixer une origine** aux entropies molaires des corps purs, alors que les enthalpies molaires sont définies à une constante additive près.

Conséquence

L'entropie molaire des corps purs est nulle à $T = 0 \text{ K}$:

$$S_m^*(p, T = 0 \text{ K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En particulier, si $p = p^\circ$:

$$S_m^\circ(p^\circ, T = 0 \text{ K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I.3 Échauffement isobare du corps pur

Considérons une transformation **isobare** et **réversible**. Appliquons le premier principe de la thermodynamique :

$$dH = \delta Q + \delta W' \quad \text{donc} \quad C_p dT = T dS$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} \quad \text{soit} \quad S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T}$$

En divisant par la quantité de matière :

$$S_m(T_f) - S_m(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_{p,m} \frac{dT}{T}$$

Conclusion

Pour une transformation **isobare** et **réversible** sans changement d'état :

$$S_m^*(T_f) = S_m^*(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} c_{p,m} \frac{dT}{T}$$

Dans le cas où $p = p^\circ$:

$$S_m^\circ(T_f) = S_m^\circ(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} c_{p,m} \frac{dT}{T}$$

☛ **Remarque** : C'est par cette méthode que l'entropie molaire absolue peut être déduite, en prenant $T_i = 0$ K.

Dans le cas où un changement d'état a lieu :

$$T = T_{\text{chgt}} \quad \text{donc} \quad dH = \delta Q = T_{\text{chgt}} dS = C_p dT$$

$$\Rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T_{\text{chgt}}} \Rightarrow \Delta S = \frac{C_p}{T_{\text{chgt}}} \Delta T = \frac{\Delta_{\text{chgt}} H}{T_{\text{chgt}}}$$

Conclusion

Lors d'un changement d'état se produisant à la température T_{chgt} :

$$\Delta_{\text{chgt}} S^* = \frac{\Delta_{\text{chgt}} H^*}{T_{\text{chgt}}} \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{chgt}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{chgt}} H^\circ}{T_{\text{chgt}}}$$

avec $\Delta_{\text{chgt}} H^\circ$ l'enthalpie molaire standard de changement d'état du corps pur.

🗨 **Remarque :** le signe de la variation d'entropie dépend de celui de la variation d'enthalpie.

- pour la **vaporisation**, la **fusion** et la **sublimation**, $\Delta_{\text{chgt}}H^\circ > 0$ donc $\Delta_{\text{chgt}}S^\circ > 0$: le nombre de micro-états accessibles (le désordre moléculaire) augmente lors du passage d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée.
- pour la **condensation**, la **liquéfaction** et la **fusion**, $\Delta_{\text{chgt}}H^\circ < 0$ donc $\Delta_{\text{chgt}}S^\circ < 0$: le nombre de micro-états accessibles (le désordre moléculaire) diminue lors du passage d'une phase désordonnée à une phase plus ordonnée.

I.4 Identités thermodynamiques

On s'intéresse au cas d'un système **fermé**, ne contenant **qu'une seule phase** soumis uniquement à des forces de pressions dont la composition est constante. Par ailleurs, on suppose également un **équilibre mécanique et thermique**.

Le premier principe de la thermodynamique donne :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p_{\text{ext}}dV = \delta Q - pdV \text{ (équilibre de pression)}$$

Le deuxième principe sur un **chemin réversible** donne :

$$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\Delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{\delta Q}{T} \text{ (équilibre de température)}$$

On obtient donc la première identité thermodynamique (relative à l'énergie interne) :

$$dU = TdS - pdV \text{ (si équilibre de pression et de température)}$$

Conclusion : première identité thermodynamique

Pour un système :

- fermé;
- monophasé;
- de composition constante (pas de transformation physico-chimique);
- soumis uniquement à des forces de pression;

la variation infinitésimale d'énergie interne s'écrit :

$$\boxed{dU = TdS - pdV}$$

L'énergie interne U est une différentielle exacte, on en déduit des expressions pour la pression et la température du système :

$$U(S, V) \Rightarrow dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V}_{=T} dS + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S}_{=-p} dV$$

⚠ prendre garde aux variables laissées constantes!

Il apparaît donc que si l'on connaît la variation de l'énergie interne U avec l'entropie et le volume, on en déduit facilement les autres variables du système. Malheureusement, l'entropie n'est pas la variable la plus simple à mesurer...!

Intéressons nous plus particulièrement à l'enthalpie. Pour cela, partons de sa définition et prenons sa différentielle :

$$H = U + pV \quad \text{donc} \quad dH = dU + p dV + V dp = T dS - p dV + p dV + V dp$$

Cette relation est alors appelée **deuxième identité thermodynamique**.

Conclusion : deuxième identité thermodynamique

Pour un système :

- fermé;
- monophasé;
- de composition constante (pas de transformation physico-chimique);
- soumis uniquement à des forces de pression;

la variation infinitésimale d'enthalpie s'écrit :

$$\boxed{dH = T dS + V dp}$$

L'enthalpie H est une différentielle exacte, on en déduit des expressions pour la température et le volume du système :

$$H(S, p) \Rightarrow dH = \underbrace{\frac{\partial H}{\partial S} \Big|_p}_T dS + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial p} \Big|_S}_V dp$$

Si l'on connaît les variations de l'enthalpie H avec la pression et l'entropie, il est aisé de remonter aux autres variables d'état T et V . Mais là encore, il faut connaître l'entropie qui n'est pas une variable pratique.

II. Fonction enthalpie libre

Lorsque l'on étudie un système en transformation physico-chimique, il est plus facile de mesurer la pression et la température que de mesurer l'entropie. C'est la raison pour laquelle une nouvelle fonction d'état est posée : l'**enthalpie libre**.

On considère un **système siège d'une réaction** chimique d'avancement ξ :

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

Hypothèses

- Le système est **fermé** (les variations de quantité de matière sont éventuellement dues à la réaction chimique).
- Il y a **équilibre mécanique** : la pression p , définie à tout instant, est égale à la pression extérieure p_{ext} (qui peut varier lentement).
- Il y a **équilibre thermique** : la température T , définie à tout instant, est égale à la température extérieure T_{ext} (qui peut varier lentement).
- La transformation physico-chimique est la **seule source d'irréversibilité** lors de l'évolution.
- Il n'y a pas de travail autre que celui des **forces de pression** : $\delta W = -p_{\text{ext}}dV = -pdV$.

II.1 Définition, identité thermodynamique

Définition : enthalpie libre

L'**enthalpie libre** (ou énergie de GIBBS), notée G , est la **fonction d'état** extensive définie par :

$$G = H - TS$$

Unité : Joule (J)

Prenons la différentielle de cette fonction :

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

La relation obtenue s'appelle la **troisième identité thermodynamique**.

Conclusion : troisième identité thermodynamique

Pour un système :

- fermé;
- monophasé;
- de composition constante (pas de transformation physico-chimique);
- soumis uniquement à des forces de pression;

la variation infinitésimale d'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = Vdp - SdT$$

L'enthalpie G est une différentielle exacte, on en déduit des expressions pour l'entropie et le volume du système :

$$dG = \underbrace{\frac{\partial G}{\partial p}}_V \Big|_T dp - \underbrace{\frac{\partial G}{\partial T}}_{-S} \Big|_p dT = Vdp - SdT$$

C'est donc bon, cette fois : la mesure de la pression et de la température (faciles à mesurer) permettent de déduire toutes les grandeurs du système.

11.2 Enthalpie libre de réaction

Jusqu'alors, le système considéré ne subissait aucun changement de composition. Dans le cas où le système contient N espèces chimiques A_i , les quantités de matière de celles-ci peuvent évoluer du fait d'une **transformation chimique**.

L'enthalpie libre est une fonction d'état **extensive**, elle doit donc **dépendre des quantités de matière** des espèces physico-chimiques : $G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_N)$. Sa différentielle fait alors apparaître un terme qui rend compte de la **modification de la composition** du système :

$$dG(T, p, n_1, \dots, n_N) = \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{p, n_1, \dots, n_N} dT + \frac{\partial G}{\partial p} \Big|_{T, n_1, \dots, n_N} dp + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \Big|_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i$$

G peut alors être exprimée comme une fonction de l'avancement ξ de la réaction dont le système est le siège : $G(T, p, \xi)$. Cela permet de s'affranchir de la dépendance en quantité de matière de **chaque espèce**.

$$dG(T, p, \xi) = \underbrace{\frac{\partial G}{\partial T}}_{-S} \Big|_{p, \xi} dT + \underbrace{\frac{\partial G}{\partial p}}_V \Big|_{T, \xi} dp + \underbrace{\frac{\partial G}{\partial \xi}}_{\Delta_r G} \Big|_{T, p} d\xi$$

Définition

L'**enthalpie libre de réaction**, notée $\Delta_r G$, est définie comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à l'avancement ξ à température et pression constantes :

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T, p}$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

☛ **Remarque** : on retrouve le même type d'expression que pour l'enthalpie H . À l'image de $\Delta_r H$ pour l'enthalpie, $\Delta_r G$ quantifie la **variation d'enthalpie libre** G quand la réaction avance de $d\xi$ à T et p constantes.

II.3 Sens d'évolution d'un système en transformation

On considère toujours un système siège d'une réaction chimique d'avancement ξ :

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

Les hypothèses énoncées plus haut sont toujours valables.

Application des principes de la thermodynamiques pour un système en transformation :

- 1e principe : $dU = \delta W + \delta Q = -p_{\text{ext}}dV + \delta Q = -pdV + \delta Q$
- 2e principe : $dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}$

Donc : -

$$dU = -pdV + TdS - T\delta S_{\text{créée}}$$

Or, $dG = d(H - TS) = dU + Vdp + pdV - TdS - SdT = -pdV + TdS - T\delta S_{\text{créée}} + Vdp - TdS - SdT$,
donc

$$dG = Vdp - SdT - T\delta S_{\text{créée}}$$

On dispose ainsi de deux expressions de dG :

- l'une provenant de la différentielle exacte de G :

$$dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi$$

- l'autre des principes de la thermodynamiques montrés ci-dessus :

$$dG = Vdp - SdT - T\delta S_{\text{créée}}$$

Par identification :

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_{\text{créée}}$$

Conclusion

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ traduit l'irréversibilité de la transformation :

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_{\text{créée}}$$

Or, d'après le deuxième principe de la thermodynamique, $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$. Ainsi, il vient que $\Delta_r G d\xi \leq 0$ pour toute réaction chimique. Le signe de l'enthalpie libre de réaction va donc être déterminant quant au signe de $d\xi$, *ie.* sur le sens d'évolution du système.

Conclusion : critère d'évolution spontanée

signe de $\Delta_r G$	signe de $d\xi$	évolution
$\Delta_r G < 0$	$d\xi > 0$	spontanée dans le sens direct (« \longrightarrow »)
$\Delta_r G > 0$	$d\xi < 0$	spontanée dans le sens indirect (« \longleftarrow »)
$\Delta_r G = 0$	$d\xi = 0$	système à l' équilibre

Dans le cas des transformations **isobares** et **isothermes** (T et p maintenues constantes au cours de la transformation) dG s'écrit :

$$dG = \Delta_r G d\xi \quad \text{donc} \quad dG = -T \delta S_{\text{créée}} \Rightarrow \boxed{dG < 0}$$

L'enthalpie libre **ne peut que décroître** au cours de la transformation. Une telle fonction est appelée **potentiel thermodynamique**.

Conséquence

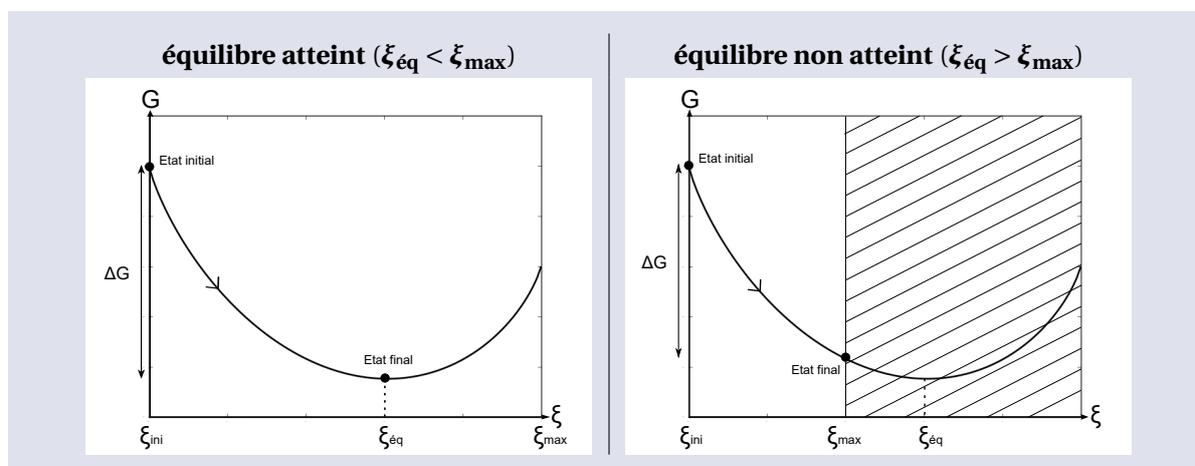
Lorsque la transformation s'effectue dans des conditions **isobare** et **isotherme**, l'enthalpie libre **décroît** jusqu'à l'équilibre (s'il est atteint).

$$\boxed{dG < 0}$$

À l'équilibre, l'enthalpie libre a atteint sa valeur minimale :

$$\boxed{dG_{\text{éq}} = 0}$$

En fonction de la valeur de l'avancement maximal ξ_{max} de la transformation, l'équilibre pourra être atteint ou non (voir chapitre T3) :



Dans les deux cas, $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} < 0$. Or, à température constante, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Ainsi, il y a deux forces motrices pour une transformation :

- **Le terme enthalpique ΔH :**

Il correspond globalement au **bilan des interactions** (covalentes ou non) créées et brisées entre l'état initial et l'état final.

