

Thermodynamique chimique

I Introduction

1- Les différentielles

La **dérivée** d'une fonction $f(x)$ de la seule variable x est définie à partir du **taux de variation** :

$$f'(x_0) \hat{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \varepsilon) - f(x_0)}{\varepsilon} \text{ ou encore : } f'(x_0) = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + dx) - f(x_0)}{dx}$$

notation que l'on simplifie en physique en adoptant la convention selon laquelle dx est une variation de x toujours assez petite pour tendre vers zéro. On omet alors d'écrire \lim , ce qui donne :

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0 + dx) - f(x_0)}{dx} \Rightarrow f(x_0 + dx) - f(x_0) = f'(x_0) \times dx \quad (1)$$

Le membre de gauche désigne une variation infinitésimale de f , notée df , aussi appelée **différentielle de f** :

$$df = f'(x_0) dx \Rightarrow f'(x_0) = \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_0}$$

REMARQUE La relation (1) est une simplification au premier ordre en dx de la série de Taylor :

$$f(x_0 + dx) = f(x_0) + f'(x_0) dx + \sum_{n=2}^{\infty} f^{(n)}(x_0) \times \frac{(dx)^n}{n!} \simeq f(x_0) + f'(x_0) dx$$

De même, pour une fonction $f(x, y)$ de deux variables, la différentielle df désigne la variation de f consécutive au passage du point (x, y) au point $(x + dx, y + dy)$:

$$df \hat{=} f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

Par exemple, si $f(x, y) = x^2 \times y$, $\frac{\partial f}{\partial x} = 2xy$ et $\frac{\partial f}{\partial y} = x^2$, de sorte que :

$$df = 2xy dx + x^2 dy$$

ce que l'on peut confirmer à l'aide d'un calcul direct :

$$\begin{aligned} df &\hat{=} f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = (x + dx)^2(y + dy) - (x^2 y) = (x^2 + 2x dx + dx^2)(y + dy) - (x^2 y) \\ &= 2xy dx + x^2 dy + 2x dx dy + y dx^2 + dx^2 dy \simeq 2xy dx + x^2 dy \text{ à l'ordre 1 en } dx \text{ et } dy \end{aligned}$$

À retenir : Les règles de calcul différentiel sont les mêmes que pour les dérivées. Ainsi, si α est une constante, f et g des fonctions :

$$d(\alpha f) = \alpha df \quad d(f + g) = df + dg \quad d(f \times g) = f dg + g df$$

À retenir : Une grandeur infiniment petite $F(x, y) dx + G(x, y) dy$ est une différentielle si et seulement si les dérivées croisées peuvent s'identifier :

$$\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial G}{\partial x} \Leftrightarrow F(x, y) dx + G(x, y) dy = df$$

ce qui signifie aussi qu'il existe une fonction f dont la variation élémentaire s'écrit sous la forme $F dx + G dy$.

Dans le cas contraire, cette grandeur est simplement infiniment petite, mais n'exprime pas une variation infinitésimale ; on la note δg pour ne pas la confondre avec dg (qui désignerait la différentielle de g) :

$$\frac{\partial F}{\partial y} \neq \frac{\partial G}{\partial x} \Rightarrow F(x, y) dx + G(x, y) dy = \delta g \neq dg$$

Cette propriété découle du théorème de Schwartz¹ selon lequel pour toute fonction régulière, les dérivées secondes ne dépendent pas de l'ordre dans lequel elles sont effectuées : $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$.

EXERCICE

Les expressions suivantes sont-elles des différentielles ? le cas échéant, de quelle fonction $f(x, y)$?

- $A = 3x^2y^2 dx + 3x^3y dy$
- $B = \frac{a dx}{ax + by} - \frac{ax dy}{(ax + by)y}$ où a et b sont des constantes.

Corrigé

- Notons $F = 3x^2y^2$ et $G = 3x^3y$ les fonctions permettant de présenter A sous la forme : $A = F dx + G dy$ et calculons les dérivées partielles :

$$\frac{\partial F}{\partial y} = 6x^2y \text{ et } \frac{\partial G}{\partial x} = 9x^2y \neq \frac{\partial F}{\partial y}$$

L'inégalité de ces expressions suffit à prouver qu'il n'existe pas de fonction f permettant d'écrire $A = df$, ce que permet de confirmer le raisonnement suivant :

$$A = \underbrace{3x^2 dx}_{u'} \underbrace{y^2}_v + \underbrace{x^3}_u \underbrace{2y dy}_{v'} + x^3y dy$$

En exploitant l'analogie entre différentielles et dérivées, on trouve que $u'v + uv' = (uv)'$ fournit :

$$A = d(x^3y^2) + x^3y dy \text{ car } 3x^2 dx = d(x^3) \text{ et } 2y dy = d(y^2)$$

Or, comme il n'est pas possible de trouver une fonction g dont $x^3y dy$ serait la différentielle, il n'est pas possible d'écrire $A = d(x^3y^2) + dg = d(x^3y + g)$, ce qui signifie aussi que A est un terme infiniment petit qui n'est pas une différentielle.

- Avec un raisonnement analogue, on pose $B = F(x, y) dx + G(x, y) dy$, avec :

$$F(x, y) = \frac{a}{ax + by} \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial y} = \frac{-ab}{(ax + by)^2}$$

et :

$$G(x, y) = \frac{-ax}{(ax + by)y} = -\frac{a}{y} \times \frac{x}{ax + by} \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial x} = -\frac{a}{y} \times \frac{(ax + by) - x \times a}{(ax + by)^2} = \frac{-ab}{(ax + by)^2}$$

- Démonstration : La différentielle associée à la fonction $f(x, y)$ vaut :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = F dx + G dy \Rightarrow F = \frac{\partial f}{\partial x} \text{ et } G = \frac{\partial f}{\partial y}$$

Or, d'après le théorème de Schwartz :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial G}{\partial x}$$

Ainsi, l'identité $\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial G}{\partial x}$ révèle qu'il existe une fonction $f(x, y)$ dont la différentielle s'écrit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = \frac{a}{ax + by} dx - \frac{ax}{(ax + by)y} dy \quad (2)$$

Par identification :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{a}{ax + by} \Rightarrow f(x, y) = \ln(ax + by) + K \quad (3)$$

où K est une constante d'intégration... pas au sens classique du terme ! En fait, toute fonction $K(y)$ vérifie l'identification (3). Or, dans l'équation (2), $f(x, y)$ doit aussi assurer l'identité des termes en dy :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial y} &= \frac{-ax}{(ax + by)y} = \frac{b}{ax + by} + \frac{dK}{dy} \Rightarrow \frac{dK}{dy} = \frac{-ax}{(ax + by)y} - \frac{b}{ax + by} \\ &\Rightarrow \frac{dK}{dy} = \frac{-ax - by}{(ax + by)y} = -\frac{1}{y} \Rightarrow K(y) = -\ln y + C \text{ où } C = \text{cte} \end{aligned}$$

Finalement, B est la différentielle de la fonction :

$$f(x, y) = \ln(ax + by) - \ln y + C = \ln\left(\frac{ax}{y} + b\right) + C$$

2- Quelques définitions

Dans la suite du document, la notation $A \hat{=} B$ signifie que « A est défini comme B ».

Dans un mélange de N espèces (par exemple l'air : $O_2 + N_2 + Ar + \dots$), le nombre de moles d'une espèce (i) sera noté n_i et la composition totale de ce mélange sera donnée par le vecteur :

$$\tilde{n} \hat{=} (n_1, \dots, n_N)$$

On note ici $G(T, p, \tilde{n})$ une grandeur extensive² (par exemple le volume, l'énergie interne, l'entropie...) qui sera supposée dépendre de la température T , de la pression p et de la composition \tilde{n} .

Lorsqu'une grandeur sera associée à un corps pur, elle sera repérée par un astérisque. Par exemple, un volume V^* d'eau indique un volume V d'eau pure.



DÉFINITION

Soit $G^*(T, p, \tilde{n})$ une grandeur extensive relative à n_i moles d'un corps pur. On lui associe la **grandeur molaire**, indépendante de n_i :

$$G_{mi}^* \hat{=} \frac{G^*(T, p, n_i)}{n_i} \Rightarrow G^*(T, p, n_i) = n_i \times G_{mi}^*(T, p)$$

Par exemple à 298 K et sous une pression $P_0 = 10^5$ Pa, le volume molaire du dioxygène vaut $V_m^* = 22,4$ L. Donc, un système contenant deux moles de dioxygène dans les mêmes conditions de température et de pression occupe un volume $V^* = 2 \times 22,4 = 44,8$ L.



DÉFINITION

Soit $G(T, p, \tilde{n})$ une grandeur extensive relative à un mélange de composition \tilde{n} . On lui associe une **grandeur molaire partielle** pour une des espèces (i) qui le composent :

$$G_{mi}(T, p, \tilde{n}) \hat{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

REMARQUE

$G_{mi}(T, p, \tilde{n})$ dépend de la composition, contrairement à $G_{mi}^*(T, p)$.

2. Une grandeur est extensive lorsqu'elle dépend de la quantité de matière du système. En général, elle est aussi additive. Par exemple, le volume d'eau contenu dans un récipient dépend de la quantité de matière et le mélange de deux récipients contenant chacun un litre d'eau produit un volume de 2 litres d'eau.

En revanche, une grandeur est intensive si elle peut être mesurée en chaque point du système ; elle n'est pas additive. Par exemple la température peut être mesurée en chaque point du récipient contenant de l'eau et le mélange de deux volumes d'eau à 50°C produit un volume d'eau à 50°C (et non 100°C).

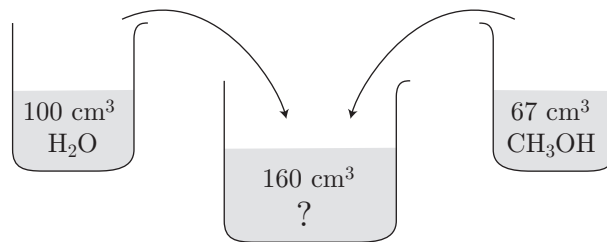
On démontre³ (la démonstration n'est pas au programme) que la grandeur extensive G vérifie l'**identité d'Euler** :

$$G(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i \times G_{mi}(T, p, \tilde{n}) \quad (4)$$

Attention : De manière générale, les grandeurs molaires partielles (dans les mélanges) $G_{mi}(T, p, \tilde{n})$ ne s'identifient pas aux grandeurs molaires (dans un corps pur) $G_{mi}^*(T, p)$, c'est-à-dire :

$$G(T, p, \tilde{n}) \neq \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}^*(T, p) \text{ (en général)}$$

Par exemple, on observe expérimentalement que la dilution de $V_{\text{alcool}}^* = 67 \text{ cm}^3$ de méthanol (CH_3OH) dans $V_{\text{eau}}^* = 1 \text{ L} = 100 \text{ cm}^3$ d'eau produit un mélange de volume $V = 160 \text{ cm}^3$ différent de $V_{\text{alcool}}^* + V_{\text{eau}}^* = 167 \text{ cm}^3$.



Un tel phénomène s'explique par les interactions entre les molécules d'eau (H_2O) et celle de méthanol : la formation de liaisons hydrogène permet l'interaction entre ces deux espèces.

