

## Chapitre VI : Thermodynamique chimique

### Introduction

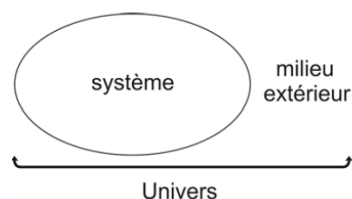
La thermodynamique étudie les échanges d'énergie qui accompagnent les changements d'états et les réactions chimiques. C'est la science qui étudie et décrit le comportement de la matière ou des systèmes, en fonction des notions de Température, d'énergie (chaleur,  $Q$ , travail,  $W$ , ..... ) et d'entropie  $S$ .

Pour compléter les notions à propos des chaleurs de combustion, de dissolution ou de changement d'états, il est nécessaire de définir un certain nombre de termes.

### I - Notion de système thermodynamique et milieu extérieur

#### 1. Définition

Un **système** est une matière ou portion de l'espace y compris son contenu, limitée par une paroi réelle ou fictive du **milieu extérieur**. L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue **l'univers**.



Ou encore, le **système chimique** est un ensemble de substances susceptibles d'évoluer par des transformations ou réactions chimiques au cours desquelles les produits de départ ou les produits formés peuvent subir un changement d'état (vaporisation, liquéfaction, sublimation, fusion etc.....)

#### 2. Grandeurs physiques (état du système)

Un système est caractérisé par son état (solide, liquide ou gazeux). On le décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que :  $T$ ,  $P$ ,  $n$  quantité de matière,  $V$ ... Toutes ces grandeurs sont des **variables d'état**. Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être reliées par une ou plusieurs équations d'état.

Chaque grandeur physique a au moins une unité, et souvent parfois plusieurs unités de mesure.

Exemple : l'équation d'état des gaz parfaits :  $PV = nRT$

$R$  Cste des gaz parfaits =  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$P$  Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa)

Avec  $V$  Volume du système en  $\text{m}^3$

$T$  Température du système en Kelvin (K)

$n$  nombre de moles de gaz du système en moles (mol)

**Rq** : Conditions normales de température et pression (CNTP) :  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  à  $0^\circ\text{C}$ , on peut calculer  $V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ L}$

### 3. Propriétés des variables thermodynamiques d'état.

#### 3.1 variables d'extensives et intensives.

- Grandeur extensive :

Une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière. Elle est définie pour l'ensemble du système. C'est toute variable dépendant de la taille du système.

Exemples : V, masse, quantité de matière, charge électrique...

- Grandeur intensive

Toute grandeur dont la détermination ne dépend pas de la taille ou de la masse du système. Cette grandeur intensive prend une valeur déterminée en chaque point du système. Elle mesure une propriété intrinsèque du système.

Exemples : T, P...

#### 3.2 Fonction d'état.

En langage thermodynamique, on dit qu'une fonction  $U(P, V, T)$  est dite une fonction d'état si elle répond à deux critères :

Si le système change de l'état A à l'état B, la variation de  $U$  s'écrit :

$$\Delta U = U_B - U_A = U(P_B, V_B, T_B) - U(P_A, V_A, T_A)$$

$\Delta U$  est déterminée seulement par la connaissance de  $U$  (à l'état final et à l'état initial).

Si l'on fait varier les paramètres PVT d'une quantité infiniment petite  $dV, dP, dT \Rightarrow U$  admet une différentielle totale qui s'exprime par :

$$dU = (\partial U / \partial P)_{V,T} dP + (\partial U / \partial V)_{P,T} dV + (\partial U / \partial T)_{P,V} dT$$

### 4. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

- Différents types de transferts

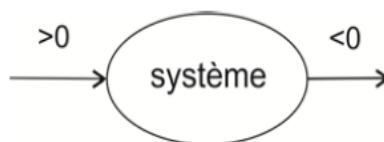
Il peut y avoir **transfert d'énergie** sous forme de chaleur notée **Q** ou sous forme de travail mécanique noté **W** ou de travail électrique noté **W'**. Q, W et W' sont des grandeurs d'échange. Elles s'expriment en joule (**J**).

Il peut y avoir aussi **transfert de matière**.

- Convention

**Les quantités** (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.

**Les quantités** **cédées au milieu extérieur** sont comptées **négativement**.



## 5. Différents types de systèmes.

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes :

→ Système **fermé** : il peut seulement échanger de l'énergie avec le milieu extérieur, il n'échange pas de matière ; exemple : une montre, chauffage électrique, réacteur clos, une r° chimique.

→ Système **ouvert** : l'échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur ; exemple : une cellule vivante et un homme fumant.

→ Système **isolé (clos)** : aucun transfert avec l'extérieur (ni d'énergie, ni de matière) exemple : ampoule scellée (isolée thermiquement), une bouteille thermos, univers. L'énergie totale d'un système isolé se conserve.

→ Système **adiabatique** : pas de transfert thermique avec l'extérieur ; exemple : système dans un vase Dewar (Un récipient conçu pour fournir une très bonne isolation thermique sous forme d'une bouteille en verre ou métal, en double couche).

Rq : Un système chimique peut être homogène ou hétérogène, monophasé ou multiphasé et se présenter à l'état gaz, liquide ou solide.

## II - La réaction chimique

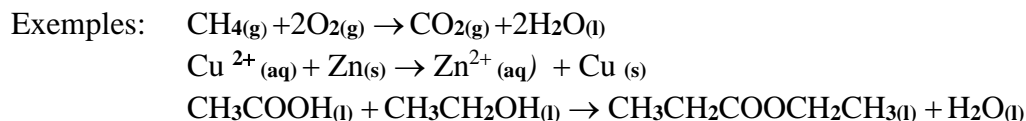
### 1. Equation-bilan



Une équation-bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques. Les nombres  $v_i$  et  $v_k$  sont les coefficients stœchiométriques.

Si les proportions des réactifs correspondent aux coefficients  $v_i$ , on dit que la réaction est dans les proportions stœchiométriques.

Il est souhaitable de préciser l'état physique des espèces mises en jeu : solide (s), liquide(l), gaz(g), solution aqueuse (aq).



### 2. Avancement d'une réaction

$$\xi = [n(A_k) - n_0(A_k)] / v_k = - [n(A_i) - n_0(A_i)] / v_i$$

$$d\xi = dn_{A_k} / v_k = -dn_{A_i} / v_i$$

$\xi$  s'exprime en mole(s) et dépend de l'équation-bilan.

### III - Aspects énergétiques d'une réaction chimique

Les réactions chimiques mettent en jeu de l'énergie sous forme de chaleur  $Q$ , de travail mécanique de la pression extérieure  $W$  ou autre  $W'$  (électrique/ exemple).

#### 1. La chaleur (énergie thermique)

Un système en évolution chimique est le siège de phénomènes thermiques et peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur.

##### Effets physiques de la chaleur

- Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.
- Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.