Si $\Delta H < 0$: le système final est **plus stable** que le système initial.

- **Le terme entropique ΔS :**

Il correspond à la **variation du désordre moléculaire** du système entre l'état initial et l'état final.

Si $-T\Delta S < 0$, soit $\Delta S > 0$: le système final est **plus désordonné** que le système initial.

III. Potentiel chimique d'une espèce physico-chimique

III.1 Définition

La différentielle de l'enthalpie libre $G(T, p, n_1, \dots, n_N)$ s'écrit :

$$dG(T, p, n_1, \dots, n_N) = Vdp - SdT + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i$$

Par définition, l'avancement ξ de la réaction vaut :

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} \quad \text{donc} \quad d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \Rightarrow \nu_i d\xi = dn_i$$

Donc :

$$dG(T, p, n_1, \dots, n_N) = Vdp - SdT + \underbrace{\sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} \nu_i d\xi}_{\Delta_r G}$$

On en déduit une autre expression de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \sum_i \underbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}}}_{\mu_i} \nu_i = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Définition : potentiel chimique

Le **potentiel chimique** d'une espèce i , noté μ_i , est défini comme la variation de l'enthalpie libre G par rapport à la quantité de matière en i , à température et pression constantes.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Remarques :

- le potentiel chimique est une grandeur **intensive**.
- le potentiel chimique d'un corps pur est noté usuellement avec une astérisque (μ_i^*)

Le potentiel chimique permet d'indiquer de combien varie l'enthalpie libre du système quand seule la quantité de l'espèce i varie à p et T constantes.

Le potentiel chimique dépend :

- de la **nature chimique** de l'espèce i ;

- de sont **état physique**;
- de la **température** et de la **pression**;
- de toutes les autres espèces présentes dans le système.

Conséquence

L'enthalpie libre peut être écrite en fonction des potentiels chimiques des espèces du système comme :

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \sum_i \nu_i \mu_i$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i et ν_i son coefficient stœchiométrique algébrique.

III.2 Relation d'Euler et calculs de variation des fonctions d'état

La relation d'EULER (hors programme) montre que l'enthalpie d'un système s'exprime en fonction des enthalpies molaires partielles $\bar{H}_{m,i}$ de toutes ses espèces.

$$H(T, p, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \bar{H}_{m,i}$$

Cette relation se généralise à toutes les grandeurs extensives dont l'enthalpie libre. Comme $\bar{G}_{m,i} = \mu_i$, on obtient une expression de G en fonction des potentiels chimiques de tous les constituants.

$$G(T, p, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_{m,i}$$

Propriété

Il est possible d'exprimer l'enthalpie libre d'un système physico-chimique grâce aux potentiels chimiques de chaque espèce à l'aide de la relation d'EULER :

$$G(T, p, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

Cette relation montre que le potentiel chimique de l'espèce i correspond à la contribution molaire de l'espèce i à l'enthalpie libre globale du système (comme la masse molaire est la contribution molaire de chaque constituant à la masse totale).

Elle permet de calculer la variation d'enthalpie libre du système entre deux états (initial et final par exemple ici) :

$$\Delta G = G_f - G_i = \sum_i n_i \mu_i (\text{état final}) - \sum_i n_i \mu_i (\text{état initial})$$

À partir de l'expression de ΔG , il est facile d'obtenir les expressions de ΔS et de ΔH :

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_{p, n_i} = \Delta \left(\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, n_i} \right) = -\Delta S \quad \text{et} \quad \Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

III.3 Variation du potentiel chimique avec p et T

Calculons la variation du potentiel chimique avec la pression, *ie.* sa dérivée par rapport à p , à T et n_i constantes :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, n_i} = \frac{\partial \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}}}{\partial p} \Bigg|_{T, n_i} = \frac{\partial \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, n_i}}{\partial n_i} \Bigg|_{T, p, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} = V_{m,i}$$

Conclusion

- Dans le **cas général** :

$$\boxed{\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, n_i} = V_{m,i}}$$

où $V_{m,i}$ est le **volume molaire partiel** de l'espèce i .

- Dans le **cas du corps pur** :

$$\boxed{\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_T = V_{m,i}^*}$$

où $V_{m,i}^*$ est le **volume molaire** de l'espèce i .

Faisons de même avec la température, *ie.* calculons la dérivée du potentiel chimique par rapport à T , à p et n_i constantes :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, n_i} = \frac{\partial \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}}}{\partial T} \Bigg|_{p, n_i} = \frac{\partial \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, n_i}}{\partial n_i} \Bigg|_{T, p, n_{j \neq i}} = \frac{\partial (-S)}{\partial n_i} \Bigg|_{T, p, n_{j \neq i}} = -S_{m,i}$$

Conclusion

- Dans le **cas général** :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, n_i} = -S_{m,i}$$

où $S_{m,i}$ est l'**entropie molaire partielle** de l'espèce i .

- Dans le **cas du corps pur** :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right|_p = -S_{m,i}^*$$

où $S_{m,i}^*$ est l'**entropie molaire** de l'espèce i .

IV. Expressions du potentiel chimique

Dans cette partie, on cherche les différentes expressions que peut prendre le potentiel chimique d'une espèce selon la nature de cette espèce.

IV.1 Cas du gaz parfait

Considérons dans un premier temps un gaz parfait pur i . La démonstration part de la dépendance en pression de son potentiel chimique avec la pression :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_T = V_{m,i}^* = \frac{V}{n_i} = \frac{RT}{p} \quad (\text{d'après la loi des gaz parfaits})$$

À température constante :

$$\begin{aligned} d\mu_i^* &= RT \frac{dp}{p} \\ \int_{\mu_i^*(p^\circ)}^{\mu_i^*(p)} d\mu_i^* &= RT \int_{p^\circ}^p \frac{dp}{p} \\ \mu_i^*(p) - \underbrace{\mu_i^*(p^\circ)}_{\mu_i^\circ(T)} &= RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \end{aligned}$$

Conclusion : potentiel chimique du GP pur

Le potentiel chimique d'un **gaz parfait pur** s'écrit en fonction de la pression p comme :

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

où $\mu_i^\circ(T) = \mu_i^*(T, p = p^\circ)$ est le **potentiel chimique standard** du gaz parfait pur i , c'est-à-dire le potentiel de cette espèce dans son état standard (à T et $p = p^\circ$).

Il convient alors de revenir sur la notion d'**état standard**. Cette notion a été rapidement abordée dans le chapitre T1. Le potentiel chimique est une énergie molaire : il est donc défini à une **constante près**. On décide arbitrairement que cette constante correspond à la valeur du potentiel chimique lorsque le constituant est dans un état particulier appelé **état standard**.

Définition : état standard (nouvelle définition)

L'**état standard** d'une espèce physico-chimique est l'état pour lequel son potentiel chimique est égal à son potentiel chimique standard.

Erreur classique

⚠ Cela n'a rien à voir avec l'**état standard de référence**!

Pour le gaz parfait pur, c'est ainsi **le même gaz parfait à la même température T** mais à la pression standard p° car $\ln(p/p^\circ)$ s'annule lorsque $p = p^\circ$.

On considère maintenant un gaz parfait non plus pur, mais en mélange. Dans le cadre du programme de PC, on s'intéresse uniquement aux mélanges dits **idéaux**.

Définition : mélange idéal

Un **mélange** d'espèces physico-chimiques A et B est dit **idéal** si les interactions mutuelles A–B sont de **même intensité** que les interactions propres A–A et B–B.

Exemples :

- Le mélange 1,2-dibromoéthane et 1,2-dichloroéthane est supposé idéal.
- Le mélange (en phase liquide) benzène–toluène est supposé idéal.

La pression à considérer n'est alors plus la pression totale, mais la pression partielle p_i du gaz parfait i en mélange idéal :

$$\begin{aligned}\mu_i(T, p_i) &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right) \\ &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{x_i p}{p^\circ}\right) \\ &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) + RT \ln(x_i) \\ &= \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i)\end{aligned}$$

Conclusion : potentiel chimique du GP en mélange idéal

Le potentiel chimique d'un **gaz parfait en mélange idéal** s'écrit comme :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i)$$

où x_i est la fraction molaire du gaz parfait i dans sa phase et $\mu_i^*(T, p)$ est le **potentiel chimique du gaz parfait pur i** , c'est-à-dire le potentiel de cette espèce lorsqu'elle est seule dans sa phase.

L'expression du potentiel peut être généralisée en utilisant la notion d'**activité**.

Conclusion : expression générale du potentiel chimique

De **manière générale**, le potentiel chimique s'écrit sous la forme :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

où a_i est l'activité de l'espèce i et $\mu_i^\circ(T)$ son **potentiel chimique standard**.

📄 Application 10 : enthalpie libre de l'air

🔗 Estimer l'enthalpie libre des gaz contenus dans la salle de classe.

Données : $\mu_{\text{N}_2(\text{g})}^\circ = -58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mu_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ = -62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

À T et p constantes :

$$\begin{aligned} G &= \sum_i n_i \mu_i \\ &= n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} \mu_{\text{O}_2} \\ &= n_{\text{tot}} (x_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} \mu_{\text{O}_2}) \\ &= n_{\text{tot}} \left(x_{\text{N}_2} \left[\mu_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} x_{\text{N}_2} \right) \right] + x_{\text{O}_2} \left[\mu_{\text{O}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} x_{\text{O}_2} \right) \right] \right) \end{aligned}$$

$$G = \underbrace{n_{\text{tot}} RT}_{pV} (x_{\text{N}_2} \ln(x_{\text{N}_2}) + x_{\text{O}_2} \ln(x_{\text{O}_2})) + n_{\text{tot}} (x_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2}^\circ + x_{\text{O}_2} \mu_{\text{O}_2}^\circ)$$

Or, $L \approx 6 \text{ m}$, $L \approx 5 \text{ m}$ et $h \approx 2 \text{ m}$ donc $V \approx 60 \text{ m}^3$.

Donc :

$$G = 1,0 \cdot 10^5 \times 60 \times (0,8 \ln(0,8) + 0,2 \ln(0,2)) + \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 60}{8,314 \times 298} (0,8 \times (-58 \cdot 10^3) + 0,2 \times (-62 \cdot 10^3))$$

$$G \approx -145 \text{ MJ}$$

IV.2 Cas d'une espèce en phase condensée

Tout comme pour les gaz, commençons par voir le cas du corps pur en phase condensée :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_T = V_{m,i}^*$$

À température constante :

$$\begin{aligned} d\mu_i^* &= V_{m,i}^* dp \\ \int_{\mu_i^*(T,p^\circ)}^{\mu_i^*(T,p)} d\mu_i^* &= \int_{p^\circ}^p V_{m,i}^* dp \\ \mu_i^*(T,p) - \mu_i^*(T,p^\circ) &= V_{m,i}^* \int_{p^\circ}^p dp \\ \mu_i^*(T,p) - \mu_i^\circ(T) &= V_{m,i}^* (p - p^\circ) \end{aligned}$$

Conclusion : potentiel chimique d'une espèce pure en phase condensée

Le potentiel chimique d'une **espèce pure en phase condensée** s'écrit :

$$\mu_i^*(T,p) = \mu_i^\circ(T) + \underbrace{V_{m,i}^* (p - p^\circ)}_{\text{souvent négligé}}$$

où $\mu_i^\circ(T)$ est le **potentiel chimique standard** de l'espèce i .

Généralement, le volume molaire d'un constituant liquide ou solide est **peu dépendant de la pression**. De plus, il est beaucoup plus faible dans le cas d'un gaz. Ainsi, le potentiel chimique prend une forme très simple si la pression n'est pas trop différente de p° : il est égal à son potentiel chimique standard.

CO ₂	$V_m^* / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
gazeux	22,26
liquide	$4,0 \cdot 10^{-2}$
solide	$2,8 \cdot 10^{-2}$

✍ Application 11 : potentiel chimique du cuivre

➤ Déterminer la variation du potentiel chimique du cuivre lorsque la pression varie de 1 à 15 bar à 298 K.

Données : $d_{\text{Cu}} = 8,92$ et $M_{\text{Cu}} = 63,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

À température constante :

$$d\mu_{\text{Cu(s)}}^* = V_{m,\text{Cu(s)}}^* dp$$

Or, $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{m}{V\rho_{\text{eau}}} = \frac{nM}{V\rho_{\text{eau}}} = \frac{M}{\rho_{\text{eau}}V_{m,\text{Cu(s)}}}$ d'où :

$$\Delta\mu_{\text{Cu(s)}}^* = \frac{M}{d\rho_{\text{eau}}} \cdot \Delta p = \frac{63,6}{8,92 \times 10^{-3}} \times (15 - 1) = 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Par analogie avec le gaz parfait en mélange idéal, on peut donner l'expression du potentiel chimique d'une espèce en phase condensée en mélange idéal par l'ajout d'un terme qui cette fois, correspond à sa concentration molaire (provient en fait de son activité).

Conclusion : potentiel chimique d'une espèce en phase condensée

Le potentiel chimique d'une espèce en **phase condensée** dans un **mélange idéal** s'écrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + \underbrace{V_{m,i}^* (p - p^\circ)}_{\text{souvent négligé}} + RT \ln(x_i)$$

où $\mu_i^\circ(T)$ est le **potentiel chimique standard** de l'espèce i .