À retenir : On pourra ainsi retenir que, d'une manière générale, pour une grandeur extensive G , le mélange de N espèces n'équivaut pas à un lot de ces N espèces ; des interactions peuvent se produire.

$$n_1 + n_2 + \dots + n_N \quad \neq \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline n_1 & n_2 & \dots & n_N \\ \hline n_1 G_{m1}^* & n_2 G_{m2}^* & \dots & n_N G_{mN}^* \\ \hline \end{array}$$

EXERCICE

Quand une mole d'eau est ajoutée à un grand excès de solution eau-méthanol de titre molaire $x = 0,4$ en méthanol, le volume de la solution s'accroît de $17,35 \text{ cm}^3$.

Quand une mole de méthanol est ajoutée à la même solution, le volume s'accroît de $39,00 \text{ cm}^3$.

3. Considérons λ systèmes identiques, à la température T_0 , pression P_0 et de composition $\tilde{n}_0 = (n_{01}, n_{02}, \dots, n_{0N})$ et intéressons-nous à une grandeur extensive $G(T_0, P_0, \tilde{n}_0)$.

La réunion de ces systèmes produit un nouveau système sous (T_0, P_0) et de composition $\tilde{n} = \lambda \tilde{n}_0$ (car $n_i = \lambda n_{i0}$ au cours du mélange). Or, puisque G est une grandeur extensive, il s'ensuit que : $G(T_0, P_0, \tilde{n}) = \lambda \times G(T_0, P_0, \tilde{n}_0) = \psi$.

Calculons alors l'accroissement $d\psi$ de ψ consécutif à un accroissement $d\lambda$ de λ (les paramètres T_0 , P_0 et \tilde{n}_0 demeurant constants) :

$$\psi = G(T_0, P_0, \tilde{n}_0) = G(T_0, P_0, n_1, \dots, n_N)$$

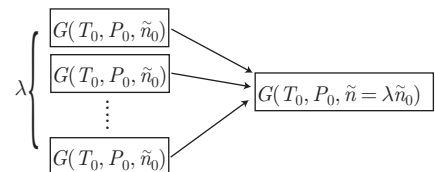
d'où :

$$d\psi = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i = \sum_{i=1}^N G_{mi}(T_0, P_0, \tilde{n}_0) \times (n_{0i} d\lambda) = \left(\sum_{i=1}^N G_{mi}(T_0, P_0, \tilde{n}_0) n_{0i} \right) d\lambda$$

et :

$$\psi = \lambda G(T_0, P_0, \tilde{n}_0) \Rightarrow d\psi = d\lambda \times G(T_0, P_0, \tilde{n}_0)$$

L'identification de ces expressions confirme bien que $G(T_0, P_0, \tilde{n}_0) = \sum_{i=1}^N n_{0i} G_{mi}(T_0, P_0, \tilde{n}_0)$



1. Calculer le volume d'une solution contenant 0,4 mole de méthanol (CH_3OH) et 0,6 mole d'eau.
2. On appelle *solution idéale* une solution dans laquelle les volumes molaire V_{mi}^* et molaires partiels (V_{mi}) sont égaux. Que vaudrait le volume de la solution précédente si elle était idéale ?

Données numériques :

- masse volumique du méthanol : $\rho_1 = 0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- masse volumique de l'eau : $\rho_2 = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- masses molaires : $M_H = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Corrigé

1. En notant n_1, n_2 les nombres de moles respectifs de méthanol et d'eau, de volumes molaires partiels V_{m1} et V_{m2} , le volume de la solution réelle vaut :

$$V = n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2} \quad (5)$$

Or, l'accroissement $\Delta n_1 = 1$ mol de méthanol s'accompagne d'une augmentation de volume :

$$\Delta V = \Delta n_1 V_{m1} = 39,00 \text{ cm}^3 \Rightarrow V_{m1} = \frac{\Delta V}{\Delta n_1} = 39,00 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

De même, lors de l'ajout de $\Delta n_2 = 2$ mol d'eau :

$$\Delta V = \Delta n_2 V_{m2} = 17,35 \text{ cm}^3 \Rightarrow V_{m2} = \frac{\Delta V}{\Delta n_2} = 17,35 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

Par conséquent, la relation (5) donne directement le volume de la solution composée de $n_1 = 0,4$ mol de méthanol et de $n_2 = 0,6$ mol d'eau :

$$V = 0,4 \times 39,00 + 0,6 \times 17,35 \Rightarrow V = 26,01 \text{ cm}^3$$

2. Si la solution était idéale, son volume vaudrait :

$$V' = n_1 V_{m1}^* + n_2 V_{m2}^*$$

où les volumes molaires s'obtiennent à partir des masses volumiques :

$$\rho = \frac{m}{V} = n \frac{M}{V} \Rightarrow V_m^* = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho} \text{ avec } M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow V_{m1}^* = \frac{32}{0,79} = 40,51 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } V_{m2}^* = \frac{18}{1} = 18,00 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow V' = 0,4 \times 40,51 + 0,6 \times 18,00 \Rightarrow V' = 27,00 \text{ cm}^3$$

Cet exemple montre qu'il y a contraction du volume lors du mélange non idéal.



DÉFINITION

La **pression standard** est définie par : $P_0 \hat{=} 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$



DÉFINITION

L'état standard d'une espèce gazeuse ou d'une phase condensée, à la température T , est l'état de cette espèce pure à la pression standard P_0 , à la température T .

REMARQUE

L'état standard peut ne pas exister réellement. Par exemple, l'état standard de l'eau gazeuse $\text{H}_2\text{O}_{(gaz)}$ à 298 K est la vapeur d'eau pure, à la pression P_0 et à 25°C, bien que dans ces conditions cette vapeur n'existe pas pure !



DÉFINITION

L'état standard d'un soluté à la température T est l'état de ce constituant à la concentration $C_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sous la pression standard P_0 , qui n'interagit pas avec les autres constituants de la solution (comme s'il était infiniment dilué).

 DÉFINITION

La **grandeur molaire standard** G (extensive) d'une espèce i est la grandeur de cette espèce dans son état standard :

$$G_{mi}^0(T) \hat{=} G_{mi}^*(T, P_0)$$

Dans son état standard, l'espèce est considérée comme pure (la grandeur molaire n'est pas partielle), d'où l'emploi de la notation $G_{mi}^*(T, P_0)$ et la pression vaut P_0 (ce qui justifie la définition précédente).

 DÉFINITION

La **grandeur standard** d'un mélange est définie par :

$$G^0(T) \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}^0(T)$$

Attention : En général, il ne faut pas confondre $G^0(T)$ et $G(T, P_0, \tilde{n})$

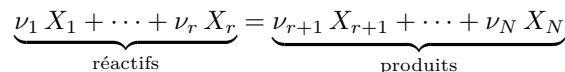
car l'inégalité :

$$G_{mi}(T, p, \tilde{n}) \hat{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} \neq G_{mi}^*(T, p)$$

a pour conséquence :

$$\begin{aligned} G(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}(T, p, \tilde{n}) &\Rightarrow G(T, P_0, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}(T, P_0, \tilde{n}) \neq \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}^0(T) \\ &\Rightarrow G(T, P_0, \tilde{n}) \neq G^0(T) \end{aligned}$$

Dans le cours de chimie, une réaction sera toujours associée à une **équation-bilan**, dont les membres de gauche et de droite feront apparaître respectivement les **réactifs** et les **produits** :



Les grandeurs X_i sont les formules chimiques des espèces chimiques impliquées et $\{\nu_i\}$ désignent les **coefficients stœchiométriques**.

Si $n_i(t)$ désigne la quantité de matière (en moles) de l'espèce X_i à l'instant t , n_{i0} sa valeur initiale, **l'avancement** de la réaction est le paramètre $\xi = \xi(t)$ décrivant la composition du milieu réactionnel à chaque instant :

$$\begin{cases} n_i(t) = n_{i0} + \nu_i \xi \text{ pour } i \in \{r+1, \dots, N\} \text{ (produits)} \\ n_i(t) = n_{i0} - \nu_i \xi \text{ pour } i \in \{1, \dots, r\} \text{ (réactifs)} \end{cases}$$

Afin d'homogénéiser les notations, on introduit les **coefficients stœchiométriques algébriques** :

$$\begin{cases} \bar{\nu}_i \hat{=} \nu_i \text{ pour } i \in \{r+1, \dots, N\} \\ \bar{\nu}_i \hat{=} -\nu_i \text{ pour } i \in \{1, \dots, r\} \end{cases} \Rightarrow n_i(t) = n_{i0} + \bar{\nu}_i \xi(t) \forall i \in \{1, \dots, N\}$$

 DÉFINITION

On appelle **grandeur de réaction** associée à la grandeur G extensive la dérivée :

$$\Delta_r G \hat{=} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} \text{ où } G = G(T, p, \xi)$$

REMARQUE

Il convient de ne pas confondre $\Delta_r G$ avec une variation ΔG . Par exemple, une variation d'énergie interne ΔU s'exprime en joules tandis que $\Delta_r U$ s'exprime en $J.mol^{-1}$.



DÉFINITION

La **grandeur standard de réaction** associée à la grandeur G est définie à partir de la grandeur standard G^0 :

$$\Delta_r G^0 \hat{=} \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_T \quad \text{où } G^0 = G^0(T, \xi)$$

II Applications du premier principe

1– Expression différentielle du premier principe

a– L'énergie interne

L'énergie d'un système est composée :

- d'une énergie cinétique $E_{c \text{ tot}}$ comprenant l'énergie cinétique macroscopique E_c (du centre d'inertie G par exemple) et l'énergie cinétique interne microscopique $E_{c \text{ int}}$ (par exemple l'agitation moléculaire, dans le référentiel de G , invisible à l'œil nu) ;
- d'une énergie potentielle $E_{p \text{ tot}}$ comprenant l'énergie potentielle E_p liée aux forces externes qui s'exercent sur le système (poids, ...) et l'énergie potentielle interne $E_{p \text{ int}}$ (par exemple les liaisons chimiques).

$$E_{c \text{ tot}} = E_c + E_{c \text{ int}} \quad E_{p \text{ tot}} = E_p + E_{p \text{ int}}$$

L'énergie totale vaut alors :

$$E_{\text{tot}} = E_{c \text{ tot}} + E_{p \text{ tot}} = E_c + E_p + E_{c \text{ int}} + E_{p \text{ int}} = E_m + U$$

où $E_m = E_c + E_p$ désigne l'**énergie mécanique** du système et $U = E_{c \text{ int}} + E_{p \text{ int}}$ désigne son **énergie interne**. Le **premier principe de la thermodynamique** stipule que pour modifier l'énergie totale d'un système, il faut lui apporter une **énergie thermique** Q ou un travail W_{nc} provenant de forces extérieures non conservatives :

$$\Delta E_{\text{tot}} \hat{=} Q + W_{nc}$$

c'est-à-dire :

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q + W_{nc} \Rightarrow \Delta U + \Delta E_c = Q + W_{nc} - \Delta E_p$$

En utilisant la définition de l'énergie potentielle relativement au travail des forces conservatives : $W_c \hat{=} -\Delta E_p$, on trouve finalement :

$$\Delta U + \Delta E_c = Q + W_{nc} + W_c = W + W_{\text{tot}}$$

où W_{tot} est le travail exercé sur le système par l'ensemble des actions extérieures : forces conservatives, forces dissipatives (frottements, viscosité, ...), forces « utiles » (pompe, turbine...).