##### Expression des quantités de chaleur

Pour une petite transformation  $\delta Q$  quantité de chaleur reçue par le système, que ce soit un échauffement ou un refroidissement :

$$\delta Q = C \cdot dt$$

Où  $dT$  représente l'accroissement de température et  $C$  la capacité calorifique en  $J \cdot K^{-1}$ ,  $\delta Q$  est appelé chaleur élémentaire.

Rq : parfois  $C$  capacité calorifique molaire  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  alors  $\delta Q = nC \cdot dT$  .  
Si c'est un changement d'état,  $\delta Q = nL$

Où  $L$  représente la chaleur de changement d'état en  $J \cdot mol^{-1}$  et  $n$  le nombre de moles transformées.

##### Signe de $Q$

- $Q < 0$  le système libère de la chaleur ; la réaction est dite exothermique (ex  $NaOH$  dans l'eau).
- $Q > 0$  le système gagne de la chaleur ; la réaction est dite endothermique (ex :  $KNO_3$  dans l'eau).
- $Q = 0$  pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est dite athermique (équilibre d'estérification).

#### 2. Le travail mécanique de la pression extérieure

Les réactions se produisent la plupart du temps à la pression atmosphérique.

Pression atmosphérique (normale)  $P = 101300 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

Très souvent,  $P_{\text{ext}} =$  pression atmosphérique.

##### Expression du travail reçu par le système

Pour une petite transformation  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  en Joule,

Si  $P_{\text{ext}}$  est en  $Pa$  et  $dV$  en  $m^3$ ,  $\delta W$  ( $Pa \cdot m^3$ ) est appelé travail élémentaire.

Ce travail est à prendre en considération dans le cas des gaz ; il peut être négligé pour les solides ou les liquides.

### Exemples de calculs

On calcule le travail reçu par un système entre un état initial ( $P_i, V_i$ ) et un état final ( $P_f, V_f$ ) états d'équilibres où  $P_{\text{sys}} = P_{\text{ext}} = \text{Cste}$ .

On parle de transformation **isobare** si à chaque instant,  $P = P_{\text{ext}} = \text{Cste}$ .

Si une **transformation** se fait à **pression extérieure constante**, le travail s'exprime par :

$$W = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i)$$

**Cas général d'une transformation quelconque :  $W = - \int P.dV$**

## **Le premier principe de la thermodynamique**

### **I. Propriétés des grandeurs d'état**

Un système est décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que  $T, P, n, V \dots$ . Toutes ces variables sont des grandeurs d'état.

Une équation d'état relie plusieurs grandeurs d'état. Ex :  $PV = nRT$ .

• Si  $X$  est une grandeur d'état quelconque, sa variation  $\Delta X$  au cours d'une transformation est indépendante du processus. Elle ne dépend que des états initial et final.

### **II. Premier principe de la thermodynamique. Energie interne et enthalpie.**

1. Conservation de l'énergie

**L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours de ses transformations.**

$$\Delta E_t = 0$$

2. Energie interne

#### Définition

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le contenu en énergie de ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'atomes, molécules etc ..... Ces particules sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires : vibrations dans les solides ou agitation thermique dans les liquides ou gaz. A ces mouvements macroscopiques des molécules est associée de l'énergie cinétique  $E_c$ . De plus, entre ces atomes ou molécules peuvent exister des forces d'interaction auxquelles on associe une énergie potentielle  $E_p$ .

A l'échelle microscopique, L'énergie interne  $U$  du système est définie comme la somme des énergies cinétiques et potentielles de toutes les particules formant le système.

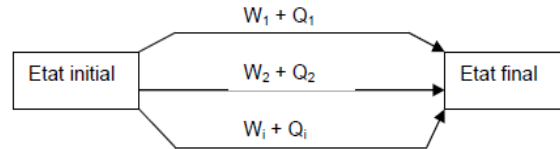
$U$  est une grandeur d'état extensive (proportionnelle à la quantité de matière). Elle s'exprime en Joule ou en kcal. Cette énergie n'est pas mesurable ; seule la variation d'énergie interne  $\Delta U$  peut être déterminée.

### Expression de la variation d'énergie interne

La variation d'énergie interne peut résulter de transferts de travail, de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur. Lorsqu'un système échange les transferts thermique Q et de travail W avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de  $\Delta U$  telle que :  $\Delta U = W + Q$

(Ou notation différentielle pour une transformation infinitésimale :  $dU = \delta W + \delta Q$ )

$$U_F - U_I = \Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \dots = W_i + Q_i$$



L'énergie interne est une fonction d'état : sa variation sur une transformation est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état 1 à un état 2.

Il n'en est pas de même pour les échanges énergétiques W et Q.

L'énergie interne peut être définie en chaque point d'une transformation dès qu'il existe un ensemble de variables permettant de décrire l'état du système.

Ce n'est le cas ni de W, ni de Q : parler d'échange énergétique en un point d'une transformation n'a pas de signification.

Pour une transformation élémentaire :  $dU = \delta W + \delta Q$

### Conséquences

- Pour un système isolé,  $E_c$  et  $E_p$  sont constantes et par conséquent l'énergie interne d'un système isolé est constante au cours de ses transformations d'où :  $\Delta U = 0$
- Pour un système quelconque en transformation chimique :  $\Delta U = Q + W + W'$
- Pour un système adiabatique :  $\Delta U = W$  car  $Q = 0$ .

### **3. Enthalpie**

Une transformation effectuée à P constante est l'enthalpie.

L'enthalpie est définie par :  $H = U + PV$  Elle s'exprime en Joule.

A l'énergie interne s'ajoute l'énergie PV dont les variations correspondent à l'énergie d'expansion (augmentation de volume ou de surface) ou de compression du système (diminuer le volume et augmenter la pression) ; H est toujours supérieure à U. c'est aussi une fonction d'état.

$$D'où \quad Q_p = H_f - H_i = \Delta H$$

Si U joue un rôle particulier dans les transformations isochores, H en joue un dans les transformations isobares très utile en chimie.

### III. Energie interne et enthalpie d'un gaz parfait

#### 1. Définition d'un gaz parfait

Gaz constitué de particules de dimensions nulles, sans interactions moléculaires. C'est un état hypothétique et limite vers lequel tendent les gaz réels aux basses pressions et hautes températures. L'équation d'état  $PV = nRT$  regroupe les trois lois auxquelles obéissent les GP :

- $PV = \text{cste}$  loi de compressibilité isotherme (loi de Boyle Mariotte) à T et n fixés
- $V/T = \text{cste}$  loi de dilatation isobare (loi de Gay-lussac) à P et n fixés
- $V/n = \text{cste}$  loi d'Avogadro- Ampère ; dans des conditions fixées de température et de pression, le volume molaire d'un gaz est indépendant de la nature de ce gaz.

Dans toutes les applications, les gaz seront considérés comme parfaits.