S'il s'agit d'un soluté, son état standard correspond à ce soluté infiniment dilué à T et p° , avec c_i extrapolé à c° . L'état standard n'a alors pas de réalité chimique, et le potentiel chimique standard se note alors $\mu_i^{\circ,\infty}$

Conclusion : potentiel chimique d'un soluté

Le potentiel chimique d'un **soluté** dans une **solution idéale** s'écrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^{\circ,\infty}(T) + \underbrace{V_{m,i}^* (p - p^\circ)}_{\text{souvent négligé}} + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$$

où $\mu_i^{\circ,\infty}(T)$ est le **potentiel chimique standard** de l'espèce i .

IV.3 Bilan

espèce i	potentiel chimique	état standard associé	activité
GP pur	$\mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$	gaz parfait pur à T et p°	$\frac{p}{p^\circ}$
GP en mélange idéal	$\mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$	gaz parfait pur à T et p°	$\frac{p_i}{p^\circ}$
phase condensée pure	$\underbrace{\mu_i^\circ(T) + V_{m,i}^*(p - p^\circ)}_{\approx \mu_i^\circ(T)}$	φ condensée pure à T et p°	1
solvant	$\underbrace{\mu_i^\circ(T) + V_{m,i}^*(p - p^\circ)}_{\approx \mu_i^\circ(T)}$	φ condensée pure à T et p°	1
condensée en mélange idéal	$\mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i)$	φ condensée pure à T et p°	x_i
soluté dilué idéal	$\mu_i^{\circ,\infty}(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$	soluté ∞ dilué à T et p°	$\frac{c_i}{c^\circ}$

V. Applications

V.1 Transfert de phase

On rencontre dans la nature de nombreux changements de phase d'un corps pur tant dans le domaine de la physique que de la chimie.

type de transfert de phase	exemple
changement d'état	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
allotropisme	$\text{C}_{(\text{graphite})} = \text{C}_{(\text{diamant})}$
transition magnétique	paramagnétique = diamagnétique

Considérons le changement de phase d'un corps pur A entre deux phases α et β :

$$A_{(\alpha)} = A_{(\beta)}$$

L'enthalpie libre de réaction s'écrit en fonction des potentiels chimiques :

$$\Delta_{\text{r}}G = \sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{A_{(\beta)}} - \mu_{A_{(\alpha)}}$$

- Si $\mu_{A_{(\beta)}} < \mu_{A_{(\alpha)}}$: $\Delta_{\text{r}}G < 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens **direct**.
- Si $\mu_{A_{(\beta)}} > \mu_{A_{(\alpha)}}$: $\Delta_{\text{r}}G > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens **indirect**.
- Si $\mu_{A_{(\beta)}} = \mu_{A_{(\alpha)}}$: $\Delta_{\text{r}}G = 0 \Rightarrow$ **équilibre**.

Conséquence

Une espèce tend à **quitter la phase où son potentiel chimique est le plus élevé** pour rejoindre la phase où il est le plus faible.

Lorsque l'**équilibre** est atteint, les potentiels chimiques sont **égaux** dans les deux phases.

Application 12 : stabilité de l'eau

⚡ Quel est la forme stable de l'eau sous 1 bar et à 25 °C ?

Données :

état physique	gaz	liquide	solide
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-228,9	-237,1	-236,6

Chaque phase est pure, sous p° donc $\mu_i = \mu_i^* = \mu_i^\circ$.

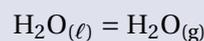
$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}(298 \text{ K}, p^\circ) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(298 \text{ K})$ et $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}(298 \text{ K}, p^\circ) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ(298 \text{ K})$

Puisque $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(298 \text{ K}) < \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ(298 \text{ K})$, la forme stable est liquide (OUF!).

Application 13 : vaporisation de l'eau

⚡ Sous quelle pression la vaporisation de l'eau se produit-elle à 25 °C ?

L'équilibre étudié est donc :



À l'équilibre :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}(298 \text{ K}, p) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}(298 \text{ K}, p)$$

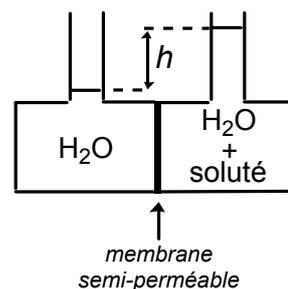
$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(298 \text{ K}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ(298 \text{ K}) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

$$p = p^\circ \exp\left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(298 \text{ K}) - \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ(298 \text{ K})}{RT}\right)$$

Application numérique : $p = 32,4 \text{ mbar}$

V.2 Osmose

Considérons le système ci-contre contenant deux compartiments : l'un contient de l'eau, l'autre une solution aqueuse d'un soluté noté s . La membrane qui sépare ces deux compartiments est **semi-perméable** : elle ne laisse passer que les molécules d'eau et pas celles de soluté.



À l'équilibre, la hauteur d'eau dans le compartiment contenant le soluté est plus élevée. La pression du liquide est donc plus grande dans ce compartiment ($p^d > p^g$). La différence de pression entre les deux compartiments est appelée **pression osmotique** et est notée Π :

$$\Pi = p^d - p^g$$

En effet, les molécules d'eau du compartiment de gauche traversent la membrane pour participer à la solubilisation du soluté. Cela génère une **surpression** dans le compartiment de droite. Ce phénomène est appelé **osmose**.

À l'équilibre thermodynamique, il y a égalité du potentiel chimique de l'eau de part et d'autre de la membrane :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^g(T, p^g) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^d(T, p^d)$$

Hypothèses :

- l'effet de la pression est **prise en compte**¹ ;
- le volume molaire est supposé indépendant de la pression $V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^*(T, p) \approx V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^*(T)$;
- l'activité de l'eau est prise égale à sa fraction molaire $x_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}$ (avec $x_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^g = 1$ et $x_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^d \rightarrow 1$).

On écrit les potentiels chimiques pour chaque compartiment :

- **Compartiment de gauche :**

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^g(T, p^g) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(T) + V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^*(p^g - p^\circ) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^g)$$

- **Compartiment de droite :**

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^d(T, p^d) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(T) + V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^*(p^d - p^\circ) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^d)$$

L'égalité des potentiels chimiques donne :

1. c'est rare!

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^g(T, p^g) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^d(T, p^d)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(T) + V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^* (p^g - p^\circ) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(T) + V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^* (p^d - p^\circ) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^d)$$

$$V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^* (p^g - p^d) = RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}^d)$$

$$-V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^* \Pi = RT \ln(1 - x_s)$$

Par un DL : $\ln(1 - x) \approx -x$ lorsque $x \ll 1$.

$$-V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^* \Pi = -RT x_s$$

$$+ \frac{V}{n_{\text{eau}}} \Pi = \frac{n_s}{n_{\text{eau}} + n_s} RT \approx \frac{n_s}{n_{\text{eau}}} RT$$

Conséquence : loi de van't Hoff pour l'osmose

La loi de VAN'T HOFF^a relative à l'osmose relie la pression osmotique Π au nombre de moles de soluté du système :

$$\Pi V = n_s RT$$

a. Attention, ne pas confondre avec la relation de VAN'T HOFF de la thermodynamique (chapitre T3) ni avec la loi de VAN'T HOFF de la cinétique...

Application 14 : pression osmotique d'une solution

➤ Calculer la pression osmotique à 40 °C d'une solution de glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) à 5 % en masse par l'eau. La masse volumique de la solution est supposée inchangée par la présence du soluté.

Données : $M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La concentration en glucose vaut :

$$c = \frac{n_{\text{glucose}}}{V} = \frac{m_{\text{glucose}}}{V M_{\text{glucose}}} = \frac{w_{\text{glucose}} \rho_{\text{solution}}}{M_{\text{glucose}}} = \frac{0,05 \times 1000}{180} = 0,278 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 278 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

La loi de VAN'T HOFF donne :

$$\Pi = c_s RT = 278 \times 8,314 \times (273 + 40) = 7,23 \text{ bar}$$

SYNTHÈSE

Connaissances

- ☞ Deuxième principe : énoncé complet.
- ☞ Pourquoi peut-on utiliser la notation « d » pour S et non pour $S_{\text{créée}}$ et $S_{\text{échangée}}$?
- ☞ Que donne le bilan d'entropie pour une transformation réversible ?
- ☞ Relation de BOLTZMANN.
- ☞ Première identité thermodynamique (pour U).
- ☞ Deuxième identité thermodynamique (pour H).
- ☞ Définition de l'enthalpie libre.
- ☞ Troisième identité thermodynamique (pour G).
- ☞ Définition de l'enthalpie libre de réaction.
- ☞ Quelle relation traduit l'irréversibilité d'une transformation chimique ?
- ☞ Critère d'évolution spontanée en fonction du signe de $\Delta_r G$.
- ☞ Que vaut G à l'équilibre dans le cas d'une transformation isotherme et isobare ?
- ☞ Définition du potentiel chimique.
- ☞ Écriture de $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques.
- ☞ *Relation d'EULER.*
- ☞ Variation du potentiel chimique avec la pression.
- ☞ *Variation du potentiel chimique avec la température.*
- ☞ Qu'est-ce que le potentiel chimique standard ?
- ☞ Qu'est-ce qu'un mélange idéal ?
- ☞ Définition de l'état standard via le potentiel chimique.
- ☞ Expression du potentiel chimique pour
 - une espèce quelconque en fonction de son activité.
 - un gaz parfait pur.
 - un gaz parfait en mélange idéal de gaz.
 - une espèce pure en phase condensée.
 - une espèce en mélange idéal en phase condensée.
 - un soluté en solution idéale
- ☞ Loi de VAN'T HOFF pour l'osmose.

Démonstrations et applications

- ⚡ Deuxième principe : énoncé, cas particulier de la transformation réversible, causes d'irréversibilité.
- ⚡ Entropie statistique selon BOLTZMANN : relation de BOLTZMANN, entropie molaire, cas de différences de valeurs, troisième principe et référence des entropies molaires.
- ⚡ Identités thermodynamiques relatives à U , H et G : démonstration.
- ⚡ Critère d'évolution spontanée : démonstration à partir des identités thermodynamiques.
- ⚡ Enthalpie libre standard de réaction : définition, sens physique, lien avec l'évolution de la réaction (schéma).
- ⚡ Potentiel chimique : dépendance avec la pression, démonstration de son expression pour un gaz parfait pur.
- ⚡ Transfert de phase : lien avec les potentiels chimiques.
- ⚡ Phénomène d'osmose : principe, lien, démonstration de la loi de VAN'T HOFF, applications.

Chapitre T3

ÉQUILIBRES CHIMIQUES

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction ; grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction. Équilibre physico-chimique. Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de VAN'T HOFF. Relation entre enthalpie libre de réaction, constante thermodynamique d'équilibre et quotient de réaction.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier enthalpie libre de réaction et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique. Prévoir le sens d'évolution d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques et de la loi de HESS. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques. Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.
Nombre de degrés de liberté d'un système physico-chimique à l'équilibre ; variance.	Reconnaître si une grandeur intensive est ou non un facteur d'équilibre. Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.
Enthalpie libre standard d'activation, enthalpie standard d'activation, entropie standard d'activation.	Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'EYRING étant fournie. Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition. Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.

Pré-requis :

▷ Application du premier principe (T1)

▷ Application du deuxième principe (T2)

Aux concours ces dernières années :

 À l'écrit : quasiment dans chaque sujet.

* 2024 : tous les sujets.

* 2023 : tout sauf CCINP et Mines-Ponts.

 À l'oral : souvent.

Plan du cours

Introduction

Le chapitre précédent a montré que le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ constitue un critère permettant de prévoir le **sens d'évolution spontanée** d'une réaction chimique. Il a aussi été montré que $\Delta_r G$ peut être déterminé à partir des **potentiels chimiques** des espèces impliquées.

Cependant, d'un point de vue opérationnel, l'utilisation du potentiel chimique d'une espèce n'est pas toujours aisée car cette grandeur **dépend de la température** et est définie à une **constante additive près**. Elle n'est donc pas facilement tabulable.

Dans ce chapitre, nous allons montrer comment utiliser d'autres grandeurs thermodynamiques que sont l'**enthalpie standard de réaction** et l'**entropie standard de réaction** pour **prévoir l'état final** d'un système chimique.

I. Lien entre $\Delta_r G$, K° et Q_r

Dans cette partie, on s'intéresse à une réaction chimique $0 = \sum_i \nu_i A_i$.

I.1 Quotient de réaction

L'enthalpie libre de réaction peut s'écrire en fonction des potentiels chimiques :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Or, le potentiel chimique s'écrit en fonction des activités :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

Donc on obtient une expression de $\Delta_r G$ en fonction des activités :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ}_{\Delta_r G^\circ} + RT \sum_i \ln(a_i^{\nu_i}) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\underbrace{\prod_i a_i^{\nu_i}}_{Q_r} \right)$$

Conclusion

L'enthalpie libre de réaction peut s'exprimer en fonction du quotient de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$$

- Q_r le quotient de réaction : $Q_r = \prod_i a_i^{v_i}$;
- $\Delta_r G^\circ$: l'enthalpie libre standard de réaction. C'est la valeur de l'enthalpie libre de réaction lorsque chaque espèce est dans son état standard.

Important

Comme toutes les **grandeurs standard**, $\Delta_r G^\circ$ ne dépend QUE de la **température**.

🗨 **Rappel** : sur le quotient de réaction Q_r .

Il est sans unité, positif ou nul, il peut aussi tendre vers $+\infty$.