Cette loi admet également une formulation différentielle lorsque les transformations sont infinitésimales :

$$dU + dE_c = \delta Q + \delta W_{\text{tot}} \quad (6)$$

Dans la pratique, on travaillera dans les conditions suivantes :

- le système demeurera immobile : $dE_c = 0$;
- lorsque son volume variera de dV , sous l'effet d'une pression extérieure p_{ext} , le système recevra du travail mécanique de pression $\delta W_p = -p_{\text{ext}} dV$;
- les forces autres que celles de pression (électriques, gravitationnelles,...) exerceront sur le système un travail élémentaire $\delta W'_{\text{ext}}$.

La loi (6) sera ainsi utilisée sous sa forme simplifiée :

$$dU = \delta Q - p_{\text{ext}} dV + \delta W'_{\text{ext}} \quad (7)$$



DÉFINITION

Dans la suite du cours, les paramètres d'état relatifs à l'extérieur du système seront accompagnés de l'indice ext (p_{ext} , T_{ext} désignent ainsi la pression et la température à l'extérieur du système), tandis que les grandeurs relatives au système n'auront pas cet indice (p , T ,... sont la pression, la température... à l'intérieur du système).



DÉFINITION

Une transformation est **transformation réversible** lorsque le système évolue en restant en équilibre :

- thermique avec l'extérieur : $T = T_{\text{ext}}$ et sa température T est uniforme ;
- mécanique avec l'extérieur : $p = p_{\text{ext}}$ et la transformation est alors quasi-statique ;
- chimique avec une composition \tilde{n} constante et homogène ;
- électrique, avec un potentiel électrique V constant et uniforme.

La **première loi de Joule** stipule que l'énergie interne $U(T, n)$ d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, de sa quantité de matière et de son atomicité (mono-, di- ou tri-atomique). Au cours d'une variation élémentaire dT :

$$dU = C_v dT \text{ pour un gaz parfait (GP)}$$

où C_v désigne la **capacité thermique à «volume constant»**, indépendante de la température. Par exemple, pour un GP mono-atomique, $C_v = \frac{3}{2} nR$ ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ étant la **constante molaire des gaz parfaits**) .

Dans un cas plus général, l'énergie interne $U(T, V, \tilde{n})$ peut dépendre de T , du volume V et de la composition $\tilde{n} = (n_1, \dots, n_N)$ de l'éventuel mélange. La différentielle de U s'écrit alors :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \tilde{n}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \tilde{n}} dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} dn_i$$

Notamment, lorsque la composition demeure constante ($dn_i = 0$) et pour une phase condensée (notée désormais φ) ; le volume V est alors invariable ($dV \simeq 0$) et on peut encore poser :

$$dU \simeq C_v dT \text{ où } C_v(n, T) \hat{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \tilde{n}} \text{ pour } \varphi$$

REMARQUE

En l'absence de forces autres que celles de pression, au cours d'une transformation isochore ($V = \text{cte}$), la loi (7) :

$$dU = \delta Q_v \Rightarrow \Delta U = Q_v$$

montre que l'énergie thermique reçue par le système sert à augmenter son énergie interne.

REMARQUE

Bien que les termes du membre de droite de l'identité (7) ne soient pas des différentielles :

$$dU = \delta Q - p_{\text{ext}} dV + \delta W'_{\text{ext}}$$

dU est une différentielle car $U(T, V, \tilde{n})$ est une fonction d'état qui ne dépend que des paramètres T, V, \tilde{n} .

b- Enthalpie



DÉFINITION

Un système de volume V , dont la pression interne vaut p et dont l'énergie interne vaut U , possède une **enthalpie** définie par :

$$H \hat{=} U + pV$$

Lorsque la température de n moles d'un gaz parfait varie de dT , à composition constante, l'équation d'état $pV = nRT$ indique que :

$$dH = dU + d(pV) = C_v dT + d(nRT) = C_v dT + nR dT$$

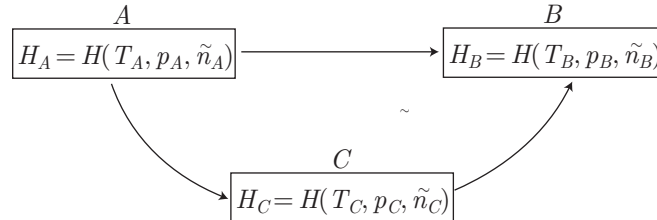
Il existe donc un paramètre C_p , appelé **capacité thermique à pression constante** permettant d'écrire la **deuxième loi de Joule** :

$$dH = C_p dT \text{ pour un gaz parfait}$$

Ce paramètre vérifie alors la **relation de Mayer** :

$$C_p = C_v + nR$$

La fonction d'état $H(T, p, \tilde{n})$ ne dépend que des paramètres d'état T , p et \tilde{n} , ce qui implique que la variation de H entre deux états A et B ne dépend pas de la transformation qui relie ces états :



$$\Delta H_{AB} = H_B - H_A = (H_B - H_C) + (H_C - H_A) \Rightarrow \Delta H_{AB} = \Delta H_{AC} + \Delta H_{BC}$$

À retenir : Pour une phase condensée, la fonction $H(T, p, \tilde{n})$ dépend très peu de la pression :

$$H(T, p, \tilde{n}) \simeq H(T, P_0, \tilde{n}) \text{ pour une phase condensée}$$

Ainsi, à composition constante ($d\tilde{n} = 0$), la différentielle de H s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \tilde{n}} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \tilde{n}} dp \simeq \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \tilde{n}} dT \text{ car } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \tilde{n}} \simeq 0$$

ce qui permet d'écrire :

$$dH \simeq C_p dT \text{ où } C_p(T, p, \tilde{n}) \hat{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \tilde{n}} \text{ pour une phase condensée} \quad (8)$$

Il découle du premier principe (7) que :

$$\begin{aligned} dH = d(U + pV) &= dU + d(pV) = (\delta Q - p_{\text{ext}} dV + \delta W'_{\text{ext}}) + (p dV + V dp) \\ &= \delta Q + V dp + (p - p_{\text{ext}}) dV + \delta W'_{\text{ext}} \end{aligned}$$

Or, au laboratoire de chimie, la pression du milieu réactionnel (dans le bécher) s'identifie souvent à celle du laboratoire (p), de sorte que :

$$p = p_{\text{ext}} \Rightarrow dH = \delta Q + V dp + \delta W'_{\text{ext}} \quad (9)$$

Au cours d'une transformation isochore ($dp = 0$) et en l'absence de travaux de forces autres que celles de pression, l'énergie thermique reçue par le système sert à son augmentation d'enthalpie :

$$\delta Q_p = dH$$

L'enthalpie de n_i moles d'un corps pur s'exprime en fonction de **l'enthalpie molaire** :

$$H^*(T, p, n_i) = n_i H_{mi}^*(T, p)$$

et sa variation, à l'issue d'un accroissement dT de la température (à composition n_i constante), suit la loi (8) :

$$dH^* = C_p^*(T, p, n_i) dT = n_i dH_{mi}^* \Rightarrow dH_{mi}^* = \frac{C_p^*(T, p, n_i)}{n_i} dT$$

ce qui montre que la capacité thermique C_p^* est une grandeur extensive dont la valeur molaire C_{pmi}^* vérifie :

$$C_{pmi}^*(T, p) \hat{=} \frac{1}{n_i} C_p^*(T, p, n_i) \Rightarrow dH_{mi}^* = C_{pmi}^* dT \quad (10)$$

2– Effets thermiques d'une transformation

a– Enthalpie standard de réaction

L'enthalpie $H(T, p, \tilde{n})$ d'un système constitué d'un mélange quelconque de N espèces chimiques vérifie l'identité d'Euler (relation 4, page 4) :

$$H(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}(T, p, \tilde{n}) \text{ où } H_{mi}(T, p, \tilde{n}) \hat{=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Dans la suite du cours, on supposera les **mélanges idéaux**, dans lesquels on peut négliger les interactions entre les espèces chimiques, ce qui revient à supposer que chaque espèce se comporte comme si elle était seule (ou pure) :

$$H(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^*(T, p,) \text{ dans un mélange idéal}$$

En outre, l'enthalpie étant peu dépendante de la pression :

$$H_{mi}^*(T, p) \simeq H_{mi}^*(T, p_0) \hat{=} H_{mi}^0(T)$$

de sorte que l'enthalpie d'un **mélange idéal** s'identifie à son **enthalpie standard** :

$$H(T, p, \tilde{n}) \simeq H^0(T, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T) \quad (11)$$

et l'**enthalpie standard d'une réaction** dont l'avancement ξ modifie la composition ($n_i = n_{i0} + \bar{\nu}_i \xi$) est définie par :

$$\Delta_r H^0(T) \hat{=} \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \frac{dn_i}{d\xi} H_{mi}^0(T) \Rightarrow \Delta_r H^0(T) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0(T) \quad (12)$$

b– Approximation d'Ellingham

La différentiation de la relation précédente s'écrit :

$$d(\Delta_r H^0) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i dH_{mi}^0$$

où la relation (10) fournit :

$$dH_{mi}^0 = C_{pmi}^0 dT \Rightarrow d(\Delta_r H^0) = \left(\sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i C_{pmi}^0 \right) dT \quad (13)$$

Or, par définition :

$$\begin{aligned} C_p^0(T) &\hat{=} \sum_{i=1}^N n_i C_{pmi}^*(T, p_0) = \sum_{i=1}^N n_i C_{pmi}^0(T) \text{ où } n_i = n_i^0 + \bar{\nu}_i \xi \\ &\Rightarrow \Delta_r C_p^0 \hat{=} \left(\frac{\partial C_p^0}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i C_{pmi}^0(T) \end{aligned}$$

Il s'ensuit que :

$$d\Delta_r H^0 = \Delta_r C_p^0 dT \text{ ou encore } \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0(T) \quad (14)$$

L'examen des tables numériques (cf. annexe) montre que $\Delta_r H^0$ est de l'ordre de $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, tandis que $\Delta_r C_p^0$ est de l'ordre de $50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Donc, à l'issue d'une variation de température $\Delta T \simeq 100 \text{ K}$, $\Delta_r H^0$ varie d'une quantité :

$$\Delta = \Delta_r C_p^0 \times \Delta T \simeq 50 \times 100 = 5.10^3 \Rightarrow \frac{\Delta}{\Delta_r H^0} \simeq \frac{5.10^3}{100.10^3} \simeq 5.10^{-2}$$

c'est-à-dire que $\Delta_r H^0$ varie d'environ 5%. Il arrive fréquemment que cette variation soit négligée; c'est ce qui constitue l'**approximation d'Ellingham** :

$$\Delta_r H^0(T) \simeq \Delta_r H^0(T_0) = \text{cte}$$

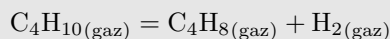
REMARQUE

Les calculs précédents montrent qu'en général $\Delta_r C_p^0(T)$ dépend de la température. L'expérience montre que cette dépendance est souvent négligeable. Aussi, sauf indication contraire, $\Delta_r C_p^0$ sera supposé indépendant de la température :

$$\Delta_r C_p^0(T) \simeq \Delta_r C_p^0 = \text{cte}$$

EXERCICE

La déshydrogénation du butane en butène se fait suivant la réaction d'équation :



en phase gazeuse homogène.