#### 2. Propriété

**L'énergie interne et l'enthalpie d'une quantité donnée de gaz parfait ne dépendent que de sa température :**  $U = U(T)$  et  $H = H(T)$ .

Elles sont indépendantes de sa pression (donc du volume occupé).

Une petite variation de température  $dT$  modifie U et H en l'absence de transformation de matière.

- A volume constant :  $dU = C_v dT$  où  $C_v$  est la capacité calorifique à volume constant.
- A pression constante :  $dH = C_p dT$  où  $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante.  
 $C_p$  et  $C_v$  s'expriment en  $J \cdot K^{-1}$ .

La capacité calorifique d'un gaz est une grandeur d'état extensive.

Rq : si C capacité calorifique molaire ( $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  $dU = nC_v dT$  ;  $dH = nC_p dT$  ;  $C_p - C_v = nR$ .

### IV. Application aux transformations de matière ; chaleur de réaction

La réaction chimique est l'évolution de la matière entre un état initial (réactifs) et un état final (produits). Ces états sont caractérisés par les variables température (T), pression(P) et volume(V).

Les états initial et final sont supposés à la même température. Les produits sont ramenés à la même température des réactifs.

#### 1. Transformation isochore (V cste)

**A volume constant**,  $W = 0$  car  $W = - \int P \cdot dV$  (puisque  $dV=0$  à volume constant)

$$\text{ou } \Delta U = W + Q \text{ donc } \Delta U = Q_v = U_f - U_i$$

Lorsqu'un système évolue à volume constant, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne.

Si  $Q_v$  est positif, la réaction est endothermique (le système gagne de l'énergie au cours de la réaction).

Si  $Q_v$  est négatif, la réaction est exothermique (le système perd de l'énergie au cours de la réaction).

Exemples : réaction en phase condensée :  $Fe + S \rightarrow FeS$

réaction en phase gazeuse :  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$  (même nombre de moles de gaz)

## 2. Transformation isobare (P cste)

A **pression constante** :  $P = P_{ext} = Cste$   $\Delta H = Q_P$

C'est le cas le plus fréquent en chimie. Lorsqu'un système évolue à pression constante, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.

Exemples : combustion dans l'air  $C + O_2 \rightarrow CO_2$

Dissolution d'un sel dans l'eau  $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

## 3. Chaleur de réaction

Dans le cas d'une réaction chimique, à la variation d'énergie interne ou d'enthalpie, correspond une variation de l'état d'avancement de la réaction chimique :  $Q_v$  ou  $Q_P$  respectivement. Rapporté à une mole d'avancement, on les nomme « chaleur de réaction » à volume constant ou pression constante respectivement.

On note :  $\Delta U = Q_v$  et  $\Delta U = Q_P$

## 4. Relation entre $\Delta U$ et $\Delta H$ (entre $Q_P$ et $Q_v$ )

Soit un système évoluant entre  $E_i$  et  $E_f$  à  $T = cste$ . Selon la loi de joule  $\Delta U = 0$ . Rappelons les relations suivantes  $\Delta U = Q_v$  et  $\Delta U = Q_P - P\Delta V$  il vient alors

$$Q_v = Q_P - P\Delta V \quad \text{et finalement} \quad Q_P - Q_v = P\Delta V \quad (T=cste) \quad (1)$$

En appliquant la loi des gaz parfait aux états  $E_i$  et  $E_f$ , on aura

$$PV_i = n_i RT$$

$$PV_f = n_f RT$$

Finalement  $P\Delta V = \Delta n RT$  (2) en substituant la relation (2) dans (1), on aura

$$Q_P = Q_v + \Delta n_{\text{gaz}} RT \quad \text{c'est-à-dire} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT$$

avec  $\Delta n$  : variation du nombre de moles de gaz

On observe que lorsque  $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$ , les deux grandeurs s'identifient. Les applications de cette relation sont fréquentes pour les réactions totales et plus particulièrement pour les réactions de combustion.



Exemple : Ecrire la réaction de combustion du monoxyde de carbone ( $\Delta H = -565,68 \text{ kJ/mol}$  à 298K)

Calculer  $\Delta U$



$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT \quad \Delta n_g = 1 - 1 - 1/2 = -1/2$$

$$\Delta U = -565,68 \cdot 10^3 - (-1/2) \times 8,314 \times 298 = -563,48 \text{ kJ/mol}$$

## V. Aspect expérimental. Calorimétrie.

On réalise la réaction chimique dans un calorimètre adiabatique à pression constante. La réaction met en jeu de la chaleur  $Q_P = \Delta H$  qui chauffe ou refroidit le système de capacité calorifique C.

- Condition adiabatique :  $\Delta H + C \Delta T = 0$
- $\Delta T$  représente l'accroissement de température que l'on mesure avec un thermomètre.
- C est déterminée après étalonnage

Connaissant C, on calcule  $\Delta H$ .

## Grandeurs molaires, état standard et grandeurs de réactions

### I. Grandeurs molaires

#### 1. Définition

Soit X une grandeur extensive (masse, volume...),  $dX = X_m dn$  où dn représente la variation de la quantité de matière et  $X_m$  est appelée grandeur molaire.

$$X = \int X_m \cdot dn$$

Dans le cas d'une phase uniforme,  $X_m$  est constante en tous points.

$$X = n \cdot X_m$$

Remarque : si le système comporte plusieurs phases, on définit les grandeurs molaires de chacune des phases.

La notation  $X_m$  peut aussi être écrite X.

#### 2. Exemples usuels

Le volume molaire :  $V_m = \frac{V}{n}$  en L / mol

La masse molaire :  $M = \frac{m}{n}$  en g/mol

Remarque : la concentration molaire par exception ne correspond pas à cette définition.

#### 3. Propriété

Une grandeur molaire est une grandeur intensive puisque c'est le rapport de deux grandeurs extensives.

## II. Etat standard

L'état standard est un état de référence conventionnel (presque toujours hypothétique).

### 1. Pression de référence ou pression standard

On fait jouer un rôle privilégié à une pression de référence particulière appelée pression standard  $P^0$  dont la valeur vaut  $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

Remarque : les réactions chimiques ont presque toujours lieu à la pression atmosphérique, valeur proche de  $P^0$ .

### 2. Etat standard d'un gaz

C'est le gaz parfait associé (de même formule chimique) pur et sous la pression de référence  $P^0$ .

### 3. Etat standard d'un solide ou d'un liquide

#### Corps pur solide ou liquide

L'état standard correspond à l'état physique le plus stable du corps pur sous la pression de référence  $P^0 = 1 \text{ bar}$ . Il faut naturellement préciser la température.

Exemples dans tables :  $C_{\text{graphite}}$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ , ...

#### Solutions

L'état standard d'un composé dans une solution solide ou liquide diffère selon la nature, soluté ou solvant, de ce composé.

→ Le composé est le solvant : l'état standard correspond alors au composé pur à l'état solide ou liquide.