équation de la réaction	quotient de réaction	justification
R = P	Q_r	
P = R	$\frac{1}{Q_r}$	tous les v_i changent de signe
$nR = nP$	Q_r^n	tous les v_i sont multipliés par n

1.2 Constante thermodynamique d'équilibre

Repardons de l'écriture de l'enthalpie libre de réaction vue au début du chapitre. À l'équilibre chimique, elle devient :

À l'équilibre :

$$\Delta_r G_{\text{éq}} = 0 \quad \text{donc} \quad \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_{r,\text{éq}}) = 0$$

D'après la relation de GÜLDENBERG et WAAGE, $Q_{r,\text{éq}} = K^\circ$ donc :

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln(K^\circ) = 0 \Rightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Définition : constante thermodynamique d'équilibre

La **constante thermodynamique d'équilibre** est reliée à l'enthalpie libre standard de réaction par la relation :

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

Il est donc possible de réinjecter cette expression dans l'expression de $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) = -RT \ln(K^\circ) + RT \ln(Q_r)$$

$$\text{donc : } \Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$$

Conclusion : réécriture de $\Delta_r G$

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ s'écrit de la façon suivante en fonction du quotient réactionnel et de la constante thermodynamique d'équilibre :

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

! **Remarque** : K° se lit « K standard » et non « K zéro » !

Important

Comme toutes les **grandeurs standard**, K° ne dépend **QUE** de la **température**.

! **Rappel** : la constante thermodynamique d'équilibre K° .

Elle est sans unité, strictement positive (jamais nulle, jamais infinie non plus).

équation de la réaction	constante d'équilibre	justification
$R = P$	K°	
$P = R$	$\frac{1}{K^\circ}$	tous les ν_i changent de signe
$nR = nP$	$(K^\circ)^n$	tous les ν_i sont multipliés par n

Soient \mathcal{R}_k réactions équilibrées d'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_k^\circ$. Si \mathcal{R} est une réaction combinaison linéaire des \mathcal{R}_k , elle s'écrit :

$$\mathcal{R} = \sum_i \alpha_k \mathcal{R}_k$$

Par application de la loi de HESS, l'enthalpie libre standard de la réaction \mathcal{R} s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r G_k^\circ$$

Sachant que $K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$, il vient :

$$-RT \ln(K^\circ) = \sum_k \alpha_k (-RT \ln(K_k^\circ)) \Leftrightarrow \ln(K^\circ) = \alpha_k \ln\left(\prod_k K_k^\circ\right) \Leftrightarrow K^\circ = \prod_k (K_k^\circ)^{\alpha_k}$$

Propriété : combinaisons linéaires de réactions

Soient \mathcal{R}_k réactions équilibrées de constantes thermodynamique d'équilibre K_k° . Soit la réaction \mathcal{R} , **combinaison linéaire** des \mathcal{R}_k :

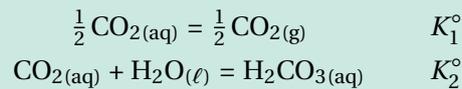
$$\mathcal{R} = \sum_k \alpha_k \mathcal{R}_k$$

La **constante thermodynamique d'équilibre** de \mathcal{R} s'écrit alors :

$$K^\circ = \prod_k (K_k^\circ)^{\alpha_k}$$

Application 15 : combinaisons linéaires de réactions

Soient les réactions suivantes :



➤ Donner l'expression de K° , la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction suivante, en fonction de K_1° et de K_2° :



Réponse : On remarque que $\mathcal{R} = \mathcal{R}_2 - \mathcal{R}_1$ donc :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ \quad \text{soit} \quad K^\circ = \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ}$$

I.3 Critère d'évolution spontanée

Reprenons de l'expression entre l'enthalpie libre de réaction et la création d'entropie vue dans le chapitre T2 :

$$\Delta_r G d\xi = T \delta S_{\text{créée}} \leq 0 \text{ donc } \Delta_r G \text{ et } d\xi \text{ sont de signe opposé. Or, } \Delta_r G = \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right) \text{ donc :}$$

$$\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow Q_r > K^\circ$$

signe de $\Delta_r G$	comparaison de Q_r et K°	évolution spontanée de la réaction
$\Delta_r G < 0$	$Q_r < K^\circ$	sens direct « \rightarrow »
$\Delta_r G > 0$	$Q_r > K^\circ$	sens indirect « \leftarrow »
$\Delta_r G = 0$	$Q_r = K^\circ$	réaction à l' équilibre

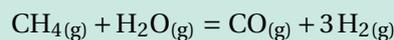
🗨 **Remarque** : Attention, en aucun cas on ne peut conclure de la comparaison de Q_r et K° de la rapidité de la réaction. Il est possible d'avoir un cas où $Q_r \ll K^\circ$ mais une réaction cinétiquement bloquée.

🚫 Erreur classique

À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ mais $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$!

📄 Application 16 : que se passe-t-il ?

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la transformation en phase gazeuse, d'équation suivante :



La réaction se déroule à $p = 10$ bar et à $T = 800^\circ\text{C}$. Sa constante thermodynamique d'équilibre vaut $K^\circ = 15,0$ à cette température.

🔍 Initialement, le système contient 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène. Que se passe-t-il ?

Réponse :

$$Q_r = \frac{a_{\text{CO}(\text{g})} (a_{\text{H}_2(\text{g})})^3}{a_{\text{CH}_4(\text{g})} a_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}} = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} (p^\circ)^2} = \frac{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{tot}}} \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^2$$

Application numérique : $Q_r = \frac{5 \times (15)^3}{10 \times 30 \times (5+15+10+30)^2} \times \left(\frac{10}{1} \right)^2 = 1,56 < K^\circ$

$Q_r < K^\circ$ donc $\Delta_r G < 0$ d'où une évolution spontanée dans le sens direct (« \rightarrow »).

1.4 Loi d'action des masses

Propriété : loi d'action des masses ou relation de Gülb erg et Waage

À l'**équilibre** thermodynamique :

$$K^\circ(T) = Q_{r,\text{éq}} = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{v_i}$$

Dans le cas particulier où les activités des espèces physico-chimiques sont reliées à leurs quantités de matière (concentration pour les solutés ou pressions partielles pour les gaz), la valeur numérique de K° permet de faire une hypothèse sur la **position de l'équilibre**.

valeur de K°	hypothèse sur la position de l'équilibre
$K^\circ > 1$	équilibre plutôt en faveur des produits
$K^\circ < 1$	équilibre plutôt en faveur des réactifs
$K^\circ \gg 1 (> 10^3)$	équilibre quantitatif
$K^\circ \ll 1 (> 10^{-3})$	équilibre peu avancé

Erreur classique

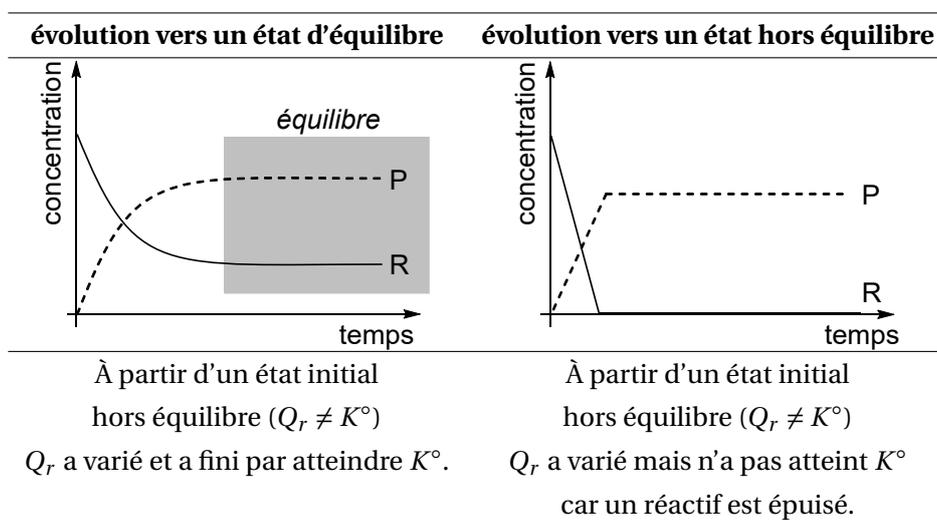
Ne jamais dire qu'une réaction équilibrée de grande constante thermodynamique d'équilibre est **obligatoirement** en faveur des produits et inversement.

Contre-exemples :

- L'équilibre $I_{2(s)} = I_{2(aq)}$ présente une constante thermodynamique d'équilibre assez faible. Cependant, à la limite de solubilité, il y a beaucoup plus de $I_{2(aq)}$ que de $I_{2(s)}$ dans le système.
- L'équilibre $CH_3CO_2H_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3CO_2^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ est de constante $K^\circ = 10^{-4,8}$. Cependant, pour une concentration initiale de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en $CH_3CO_2H_{(aq)}$, il ne reste que 0,1 % de $CH_3CO_2H_{(aq)}$ à l'équilibre... La réaction est quantitative même si $K^\circ \ll 1$. Dans ce cas, l'équilibre est déplacé vers les produits par la très forte quantité d'eau présente dans le milieu (solvant).

1.5 État final du système

En fonction des quantités initiales et des conditions opératoires, la réaction peut ou non évoluer vers un **état d'équilibre chimique**.



II. Utilisation des grandeurs de réaction

II.1 Grandeurs de réaction

II.1.a Rappels

Nous avons déjà croisé deux grandeurs de réaction : l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ ainsi que leur grandeur standard associées : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$.

nom	expression	unité
enthalpie de réaction	$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right _{T,p} = \sum_i \nu_i \bar{H}_{m,i}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
enthalpie standard de réaction	$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
enthalpie libre de réaction	$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right _{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
enthalpie libre standard de réaction	$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Erreur classique

Ne pas confondre $\Delta G = G_f - G_i$ (en J, définie **entre deux états**) et $\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p}$ (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, définie **localement** pour **une** valeur de ξ).

II.1.b Entropie standard de réaction

Par analogie avec H et G , il est possible de définir l'entropie standard de réaction.

Définition : entropie standard de réaction

L'**entropie standard de réaction** correspond à la dérivée de l'entropie par rapport à l'avancement ξ à température et pression constante.

$$\Delta_r S = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,p}$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

L'entropie standard de réaction quantifie la variation de l'entropie du système quand la réaction avance de ξ à température et pression fixées.

Erreur classique

$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$ mais $\Delta_r S \neq \Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$!

II.1.c Relation entre les trois grandeurs de réaction

Reprenons la définition de l'enthalpie libre et dérivons là par rapport à l'avancement à température et pressions constantes² :

$$G = H - TS$$
$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial (H - TS)}{\partial \xi} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,p} - T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,p}$$

Par ailleurs, en repartant de la troisième identité thermodynamique avec son terme de variation de composition :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{donc} \quad S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,n_i}$$

D'où, par dérivation :

$$\Delta_r S = - \left. \frac{\partial \left(\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,n_i} \right)}{\partial \xi} \right|_{T,p} = - \left. \frac{\partial \left(\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} \right)}{\partial T} \right|_{p,n_i} = - \left. \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right|_{p,n_i}$$

Conclusion : relations entre les grandeurs de réaction

Les grandeurs de réactions sont reliées par les relations suivantes :

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta_r S = - \left. \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right|_{p,\xi}}$$

Ces relations sont également valables dans l'état standard :

$$\boxed{\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta_r S^\circ = - \frac{d \Delta_r G^\circ}{dT}}$$

● **Remarque** : dans le dernier cas, la dérivée est **droite** car $\Delta_r G^\circ$ ne dépend que de T (comme toute grandeur **standard**).

II.2 Détermination de l'enthalpie standard de réaction

Les enthalpies molaires standard $H_{m,i}^\circ$ sont définies à une constante près. C'est la raison pour laquelle il nous est impossible de calculer $\Delta_r H^\circ$ avec la relation :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$$

Ainsi, on utilise la loi de HESS (cf. chapitre T1) pour déterminer $\Delta_r H^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation des constituants $\Delta_f H_i^\circ$.

2. toujours pareil...

Propriété : loi de Hess (rappel)

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

Le signe de $\Delta_r H^\circ$ nous permet de connaître les échanges thermiques entre la réaction et le milieu extérieur.

signe de Q_χ	transformation	signe de $\Delta_r H^\circ$
$Q_\chi < 0$	exothermique	$\Delta_r H^\circ < 0$
$Q_\chi = 0$	athermique	$\Delta_r H^\circ = 0$
$Q_\chi > 0$	endothermique	$\Delta_r H^\circ > 0$

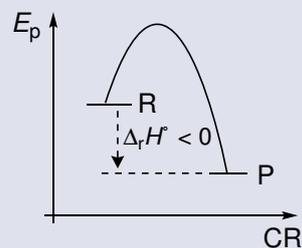
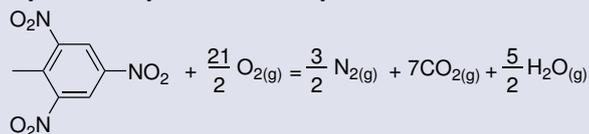
L'enthalpie standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produits}} |\nu_i| H_{m,i}^\circ - \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| H_{m,i}^\circ$$

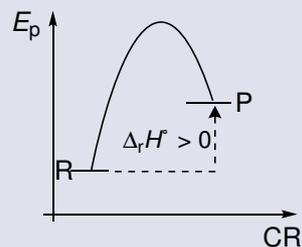
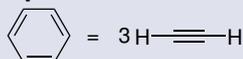
Elle correspond donc à la **différence de stabilité** entre le système **{produits}** et le système **{réactifs}**, toujours dans l'état standard.

