

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	3
I. Lien entre $\Delta_r G$, K° et Q_r	3
I.1 Quotient de réaction	3
I.2 Constante thermodynamique d'équilibre	4
I.3 Critère d'évolution spontanée	6
I.4 Loi d'action des masses	7
I.5 État final du système	8
II. Utilisation des grandeurs de réaction	9
II.1 Grandeurs de réaction	9
II.2 Détermination de l'enthalpie standard de réaction	10
II.3 Détermination de l'entropie standard de réaction	13
II.4 Application au calcul de $\Delta_r G^\circ$ et K°	15
II.5 Influence de la température	16
II.6 Autres méthodes de calculs de $\Delta_r G^\circ$ (pour aller plus loin)	19
III. Variation de l'enthalpie libre lors d'une transformation à T et p constantes	20
III.1 Étude de $G(\xi)$	20
III.2 Étude des courbes	21
III.3 Forces motrices de réaction	25
IV. Utilisation des grandeurs d'activation	26
IV.1 Lien entre la thermodynamique et la cinétique	26
IV.2 Équation d'EYRING	27
IV.3 Détermination des grandeurs d'activation	30
V. Facteurs d'optimisation	30
V.1 Variance et nombre de degrés de liberté d'un équilibre	30
V.2 Optimisation des conditions opératoires : influence des paramètres intensifs	33
V.3 Déplacement ou rupture d'équilibre	37
Synthèse	39

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 :

.....

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

.....

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

.....

Conclusion

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

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

Avec :

- Q_r le **quotient de réaction** vu en PCSI : $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$;
- $\Delta_r G^\circ$: 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 ν_i changent de signe
$nR = nP$	Q_r^n	tous les ν_i sont multipliés par n

I.2 Constante thermodynamique d'équilibre

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

.....

.....

.....

.....

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 $\Delta_r G$:

.....

.....

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 :

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

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

.....
On retrouve le résultat qui avait été admis en PCSI.

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 :

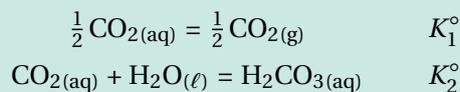
$$\mathcal{R} = \sum_k \alpha_k \mathcal{R}_k$$

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

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

✍ Application 1 : 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° :



.....

.....

.....

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 :

.....

.....

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

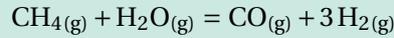
🗨 **Remarque** : Attention, en aucun cas on ne peut conclure de la comparaison de Q_r et K° de la rapidité de la réaction. Il est possible d'avoir un cas où $Q_r \ll K^\circ$ mais une réaction cinétiquement bloquée.

🚫 Erreur classique 🚫

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

✍ Application 2 : 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 $T = 800$ °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 ?

.....

.....

.....

.....

1.4 Loi d'action de masse

Propriété : loi d'action de masse ou relation de **Gülberg et Waage**

À l'**équilibre** thermodynamique :

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

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**.

évolution vers un état d'équilibre	évolution vers un état hors équilibre
------------------------------------	---------------------------------------

À partir d'un état initial hors équilibre ($Q_r \neq K^{\circ}$) Q_r a varié et a fini par atteindre K° .	À partir d'un état initial hors équilibre ($Q_r \neq K^{\circ}$) Q_r a varié mais n'a pas atteint K° car un réactif est épuisé.
--	---

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 constantes¹ :

.....
.....
.....

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

.....
.....
.....

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 $\Delta_f H_i^\circ$.

1. 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 :

.....

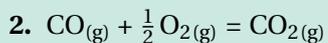
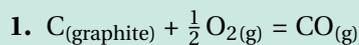
Elle correspond donc à la **différence de stabilité** entre le système **{produits}** et le système **{réactifs}**, toujours dans l'état standard.

Exemples :

✍ Application 3 : calculs d'enthalpies standard de réaction

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

➤ Commenter le signe.