→ Dans une solution diluée, le composé joue le rôle de soluté : son état standard est défini comme l'état de ce composé dans une solution supposée infiniment diluée sous  $P^0$  avec la concentration  $c^0 = 1 \text{ mol / L}$ .

Remarque importante : il n'y a pas de température standard mais il y a des états standard à chaque température

## III. Grandeurs molaires standard

### 1. Définition

On appelle grandeur molaire standard d'un constituant la valeur de la grandeur molaire de ce constituant pris à l'état standard c'est-à-dire sous  $P^0$ .

### 2. Exemples

#### Capacité calorifique molaire standard

- Définition :  $C_p^0 = n C_{p,m}^0$  et  $C_v^0 = n C_{v,m}^0$

où  $C_{p,m}^0$  et  $C_{v,m}^0$  représentent les capacités calorifiques molaires standard en  $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

-Propriétés :

Elles dépendent de la nature du corps. Leur valeur est de l'ordre de quelques dizaines de  $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

• Cas des gaz parfaits :

Capacité calorifique d'un gaz parfait c'est la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température du gaz (1g ou 1mole) lorsqu'il est contenu dans un récipient clos et dilatable.

$C_p - C_v = R$  (constante des gaz parfaits) relation de Robert Mayer. Le rapport  $C_p / C_v$  dépend de l'atomicité des gaz.

Gaz	$C_p$	$C_v$
Monoatomique	$\frac{5}{2}R$	$\frac{3}{2}R$
Diatomique	$\frac{7}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Polyatomique	$\frac{9}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

Le rapport des Capacités calorifiques à  $P = \text{cst}$  et à  $V = \text{cst}$  pour un gaz diatomique

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,4.$$

1. Capacité calorifique d'un gaz parfait à  $P = \text{cst}$  ( $C_p$ ) :  $C_p$  (J/Kg.deg) en système (S.I)
2. Capacité calorifique d'un gaz parfait à  $V = \text{cst}$  ( $C_v$ ) :  $C_v$  (J/Kg.deg) en système (S.I)

• Cas de corps à l'état condensé :  $C_p \approx C_v$  car la pression a peu d'influence sur le volume.

$C_p$  et  $C_v$  varient peu avec la température.

- Tables :

Les tables fournissent les valeurs de  $C_p^0_{298}$  pour les corps purs et pour les ions à 298K en  $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Convention spéciale pour les ions :  $C_p^0(H_{\text{aq}}^+) = 0$  ; toutes les caractéristiques standard de  $H_{\text{aq}}^+$  sont nulles.

### Enthalpie molaire standard

- Définition :

Grandeur molaire où  $X = H^0$  ; grandeur molaire standard notée :  $H^0$ , Elle s'exprime en  $J \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Propriétés :

Les enthalpies molaires sont peu influencées par la présence d'autres corps.

Les enthalpies molaires varient (peu) avec la température :

on peut calculer leur variation avec la **loi de Kirchhoff** :  $\frac{dH}{dT} = C_p$

L'influence de la pression est négligeable :  $H^0 = H^*$

- Tables et convention :

Les enthalpies molaires standard sont données dans les tables à 298K.

Convention prise : à l'état standard et pour 298 T = 298K :  $H^0_{298} = 0$  pour tous les corps purs simples ; de même pour l'ion  $H_{\text{aq}}^+$ . Ex :  $C_g$ ,  $O_2$ , ...

Une correction de température est possible grâce à la relation de Kirchhoff qui donne par

*intégration* :  $H^0_T = H^0_{298} + C_p(T - 298)$

-Calcul de l'enthalpie d'un système comportant différents corps dans des conditions de T et P :

Pour n moles de corps pur :  $H = \sum_i n_i \cdot H_i^* \approx \sum_i n_i \cdot H_i^0$

Pour un système formé de différents corps purs, les enthalpies s'ajoutent :  $H = \sum_i n_i \cdot H_i^*$

Si les corps sont mélangés, l'enthalpie est peu différente :  $H = \sum_i n_i \cdot H_i \approx \sum_i n_i \cdot H_i^* \approx \sum_i n_i \cdot H_i^0$

## IV. Grandeurs de réaction

### 1. Définition

Soit un système en réaction chimique :  $\sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow \sum_k \nu_k A_k$  et une grandeur d'état extensive X, la grandeur de réaction notée  $\Delta_r X$  est la variation de X du système lorsque la réaction progresse de 1 mole.

$$\Delta_r X = \left\{ \frac{\partial X}{\partial \xi} \right\}_{T,P}$$

$\Delta_r X$  exprimée en joule par mole d'avancement ou plus simplement en joule par mole est une grandeur intensive.

### 2. Energie interne de réaction et enthalpie de réaction

Par analogie :  $\Delta_r U = \left\{ \frac{\partial U}{\partial \xi} \right\}_{T,P}$  et de même :  $\Delta_r H = \left\{ \frac{\partial H}{\partial \xi} \right\}_{T,P}$  en  $J \cdot mol^{-1}$ .

### 3. Relation entre grandeur molaire et grandeur de réaction

$$\Delta_r X = \sum_k \nu_k x_k - \sum_i \nu_i x_i$$

Exemple :  $\Delta_r H = \sum_k \nu_k H_k - \sum_i \nu_i H_i$

Exemple :  $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$  avec  $\Delta_r H = 2H_{NH_3} - H_{N_2} - 3H_{H_2}$

L'enthalpie de réaction est la différence entre les enthalpies molaires des produits et de celles des réactifs, affectés des coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan.

### 4. Grandeurs standard de réaction

Lorsque toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont dans leur état standard, on peut définir une énergie interne standard de réaction notée  $\Delta_r U^0$  et une enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$ .

Exemple :  $\Delta_r H^0 = \sum_k \nu_k H_k^0 - \sum_i \nu_i H_i^0$

On calcule  $\Delta_r H^0$  avec les valeurs de  $H^0$  prises dans les tables.

### Exemples d'enthalpies standard

Un certain nombre de grandeurs sont caractéristiques d'un composé et il faut connaître les réactions qui les définissent.

#### I. Enthalpie standard de formation

Notée  $\Delta_f H^0$  ; elle correspond à l'enthalpie standard de formation d'un corps composé par la réaction de formation de ce corps à partir des éléments pris dans leur état standard.

**Par convention,  $\Delta_f H^0$  corps pur simple dans l'état standard = 0  $J \cdot mol^{-1}$  quelque soit T.**

## 1. Choix du corps pur simple

Exemple : pour l'élément oxygène, on prend  $O_2$ .