Exemples :

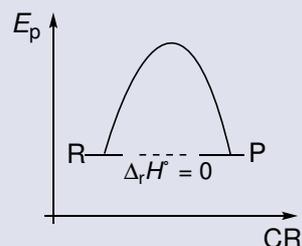
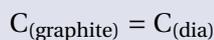
- produits plus stables que les réactifs :



- produits moins stables que les réactifs :



- produits aussi stables que les réactifs :



✍ Application 17 : calculs d'enthalpies standard de réaction

➤ Calculer les enthalpies standard de réaction à 298 K des transformations ci-après.

➤ Commenter le signe.

- $C_{(\text{graphite})} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)}$
- $CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{2(g)}$
- $CO_{2(g)} = C_{(\text{graphite})} + O_{2(g)}$

Données à 298 K :

espèce	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)	C _(graphite)
$\Delta_f H_i^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-110,5	-393,5	0	0

Réponse : D'après la loi de HESS : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$

$$1. \Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{CO(g)}^\circ - \Delta_f H_{C(\text{graphite})}^\circ - \frac{1}{2} \Delta_f H_{O_2(g)}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \text{ (exothermique)}$$

$$2. \Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{CO_2(g)}^\circ - \Delta_f H_{CO(g)}^\circ - \frac{1}{2} \Delta_f H_{O_2(g)}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = -393,5 - (-110,5) = -283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \text{ (exothermique)}$$

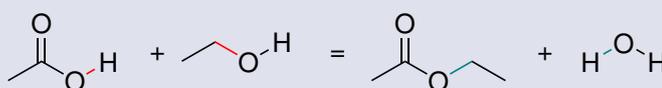
$$3. \Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{C(\text{graphite})}^\circ + \Delta_f H_{O_2(g)}^\circ - \Delta_f H_{CO_2(g)}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = 0 + 0 - (-393,5) = 393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \text{ (endothermique)}$$

✍ Application 18 : estérification

➤ Montrer que la réaction d'esterification (en phase gaz) est athermique.

Réponse :



$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{rompues}} \Delta_{\text{diss}} H_{\text{liaison}}^\circ - \sum_{\text{formées}} \Delta_{\text{diss}} H_{\text{liaison}}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{diss}} H_{O-H}^\circ + \Delta_{\text{diss}} H_{C-O}^\circ - \Delta_{\text{diss}} H_{C-O}^\circ - \Delta_{\text{diss}} H_{O-H}^\circ = 0 \text{ (athermique)}$$

🗨 **Remarque :** Ce calcul est assez approximatif car les énergies de liaison dépendent en réalité de la structure des molécules... Par ailleurs, ce raisonnement est valable en phase gazeuse mais ne peut pas être rigoureusement mené en phase condensée car les interactions entre les molécules ne sont pas prises en compte.

II.3 Détermination de l'entropie standard de réaction

Grâce au troisième principe de la thermodynamique, les entropies molaires standard **absolues** sont connues :

$$S_m^\circ(T = 0 \text{ K}) = 0$$

Ainsi, les entropies standard de réaction sont déterminées à l'aide d'une relation analogue à celle de HESS mais utilisant directement les entropies molaires standard absolues.

Propriété : calculs de $\Delta_r S^\circ$

L'entropie standard d'une réaction peut se calculer à l'aide d'une loi **analogue à la loi de HESS** :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

🗨 **Remarque** : Les entropies standard de réaction sont très généralement de l'ordre de la centaine de $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

L'entropie standard de réaction peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{produits}} |\nu_i| S_{m,i}^\circ - \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| S_{m,i}^\circ$$

Le signe de $\Delta_r S^\circ$ est lié à la **variation du nombre de micro-états accessibles** (ou **variation du désordre moléculaire**) lors du passage des réactifs aux produits à l'état standard.

Comme l'entropie molaire des gaz est nettement plus élevée que celle des espèces en phase condensées, le signe de $\Delta_r S^\circ$ se déduit d'un coup d'œil de celui de la variation du nombre de moles de gaz ou $\sum_i \nu_i^{(\text{gaz})}$

désordre moléculaire	entités en phase gazeuse	entropie standard de réaction
augmentation	$\sum_i \nu_i^{(\text{gaz})} > 0$	$\Delta_r S^\circ > 0$
diminution	$\sum_i \nu_i^{(\text{gaz})} < 0$	$\Delta_r S^\circ < 0$
stagnation	$\sum_i \nu_i^{(\text{gaz})} = 0$	$\Delta_r S^\circ \approx 0$

Application 19 : calculs d'entropies standard de réaction

➤ Calculer les entropies standard de réaction à 298 K des transformations ci-après.

➤ Commenter le signe.

- $C_{(\text{graphite})} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)}$
- $CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{2(g)}$
- $CO_{2(g)} = C_{(\text{graphite})} + O_{2(g)}$

Données à 298 K :

espèce	CO _(g)	CO _{2(g)}	O _{2(g)}	C _(graphite)
$S_{m,i}^{\circ} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	197,6	213,6	205,2	5,7

Réponse : Par l'analogie de la loi de HESS pour l'entropie : $\Delta_r S^{\circ} = \sum_i \nu_i S_{m,i}^{\circ}$

- $\Delta_r S^{\circ} = S_{m,CO(g)}^{\circ} - S_{m,C(\text{graphite})}^{\circ} - \frac{1}{2} S_{m,O_2(g)}^{\circ}$
 $\Delta_r S^{\circ} = 197,6 - 5,7 - \frac{1}{2} \times 205,2 = 89,4 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
 $\Delta_r S^{\circ} > 0$, le désordre augmente ($\sum_i \nu_i^{gaz} = 1 - \frac{1}{2} = 0,5 > 0$).
- $\Delta_r S^{\circ} = S_{m,CO_2(g)}^{\circ} - S_{m,CO(g)}^{\circ} - \frac{1}{2} S_{m,O_2(g)}^{\circ}$
 $\Delta_r S^{\circ} = 213,6 - 197,6 - \frac{1}{2} \times 205,2 = -86,6 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
 $\Delta_r S^{\circ} < 0$, le désordre diminue ($\sum_i \nu_i^{gaz} = 1 - (\frac{1}{2} + 1) = -0,5 < 0$).
- $\Delta_r S^{\circ} = S_{m,C(\text{graphite})}^{\circ} + S_{m,O_2(g)}^{\circ} - S_{m,CO_2(g)}^{\circ}$
 $\Delta_r S^{\circ} = 5,7 + 205,2 - 213,6 = -2,7 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
 $\Delta_r S^{\circ}$ très proche de 0, le désordre varie peu ($\sum_i \nu_i^{gaz} = 0$).

II.4 Application au calcul de $\Delta_r G^{\circ}$ et K°

Les tables thermodynamiques sont **établies à 298 K** et dans le cadre du programme de PC, nous allons (quasiment) toujours nous placer dans l'approximation d'ELLINGHAM :

Propriété : approximation d'Ellingham

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^{\circ}$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^{\circ}$ sont indépendantes de la température :

- sur une **plage de température peu large** ;
- si **aucun changement d'état** ne se produit sur la plage de température considérée.

⚠ ATTENTION : $\Delta_r H^{\circ}$ et $\Delta_r S^{\circ}$ sont indépendantes de la température mais pas $\Delta_r G^{\circ}$!

Conséquence

Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, l'enthalpie libre standard de réaction peut être calculée avec la relation suivante :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$$

Application 20 : calculs d'enthalpies libres standard de réaction

✎ Calculer les enthalpies libres standard de réaction à 25 °C et 1000 °C des transformations ci-après. Commenter le signe.

1. $\text{C}_{(\text{graphite})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{(\text{g})}$
2. $\text{CO}_{(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$
3. $\text{CO}_{2(\text{g})} = \text{C}_{(\text{graphite})} + \text{O}_{2(\text{g})}$

Réponse : On utilise les relations suivantes, dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{et} \quad K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

1. $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -110,5 - 298 \times (89,4 \cdot 10^{-3}) = -137,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $K^\circ(298 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{-137,1 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 1,09 \cdot 10^{24}$
 $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ K}) = -110,5 - 1000 \times (89,4 \cdot 10^{-3}) = -89,4 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $K^\circ(1000 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{-89,4 \cdot 10^6}{8,314 \times 1000}\right) = 2,77 \cdot 10^{10}$
2. $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -283 - 298 \times (-86,6 \cdot 10^{-3}) = -257,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $K^\circ(298 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{-257,2 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 1,2 \cdot 10^{45}$
 $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ K}) = -283 - 1000 \times (-86,6 \cdot 10^{-3}) = -196,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $K^\circ(1000 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{-196,4 \cdot 10^3}{8,314 \times 1000}\right) = 1,82 \cdot 10^{10}$
3. $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = 393,5 - 298 \times (-2,7 \cdot 10^{-3}) = 394,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $K^\circ(298 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{394,3 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 7,6 \cdot 10^{-70}$
 $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ K}) = 393,5 - 1000 \times (-2,7 \cdot 10^{-3}) = 396,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $K^\circ(1000 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{396,2 \cdot 10^3}{8,314 \times 1000}\right) = 2,01 \cdot 10^{-21}$

II.5 Influence de la température

Dans l'application qui précède, la dépendance en température de $\Delta_r G^\circ$ est mise en évidence. Repartons de la relation entre $\Delta_r G^\circ$ et K° pour étudier cette dépendance :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= -RT \ln(K^\circ) \\ \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ &= -RT \ln(K^\circ) \\ -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R} &= \ln(K^\circ) \\ -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \right) &= \frac{d \ln(K^\circ)}{dT} \\ +\frac{1}{R} \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} &= \frac{d \ln(K^\circ)}{dT}\end{aligned}$$

Propriété : relation de van't Hoff

La **constante thermodynamique d'équilibre** est dépendante de la température. Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, cette dépendance est décrite par la relation de VAN'T HOFF :

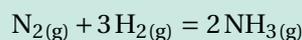
$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Le signe de $\Delta_r H^\circ$ est donc directement relié à l'évolution de $K(T)$:

réaction	signe de $\Delta_r H^\circ$	fonction $K(T)$
endothermique	$\Delta_r H^\circ > 0$	fonction croissante de la température
exothermique	$\Delta_r H^\circ < 0$	fonction décroissante de la température
athermique	$\Delta_r H^\circ = 0$	fonction indépendante de la température

Application 21 : procédé Haber-Bosch

L'ammoniac se synthétise majoritairement par le procédé HABER-BOSCH décrit par la réaction suivante, dont l'enthalpie standard à 298 K vaut $\Delta_r H^\circ = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



➤ Quelle est l'influence de la température sur le rendement de la synthèse ?

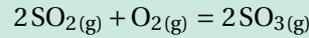
Réponse : D'après la relation de VAN'T HOFF :

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

Ici, $\Delta_r H^\circ < 0$ donc $\ln(K^\circ)$ est une fonction décroissante de la température. Une augmentation de T provoque donc une diminution de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre. Le rendement de la synthèse s'en voit donc abaissé.

✍ Application 22 : synthèse du trioxyde de soufre

La synthèse industrielle du trioxyde de soufre $\text{SO}_3(\text{g})$ dans la première étape du procédé de contact est réalisée à partir de dioxyde de soufre $\text{SO}_2(\text{g})$ en présence de dioxygène gazeux :



À 298 K, l'enthalpie standard de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cette synthèse est souvent réalisée à la température $T_1 = 1040 \text{ K}$. À cette température, la constante thermodynamique d'équilibre vaut 1.

➤ Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à 25°C .

Réponse : On cherche $K^\circ(T_2)$ avec $T_2 = 25^\circ \text{C}$.

$$\begin{aligned}\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} &= \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \\ \int_{\ln K^\circ(T_1)}^{\ln K^\circ(T_2)} d \ln(K^\circ) &= \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \\ \ln\left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)}\right) &= \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)\end{aligned}$$

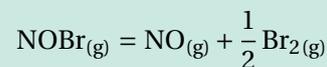
$$K^\circ(T_2) = K^\circ(T_1) \exp\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

Application numérique : $K^\circ(T_2) = 2,8 \cdot 10^{24}$

La relation de VAN'T HOFF permet de déduire $\Delta_r H^\circ$ connaissant K° à plusieurs températures.

✍ Application 23 : entropie standard de réaction

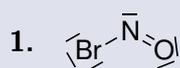
Dans un réacteur isobare à $p = 1 \text{ bar}$, après introduction de bromure de nitrosyle $\text{NOBr}(\text{g})$, il s'établit l'équilibre homogène suivant :



La mesure de la constante d'équilibre à $T_1 = 100^\circ \text{C}$ donne 0,33 et à $T_2 = 50^\circ \text{C}$ donne 0,21.

1. Donner le schéma de LEWIS du bromure de nitrosyle.
2. Déduire des informations de l'énoncé l'enthalpie standard de la réaction (supposée indépendante de la température).
3. Calculer l'entropie standard de réaction. Commenter son signe.

Réponse :



2. Par la même méthode que l'application précédente, on trouve :

$$\ln\left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)$$

donc :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{R \ln\left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 9,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. $\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} - \frac{DrGs}{T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} + R \ln(K^\circ)$

Pour T_1 , application numérique : $\Delta_r S^\circ = 15,04 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

II.6 Autres méthodes de calculs de $\Delta_r G^\circ$ (pour aller plus loin)

II.6.a À partir des enthalpies libres standard de formation

Le principe est exactement le même que pour l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ en utilisant les **enthalpies libres standard de formation** des différentes espèces $\Delta_f G_i^\circ$ et la loi de HESS.

Propriété : calcul de $\Delta_r G^\circ$ à partir des $\Delta_f G_i^\circ$

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ$$

Cependant, les $\Delta_f G_i^\circ$ sont tabulés à 298 K et dépendent beaucoup de la température (à l'inverse des $\Delta_f H_i^\circ$). Ainsi, cette méthode n'est facilement utilisable que pour trouver $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K})$ et $K^\circ(298 \text{ K})$.