1. Calculer $\Delta_r H_{298}^0$ pour cette réaction à 298 K.
2. Exprimer $\Delta_r H^0(T)$ en fonction de la température.
3. Calculer numériquement $\Delta_r H_{873}^0$ pour 873 K.

Données numériques : Enthalpies molaires standard (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et capacités thermiques molaires standard (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K :

constituant	H_{mi}^0	C_{pmi}^0
$\text{H}_2(\text{gaz})$	0	$27,20 + 0,4 \cdot 10^{-2}T$
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{gaz})$	-126,18	$19,25 + 23,5 \cdot 10^{-2}T$
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{gaz})$	-0,125	$19,25 + 21,5 \cdot 10^{-2}T$

Corrigé

1. Le calcul de $\Delta_r H_{298}^0$ peut se faire grâce à l'identité (12) dans laquelle les coefficients stœchiométriques algébriques sont ceux de l'équation-bilan proposée par l'énoncé :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0(T_0) = H_m^0(\text{H}_2) + H_m^0(\text{C}_4\text{H}_8) - H_m^0(\text{C}_4\text{H}_{10}) \\ &\Rightarrow \Delta_r H_{298}^0 = 126,055 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. En dehors de l'approximation d'Ellingham, la dépendance de $\Delta_r H^0$ en fonction de la température est donnée par la relation (14) :

$$d(\Delta_r H^0) = \Delta_r C_p^0(T) dT \Rightarrow \int_{\Delta_r H^0(T_0)}^{\Delta_r H^0(T)} d(\Delta_r H^0) = \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(T) dT$$

dans laquelle $\Delta_r C_p^0(T)$ suit sa définition :

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(T) &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i C_{pmi}^0(T) = C_{pm}^0(\text{H}_2) + C_{pm}^0(\text{C}_4\text{H}_8) - C_{pm}^0(\text{C}_4\text{H}_{10}) \\ &= (27,20 + 0,4 \cdot 10^{-2}T) + (19,25 + 21,5 \cdot 10^{-2}T) - (19,25 + 23,5 \cdot 10^{-2}T) \\ &= 27,20 - 1,6 \cdot 10^{-2}T \text{ (en } \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

Par suite :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^0(T) &= \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(T) dT \\
 &= 126,055.10^3 + \int_{298}^T (27,2 - 1,6.10^{-2}T) dT \\
 &= 126,055.10^3 + 27,2 \times (T - 298) - 0,8.10^{-2} \times (T^2 - 298^2) \\
 &\Rightarrow \Delta_r H^0(T) = 118,66.10^3 + 27,2T - 0,8.10^{-2}T^2 \text{ J.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

3. Avec $T = 873 \text{ K}$, il vient : $\Delta_r H_{873}^0 = 136,308 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On remarque à nouveau que la variation de $\Delta_r H^0$ n'excède pas 8%, ce qui justifie l'approximation d'Ellingham.

c- Loi de Hess

Soit une réaction d'équation-bilan :

$$\mathcal{R} : \nu_1 X_1 + \dots = \dots + \nu_N X_N \Rightarrow \Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0$$

où $H_{mi}^0(T)$ désigne l'enthalpie molaire standard des espèces X_i .

Soient deux autres réactions d'équations-bilans :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R}_\alpha : \alpha_1 X_1 + \dots = \dots + \alpha_N X_N &\Rightarrow \Delta_r H_\alpha^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\alpha}_i H_{mi}^0 \\
 \mathcal{R}_\beta : \beta_1 X_1 + \dots = \dots + \beta_N X_N &\Rightarrow \Delta_r H_\beta^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\beta}_i H_{mi}^0
 \end{aligned}$$



DÉFINITION

L'équation \mathcal{R} est une **combinaison linéaire** des autres si chacun de ses coefficients stoechiométriques $\bar{\nu}_i$ est la même combinaison linéaire des coefficients $\bar{\alpha}_i$ et $\bar{\beta}_i$:

$$\mathcal{R} = a \mathcal{R}_\alpha + b \mathcal{R}_\beta \Leftrightarrow \bar{\nu}_i = a \bar{\alpha}_i + b \bar{\beta}_i \quad \forall i \in \{1, \dots, N\}$$

Ainsi, si \mathcal{R} est une combinaison linéaire de \mathcal{R}_α et \mathcal{R}_β (avec les coefficients respectifs a et b) :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^0 &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0 = \sum_{i=1}^N (a \bar{\alpha}_i + b \bar{\beta}_i) H_{mi}^0 = a \times \sum_{i=1}^N \bar{\alpha}_i H_{mi}^0 + b \times \sum_{i=1}^N \bar{\beta}_i H_{mi}^0 \\
 &\Rightarrow \Delta_r H^0 = a \times \Delta_r H_\alpha^0 + b \times \Delta_r H_\beta^0
 \end{aligned} \tag{15}$$

Cette relation constitue la **loi de Hess**.

REMARQUE

Lorsqu'une réaction $\mathcal{R}_{A \rightarrow B}$ a pour équation-bilan $A \rightarrow B$ et la **réaction inverse** $\mathcal{R}_{B \rightarrow A}$ a pour équation-bilan $B \rightarrow A$, les enthalpies standard de réaction sont aussi opposées l'une de l'autre :

$$\Delta_r H_{B \rightarrow A}^0 = -\Delta_r H_{A \rightarrow B}^0$$

d- Réaction de formation

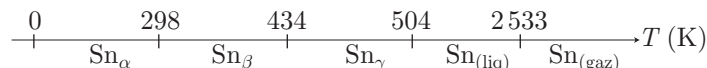


DÉFINITION

L'**état standard de référence** d'un élément est l'état standard du corps simple constitué de cet élément, dans sa phase la plus stable à la pression standard et à la température T .

Par exemple :

- l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ à $T = 298 \text{ K}$ n'est pas un état standard de référence car il ne s'agit pas d'un **corps simple**⁴.
- le fer $\text{Fe}_{(\text{liq})}$ à 298 K n'est pas un état standard de référence car, à cette température, la phase solide du fer est la plus stable.
- pour l'étain, l'état standard de référence dépend de la température :



Il existe quelques exceptions à cette définition :

- L'état standard de référence d'un **corps simple**, dont la température d'ébullition est inférieure à 25°C à P_0 , est le corps simple diatomique gazeux.
Par exemple $\text{H}_{2(\text{gaz})}$, $\text{Cl}_{2(\text{gaz})}$... même à une température où ces espèces pourraient être liquides.
- L'état standard de référence du carbone est le carbone graphite à toute température.
- Lorsque plusieurs gaz coexistent, c'est celui du corps simple de plus faible **atomicité** qui est l'état standard de référence. Par exemple, bien que $\text{O}_{3(\text{gaz})}$ existe à température ordinaire, c'est $\text{O}_{2(\text{gaz})}$ l'état standard de référence de l'oxygène.

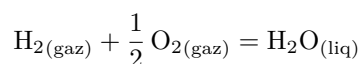


DÉFINITION

La **réaction de formation** d'une espèce X_i est une réaction (peut-être fictive) dont l'équation-bilan :

- possède X_i comme seul produit, avec un coefficient stœchiométrique $\nu_i = 1$;
- possède des réactifs qui sont tous des états standard de référence.

Par exemple, la réaction de formation de l'eau liquide est :



DÉFINITION

L'enthalpie standard de la réaction de formation d'une espèce X_i est appelée **enthalpie standard de formation** de X_i ($\Delta_f H^0(X_i)$) :

$$\Delta_f H^0(X_i) = \Delta_r H^0 \text{ pour la réaction de formation de } X_i$$

REMARQUE

D'après cette définition, $\Delta_f H^0$ pour un état de référence standard est nul⁵ :

$$\Delta_f H^0(\text{Ref}) = 0$$

ce qui permet également de repérer rapidement ces états dans les tables numériques (cf. annexe).

À retenir : Si un énoncé omet de donner la valeur numérique de $\Delta_f H^0$ pour une espèce, il est vraisemblable que cette espèce est un état standard de référence.

REMARQUE

Dans les tables de données numériques, l'ion $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ se comporte comme un état standard de référence :

$$\Delta_f H^0(\text{H}_{(\text{aq})}^+) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (cf. annexe)}$$

4. Un corps simple est une espèce chimique composée d'un seul type d'atomes (p. ex. H_2 , O_2 ...)

5. Par définition, la réaction de formation d'un état standard de référence Ref a pour seul réactif Ref lui-même :

$$\text{Ref} = \text{Ref} \text{ (par exemple : } \text{O}_{2(\text{gaz})} = \text{O}_{2(\text{gaz})})$$

Ainsi :

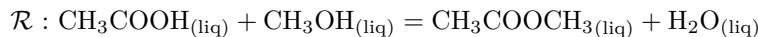
$$\Delta_f H^0(\text{Ref}) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{m_i}^0 = H_m^0(\text{Ref}) - H^0(\text{Ref}) = 0$$

La définition de $\Delta_f H^0(X_i)$ associée à la loi de Hess⁶ permet le calcul de l'enthalpie standard de toute réaction à partir des valeurs de $\Delta_f H^0(X_i)$:

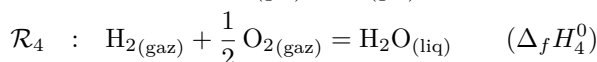
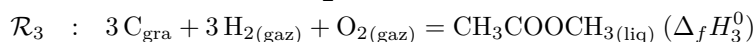
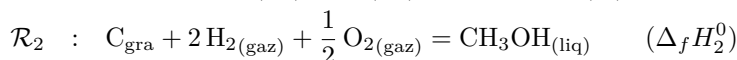
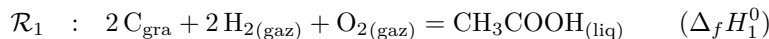
$$\nu_1 X_1 + \dots + \nu_r X_r = \nu_{r+1} X_{r+1} + \dots + \nu_N X_N \quad \boxed{\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i)} \quad (16)$$

Cette dernière relation est aussi appelée **loi de Hess**.

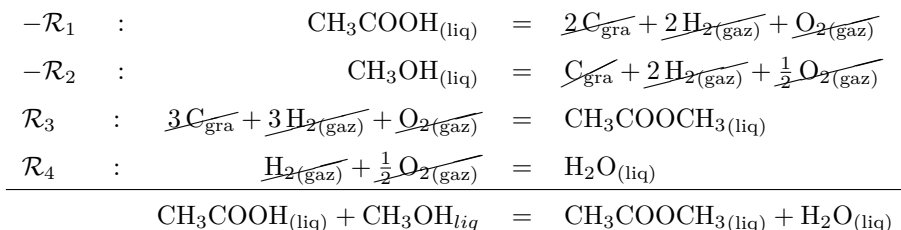
Par exemple, considérons la réaction d'esterification en milieu liquide homogène :



où les réactifs et produits ont pour réactions de formation :



Ainsi, la combinaison linéaire $-\mathcal{R}_1 - \mathcal{R}_2 + \mathcal{R}_3 + \mathcal{R}_4$:

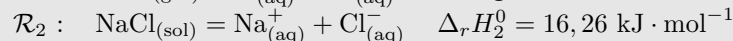
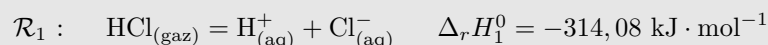


redonne bien l'équation de la réaction \mathcal{R} , auquel cas la loi de Hess se traduit par :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{COOCH}_3_{(\text{liq})}) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{liq})}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{liq})}) \\ &= \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) \end{aligned}$$

EXERCICE

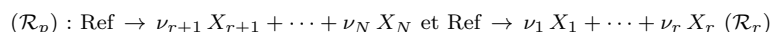
Des mesures expérimentales permettent d'attribuer aux réactions ci-dessous leurs enthalpies standard de réaction à 298 K :



En déduire les enthalpies standard de formation de $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$, connaissant les enthalpies standard de formation de $\text{HCl}_{(\text{gaz})}$ et $\text{NaCl}_{(\text{sol})}$:

$$\Delta_f H^0(\text{HCl}_{(\text{gaz})}) = -385,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_f H^0(\text{NaCl}_{(\text{sol})}) = -1717,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. Par définition, la réaction de formation : $\text{Ref} \rightarrow X_i$ a pour enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(X_i)$. Donc la loi de Hess prévoit que les réactions :



ont pour enthalpies standard de réaction : $\Delta_r H_p^0 = \sum_{i=r+1}^N \nu_i \Delta_f H^0(X_i)$ et $\Delta_r H_r^0 = \sum_{i=1}^r \nu_i \Delta_f H^0(X_i)$.