Pour le fer, il existe deux variétés cristallines. A l'état standard, l'élément fer est constitué par le fer  $\alpha$

Elément	Br	I	H	S	P	C	Na	N	O
Corps pur simple	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	S <sub>8</sub>	P <sub>4</sub>	C <sub>graphite</sub>	Na	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Etat physique sous p°	(l)	(s)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(g)

**Rq** : à chaque fois dans les tables que  $\Delta_f H^\circ = 0$  corps de référence.

## 2. Exemples d'équations bilans et d'enthalpies de formation

- $O_2$ . Pour toute température,  $O_2$ . gaz = référence cependant si on veut calculer  $\Delta_f H^\circ$  ( $O_2$ . liquide)

$$O_2(g) = O_2(l) \quad \Delta_f H^\circ(O_{2liq}) = H^\circ(O_{2,l}) - H^\circ(O_{2,g}) \text{ or } H^\circ(O_{2,g})=0 \text{ donc } \Delta_f H^\circ(O_{2liq}) \neq 0$$

Il faut donc faire attention à l'état physique !!!

- Formation de l'éthanol :  $2C_{\text{graphite}(s)} + 3H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CH_3CH_2OH(l) \quad \Delta_f H^\circ = -277 \text{ kJ/mol}$

- Formation de l'oxyde de fer III :  $2FeS_{(s)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} \quad \Delta_f H^\circ = -823.5 \text{ kJ/mol}$

## II. Enthalpie standard de réaction - Loi de Hess Notée $\Delta_r H^\circ$

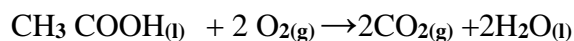
Pour une réaction quelconque symbolisée par :  $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_k \nu_k A_k$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H_T^\circ(A_k) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ(A_i)$$

Cette relation est vraie quelle que soit T.

**On peut calculer une grandeur standard de réaction en connaissant les grandeurs standard de formations des produits et des réactifs.**

Exemple : écrire la réaction de combustion de l'acide éthanóique et calculer la variation d'enthalpie de la réaction :



$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 2 \Delta_f H^\circ(H_2O(l)) - \Delta_f H^\circ(CH_3COOH(l)) - 2 \Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$$

$$\Delta_r H^\circ(298K) = -871.6 \text{ kJ/mol}$$

## III. Enthalpie standard de changement d'état

### 1. Changement d'état

Il s'agit d'une transformation physique.

**Fusion** : passage de l'état solide à l'état liquide ; Ex :  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
L'inverse de cette transformation étant la **solidification**.

**Vaporisation** : passage de l'état liquide à l'état gazeux ; Ex :  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   
L'inverse de cette transformation étant la **liquéfaction**.

**Sublimation** : passage de l'état solide à l'état gazeux ; Ex :  $\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$   
L'inverse de cette transformation étant la **condensation**.

Il peut s'agir aussi d'un **changement de structure cristalline** ; Ex :  $\text{C}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{d})$   
On dit que ce sont des variétés allotropiques.

## 2. Notation des enthalpies de changement d'état

Elles sont notées  $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{vap}}$  où  $L_f$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H$  où  $L_{\text{vap}}$  H. encore appelées **chaleurs latentes de changement d'état**.

Si la  $\Delta_{\text{fus}}H$  où  $L_f$  vaut -248 kJ/mol par exemple, l'enthalpie de la transformation inverse vaut +248kJ/mol.

Exemple : chaleur latente de fusion de la glace :

$$\text{à } 0^\circ\text{C} (273\text{K}) \longrightarrow L_f = 80 \text{ cal/g ou } 1440 \text{ cal/mol}$$

chaleur latente de vaporisation de l'eau à  $100^\circ\text{C}$  :

$$\text{à } 100^\circ\text{C} (373\text{K}) \longrightarrow L_v = 9730 \text{ cal/mol} = -L_{\text{cond}}$$

$$L_{\text{cong}} = -L_f = -80 \text{ cal/g.}$$

## IV. Enthalpie standard d'ionisation

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'ionisation d'un atome gazeux en ion positif (gazeux) :  $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{X}^+(\text{g}) + e^-$   $\Delta_{\text{ion}}H^0 > 0$  (il faut fournir de l'énergie pour arracher un électron). Il s'agit en toute rigueur de l'énergie interne à 0K de cette réaction.

## V. Enthalpie standard d'attachement électronique (AE)

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'addition d'un électron à l'atome gazeux pour former un ion négatif gazeux :  $\text{X}(\text{g}) + e^- \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$ , c'est en fait l'opposé de l'énergie interne à 0K.

$$E_{\text{att}} = E_{\text{x}^-} - E_{\text{x}}$$

si  $E_{\text{att}} > 0$   $E_{\text{x}^-} > E_{\text{x}}$  donc  $\text{X}^-$  est moins stable que X et inversement

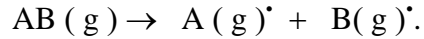
si  $E_{\text{att}} < 0$   $E_{\text{x}^-} < E_{\text{x}}$  donc  $\text{X}^-$  est plus stable que X.

On définit l'affinité électronique Ae comme l'opposé de l'enthalpie d'attachement électronique. Ae est d'autant plus grande que l'anion  $\text{X}^-$  est stable. Valeur élevée pour les halogènes (ion halogénure  $\text{X}^-(\text{g})$   $ns^2 np^6$  [ Gaz rare ]).

## VI. Energie de liaison

### 1. Définition

L'énergie de liaison de la liaison A-B est l'énergie interne à 0K de la réaction :

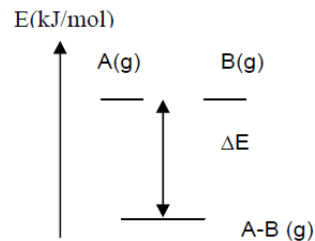


On l'assimile à l'enthalpie de réaction. Elle est caractéristique d'une liaison chimique. Elle est positive car il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison. On la note  $E_l$ . En pratique, il n'est pas possible d'isoler les atomes et une telle réaction est purement hypothétique. La réaction inverse est la réaction de dissociation.

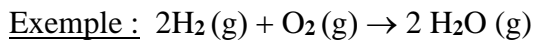
### 2. Distinction liaison faible/liaison forte

Suivant la valeur de  $\Delta E = E_{\text{liaison}}$  on distingue les liaisons fortes des liaisons faibles.