II.6.b À partir des potentiels chimiques standard

En revenant à la définition de $\Delta_r G^\circ$ et en utilisant les potentiels chimiques standard tabulés à 298 K, il est possible de calculer l'enthalpie libre standard de réaction :

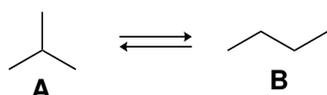
Propriété : calcul de $\Delta_r G^\circ$ à partir des μ_i°

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

III. Variation de l'enthalpie libre lors d'une transformation à T et p constantes

Si la transformation a lieu à température et pressions constantes, l'enthalpie libre G **décroit** jusqu'à atteindre (si elle le peut) une valeur **minimum** correspond à l'**équilibre**.

Considérons l'isomérisation de l'isobutane A en butane B, en phase gaz, à 600 K et sous $p = 1$ bar maintenue constante. Initialement, le système contient $n_0 = 1,5$ mol d'isobutane A.



Données (à 600 K) :

espèce	A(g)	B(g)
$\mu^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-17,98	-15,71

III.1 Étude de $G(\xi)$

Calculons la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction à 600 K :

L'enthalpie libre standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \mu_{B(g)}^\circ - \mu_{A(g)}^\circ$$

Application numérique : $\Delta_r G^\circ = -15,71 - (-17,98) = 2,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

Application numérique : $K^\circ = \exp\left(-\frac{2,27 \cdot 10^3}{8,314 \times 600}\right) = 0,63$

L'avancement à l'équilibre peut donc en être déduit :

La relation de GÜLDBERG et WAAGE donne :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} \quad \text{donc} \quad \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0 - \xi_{\text{éq}}} = K^\circ \quad \text{donc} \quad \boxed{\xi_{\text{éq}} = \frac{K^\circ n_0}{(1 + K^\circ)}}$$

Application numérique : $\xi_{\text{éq}} = \frac{0,63 \times 1,5}{1 + 0,63} = 0,58 \text{ mol}$

Il est possible d'exprimer l'enthalpie libre G en fonction de l'avancement ξ :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = (n_0 - \xi) \left[\mu_A^\circ + RT \ln\left(1 - \frac{\xi}{n_0}\right) \right] + \xi \left[\mu_B^\circ + RT \ln\left(\frac{\xi}{n_0}\right) \right]$$

$$G = n_0 \mu_A^\circ + \underbrace{\xi (\mu_B^\circ - \mu_A^\circ)}_{\Delta_r G^\circ} + \xi RT \ln\left(\frac{\xi}{n_0}\right) + n_0 \left(1 - \frac{\xi}{n_0}\right) RT \ln\left(1 - \frac{\xi}{n_0}\right)$$

L'enthalpie libre de réaction s'écrit donc :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{n_0 - \xi} \right)$$

À l'équilibre :

$$\Delta_r G = 0 \quad \text{donc} \quad \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0 - \xi_{\text{éq}}} \right) = 0 \Rightarrow \underbrace{\frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0 - \xi_{\text{éq}}}}_{K^\circ} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$$

III.2 Étude des courbes

On souhaite voir l'évolution de l'enthalpie libre au cours de la réaction. Pour cela, il faut utiliser l'expression déterminée ci-avant et tracer $G = f(\xi)$ à l'aide de Python, grâce au code suivant :

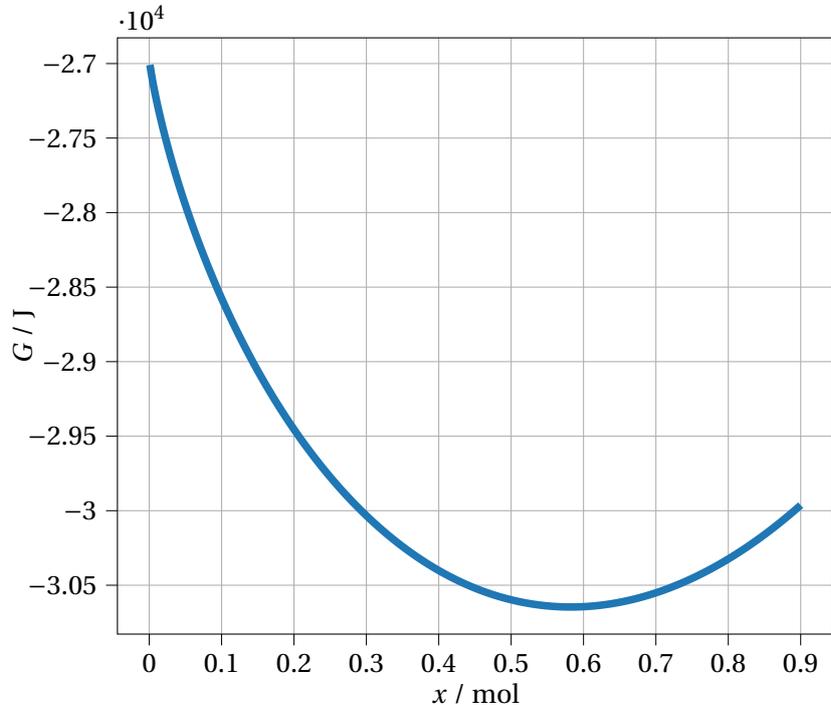
```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4
5 musA = -17980 # en J/mol
6 musB = -15710 # en J/mol
7 n0 = 1.5 # en mol
8 R = 8.314 # en J/mol/K
9 T = 600 # en K
10
11 def G(xi) :
12     if xi == 0 :
13         return n0*musA
14     elif xi == n0:
15         return n0*musB
16     else :
17         return n0*musA + xi*(musB-musA) + xi*R*T*np.log(xi/n0) + n0*(1-xi/n0)*R*T*np.log(1-xi/n0)
18
19
20 xi = np.linspace(0.001,0.9,500) #création d'une liste des temps de 500
21 lst_G = []
22 for x in xi :
23     g = G(x)
24     lst_G.append(g)
25 lst_DrG = []
26 for x in xi :
27     drg = DrG(x)
28     lst_DrG.append(drg)
29
30
31
32 plt.plot(xi,lst_G) #tracé de la courbe
```

```

33 # plt.plot(xi,lst_DrG)
34 plt.xlabel('$x$/mol') #titre de l'axe des abscisses
35 plt.ylabel('$G$/\mathrm{J}$') #titre de l'axe des ordonnées
36 plt.grid() #affichage de la grille
37 plt.show() #affichage de la courbe

```

On obtient donc le tracé de $G(\xi)$ suivant :



Le code Python suivant permet de tracer $G = f(\xi)$:

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4
5 musA = -17980 # en J/mol
6 musB = -15710 # en J/mol
7 n0 = 1.5 # en mol
8 R = 8.314 # en J/mol/K
9 T = 600 # en K
10
11 def DrG(xi):
12     return (musB-musA) + R*T*np.log((xi)/(n0-xi))
13
14 xi = np.linspace(0.001,0.9,500) #création d'une liste des temps de 500 points
15 lst_G = []
16 for x in xi :
17     g = G(x)
18     lst_G.append(g)
19 lst_DrG = []
20 for x in xi :