Données à 298 K :

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

.....

1.

.....

.....

.....

2.

.....

.....

.....

3.

.....

.....

.....

✍ Application 4 : estérification

➤ Montrer que la réaction d'estérification (en phase gaz) est 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 :

.....
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 :

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 au 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 5 : calculs d'entropies standard de réaction

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

Commenter le signe.

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

Données à 298 K :

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

1.

.....

.....

.....

.....

2.
.....

.....

3.
.....

.....

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 $\Delta_r G^\circ$!

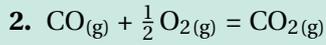
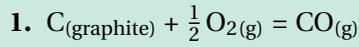
Conséquence

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 6 : 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.

.....

.....

.....

2.

.....

.....

.....

3.

.....

.....

.....

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 :

.....

.....

.....

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 :

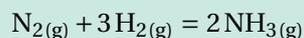
$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

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 7 : 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?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

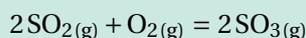
.....

.....

.....

✍ Application 8 : 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 .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

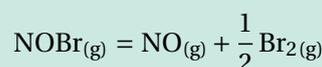
.....

.....

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

✍ Application 9 : 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.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

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

.....

.....

.....

.....

.....

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

.....

.....

.....

.....

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 :

.....

.....

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 :

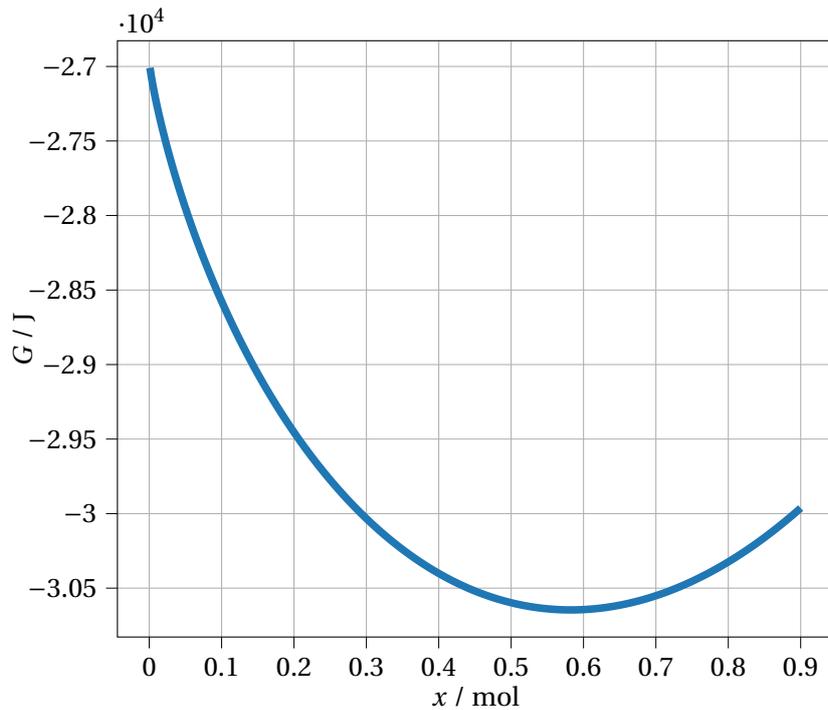
```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4
5 musA = -17980 # en J/mol
6 musB = -15710 # en J/mol
7 n0 = 1.5 # en mol
8 R = 8.314 # en J/mol/K
```

```

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('$x_{\text{mol}}$') #titre de l'axe des abscisses
35 plt.ylabel('$G_{\text{J}}$') #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 $G = f(\xi)$:

```

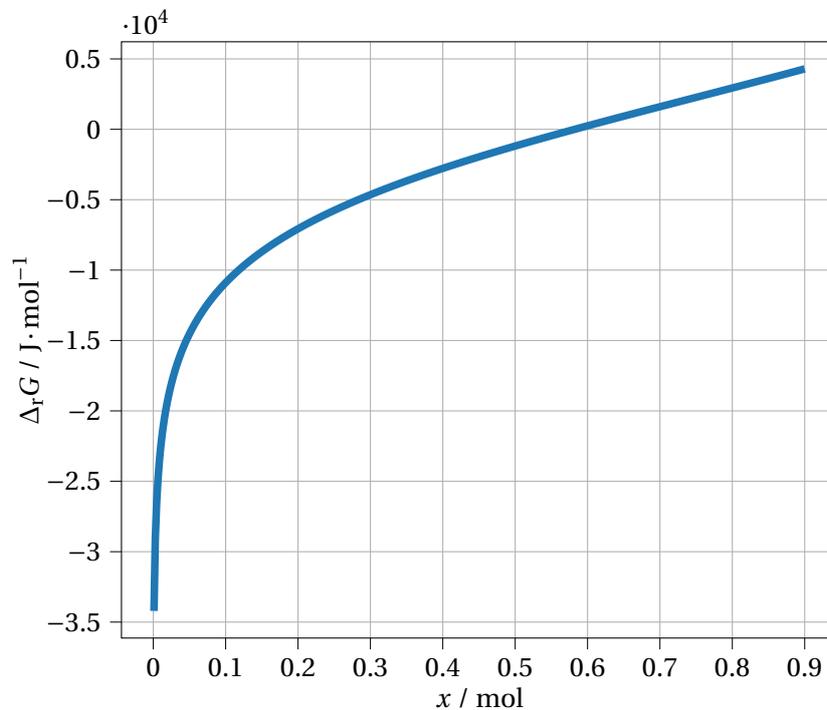
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4
5 musA = -17980 # en J/mol
6 musB = -15710 # en J/mol
7 n0 = 1.5 # en mol
8 R = 8.314 # en J/mol/K
9 T = 600 # en K
10
11 def DrG(xi):
12     return (musB-musA) + R*T*np.log((xi)/(n0-xi))
13
14 xi = np.linspace(0.001,0.9,500) #création d'une 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('$G$/mol\mathrm{J}$') #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 :



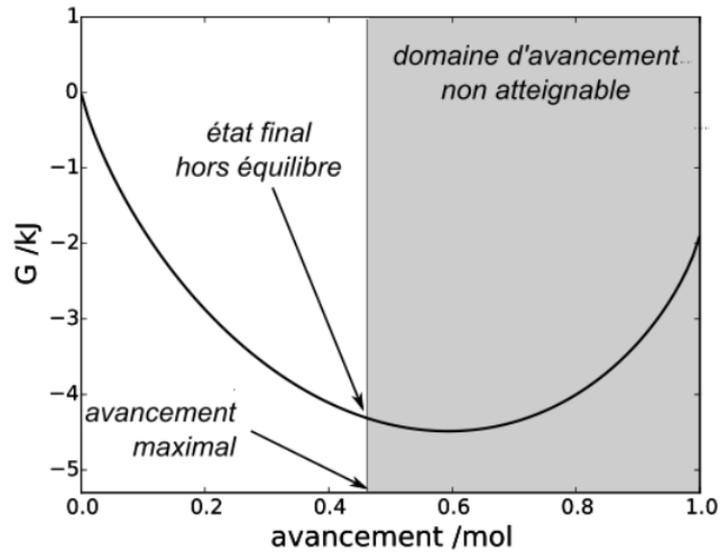
On retrouve que :

- $\Delta_r G < 0$ 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 :

.....

.....

.....

.....

.....

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 :

.....

.....

.....

Puis la différence d'entropie :

.....

.....

Calculons l'entropie créée au cours de la réaction :

.....
.....
.....

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 :

.....

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 :

.....
.....