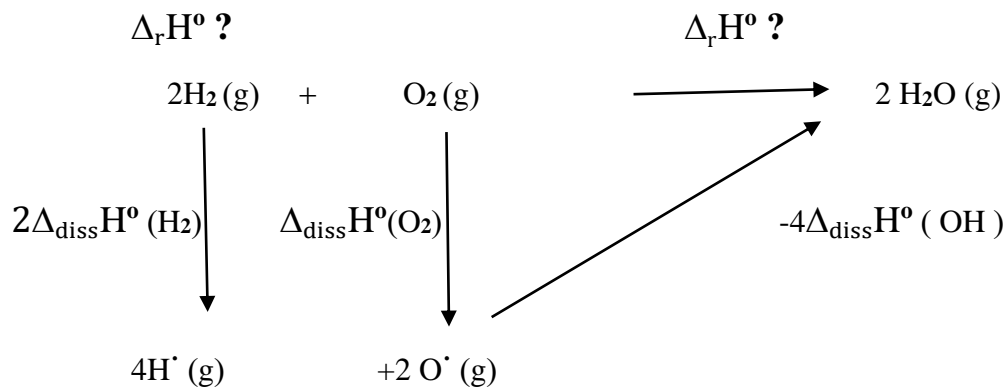
- Liaison forte : plusieurs centaines de kJ/mol (exemple : la liaison covalente, ionique)
- Liaison faible : quelques dizaines de kJ/mol (exemple: liaison hydrogène, de Van Der Waals)



### 1. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison



Il y a rupture de deux liaisons H-H et O=O pour donner des atomes isolés 4H et 2O puis formation de 4 nouvelles liaisons H-O (  $2H_2O$  ). Données :  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) = 428 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) = 436 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = 495 \text{ kJ/mol}$

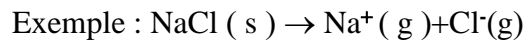
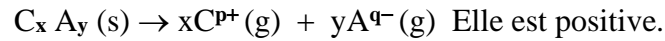


$$\Delta_r H^\circ = -4\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) + 2\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) + \Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = -345 \text{ kJ/mol}$$

## VII. Energie réticulaire : cas des composés ioniques

### 1. Définition

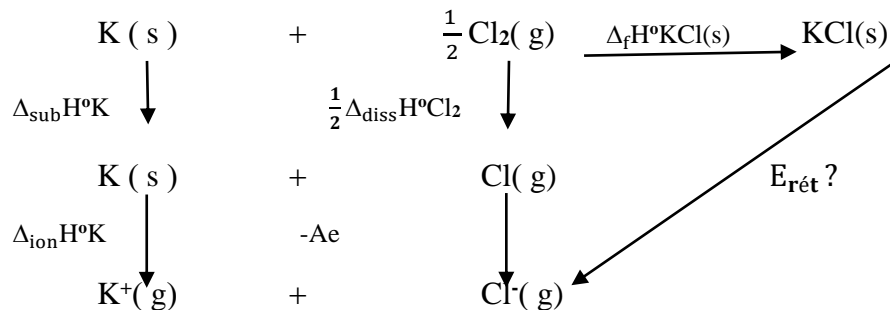
L'énergie réticulaire est l'énergie interne à 0K de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux supposés immobiles et séparés.



### 2. Détermination expérimentale : cycle de Born Haber

Sur l'exemple de KCl :

On construit deux chemins différents menant du même état initial  $K (s) + \frac{1}{2} Cl_2 (g)$  au même état final  $KCl(s)$ . Le premier direct correspond à l'enthalpie de formation ; le deuxième indirect correspond à différentes enthalpies mesurables.



Données :  $\Delta_f H^\circ KCl(s) = -453 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta_{sub} H^\circ K = 89 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta_{ion} H^\circ K = 418 \text{ kJ/mol}$  ;  
 $Ae = 349 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta_{diss} H^\circ Cl_2 = 244 \text{ kJ/mol}$  ;

$$E_{rét} = \Delta_f H^\circ KCl(s) + \Delta_{sub} H^\circ K + \Delta_{ion} H^\circ K + \frac{1}{2} \Delta_{diss} H^\circ Cl_2 - Ae = 715 \text{ kJ/mol}$$

## Le deuxième principe et l'entropie

Le premier principe traduit le très général principe de conservation de l'énergie dans un système mais l'expérience montre que certaines transformations qui satisferaient le premier principe ne se produisent pas en réalité.

Exemple : l'énergie thermique n'est pas transférée d'un corps froid à un corps chaud ; le transfert se fait toujours spontanément du chaud vers le froid.

Le premier principe est donc insuffisant pour rendre compte de tous les phénomènes thermodynamiques. Le second principe prévoit si la transformation est possible ou non grâce à l'introduction de la fonction d'état « entropie », symbolisé par S d'expression différentielle :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$



## I. L'entropie

### 1. Définition

Il existe une grandeur d'état extensive appelée **entropie notée S** qui caractérise l'état de désordre du système.

- $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$
- $dS = dS_e + dS_c$   $dS_e$ (échange);  $dS_c$ (création)
- $dS_r = 0$  pour les transformations réversible.  
 $dS_r < 0$  pour les transformations non- naturelles  
 $dS_r > 0$  pour les transformations naturelles(irréversible).

### 2. Cas d'un système monophasé formé d'un corps pur.

L'entropie est proportionnelle à la quantité de matière.  $S = n_i S_i^*$   $n_i$  entropie molaire.

L'entropie molaire est une caractéristique d'un corps pur dans des conditions données.

Sous  $P = P^\circ = 1 \text{ Bar}$  :  **$S_i^0$  entropie molaire standard.**

Les tables thermodynamiques donnent les entropies molaires standard à 298K.

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

### 3. Principe de Nernst (3ème principe de la thermodynamique)

L'entropie molaire de tous les corps purs cristallisés tend vers 0 lorsque la température tend vers 0K.

$$T = 0\text{K} \quad S_{0\text{K}}^0 = 0$$

**Rq** : ceci découle de la signification statistique de l'entropie. L'état cristallisé constitue l'état le plus ordonné d'un système. L'agitation de la matière diminue lorsque la température diminue.

### 4. Influence de la température.

- Aspect qualitatif : S augmente quand T augmente. Passage de solide à liquide puis gaz, S augmente.
- Aspect quantitatif : à P constante et en l'absence de transformation de matière  
 $dS = C_p \cdot dT / T$  Soit pour une mole de corps pur  $dS_i^* = C_{pi} \cdot dT / T$

$$\text{Par intégration : } S_i^*(T) = S_i^*(298\text{K}) + C_p \cdot \ln T / 298$$

$$\text{à } P = P^\circ \quad S_i^0(T) = S_i^0(298\text{K}) + C_p \cdot \ln T / 298$$

### 5. Cas d'un système formé de plusieurs corps purs mélangés dans une phase

L'entropie d'un système est toujours supérieure à la somme des entropies des corps purs car le mélange introduit du désordre.

Conséquence : difficulté pour calculer la variation d'entropie accompagnant une réaction chimique.

## II. Le second principe de la thermodynamique

### 1. Enoncé général

L'entropie de l'Univers (système + milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution. L'Univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps.

### 2. Enoncé « pratique »

Au cours d'une transformation de matière, la variation d'entropie  $\Delta S$  est :  $\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_c$

- $\Delta S_e$  : variation d'entropie d'échange qui est due aux transferts d'énergie thermique (échanges de chaleur avec le milieu extérieur).

- $\Delta S_c$  : variation d'entropie de création due aux transformations internes liées à des évolutions microscopiques du système.  $\Delta S_c \geq 0$ .