Enfin, puisque l'équation (16) est combinaison linéaire de \mathcal{R}_p et de \mathcal{R}_r , il s'ensuit que son enthalpie standard de réaction vaut :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r H_p^0 - \Delta_r H_r^0 = \sum_{i=r+1}^N \nu_i \Delta_f H^0(X_i) - \sum_{i=1}^r \nu_i \Delta_f H^0(X_i) = \sum_{i=r+1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) + \sum_{i=1}^r \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i)$$

ce qui démontre la loi (16).

Corrigé

D'après la loi de Hess, $\Delta_r H_1^0$ se calcule en fonction des enthalpies standard de formation :

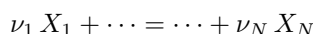
$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^0 &= \Delta_f H^0(\text{H}_{(\text{aq})}^+) + \Delta_f H^0(\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) - \Delta_f H^0(\text{HCl}_{(\text{gaz})}) \\ &\Rightarrow \Delta_f H^0(\text{Cl}_{(\text{gaz})}^-) = \Delta_r H_1^0 - \Delta_f H^0(\text{H}_{(\text{aq})}^+) + \Delta_f H^0(\text{HCl}_{(\text{gaz})}) = -314,08 - 0 - 385,86 \\ &\Rightarrow \Delta_f H^0(\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) = -699,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Il en va de même pour la réaction \mathcal{R}_2 :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_2^0 &= \Delta_f H^0(\text{Na}_{(\text{aq})}^+) + \Delta_f H^0(\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) - \Delta_f H^0(\text{NaCl}_{(\text{sol})}) \\ &\Rightarrow \Delta_f H^0(\text{Na}_{(\text{aq})}^+) = \Delta_r H_2^0 - \Delta_f H^0(\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) + \Delta_f H^0(\text{NaCl}_{(\text{sol})}) = 16,26 + 699,94 - 1717,98 \\ &\Rightarrow \Delta_f H^0(\text{Na}_{(\text{aq})}^+) = -1001,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

e- Effets thermiques

L'enthalpie d'un milieu siège d'une réaction d'équation :



est donnée par la relation (11) :

$$H(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T) \text{ où } n_i = n_{i0} + \bar{\nu}_i \xi \Rightarrow dn_i = \bar{\nu}_i d\xi$$

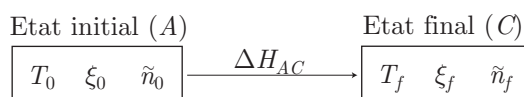
et sa variation vaut alors :

$$dH = \sum_{i=1}^N dn_i H_{mi}^0(T) + \sum_{i=1}^N n_i dH_{mi}^0$$

où $dH_{mi}^0 = C_{pmi}^0 dT$, conformément à la relation (13) de la page 10 :

$$dH = \left[\sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0(T) \right] d\xi + \left(\sum_{i=1}^N n_i C_{pmi}^0 \right) dT \Rightarrow \boxed{dH = \Delta_r H^0(T) d\xi + C_p^0 dT} \quad (17)$$

Supposons que la réaction provoque une variation de température $\Delta T = T_f - T_0$, une variation d'enthalpie ΔH et que la composition du milieu réactionnel passe de $\tilde{n}_0 = (n_{10}, \dots, n_{N0})$ à $\tilde{n}_f = (n_{1f}, \dots, n_{Nf})$, alors que l'avancement varie de ξ_0 à ξ_f :



Au cours de la **transformation isobare** $A \rightarrow C$, la variation d'enthalpie s'identifie à la chaleur $\delta Q_{\text{re\c{c}ue}}$ reçue par le milieu. Examinons alors plusieurs situations :

- Si aucune réaction ne se produit, la composition du système ne varie pas et $d\xi = 0$. L'équation (17) devient alors :

$$\delta Q_{\text{re\c{c}ue}} = C_p^0(\tilde{n}_0) dT \Rightarrow \boxed{Q_{\text{re\c{c}ue}} = C_p^0(\tilde{n}_0) \Delta T}$$

L'énergie thermique reçue par le système sert exclusivement à son augmentation de température (un objet de composition fixée s'échauffe lorsqu'on lui apporte de la chaleur !)

- Si la température demeure constante, seule la réaction chimique (ou un changement d'état) est responsable de la transformation $A \rightarrow C$. La variation d'enthalpie du milieu est donc entièrement imputable à la réaction et la loi (17) se simplifie :

$$\delta Q_{\text{re\c{c}ue}} = \Delta_r H^0(T_0) d\xi \Rightarrow Q_{\text{re\c{c}ue}} = \Delta_r H^0(T_0) \Delta \xi$$

 DÉFINITION

On appelle **chaleur de réaction** l'énergie thermique produite par la réaction de manière isotherme et isobare :

$$Q_{\text{réaction}} = -\Delta_r H^0(T_0) \times \Delta\xi$$

 DÉFINITION

Selon le signe de $\Delta_r H^0$, la réaction est qualifiée :

- **d'exothermique** si $\Delta_r H^0 < 0$: $Q_{\text{réaction}} > 0$ lorsque $\Delta\xi > 0$, ce qui signifie que la chaleur de réaction est produite par la réaction.
- **d'endothermique** si $\Delta_r H^0 > 0$: $Q_{\text{réaction}} < 0$ lorsque $\Delta\xi > 0$, ce qui signifie que la réaction consomme de la chaleur.
- **d'athermique** lorsque $\Delta_r H^0 = 0$.

REMARQUE

Au cours d'un processus adiabatique, $dH = \delta Q_p = 0$ et l'équation (17) montre que :

$$\Delta_r H^0(T) d\xi + C_p^0 dT = 0 \Rightarrow \frac{dT}{d\xi} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{C_p^0} \text{ où } C_p^0 = \sum_{i=1}^N n_i C_{pmi}^0 > 0$$

Donc, au cours d'une transformation exothermique adiabatique :

$$\Delta_r H^0(T_0) < 0 \Rightarrow \frac{dT}{d\xi} > 0 \Rightarrow \text{la température augmente.}$$

f- Changements d'états

Les états physiques de la matière qui seront étudiés en CPGE sont les états SOLIDE, LIQUIDE, GAZ.

 DÉFINITION

Les changements d'état correspondants sont :

SOLIDE → LIQUIDE	fusion	LIQUIDE → SOLIDE	solidification
LIQUIDE → GAZ	vaporisation	GAZ → LIQUIDE	liquéfaction
SOLIDE → GAZ	sublimation	GAZ → SOLIDE	condensation

Considérons une espèce X pouvant se présenter simultanément dans les phases α et β (par exemple solide et liquide). La transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ peut alors être suivie grâce à l'avancement ξ de la transformation d'équation :



Bien que n'étant pas une réaction chimique (qui se caractériserait par des ré-arrangements de liaisons covalentes), la transition de phase peut être mathématiquement traitée comme une réaction chimique se déroulant à température et pression constantes. C'est pourquoi on peut lui associer une **enthalpie standard de changement d'état** :

$$\Delta_{\alpha\beta} H^0 = \Delta_f H^0(X_\beta) - \Delta_f H^0(X_\alpha)$$

La variation d'enthalpie du **système diphasé** vérifie alors la relation (17) :

$$dH_{\alpha\rightarrow\beta} = \Delta_{\alpha\beta} H^0 \times d\xi$$

Par exemple, pour la fusion de l'espèce X :

$$dH = \Delta_{\text{fus}} H^0 \times d\xi \text{ où } \Delta_{\text{fus}} H^0 = \Delta_f H^0(X_{(\text{liq})}) - \Delta_f H^0(X_{(\text{sol})})$$

 DÉFINITION

La **chaleur latente standard** massique $\ell_{\alpha\beta}^0$ de changement d'état $X_\alpha \rightarrow X_\beta$ est le coefficient qui relie la masse transformée δm , à la chaleur δQ reçue par le corps pour effectuer cette transformation à la pression P_0 :

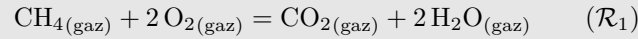
$$\delta Q = \delta m \times \ell_{\alpha\beta}^0(T)$$

Au cours du changement d'état d'une masse $\delta m = M d\xi$, à T et p constantes, la chaleur δQ reçue par le système diphasé provoque sa variation d'enthalpie :

$$\delta Q = dH \Rightarrow \delta m \times \ell_{\alpha\beta}^0 = M d\xi \times \ell_{\alpha\beta}^0 = d\xi \times \Delta_{\alpha\beta} H^0 \Rightarrow \Delta_{\alpha\beta} H^0 = M \times \ell_{\alpha\beta}^0$$

EXERCICE

Calculer l'enthalpie standard de combustion du méthane en phase gazeuse, à 298 K :



Données numériques :

– enthalpies standard de formation des diverses molécules :

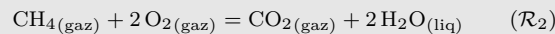
$$\Delta_f H^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad \begin{array}{ccc} \text{CH}_4(\text{gaz}) & \text{CO}_2(\text{gaz}) & \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) \\ -74,86 & -393,5 & -285,8 \end{array}$$

– chaleur latente de vaporisation de l'eau à 298 K : $\ell_{\text{vap}} = 2444 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

– masse molaire de l'eau : $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Corrigé