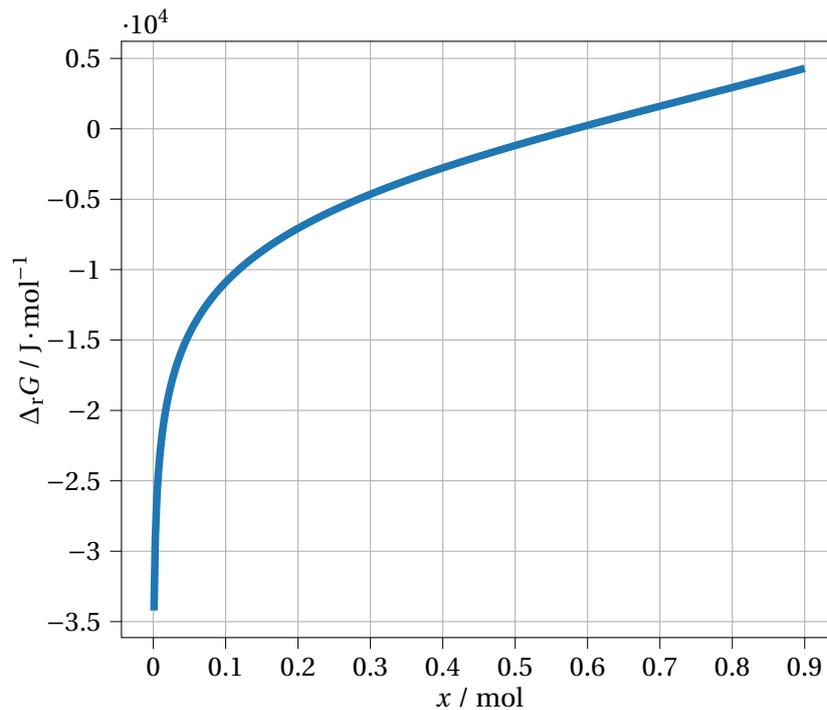
```

```

21 drg = DrG(x)
22 lst_DrG.append(drg)
23
24 plt.plot(xi,lst_DrG)
25 plt.xlabel('$x$/mol') #titre de l'axe des abscisses
26 plt.ylabel('$G$/J.mol$^{-1}$') #titre de l'axe des ordonnées
27 plt.grid() #affichage de la grille
28 plt.show() #affichage de la courbe

```

On peut, de même, tracer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ en fonction de l'avancement :



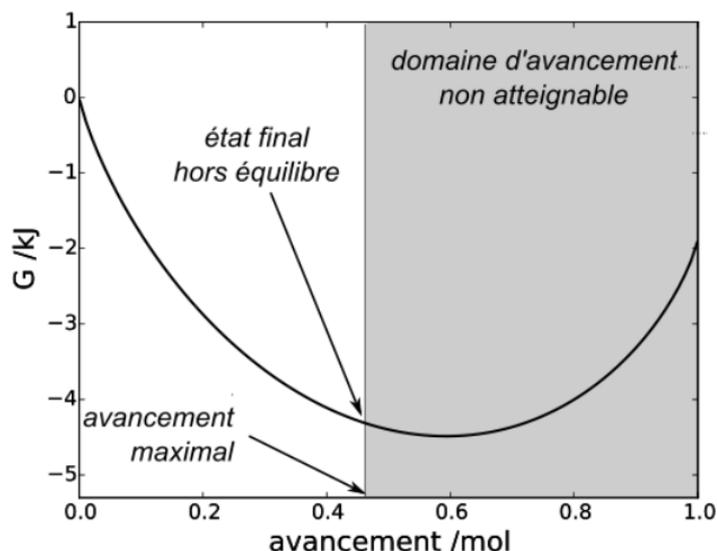
On retrouve que :

- $\Delta_r G < 0$ lorsque la transformation évolue dans le **sens direct** ;
- $\Delta_r G > 0$ lorsque la transformation évolue dans le **sens indirect** ;
- $\Delta_r G$ s'**annule** à l'équilibre (c'est-à-dire pour $\xi = \xi_{\text{éq}}$).

🗨 **Remarques :**

- $\Delta_r G$ donne une information locale (pour un avancement donné) sur le sens d'évolution de la réaction alors que ΔG est une grandeur qui caractérise la **transformation dans son ensemble**.
- À l'équilibre : $\Delta_r G = 0$. Il n'a donc pas de sens de confondre avec $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ \dots$

Dans cet exemple (et c'est le cas pour bon nombre de transformations...), la fonction G passe par un minimum pour une valeur **accessible** de ξ . Ainsi, l'état final est nécessairement un état d'équilibre. Pour d'autres transformations, G possède un minimum mais celui-ci se trouve à une valeur de l'avancement qui n'est pas accessible par le système ($\xi_{\text{éq}} > \xi_{\text{max}}$). La réaction est alors **totale** car un réactif s'épuise avant que l'équilibre ne soit atteint.



III.3 Forces motrices de réaction

Calculons ΔG , la différence d'enthalpie libre entre l'état initial et l'état d'équilibre :

$$\Delta G = G_f - G_i$$

Avec :

$$G_i = n_0 \mu_A = n_0 \mu_A^\circ + n_0 RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

$p = p^\circ$

et :

$$G_f = (n_0 - \xi_{\text{éq}}) \mu_A^{\text{éq}} + \xi_{\text{éq}} \mu_B^{\text{éq}} = n_0 \mu_A^{\text{éq}} + \xi_{\text{éq}} \underbrace{(\mu_B^{\text{éq}} - \mu_A^{\text{éq}})}_{\Delta_r G_{\text{éq}} = 0} = n_0 \mu_A^\circ + RT \ln \left(1 - \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0} \right)$$

Donc :

$$\Delta G = n_0 RT \ln \left(1 - \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0} \right) = 1,5 \times 8,314 \times 600 \times \ln \left(1 - \frac{0,58}{1,5} \right) = -3,7 \text{ kJ} < 0 \text{ (OUF!)}$$

☛ **Remarque** : Si la réaction n'était pas **isotherme** et **isobare**, il n'y aurait aucune raison que $\Delta G < 0$.

Calculons à présent la différence d'enthalpie :

$$\Delta H = \int \Delta_r H^\circ d\xi = \Delta_r H^\circ \xi_{\text{éq}} = 8,37 \times 0,58 = +4,9 \text{ kJ}$$

Puis la différence d'entropie :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{4,9 - (-3,7)}{600} = 0,01 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Calculons l'entropie créée au cours de la réaction :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_{\text{créée}} = \frac{Q}{T} + S_{\text{créée}} = \frac{\Delta H}{T} + S_{\text{créée}}$$

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} = 10 - \frac{-4,9}{600} = 18,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (OUF!)}$$

On retrouve bien une valeur négative pour le terme de création d'entropie, ce qui est donc bien conforme à l'énoncé du deuxième principe de la thermodynamique.

La réaction est donc défavorable du point de vue enthalpique ($\Delta H > 0$) mais elle est favorable du point de vue entropique ($\Delta S > 0$) (le désordre augmente).

Bilan :

enthalpiquement	entropiquement	globalement
favorable $\Delta H < 0$	favorable $\Delta S > 0$	favorable
favorable $\Delta H < 0$	défavorable $\Delta S < 0$	favorable si $ \Delta S < \Delta H $
défavorable $\Delta H > 0$	favorable $\Delta S > 0$	favorable si $ \Delta S > \Delta H $
défavorable $\Delta H > 0$	défavorable $\Delta S < 0$	défavorable

IV. Utilisation des grandeurs d'activation

IV.1 Lien entre la thermodynamique et la cinétique

La relation d'ARRHÉNIUS montre que la constante de vitesse d'une réaction augmente avec la température :

$$k(T) = \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)$$

L'énergie d'activation est définie comme la différence d'énergie entre le niveau d'énergie des réactifs et l'état de transition sur un diagramme d'énergie potentiel en fonction de la **coordonnée réactionnelle**.

Important

Un profil énergétique (diagramme $\mathcal{E}_p = f(\text{CR})$) est un **diagramme microscopique**. Il décrit la réaction à l'échelle de l'entité chimique.

La thermodynamique statistique fournit une relation qui relie la **constante de vitesse** k aux grandeurs de réaction de la transformation réactifs \rightarrow complexe activé. Ces grandeurs d'activation sont notés :

- $\Delta^\ddagger G^\circ$: l'enthalpie libre standard d'activation ;
- $\Delta^\ddagger H^\circ$: l'enthalpie standard d'activation ;
- $\Delta^\ddagger S^\circ$: l'entropie standard d'activation.

IV.2 Équation d'Eyring

Propriété : relation d'Eyring

La constante de vitesse d'une réaction d'ordre n est reliée à l'enthalpie libre d'activation par la relation proposée par Henry EYRING :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h(c^\circ)^{n-1}} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)$$

R est la constante des gaz parfaits (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température (en K), k_B est la constante de BOLTZMANN (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) et h est la constante de PLANCK (en $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$).

La relation entre les grandeurs standard de réaction est toujours valable dans le cas des grandeurs standard d'activation :

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ$$

L'équation d'EYRING peut donc s'écrire en fonction de l'enthalpie standard d'activation et l'entropie standard d'activation :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h(c^\circ)^{n-1}} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h(c^\circ)^{n-1}} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}}$$

Ces deux grandeurs ont un sens physique qui est bien sûr relié au sens physique des grandeurs standard de réaction associées.

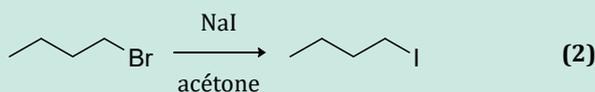
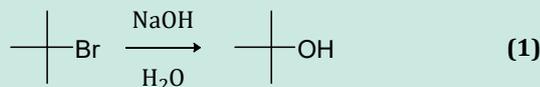
- L'**enthalpie standard d'activation** traduit l'écart énergétique entre les réactifs et l'état de transition. Cette grandeur a une valeur **proche de l'énergie d'activation**.

Dans la plupart des cas, cette grandeur est **positive** (cela signifie que la barrière d'activation existe).

- L'**entropie standard d'activation** traduit la variation du nombre de micro-états accessibles entre réactifs et complexe activé. Son signe peut donc permettre d'obtenir des informations sur la nature du mécanisme.

Application 24 : détermination de grandeurs d'activation

Les deux réactions suivantes sont des substitutions nucléophiles.



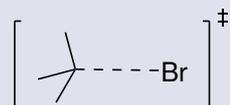
Le tableau suivant regroupe les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard d'activation pour chaque réaction à 298 K.

réaction	(1)	(2)
$\Delta^\ddagger H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	83	65
$\Delta^\ddagger S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	38	-50

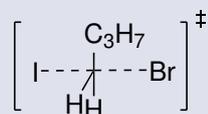
1. Commenter les valeurs de $\Delta^\ddagger S^\circ$, l'entropie d'activation standard.
2. Par l'examen des valeurs des grandeurs d'activation standard, indiquer le mécanisme suivi par ces deux réactions (S_N1 ou S_N2).

Réponse :

- Réaction (1) : $\Delta^\ddagger S^\circ > 0$ donc le désordre augmente entre le système {réactifs} et le système {complexe activé}.
Réaction (2) : $\Delta^\ddagger S^\circ < 0$ donc le désordre diminue entre le système {réactifs} et le système {complexe activé}.
- Réaction (1) : le complexe activé est moins contraint que le réactif.



Il s'agit donc d'une S_N1 . Réaction (2) : le complexe activé est plus contraint que le réactif.



Il s'agit donc d'une S_N2 .

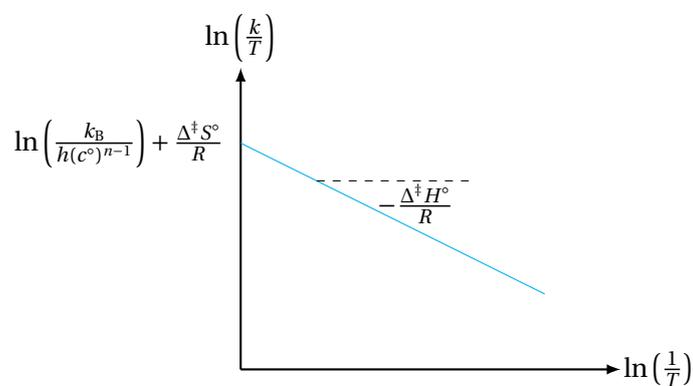
IV.3 Détermination des grandeurs d'activation

La détermination expérimentale des paramètres d'activation $\Delta^\ddagger H^\circ$ et $\Delta^\ddagger S^\circ$ nécessite de mesurer k pour différentes valeurs de température.

On commence par linéariser la relation d'EYRING :

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left[\ln\left(\frac{k_B}{h(c^\circ)^{n-1}} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \right] - \frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}$$

Le tracé de $\ln\left(\frac{k}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de remonter, par lecture de la pente et de l'ordonnée à l'origine, aux grandeurs standard d'activation :



V. Facteurs d'optimisation

Lorsqu'une synthèse est envisagée à l'échelle industrielle, le but est de la rendre la plus efficace possible afin de maximiser les bénéfices. Ainsi, l'optimisation des conditions opératoires est crucial.

V.1 Variance et nombre de degrés de liberté d'un équilibre

V.1.a Définition

Définition : variance

La **variance** est le nombre de **paramètres intensifs** qui peuvent être fixés sans remettre en cause l'état d'équilibre du système.

Les paramètres intensifs sont à choisir parmi la pression, la températures et les fractions molaires de chaque espèce physico-chimique x_i .

Par exemple, si la variance vaut 1, l'expérimentateur peut décider de travailler à température imposée (donc constante) mais alors il n'aura plus la main sur la pression du système qui est alors imposée par l'équilibre. S'il décide de modifier cette pression, la réaction **ne pourra pas rester à l'équilibre**.

V.1.b Méthode de calcul

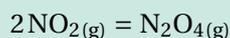
Propriété : calcul de la variance

Le calcul de la variance se fait en dénombrant le nombre de paramètres intensifs permettant de décrire le système (noté PI) puis en retranchant à ce nombre le nombre de relations entre ces paramètres (noté R) :

$$v = PI - R$$

Application 25 : calcul de variance

➤ Calculer la variance pour un système siège de l'équilibre suivant et interpréter.



Réponse :

ϕ	1	1 ϕ vapeur
PI	4	$p; T; x_{\text{NO}_2(\text{g})}; x_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})}$
R	5	1 LAM; $x_{\text{NO}_2(\text{g})} + x_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})} = 1$
C	0	
ν	2	

Dans certains cas, la température ou la pression ne sont pas pertinents pour la description du système car leur variation n'a aucune influence sur la position de l'équilibre. On dit alors qu'ils ne sont pas **facteurs d'équilibre**.

T n'est pas facteur d'équilibre	p n'est pas facteur d'équilibre
Cas d'une réaction athermique c'est-à-dire vérifiant $\Delta_r H^\circ = 0$ (cf. relation de VAN'T HOFF)	Cas d'une réaction vérifiant $\sum_i \nu_i^{\text{gaz}} = 0$ (cf. loi de LE CHATELIER)

Dans le cas où l'un de ces deux paramètres n'est pas facteur d'équilibre, il est inutile de le prendre en compte dans le calcul de la variance.

Le **conditions opératoires** dans lesquelles se déroule la transformation influencent parfois le nombre de paramètres intensifs qui peuvent être fixés. La notation de variance est alors remplacée par celle de **nombre de degrés de liberté**.

Définition : nombre de degrés de liberté

Le **nombre de degrés de liberté** (noté DL) d'un système est le nombre de paramètres intensifs (notés PI) qui peuvent être fixés sans remettre en cause l'état d'équilibre du système, **compte tenu des contraintes extérieures sur les paramètres intensifs imposées** par les conditions expérimentales.

Le calcul du nombre de degrés de liberté se fait en retranchant à la variance ν le nombre de contraintes extérieures C :

$$DL = \nu - C = PI - R - C$$

🗨 **Remarque** : la variance correspond au nombre maximal de degrés de liberté du système.

Les contraintes extérieures à considérer peuvent être :

- les paramètres intensifs fixés par l'expérimentateur (souvent la **pression** ou la **température**) ;
- les **relations supplémentaires** entre paramètres intensifs dues aux **conditions initiales**.

✍ Application 26 : nombre de degré de liberté d'un système

➤ Déterminer le nombre de degré(s) de liberté du système siège de l'équilibre suivant :



Réponse :

ϕ	3	1 ϕ vapeur, 2 ϕ solides
PI	4	p ; T ; $x_{\text{CaCO}_{3(s)}}$; $x_{\text{CaO}_{(s)}}$; $x_{\text{CO}_{2(g)}}$
R	4	1 LAM ; $x_{\text{CaCO}_{3(s)}} = 1$; $x_{\text{CaO}_{(s)}} = 1$; $x_{\text{CO}_{2(g)}} = 1$
C	0	
ν	1	
DL	1	

✍ Application 27

➤ Même question dans le cas où la température est fixée par un thermostat.

Réponse :

ϕ	3	1 ϕ vapeur, 2 ϕ solides
PI	4	p ; T ; $x_{\text{CaCO}_{3(s)}}$; $x_{\text{CaO}_{(s)}}$; $x_{\text{CO}_{2(g)}}$
R	4	1 LAM ; $x_{\text{CaCO}_{3(s)}} = 1$; $x_{\text{CaO}_{(s)}} = 1$; $x_{\text{CO}_{2(g)}} = 1$
C	1	La température est fixée.
ν	1	
DL	0	

V.2 Optimisation des conditions opératoires : influence des paramètres intensifs

La modification des paramètres intensifs peut permettre d'optimiser des réactions qui à première vue sont limitées. Pour cela, il faut que le paramètre soit facteur d'équilibre, c'est-à-dire que sa modification entraînera une modification des quantités de matière à l'équilibre (voir partie précédente).

Il faut retenir le principe général : « l'effet tend à s'opposer à la cause » (Loi de modération de LE CHÂTELIER). Autrement dit, le système évoluera de façon à « compenser » la modification.

V.2.a Optimisation par modification de la valeur de K°

La constante thermodynamique d'équilibre K° ne dépend que de la température, donc pour modifier sa valeur, il faut modifier la température T .

Pour cela, il faut que la température soit facteur d'équilibre, autrement dit que K° dépende significativement de T .

Dans ce cas, en regardant l'évolution de K° en fonction de T , on peut déterminer si il vaut mieux travailler à température haute ou basse.

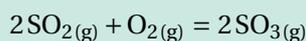
On peut s'aider de la relation de VAN'T HOFF qui donne l'évolution de $\ln K^\circ$ en fonction de la température.

Capacité numérique au programme

Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.

✍ Application 28 : oxydation du dioxyde de soufre

Le trioxyde de soufre est produit par oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène en présence d'un catalyseur. L'équation de la réaction modélisant cette transformation est la suivante :



La réaction est réalisée sous une pression totale $p = 1$ bar et partant d'un système initial constitué de 2 mol de dioxyde de soufre et 1 mol de dioxygène. La température est de 1100 K.

✎ Proposer un programme Python de sorte à rendre compte de l'évolution du taux d'avancement de cette réaction entre 600 et 1400 K.

Données à 298 K : $\Delta_r H^\circ = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 188 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Exprimons la constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température T :

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

Application numérique : $K^\circ = \exp\left(-\frac{198 \cdot 10^3}{8,314 \times T} + \frac{188}{8,314}\right)$

Tableau d'avancement :

Avec $n_0 = 1 \text{ mol}$ et $\alpha_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{\xi_{\text{max}}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0}$

mol	$2\text{SO}_{2(\text{g})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	=	$2\text{SO}_{3(\text{g})}$	$n_{\text{tot}}^{(\text{g})}$
EI	$2n_0$		n_0		0	$3n_0$
EF	$2n_0 - 2\xi_f$ $= 2n_0(1 - \alpha_{\text{éq}})$		$n_0 - \xi_f$ $= n_0(1 - \alpha_{\text{éq}})$		$2\xi_f$ $= 2n_0\alpha_{\text{éq}}$	$3n_0 - \xi_f$ $= n_0(3 - \alpha_{\text{éq}})$

Par application de la relation de GÜLDBERG et WAAGE, exprimons la constante thermodynamique d'équilibre en fonction du taux de conversion à l'équilibre $\alpha_{\text{éq}}$.

$$Q_{r,\text{éq}} = K^\circ = \frac{p_{\text{SO}_3,\text{éq}}^2 p^\circ}{p_{\text{SO}_2,\text{éq}}^2 p_{\text{O}_2,\text{éq}} p^\circ} = \frac{(2\xi_{\text{éq}})^2 p^\circ (3n_0 - \xi_{\text{éq}})}{(2n_0 - 2\xi_{\text{éq}})^2 (n_0 - \xi_{\text{éq}}) p^\circ}$$

$$K^\circ(T) = \frac{\xi_{\text{éq}}^2 (3n_0 - \xi_{\text{éq}})}{(n_0 - \xi_{\text{éq}})^3}$$

Le code Python suivant permet alors d'effectuer le tracé :