### 3. Transformations réversible/ irréversible (système non isolé).

Transformation réversible : Les variables d'état ont à tout instant des valeurs connues de sorte que la transformation de A vers B peut être représentée par une courbe. Par une évolution en sens inverse des variables d'état, il serait possible de revenir de B en A.

$$\Delta S_c = 0 \text{ donc } \Delta S = \Delta S_e$$

a) Supposons une Transformation réversible infinitésimale au cours de laquelle un système échange de la chaleur : à la température T avec le milieu extérieur. La variation d'entropie est égale à :

$$dS = \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$$

b) Lors du passage de l'état initial à l'état final, La variation d'entropie correspondante est :

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$$

c) Si la Transformation réversible est effectuée à température constante La variation d'entropie est égale à :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rév}}}{T}$$

Transformation irréversible (spontanée) : on ne peut pas retourner de B vers A. C'est le cas de toute transformation thermodynamique spontanée d'un système abandonné à lui-même.  $\Delta S_c > 0$ .

Si la Transformation irréversible est effectuée à température constante, on a :

$$dS > \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S > \frac{Q_{\text{irr}}}{T}$$

$$\Delta S = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$$

Conséquences immédiates :

- Calcul d'une variation d'entropie à partir des échanges de chaleur avec le milieu extérieur en considérant une transformation réversible :  $\Delta S = \Delta S_e = \delta Q_{\text{rév}} / T$ .
- On peut définir la température à partir de cette expression.

### Transformations réversible/ irréversible (système isolé).

Dans un tel système, il n'y a pas d'échange avec le milieu extérieur, donc  $dQ = 0$  et  $dW = 0$ , pour toute Transformations réversible ou irréversible.

- Transformations réversible  $\Delta S = 0$
- Transformation irréversible  $dS > 0$

### III. Entropie d'un gaz parfait

En raisonnant sur un chemin réversible :  $dS = \delta Q_{\text{rév}} / T = n C_p / T dT + n R dV / V$

### IV. Variation d'entropie dans une transformation de matière

#### 1. Entropie de réaction

$$\Delta_r S = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad \text{en J. K. mol}^{-1} \text{ grandeur intensive.}$$

#### 2. Entropie standard de réaction

$\Delta_r S^0$  correspond à tous les corps, réactifs et produits purs et seuls dans leur phase sous la pression de référence 1 Bar.

Pour une réaction chimique d'équation-bilan :  $\sum_k \nu_k A_k = \sum_i \nu_i A_i$

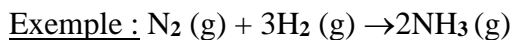
$$\Delta_r S^0 (298K) = \sum_k \nu_k S^0 (298K) \cdot (A_k) - \sum_i \nu_i S^0 (298K) \cdot (A_i)$$

Pour la calculer à une température différente :

$$\Delta_r S^0 (T) = \Delta_r S^0 (298K) + \Delta_r C_p^0 \times \ln T / 298$$

#### 3. Signe d'une entropie standard de réaction

On peut évaluer de façon qualitative le signe d'une entropie standard de réaction sachant que le désordre augmente lors du passage d'un solide à un liquide puis à un gaz.



4 moles de gaz  $\rightarrow$  2 moles de gaz, le désordre diminue  $\Delta S^0 > 0$

#### 4. Détermination de l'entropie molaire standard d'un corps à une température T.

Changement d'état physique à  $T_e$  (température de changement d'état)

A  $T_e$ , le changement d'état est réversible  $\Delta_r S = \Delta_r H / T_e$

## Enthalpie libre; évolution des systèmes

### I. Enthalpie libre

#### 1. Définition

La fonction thermodynamique enthalpie libre G comme aussi sous le nom de fonction de Gibbs et définie par la relation

$$G = H - TS$$

G fonction d'état extensive s'exprime en joule. L'enthalpie libre est une énergie. Elle représente toute l'énergie non calorifique pouvant être échangée lors de l'évolution d'un système en réaction.

Rq : elle se calcule à l'aide des potentiels chimiques  $\mu$ .

#### 2. Influence de la température

Toutes autres variables étant maintenues constantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right) = -H / T^2 \qquad \text{relation de Gibbs-Helmholtz}$$

#### 3. Enthalpie libre et réaction chimique

##### Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_P \quad \text{en J.mol}^{-1} \text{ grandeur intensive.}$$

##### Enthalpie libre standard

$\Delta_r G^0$  est calculée :

- Soit à partir des  $\Delta_r G^0$  enthalpie libre de formation données dans les tables thermodynamiques (remarque : même convention que pour  $\Delta_r H^0$  c'est-à-dire  $\Delta_r G^0 = 0$  pour les corps purs simples)
- Soit à partir de la relation :

$$\Delta_r G^0(298) = \Delta_r H^0(298) - T \cdot \Delta_r S^0(298)$$

Pour une température différente de 298K, on calcule

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 / T \cdot dT$$

On en déduit  $\Delta_r G^0(T)$ .

- Si  $\Delta_r H^0(T)$  connue, on applique Gibbs-Helmoltz  $\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} = -\Delta_r H^0 / T^2$  puis on intègre pour accéder à la variation d'enthalpie libre standard.
- Si  $\Delta_r S^0(T)$  connue, on applique  $\partial(\Delta_r G^0) / \partial T = -\Delta_r S^0$

### Aspect expérimental

Mesure directe d'une enthalpie libre de réaction : construction d'une pile fonctionnante réversiblement ; mesure de la fem  $\Delta E$ .

$$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

Exemple : pile Daniell

Etude de  $\Delta E$  en fonction de T d'où accès à  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$ .

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{\Delta_r H}{-nF} + \frac{T \Delta_r S}{nF}$$

En traçant,  $\Delta E = f(T)$ , l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à  $\Delta_r H$  et la pente à  $\Delta_r S$ .

## II. Evolution et équilibre

Soit un système chimique fermé dont la composition varie en raison de l'existence de la réaction chimique :

$$\sum_k \nu_k A_k = \sum_i \nu_i A_i$$

Lorsqu'on part d'un état initial quelconque, le système évolue irréversiblement dans le sens 1 (gauche vers droite) ou 2 (droite vers gauche) de façon à diminuer son enthalpie libre.

Lorsque l'état final est atteint, l'équilibre thermique et mécanique est réalisé (T et P sont les mêmes en tout point du système) et la composition ne varie plus : **état d'équilibre chimique du système.**

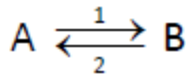
L'équilibre atteint, toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement dans un sens ou dans l'autre vers un nouvel état d'équilibre.

## III. Condition d'évolution et condition d'équilibre.

Toute évolution spontanée se fait avec création d'entropie donc diminution d'enthalpie libre  $\Delta G \leq 0$ .

$$\Delta_r G \cdot \partial \xi \leq 0$$

Lorsque le système ne peut plus évoluer, il est à l'équilibre  $\Delta_r G \cdot \partial \xi = 0$  soit  $\Delta_r G = 0$ .