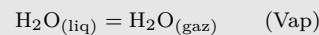
Les données numériques permettent de calculer directement l'enthalpie standard de la réaction d'équation-bilan (\mathcal{R}_2) :



car $\text{O}_2(\text{gaz})$ est un état standard de référence :

$$\Delta_r H_2^0 = 2 \times (-285,8) + 1 \times (-393,5) - 1 \times (-74,86) \Rightarrow \Delta_r H_2^0 = -890,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

tandis que la vaporisation d'une quantité $\Delta\xi$ d'eau (ou d'une masse Δm) :



reçoit une quantité de chaleur :

$$Q = \Delta_{\text{vap}} H^0 \times \Delta\xi = \Delta_{\text{vap}} H^0 \times \frac{\Delta m}{M} \Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H^0 = M \times \ell_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Enfin, puisque l'équation (\mathcal{R}_1) est une combinaison linéaire des équations (\mathcal{R}_2) et (Vap) :

$$\begin{array}{rcl} \text{CH}_4(\text{gaz}) + 2 \text{O}_2(\text{gaz}) & = & \text{CO}_2(\text{gaz}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) \quad (\mathcal{R}_2) \\ \underline{2 \text{H}_2\text{O}(\text{liq})} & = & \underline{2 \text{H}_2\text{O}(\text{gaz})} \quad 2(\text{Vap}) \\ \hline \text{CH}_4(\text{gaz}) + 2 \text{O}_2(\text{gaz}) & = & \text{CO}_2(\text{gaz}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{gaz}) \quad (\mathcal{R}_1) \end{array}$$

il en va de même des enthalpies standard de réaction :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_2^0 + 2 \Delta_{\text{vap}} H^0 = -890,24 + 2 \times 44 \Rightarrow \Delta_r H_1^0 = -802,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

g– Température de fin de réaction

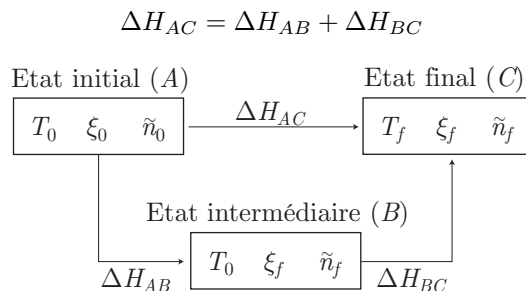
Considérons une réaction qui assure la transformation :



De manière générale, ΔH_{AC} ne peut pas se calculer par intégration directe de l'équation (17) :

$$\Delta H_{AC} = \int_{\xi_0}^{\xi_f} \Delta_r H^0(T) d\xi + \int_{T_0}^{T_f} C_p^0(\tilde{n}) dT$$

car les fonctions $\Delta_r H^0(T)$ et $C_p^0(\tilde{n})$ varient⁷ lorsque la réaction avance, de manière indéterminée. On peut cependant imaginer un état intermédiaire fictif $B(T_0, \xi_f, \tilde{n}_f)$ qui permet d'écrire⁸ :



- La transformation $A \rightarrow B$ étant isotherme, l'équation (17) se simplifie :

$$dH_{AB} = \Delta_r H^0(T_0) d\xi \Rightarrow \Delta H_{AB} = \Delta_r H^0(T_0) \times (\xi_f - \xi_0)$$

- La transformation $B \rightarrow C$ se faisant à composition \tilde{n} constante ($d\xi = 0$), cette équation se simplifie à nouveau :

$$dH_{BC} = C_{pf}^0 dT \Rightarrow \Delta H_{BC} = C_{pf}^0 \times (T_f - T_0)$$

où $C_{pf}^0 = \sum_{i=1}^N n_{if} C_{pmi}^0$ est la capacité thermique du milieu en fin de réaction.

Ainsi, lors d'une transformation isobare, le système reçoit une énergie thermique :

$$Q_{\text{reçue}} = \Delta H_{AC} = \Delta_r H^0(T_0) \times (\xi_f - \xi_0) + C_{pf}^0 \times (T_f - T_0) \quad (18)$$

Notamment, si la transformation est adiabatique, cette relation fournit l'expression de la température finale du milieu réactionnel :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^0(T_0) \times (\xi_f - \xi_0)}{C_{pf}^0} \quad (19)$$

REMARQUE

Lors d'une combustion, la variation est supposée assez rapide pour que les transferts thermiques n'aient pas le temps de se réaliser ; la transformation est alors provisoirement et localement adiabatique et cette température est alors appelée **température de flamme**.

EXERCICE

- Écrire l'équation-bilan de la réduction d'une mole d'oxyde de chrome III, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{sol})$, par l'aluminium, sachant qu'il y a formation d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{sol})$. L'enthalpie standard de cette réaction à 300 K est $\Delta_r H^0 = -560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?
- On mélange 0,90 mol d'oxyde de chrome (III) et 1,80 mol d'aluminium, à 300 K. On amorce la réaction qui est alors instantanée et totale.
 - Quelle est la quantité de chrome obtenue ?
 - On suppose que l'enthalpie dégagée par la réaction est théoriquement suffisante pour que le chrome et l'alumine se trouvent en totalité à l'état liquide en fin de réaction. Calculer la température finale atteinte. L'hypothèse de calcul est-elle correcte ?

7. Même dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = \Delta_r H^0(T_0) \times (\xi_f - \xi_0) + \int_{T_0}^{T_f} C_p^0(\tilde{n}) dT$$

ne peut pas être calculé car $C_p^0(\tilde{n})$ varie en même temps que T d'une manière inconnue.

8. L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut poser :

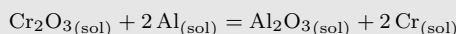
$$\begin{cases} \Delta H_{AB} = H_B - H_A \\ \Delta H_{BC} = H_C - H_B \end{cases} \Rightarrow \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} = (H_C - H_B) + (H_B - H_A) = H_C - H_A = \Delta H_{AC}$$

Données : Capacité thermiques molaires C_{pm}^0 , températures de fusion (T_{fus}) et enthalpies standard de formation :

	Chrome (liq. et sol.)	Alumine (liq. et solide)
C_{pm}^0 (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	40	120
T_{fus} (en $^\circ\text{C}$)	1 910	2 050
$\Delta_{\text{fus}}H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	20	110

Corrigé

1. La réaction a pour équation-bilan, à 300 K :



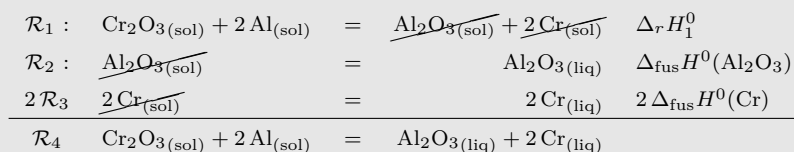
et le signe négatif de son enthalpie standard ($\Delta_r H_1^0 = -560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) montre qu'elle est exothermique.

2. a- En supposant que les produits sont obtenus sous forme liquide, on peut suivre l'avancement ξ de cette réaction :

	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{sol})$	$+ 2\text{Al}(\text{sol})$	$= \text{Al}_2\text{O}_3(\text{liq}) + 2\text{Cr}(\text{liq})$	(\mathcal{R}_4)
$\xi_0 = 0$	0,90	1,80	0	0
$\xi \neq 0$	$0,90 - \xi$	$1,80 - 2\xi$	ξ	2ξ
$\xi_f = 0,90$	0	0	0,90	1,80

ce qui donne directement la composition finale du milieu réactionnel.

- b- Pour déterminer la température finale obtenue à l'issue de la réaction \mathcal{R}_4 , il convient de connaître son enthalpie standard $\Delta_r H_4^0$ à partir de $\Delta_r H_1^0$ et des réactions de fusion \mathcal{R}_2 et \mathcal{R}_3 de Al_2O_3 et de Cr respectivement.



Il apparaît ainsi que :

$$\Delta_r H_4^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_{\text{fus}}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\Delta_{\text{fus}}H^0(\text{Cr}) = -560 + 110 + 2 \times 20 = -410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En outre, la connaissance de la composition finale du milieu réactionnel permet le calcul de sa capacité thermique :

$$C_{pf}^0 = \sum_{i=1}^N n_{if} C_{pmi}^0 = 0,9 \times 120 + 1,8 \times 40 = 180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ainsi, la relation (19) peut être exploitée :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^0(T_0) \times (\xi_f - \xi_0)}{C_{pf}^0} = 300 + \frac{410 \cdot 10^3 \times 0,9}{180} \Rightarrow T_f = 2350 \text{ K} \simeq 2080^\circ\text{C}$$

Les produits sont bien à l'état liquide car T_f excède leurs températures de fusion.

h- Température de fin de réaction isochore

Cette partie ne peut pas être exigée comme question de cours lors d'une épreuve de concours (le programme de MP ne la mentionne pas). Elle est présentée comme un prolongement des études précédentes; on pourra se contenter de la lire (ou de l'ignorer).

L'énergie interne est *a priori* une fonction de la température, du volume et de la composition du milieu étudié :

$$U \cong U(T, V, \tilde{n}) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, \tilde{n}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, \tilde{n}} dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i \text{ où } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, \tilde{n}} = C_v$$

Or, puisque V peut dépendre de p , T et \tilde{n} :

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\tilde{n}} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\tilde{n}} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \text{ où } \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = V_{mi} \\ \Rightarrow dU &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\tilde{n}} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\tilde{n}} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\tilde{n}} \right] dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\tilde{n}} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\tilde{n}} dp \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\tilde{n}} V_{mi} \right] dn_i \end{aligned}$$

La différentielle de U peut aussi s'écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,\tilde{n}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,\tilde{n}} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i$$

en posant :

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,\tilde{n}} &\hat{=} C_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\tilde{n}} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\tilde{n}} \simeq C_v \text{ car, pour un gaz parfait } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\tilde{n}} = 0 \text{ (} U \text{ ne dépend que de } \\ &\tilde{n} \text{ et de } T \text{) et pour une phase condensée : } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\tilde{n}} = 0 \text{ (cette phase étant supposée indilatable).} \\ - \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,\tilde{n}} &\hat{=} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\tilde{n}} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\tilde{n}} \simeq 0 \text{ car pour un gaz parfait } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\tilde{n}} = 0 \text{ et l'incompressibilité d'une} \\ &\text{phase condensée implique que } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\tilde{n}} \simeq 0. \end{aligned}$$

Ainsi :

$$dU = C_v dT + \sum_{i=1}^N U_{mi}(T, p, \tilde{n}) dn_i$$

On peut alors admettre qu'un mélange idéal est caractérisé par l'identité entre U_{mi} et U_{mi}^* :

$$U_{mi}(T, p, \tilde{n}) = U_{mi}^*(T, p) = U_{mi}^*(T, p_0) = U_{mi}^0 \text{ car } \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,\tilde{n}} = 0$$

ce qui confère finalement à l'énergie interne une différentielle analogue à celle de l'enthalpie :

$$dU = C_V dT + \sum_{i=1}^N U_{mi}^0(T) dn_i = C_v dT + \left[\sum_{i=1}^N U_{mi}^0(T) \bar{v}_i \right] \times d\xi$$

où l'on reconnaît l'expression de $\Delta_r U^0(T)$:

$$\Delta_r U^0 \hat{=} \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\sum_{i=1}^N n_i U_{mi}^*(T, p_0) \right] = \sum_{i=1}^N \bar{v}_i U_{mi}^0(T) \Rightarrow dU = C_v dT + \Delta_r U^0(T) d\xi$$

L'analogie formelle avec la relation (17) de la page 15 permet de lui appliquer le même traitement afin d'obtenir une expression de la température finale analogue à celle (19) de la page 18 :

$$T_t = T_0 - \frac{\Delta_r U^0(T_0) \times (\xi_f - \xi_0)}{C_{vf}^0}$$

où⁹ :

$$\Delta_r U^0(T_0) = \Delta_r H^0(T_0) - RT_0 \times \Delta_r \nu_g \quad (20)$$

9. Le volume V du milieu réactionnel comprend le volume V_g du gaz et le volume V_φ des phases condensées : $V = V_g + V_\varphi$ où $pV_g = \sum_i n_{ig} RT$, n_{ig} désignant le nombre de moles n_i de gaz (sinon $n_i = 0$). Ainsi, la définition de l'enthalpie entraîne :

$$\begin{aligned} H &= U + pV = U + pV_\varphi + pV_g \Rightarrow H^0 = U^0 + P_0 V_\varphi^0 + \sum_{i=1}^N n_{ig} RT \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi}\right)_{T,p} + P_0 \left(\frac{\partial V_\varphi^0}{\partial \xi}\right)_{T,p} + RT \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial n_{ig}}{\partial \xi}\right)_{T,p} \text{ et } \left(\frac{\partial n_{ig}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \bar{v}_{ig} \end{aligned}$$

en définissant la **stœchiométrie de réaction en phase gazeuse** par :

$$\Delta_r \nu_g \hat{=} \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_{ig} \text{ avec } \begin{cases} \bar{\nu}_{ig} = \bar{\nu}_i \text{ pour un gaz} \\ \bar{\nu}_{ig} = 0 \text{ sinon} \end{cases}$$

REMARQUE *Connaissant le volume V (constant) et la composition finale des gaz ($n_g = \sum_{i=1}^N n_{ig}$), il est possible d'évaluer la pression atteinte en fin de réaction :*

$$p_f = \frac{n_g RT_f}{V_0}$$

Cette pression est souvent appelée **pression d'explosion**

EXERCICE

Dans un récipient de volume constant, on introduit à la température $T_0 = 298 \text{ K}$ et sous une pression $P_0 = 1,00 \text{ bar}$, un mélange contenant en quantité de matière : 75 % de dihydrogène et 25 % de dichlore.