```

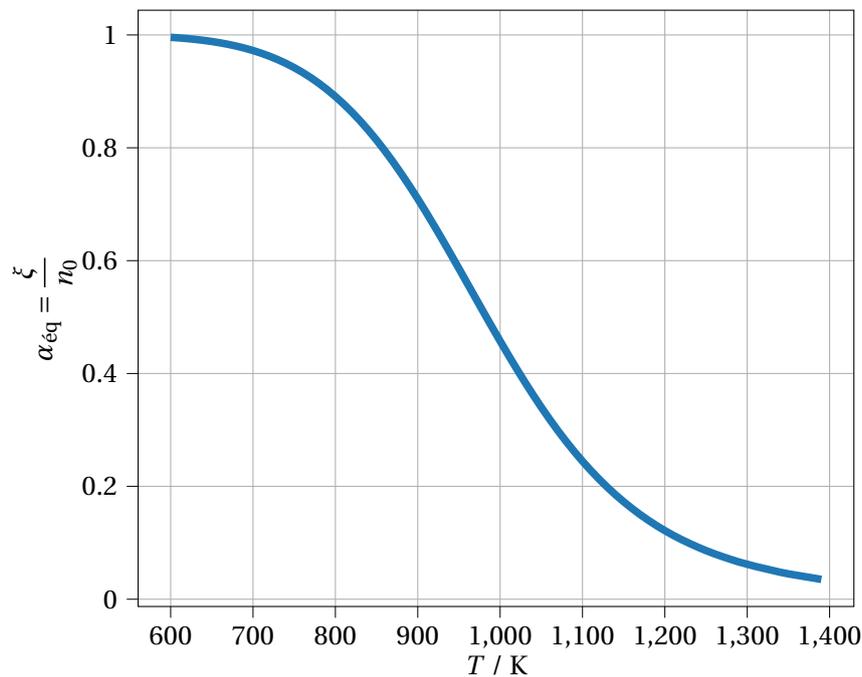
1 import matplotlib.pyplot as plt # fonctions de trace
2 from math import exp # fonction exponentielle necessaire
3 import numpy as np
4
5 #equation de la réaction : 2 SO2(g) + O2(g) = 2 SO3(g)
6 #quantités initiales : 2 mol de dioxyde de soufre et 1 mol de dioxygène
7 #P = P̄
8
9 def constante(T):
10     # renvoie la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à la temperature T
11     return exp((198000-188*T)/(8.31*T))
12
13 def quotient(xi):
14     # renvoie la valeur du quotient reactionnel pour l'avancement xi a la pression standard
15     # et pour des quantites de matiere initiales de 1 mol de dioxygene et 2 mol de
16     #dioxyde de soufre (proportions stoechiometriques)
17     return (xi**2)*(3-xi)/((1-xi)**3)
18
19 def avancement_eq(T):
20     #renvoie l'avancement de la reaction a l'équilibre en cherchant par
21     # dichotomie la solution de l'équation Q - K = 0
22
23     # Initialisation des variables
24     gauche = 0.000001 # xi minimal nul (mais le quotient reactionnel diverge en zero)
25     droite = 0.999999 # xi maximal = 1 (idem)
26     xi = 0.5 # on commence par tester l'avancement xi = 0.5 mol
27     K = constante(T) # valeur de la constante thermodynamique d'équilibre a T
28
29     # 1ere valeur de Q (pour un avancement de 0.5 mol, au milieu de l'intervalle)
30     Q = quotient(xi)
31
32     while abs(Q-K) > 0.0001: # condition d'arret
33         if Q > K: # si le quotient reactionnel est superieur a K,
34             #l'avancement a l'équilibre est a chercher a gauche
35             droite = xi
36         else:

```

```

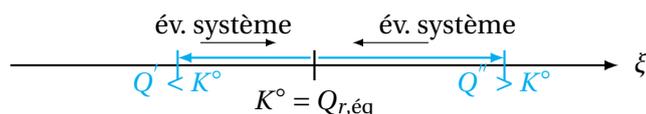
37     gauche = xi # sinon on cherche a droite
38     xi = (droite+gauche)/2 # nouveau milieu de l'intervalle
39     Q = quotient(xi) # nouvelle valeur de Q pour le milieu de l'intervalle
40     return xi
41
42 ## Corps principal
43 # Trace en fonction de la temperature entre 600 et 1500 K (un point tous les 10 K)
44
45 T = [temp for temp in range(600,1400,10)] # liste des abscisses
46 xi = [] # liste vide des ordonnees
47 for temp in T:
48     xi.append(avancement_eq(temp)) # ajout successif des valeurs de l'avancement a
49     #l'equilibre dans la liste des ordonnees
50
51 plt.plot(T,xi) # trace du nuage de points
52
53 # titres des axes et du graphique
54 plt.ylabel(r'$\alpha_{\mathrm{éq}}=\frac{\xi}{n_0}$')
55 plt.xlabel("$T$/K")
56 # plt.title("Influence de la température sur l'oxydation de $\mathrm{{SO}_2}_{(g)}$")
57 plt.grid()
58 plt.show()

```



V.2.b Optimisation par modification de Q_r

Initialement, le système est dans un état d'équilibre et est caractérisé par T , p et les quantités de matières des différents constituants physico-chimiques n_i . En modifiant les valeurs des paramètres intensifs, il s'en suit un nouvel état.



Conclusion

Tout ce qui modifie la valeur du quotient réactionnel Q_r provoque une **évolution du système**.

V.3 Déplacement ou rupture d'équilibre

Considérons un système siège d'une réaction équilibrée pour lequel l'expérimentateur/trice modifie un paramètre (pression, température, fraction molaire d'un constituant) tout en gardant éventuellement certains autres paramètres constants (souvent p ou T en utilisant l'atmosphère ou un thermostat).

Deux phénomènes peuvent alors avoir lieu :

<p>Un nouvel état d'équilibre est atteint (on a toujours $Q_r = K^\circ$ mais Q_r et/ou K° ont été modifiés)</p>	<p>déplacement d'équilibre</p>
<p>L'équilibre ne peut plus être atteint (on a alors $Q_r \neq K^\circ$)</p>	<p>rupture d'équilibre</p>

Propriété

Dans un **système fermé**, une transformation où toutes les espèces sont dans la **même phase** (gaz ou solvant) est **obligatoirement** à l'**équilibre à l'état final**.

À l'inverse, la **disparition** d'une espèce du milieu réactionnel marque la **rupture de l'équilibre**. En effet, si la réaction est équilibrée, il reste, même en infime quantité, toutes les espèces à l'état d'équilibre.

📄 Application 29 : équilibre hétérogène

On considère un système hétérogène siège d'un équilibre chimique modélisé par la réaction suivante de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = 1,83$.



Dans un réacteur de volume $V = 1 \text{ L}$, initialement vidé d'air et maintenu à la température $\theta = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, on introduit une quantité de matière n_0 en sidérite $\text{FeCO}_{3(s)}$.

- Déterminer la composition du système dans l'état final (quantités de matière et pression) pour une quantité de matière initiale $n_0 = 10,0 \text{ mmol}$.
- Même question pour $n_0 = 50,0 \text{ mmol}$.

Réponse :

1.

mol	$\text{FeCO}_3(\text{s})$	$=$	$\text{FeO}(\text{s})$	$+$	$\text{CO}_2(\text{g})$
EI	n_0		0		0
EF	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

Supposons que l'état final soit un état d'équilibre. D'après la relation de GÜLDBERG et WAAGE :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{(a_{\text{FeO}(\text{s})})_{\text{éq}} \cdot (a_{\text{CO}_2(\text{g})})_{\text{éq}}}{(a_{\text{FeCO}_3(\text{s})})_{\text{éq}}} = \frac{p_{\text{CO}_2,\text{éq}}}{p^\circ}$$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits :

$$K^\circ = \frac{n_{\text{CO}_2,\text{éq}}RT_0}{p^\circ V} = \frac{\xi_{\text{éq}}RT_0}{p^\circ V}$$

On isole $\xi_{\text{éq}}$:

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{p^\circ V K^\circ}{RT_0}$$

Application numérique : $\xi_{\text{éq}} = \frac{1 \cdot 10^5 \times 1 \cdot 10^{-3} \times 1,83}{8,314 \times (500 + 273,15)} \approx 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

On a $\xi_{\text{éq}} > n_0$ à l'état final. L'état final n'est donc pas un état d'équilibre chimique. La transformation est totale. On en déduit que toute la sidérite introduite a été consommée et transformée.

2. La valeur de $\xi_{\text{éq}}$ est inchangée. En revanche, on a à présent $\xi_{\text{éq}} < n_0$ à l'état final. L'état final est donc un état d'équilibre chimique.

Ainsi à l'équilibre chimique on a :

- **Quantité de $\text{FeCO}_3(\text{s})$:** $n_{\text{FeCO}_3,\text{éq}} = n_0 - \xi_{\text{éq}} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- **Quantité de $\text{FeO}(\text{s})$:** $n_{\text{FeO},\text{éq}} = \xi_{\text{éq}} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- **Pression partielle en $\text{CO}_2(\text{g})$:** $p_{\text{CO}_2,\text{éq}} = p^\circ \times K^\circ = 1,83 \text{ bar}$

SYNTHÈSE

Connaissances

- ☞ Donner la relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r .
- ☞ De quelle(s) paramètre(s) dépendent les grandeurs standard?
- ☞ Définir de la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.
- ☞ Que vaut la constante thermodynamique d'une réaction \mathcal{R} combinaison linéaire de réactions \mathcal{R}_k ?
- ☞ Que vaut l'enthalpie libre de réaction à l'état d'équilibre?
- ☞ Énoncer la loi d'action des masses (ou relation de GULDBERG et WAAGE).
- ☞ Définir l'entropie standard de réaction (avec unité). Comment se calcule-t-elle à partir des entropies molaires standard des espèces chimique intervenant dans la réaction?
- ☞ Donner la relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$. Que devient cette réaction pour les grandeurs standard associées?
- ☞ Énoncer la loi de HESS pour le calcul de $\Delta_r H^\circ$ en fonction des $\Delta_f H_i^\circ$.
- ☞ Énoncer l'approximation d'ELLINGHAM (avec des mots!).
- ☞ Quelle est la relation entre les grandeurs de réaction standard à T quelconque?
- ☞ Énoncé de la relation de VAN'T HOFF.
- ☞ Donner la relation d'EYRING en précisant le nom et l'unité des grandeurs introduites.
- ☞ Définir la variance d'un système physico-chimique. Comment calculer la variance d'un système physico-chimique de façon générale?
- ☞ Dans quel cas la température n'est-elle pas facteur d'équilibre?
- ☞ Dans quel cas la pression n'est-elle pas facteur d'équilibre?
- ☞ Définir le nombre de degrés de liberté d'un système physico-chimique. Comment calculer le nombre de DL d'un système physico-chimique de façon générale?
- ☞ Que dire de l'état final d'une transformation où toutes les espèces sont dans la même phase?

Démonstrations et applications

- Enthalpie libre standard de réaction (définition, rappel T2), lien avec le quotient de réaction (démonstration) et lien avec la constante thermodynamique d'équilibre (démonstration).
- Critère d'évolution spontanée : établir le lien entre le signe de $\Delta_r G$ et le sens d'évolution spontanée de la réaction.
- Loi d'action de masses : énoncé, sens physique, hypothèses sur la position de l'équilibre à partir de la valeur de K° . État final du système : distinction de deux cas, représentation schématique de la concentration des réactifs et produits au cours du temps.
- Grandeurs de réaction : définition générale, opérateur « Δ_r ». Relation entre les trois grandeurs de réaction (démonstration), relation entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r S$. Cas des grandeurs standard de réaction.
- Cas de l'enthalpie standard de réaction : définition, calcul par loi de HESS, sens physique. Des calculs de $\Delta_r H^\circ$ par loi de HESS peuvent être proposés au choix du/de la colleur/euse. Cas de l'estérification (démonstration de l'athermicité).
- Cas de l'entropie standard de réaction : définition, méthode de calcul, sens physique. Des calculs de $\Delta_r S^\circ$ peuvent être proposés au choix du/de la colleur/euse.
- Calculs de $\Delta_r G^\circ$ et K° : approximation d'ELLINGHAM, conséquence sur le lien entre les grandeurs standard de réaction. Influence de la température sur K° : énoncé de la loi concernée et démonstration, sens physique.
- Variation de l'enthalpie libre lors d'une transformation isobare et isotherme par l'exemple de l'isomérisation de l'isobutane en butane : calcul de la valeur de K° ,