Condition d'évolution :

$\Delta_r G$	$\partial \xi$	Sens d'évolution
<	> 0	1
>	< 0	2
=	= 0	équilibre

#### IV. Constante d'équilibre et quotient de réaction

##### 1. Définition de la constante d'équilibre

Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre thermodynamique notée  $K^\circ$  est définie par la relation :

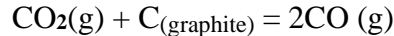
$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$$

Et  $K^\circ$  est sans dimension et ne dépend que de la température

$$K^\circ = \left[ \prod_K a_k^{v_k} \cdot / \prod_i a_i^{v_i} \right]_{\text{éq}}$$

Exemple d'application :

Calculer à 298K la constante d'équilibre thermodynamique de l'équilibre suivant :



Données :

Espèces	CO (g)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f G^0(298)$ KJ/mol	-137,1	-393,5

$$\Delta_r G^0 = 2 \Delta_f G^0(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f G^0(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f G^0(\text{C}, \text{graphite}) = 119,3 \text{ KJ/mol}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^0 / RT) = \exp(-119,3 \cdot 10^3 / 8,314 \times 298) = 1,2 \cdot 10^{-21}$$

Valeur très faible qui indique un équilibre très peu favorable à la formation de CO.

##### 2. Définition du quotient de réaction

$$Q_r = \prod_K a_k^{v_k} \cdot / \prod_i a_i^{v_i} \quad \text{hors équilibre}$$

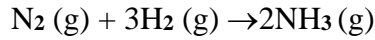
$$Q_r = K^\circ \text{ à l'équilibre } \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r = RT \ln (Q_r / K^\circ)$$

La comparaison de  $Q_r$  et  $K^\circ$  permet de trouver le signe de la variation d'enthalpie libre de la réaction et de connaître l'évolution.

Exemple d'application : Soit un système à 298K contenant du diazote, du dihydrogène et de l'ammoniac avec les pressions partielles respectives : 2 bars, 1 bar et 3 bars. Ce système est-il en équilibre ? Si non comment doit-il évoluer ?

Donnée :  $\Delta_f G^0(\text{NH}_3\text{g}) = -16,6 \text{ kJ / mol}$

- Calcul de  $K^\circ$  :



$$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln K^\circ = 2\Delta_f G^0(\text{NH}_3) - 3\Delta_f G^0(\text{H}_2) - \Delta_f G^0(\text{N}_2) = -33,2 \text{ kJ / mol}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^0 / RT) = 6,6 \cdot 10^5$$

- Calcul de  $Q_r$  :  $Q_r = a(\text{NH}_3)^2 / a(\text{H}_2)^3 \cdot a(\text{N}_2)$  c'est une fraction  $\frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{H}_2)^3 \cdot a(\text{N}_2)}$

$$Q_r = \frac{(P(\text{NH}_3)/P_0)^2 / ((P(\text{H}_2)/P_0)^3 \cdot (P(\text{N}_2)/P_0))}{(P(\text{H}_2)/P_0)^3 \cdot (P(\text{N}_2)/P_0)} = \frac{p(\text{NH}_3)^2 \cdot (P_0)^2}{P(\text{H}_2)^3 \cdot P(\text{N}_2)} = 3^2 \cdot 1^2 / 1^3 \cdot 2 = 4,5$$

$Q_r \neq K^\circ$  le système n'est donc pas à l'équilibre. Il doit évoluer tel que  $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ .

$\Delta_r G = RT \cdot \ln \frac{Q_r}{K^\circ} = -29500 \text{ kJ/mol} < 0$ . Donc évolution dans le sens de la formation de  $\text{NH}_3$  (gauche vers droite).

## V. Notion d'affinité

On peut aussi raisonner avec l'affinité définie par :

$$A = -\Delta_r G$$

$$d\xi > 0 \text{ évolution}$$

$$A = 0 \text{ équilibre}$$

### Exemple d'application :

Soit l'équilibre en phase gazeuse :  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

L'affinité standard de cette réaction est donnée par la relation :

$$A^\circ = 495000 - 7,80 T \cdot \ln T - 33T - 0,01T^2$$

A la température  $T$ , sous la pression totale  $P = 1 \text{ bar}$  des quantités  $n_1$  de dihydrogène,  $n_2$  de dioxygène et  $n_3$  d'eau sont mélangées.

Calculer l'affinité de ce mélange dans les trois cas suivants :

a)  $n_1 = n_2 = n_3 = 0,333 \text{ mol}$  et  $T = 1500 \text{ K}$ .

b)  $n_1 = n_2 = 0,050 \text{ mol}$ ,  $n_3 = 0,900 \text{ mol}$  et  $T = 1500 \text{ K}$ .

c)  $n_1 = 0,066 \text{ mol}$ ,  $n_2 = 0,033 \text{ mol}$ ,  $n_3 = 0,900 \text{ mol}$  et  $T = 3000 \text{ K}$

$$A = A^\circ - RT \cdot \ln Q_r \text{ avec } Q_r = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_0}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^2} = \frac{n_3^2 \cdot n_{\text{total}} \cdot P_0}{n_1^2 \cdot n_2^2 \cdot P}$$

Evolution spontanée si  $A \cdot d\xi > 0$ . Il faut donc regarder le signe de  $d\xi$ .

	<b>T(K)</b>	<b>A°</b>	<b>A</b>	<b>dξ</b>	<b>Sens d'évolution</b>
a)	1500	337,4	323,7	> 0	←

b)	1500	337,4	227,95	> 0	←
c)	3000	118,6	-96,05	< 0	⇐

## VI. Variation de la constante d'équilibre et évolution de l'équilibre avec la température.

### 1. Relation de Van 't Hoff

Compte tenu de la relation  $\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} = -\Delta_r H^0 / T^2$  et de la définition de la constante d'équilibre, il en résulte la relation suivante appelée relation de Van 't Hoff :

$$\frac{d(\ln K^{\circ}(T))}{dT} = \Delta_r H^0(T) / RT^2$$

Lorsque T augmente :

- Si  $\Delta_r H^0 < 0$  (réaction exothermique),  $d(\ln K^{\circ}(T)) < 0$ ,  $K^{\circ}$  diminue .
- Si  $\Delta_r H^0 > 0$  (réaction endothermique),  $d(\ln K^{\circ}(T)) > 0$ ,  $K^{\circ}$  augmente.

Connaissant la constante d'équilibre à une température  $T_1$ , il faut connaître la variation d'enthalpie standard de réaction à une température quelconque pour déterminer la constante d'équilibre à une température  $T_2$ .

### 2. Evolution de l'équilibre avec la température

Une augmentation de température tend à faire évoluer le système réactionnel dans le sens endothermique de la réaction. Ceci découle directement de la relation de Van 't Hoff.

**Remarque :** Les effets de la pression, de l'ajout de constituants actifs ou inertes sur un système en équilibre seront vus ultérieurement.

Edité par Pr. Y. OUENNOUGHI