Une étincelle électrique provoque une explosion. L'enthalpie standard de formation du chlorure d'hydrogène, à 298 K, vaut :

$$\Delta_f H^0(\text{HCl}_{(\text{gaz})}) = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La capacité calorifique molaire à volume constant des gaz diatomiques est $C_{vm}^0 = 20,78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer la température et la pression atteintes après l'explosion.

Corrigé

Soit n_0 le nombre total de moles de gaz introduites dans le milieu réactionnel. Un tableau d'avancement donne alors la composition du milieu réactionnel à chaque instant :

Avancement	$\text{H}_{2(\text{gaz})}$	+	$\text{Cl}_{2(\text{gaz})}$	=	$2 \text{HCl}_{(\text{gaz})}$
$\xi_0 = 0$	$0,75 n_0$		$0,25 n_0$		0
$\xi \neq 0$	$0,75 n_0 - \xi$		$0,25 n_0 - \xi$		2ξ
$\xi_f = 0,25 n_0$	$0,50 n_0$		0		$0,50 n_0$

ce qui fournit la capacité thermique C_{vf}^0 du milieu en fin de réaction :

$$C_{vf}^0 = 0,5 n_0 C_{vm}^0(\text{H}_2) + 0,5 n_0 C_{vm}^0(\text{HCl}) = n_0 \times 20,78 \text{ (en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

ainsi que la **stœchiométrie de réaction** en phase gazeuse :

$$\Delta_r \nu_g = 2 - 1 - 1 = 0$$

Ainsi, la relation (20) indique que :

$$\Delta_r U^0(T_0) = \Delta_r H^0(T_0) = 2 \Delta_r H^0(\text{HCl}) = -2 \times 92,3 = -184,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

tandis que la température atteinte en fin de réaction vaut :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r U^0(T_0) \times (\xi_f - \xi_0)}{C_{vf}^0} = 298 + \frac{184,6 \cdot 10^3 \times 0,25 n_0}{n_0 \times 20,78} \Rightarrow T_f = 2519 \text{ K}$$

Quant à la pression p_f qui lui correspond, elle s'obtient en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits en début et en fin de réaction :

$$\begin{cases} P_0 V_0 = n_0 R T_0 \\ p_f V_0 = n_f R T_f = n_0 R T_f \end{cases} \Rightarrow \frac{p_f}{P_0} = \frac{T_f}{T_0} \Rightarrow p_f = \frac{T_f}{T_0} \times P_0 = 8,45 \text{ bar}$$

En remarquant que pour une phase condensée $\left(\frac{\partial V_\varphi}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ est négligeable, on obtient :

$$\Delta_r H^0(T) \simeq \Delta_r U^0(T) + \Delta_r \nu_g \times RT \Rightarrow \Delta_r U^0(T_0) = \Delta_r H^0(T_0) - RT_0 \times \Delta_r \nu_g$$

III Applications du deuxième principe

1- Enthalpie libre

a- La fonction entropie



DÉFINITION

La fonction **entropie** S d'un système est une fonction d'état caractéristique de la complexité de ce système : elle croît avec le nombre de **complexions** (ou encore états microscopiques accessibles aux composants du système).

La fonction S peut varier d'une quantité dS sous l'effet d'une part d'un apport extérieur ($\delta S_{\text{éch}}$ échangée) et d'autre part d'une création interne (δS_c créée) ; d'où le **bilan d'entropie** :

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_c$$



DÉFINITION

Lorsqu'un système reçoit une énergie thermique δQ de l'extérieur à une température T_{ext} , il reçoit une quantité élémentaire d'entropie :

$$\delta S_{\text{éch}} \hat{=} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

Lorsque le système est en équilibre thermique avec l'extérieur, $T = T_{\text{ext}}$ et le bilan d'entropie devient :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \quad (\text{si } T = T_{\text{ext}}) \quad (21)$$



DÉFINITION

Le **deuxième principe de la thermodynamique** stipule que :

- $\delta S_c = 0$ lors d'une transformation réversible ;
- $\delta S_c > 0$ lors d'une transformation irréversible.

Cas général	Equilibre thermique	Transfo. réversible
$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$	$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$	$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$
δQ T_{ext}	δQ $T_{\text{ext}} = T$	δQ_{rev} $T_{\text{ext}} = T$

REMARQUE

Lors d'une transformation adiabatique, un système idéal évolue toujours vers son état de plus grande entropie :

$$S_A \longrightarrow S_B > S_A$$

Une transformation réelle est nécessairement irréversible (car elle ne peut être rigoureusement quasi statique). Donc, si $\delta Q = 0$ (transformation adiabatique), l'entropie du système varie de la quantité :

$$dS = \delta S_c > 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow S_B > S_A$$

De manière générale, dans un mélange contenant plusieurs espèces différentes, l'**entropie molaire** ne s'identifie pas à l'**entropie molaire partielle** :

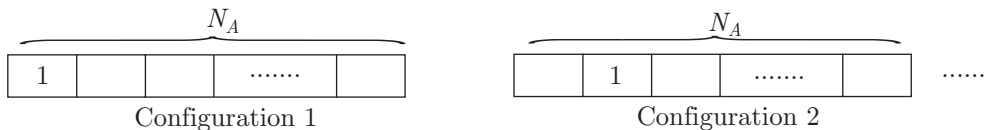
$$S_{mi}(T, p, \tilde{n}) \neq S_{mi}^*(T, p) \quad (22)$$

Illustrons cette propriété en utilisant la définition statistique de l'entropie (hors programme) :

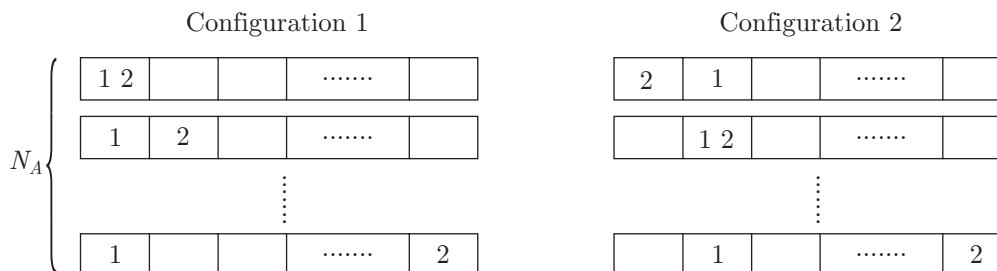
$$S = k \ln \Omega$$

où k est la **constante de Boltzmann** et Ω le nombre de **complexions** du système.

Considérons un système A comportant n_1 particules pouvant occuper N_A positions :



La première particule peut occuper les N_A positions, la particule suivante (2) peut aussi occuper l'une des N_A positions, pour chacune des configurations précédentes :



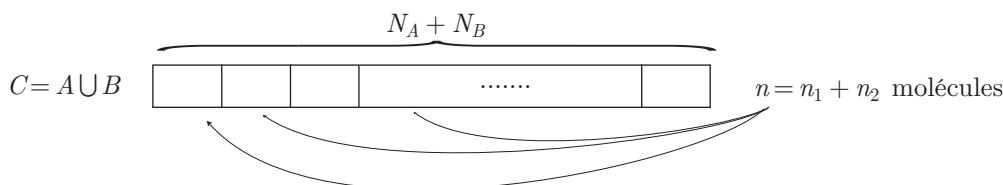
Avec deux particules et N_A positions, le système peut alors présenter $N_A \times N_A = N_A^2$ configurations (ou complexions). Pour chacune de N_A^2 configurations, la troisième particule peut occuper N_A positions, ce qui représente $N_A^2 \times N_A = N_A^3$ complexions ...il y a donc un nombre total de complexions $\Omega_A = N_A^{n_1}$ dans le système A pur qui présente donc une entropie :

$$S_A^* = k \ln \Omega_A = k \ln N_A^{n_1} = n_1 S_{mA}^* \text{ avec } S_{mA}^* = k \ln N_A$$

et où $S_{mA}^* = \frac{S_A^*}{n_1}$ est l'entropie molaire du système A . De même, un système B pur contenant n_2 molécules sur N_B positions présente une entropie :

$$S_B^* = n_2 \ln N_B^{n_2} = n_2 S_{mB}^* \text{ avec } S_{mB}^* = k \ln N_B$$

Lorsque les deux systèmes sont réunis, on crée un nouveau système C contenant $n = n_1 + n_2$ molécules pouvant occuper $N_A + N_B$ positions :



Les $\Omega_C = (N_A + N_B)^n$ complexions sont à l'origine de l'entropie :

$$S_C = k \ln \Omega_C = n \times k \ln(N_A + N_B) = n_1 \times k \ln(N_A + N_B) + n_2 \times k \ln(N_A + N_B) \Rightarrow S_C = n_1 S_{mA} + n_2 S_{mB}$$

où il apparaît clairement que :

$$S_{mA} = k \ln(N_A + N_B) \neq S_{mA}^* \text{ et } S_{mB} = k \ln(N_A + N_B) \neq S_{mB}^*$$

ce qui confirme l'inégalité (22).

REMARQUE L'exemple précédent révèle que :

$$\begin{aligned}
 \left\{ \begin{array}{l} k \ln(N_A + N_B) > k \ln N_A \\ k \ln(N_A + N_B) > k \ln N_B \end{array} \right. &\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} S_{mA} > S_{mA}^* \\ S_{mB} > S_{mB}^* \end{array} \right. \\
 &\Rightarrow n_1 S_{mA} + n_2 S_{mB} > n_1 S_{mA}^* + n_2 S_{mB}^* \\
 &\Rightarrow S_C > S_A^* + S_B^*
 \end{aligned}$$

ce qui montre que le mélange adiabatique des deux systèmes s'accompagne d'une augmentation d'entropie et qui révèle alors le caractère irréversible du mélange : les molécules peuvent se mélanger spontanément, mais un tel mélange ne peut pas conduire spontanément à la séparation des deux systèmes.

b- La fonction enthalpie libre



DÉFINITION

Un système à la température T , dont l'enthalpie vaut H et l'entropie vaut S , possède une **enthalpie libre** définie par :

$$G = H - TS$$

REMARQUE

Puisque H et S sont des fonctions d'état et T est un paramètre d'état, alors l'enthalpie libre est une fonction d'état.