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

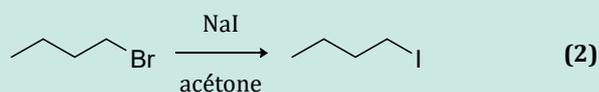
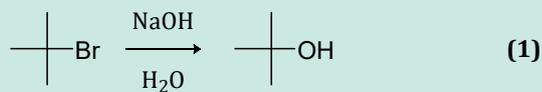
.....
.....

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 10 : 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).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....
.....

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 :

.....

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.1.1.b Méthode de calcul

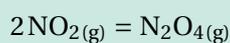
Propriété : calcul de la variance

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 11 : calcul de variance

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



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

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**.

<i>T</i> n'est pas facteur d'équilibre	<i>p</i> 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 vue en PCSI)

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 *v* le nombre de contraintes extérieures *C* :

$$DL = v - C = PI - R - C$$

❗ **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 12 : nombre de degré de liberté d'un système

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



.....

.....

.....

.....

.....
.....
.....

 **Application 13**

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

.....
.....
.....
.....

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.

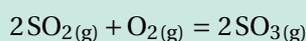
On peut s'aider de la relation de VAN'T HOFF qui donne l'évolution de $\ln K^\circ$ en fonction de la température.

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 14 : 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 :

.....

.....

.....

Tableau d'avancement :

Par application de la relation de GÜLDBERG et WAAGE, exprimons la constante thermodynamique d'équilibre en fonction du taux de conversion à l'équilibre $\alpha_{\text{éq}}$.

.....
.....
.....
.....
.....
.....

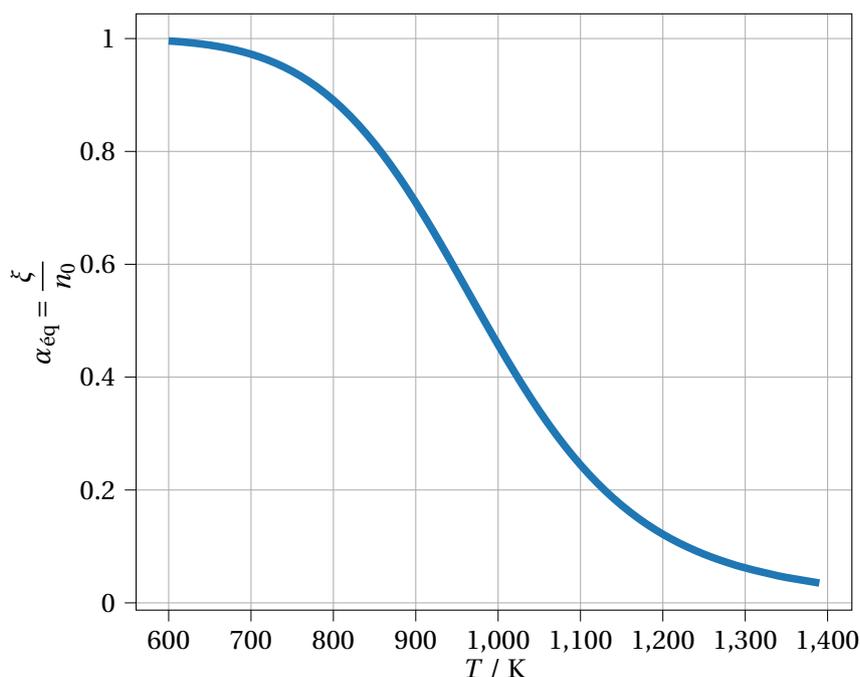
Le code Python suivant permet alors d'effectuer le tracé :

```
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'equilibre 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'equilibre en cherchant par
21     # dichotomie la solution de l'equation 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'equilibre 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'equilibre 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'$\alpha_{\mathrm{eq}}=\frac{\xi}{n_0}$')
55 plt.xlabel("$T_{\square}/\square K$")
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 15 : 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 $n_0 = 50,0 \text{ mmol}$.

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ 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 de masse (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?

Les « savoir-faire »

- ⚡ 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° ,