Supposons un système en équilibre thermique ($T = T_{\text{ext}}$) et mécanique ($p = p_{\text{ext}}$). Un bilan de son entropie a fourni l'identité (21) à la page 22 :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \Rightarrow \delta Q = T dS - T \delta S_c$$

tandis que sa variation d'enthalpie a été fournie à la page 9 :

$$dH = \delta Q + V dp + \delta W'_{\text{ext}} = T dS + V dp + \delta W'_{\text{ext}} - T \delta S_c$$

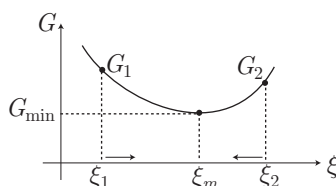
Ainsi, son enthalpie libre varie de la quantité :

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) = (T dS + V dp + \delta W'_{\text{ext}} - T \delta S_c) - (T dS + S dT) \\ &\Rightarrow dG = -S dT + V dp + \delta W'_{\text{ext}} - T \delta S_c \end{aligned} \quad (23)$$

Notamment, si ce système évolue à température et pression constantes, en l'absence d'autres travaux extérieurs :

$$dG = -T \delta S_c \leq 0 \text{ car } \delta S_c \geq 0 \quad (24)$$

Cette inégalité montre que lors d'une évolution spontanée, la fonction G ne peut que décroître.



Supposons qu'il existe un minimum local $G_{\text{min}} = G(\xi_m)$ pour $\xi = \xi_m$ et envisageons deux situations :

- Si pour $\xi_1 < \xi_m$, $G(\xi_1) = G_1 > G_m$, alors ξ va croître vers ξ_m de manière à faire décroître $G(\xi)$ jusqu'à G_{min} .
- Si pour $\xi_2 > \xi_m$, $G(\xi_2) = G_2 > G_m$, alors ξ va décroître vers ξ_m pour les mêmes raisons.

À retenir : À température et pression constantes, un système évolue spontanément vers un minimum d'enthalpie libre G .

Cette propriété montre que si $\xi = \xi_m$, G ne peut plus évoluer (sinon G s'accroîtrait). Le système a alors atteint un état d'équilibre

À retenir : À température et pression constantes, un équilibre chimique est atteint lorsque G est minimum.

2- Potentiel chimique

a- Définition



DÉFINITION

On appelle **potentiel chimique** $\mu_i(T, p, \tilde{n})$ d'une espèce X_i dans un système, l'enthalpie libre molaire partielle de cette espèce :

$$\mu_i(T, p, \tilde{n}) \hat{=} G_{mi}(T, p, \tilde{n}) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} \quad (25)$$

Il découle du résultat (4) de la page 4 que :

$$G(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}(T, p, \tilde{n}) \Rightarrow \boxed{G(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i(T, p, \tilde{n})} \quad (26)$$

La définition (25) suggère que la fonction $G(T, p, \tilde{n})$ admet pour différentielle :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \tilde{n}} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \tilde{n}} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \tilde{n}} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \tilde{n}} dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

expression que l'on peut rapprocher de celle (23) en page 24 :

$$dG = -S dT + V dp + \delta W'_{\text{ext}} - T \delta S_c$$

auquel cas il vient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \tilde{n}} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \tilde{n}} = V \quad \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \delta W'_{\text{ext}} - T \delta S_c \quad (27)$$

Finalement, l'expression de dG est donnée par l'**identité thermodynamique fondamentale** :

$$\boxed{dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i} \quad (28)$$



DÉFINITION

On appelle **potentiel chimique standard** $\mu_i^0(T)$ d'une espèce X_i son enthalpie libre standard $G_{mi}^0(T)$:

$$\boxed{\mu_i^0(T) \hat{=} G_{mi}^0(T) = G_{mi}^*(T, P_0)} \quad (29)$$

La définition générale de $G = H - TS$ conduit à :

$$G_{mi}(T, p, \tilde{n}) \hat{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \Rightarrow \mu_i(T, p, \tilde{n}) = H_{mi}(T, p, \tilde{n}) - T S_{mi}(T, p, \tilde{n})$$

c'est-à-dire, pour un mélange idéal :

$$\mu_i(T, p, \tilde{n}) = H_{mi}^*(T, p) - T S_{mi}(T, p, \tilde{n})$$

Le potentiel chimique $\mu_i^*(T, p)$ du corps pur X_i peut en outre s'identifier à l'enthalpie libre molaire du corps pur :

$$\mu_i^*(T, p) = G_{mi}^*(T, p) = H_{mi}^*(T, p) - T S_{mi}^*(T, p)$$

de sorte que :

$$\mu_i(T, p, \tilde{n}) - \mu_i^*(T, p) = T \times [S_{mi}^*(T, p) - S_{mi}(T, p, \tilde{n})]$$

La relation (22), établie en page 22 :

$$S_{mi}(T, p, \tilde{n}) \neq S_{mi}^*(T, p)$$

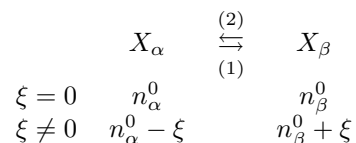
montre que $\mu_i(T, p, \tilde{n}) \neq \mu_i^*(T, p)$, la différence entre ces grandeurs caractérisant un mélange idéal, dans lequel l'espèce X_i présente une **fraction molaire**¹⁰ x_i :

$$\boxed{\mu_i(T, p, \tilde{n}) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i} \quad (30)$$

10. La fraction molaire x_i de X_i dans une phase désigne le rapport de la quantité de matière n_i de X_i par la quantité totale de matière contenue dans cette phase : $x_i \hat{=} \frac{n_i}{n}$

b- Système diphasé

Soit un corps X pouvant co-exister sous deux phases, notées α et β , conformément à l'équation de transition de phase :



L'enthalpie libre de ce système est alors donnée par l'expression (26) :

$$G(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i \times \mu_i(T, p, \tilde{n})$$

Or, X_α et X_β sont purs dans leurs phases et ne se mélangent pas, de sorte que :

$$\mu_i(T, p, \tilde{n}) = \mu_i^*(T, p)$$

Aussi en notant $\mu_\alpha^* = \mu_\alpha^*(T, p)$ et $\mu_\beta^* = \mu_\beta^*(T, p)$ les potentiels chimiques de X_α et X_β dans leur phase respective :

$$G = G(T, p, n_\alpha, n_\beta) = n_\alpha \mu_\alpha^* + n_\beta \mu_\beta^* = (n_\alpha^0 - \xi) \times \mu_\alpha^* + (n_\beta^0 + \xi) \times \mu_\beta^*$$

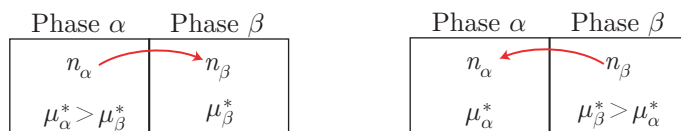
La transition de phase s'opérant à T et p constantes, $\mu_\alpha(T, p)$ et $\mu_\beta(T, p)$ demeurent constants, de sorte que :

$$dG = d\xi \times (\mu_\beta^* - \mu_\alpha^*) \quad (31)$$

et l'évolution du système est assujettie à l'inégalité (24) :

$$dG \leq 0 \Rightarrow d\xi \times (\mu_\beta^* - \mu_\alpha^*) \leq 0$$

- Si $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$, cette condition se traduit par une augmentation de ξ (car $d\xi > 0$), c'est-à-dire par la formation de X_β .
- Si $\mu_\alpha^* < \mu_\beta^*$, cette condition se traduit par une diminution de ξ ($d\xi < 0$), c'est-à-dire par la formation de X_α .



À retenir : D'une manière générale, les particules se transportent spontanément vers la phase où leur potentiel chimique est le plus faible.

Conformément aux conclusions de la page 24 : à T et p constantes, l'équilibre est atteint lorsque G est minimum, c'est-à-dire lorsque :

$$\frac{dG}{d\xi} = \mu_\beta^* - \mu_\alpha^* = 0$$

À retenir : L'équilibre de changement d'état s'observe à une $T_{\text{éq}}$ et une pression $p_{\text{éq}}$ qui assure l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_\alpha^*(T_{\text{éq}}, p_{\text{éq}}) = \mu_\beta^*(T_{\text{éq}}, p_{\text{éq}})$$

EXERCICE

On donne, à 298 K :

	Graphite	Diamant
H^0 (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	1,9
S_m^0 (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	5,7	2,4

Quelle est, du graphite ou du diamant, la variété allotropique la plus stable du carbone à 298 K et sous $p = P_0 = 1 \text{ bar}$?

Corrigé

Dans chacune des phases, le carbone est pur et son potentiel chimique (sous $p = P_0$ et $T = T_0$) est alors défini par :

$$\mu_i^0(T_0) = \mu_i^*(T_0, P_0) = G_{mi}^*(T_0, P_0) = H_{mi}^*(T_0, P_0) - T_0 \times S_{mi}^*(T_0, P_0)$$

ce qui donne, avec les valeurs numériques fournies :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{graphite}}^0 &= 0 - 298 \times 5,7 \simeq -1,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \mu_{\text{diamant}}^0 &= 1900 - 298 \times 2,4 \simeq 1,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ainsi, l'inégalité : $\mu_{\text{graphite}}^0 < \mu_{\text{diamant}}^0$ révèle que le graphite est plus stable que le diamant dans les conditions (T_0, P_0) .

c- Expressions

Soit un corps pur passant de l'état (T, p_0) à l'état (T, p) :

$$\boxed{T \quad p_0} \longrightarrow \boxed{T \quad p}$$

Son potentiel chimique $\mu_i^*(T, p)$ varie alors de la quantité :

$$d\mu_i^* = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_T dp \text{ car } dT = 0$$

où la dérivée partielle de μ_i^* s'obtient à l'aide de l'identité thermodynamique fondamentale :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \Rightarrow dG^* = -S^* dT + V^* dp + \mu_i^* dn_i$$

L'identité des dérivées croisées fournit ainsi :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_{T, n_i} &= \left(\frac{\partial V^*}{\partial n_i} \right)_{T, p} = V_{mi}^* \text{ car } V^*(T, p, n_i) = n_i \times V_{mi}^*(T, p) \\ &\Rightarrow d\mu_i^* = V_{mi}^* dp\end{aligned} \quad (32)$$

- **Cas du gaz parfait** : l'équation d'état du gaz parfait pur conduit à :

$$pV^* = n_i RT \Rightarrow V^* = n_i \frac{RT}{p} = n_i V_{mi}^* \Rightarrow V_{mi}^* = \frac{RT}{p} \Rightarrow d\mu_i^* = \frac{RT}{p} dp$$

Au cours de la transformation, cette équation devient :

$$\int_{\mu_i^*(T, p_0)}^{\mu_i^*(T, p)} d\mu_i^* = RT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} \Rightarrow \mu_i^*(T, p) = \mu_i^*(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

En considérant le mélange de gaz parfaits comme idéal, la relation (30) de la page 25 fournit :

$$\boxed{\mu_i(T, p, \tilde{n}) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right)}$$

où $p_i = x_i p$ désigne la pression partielle du gaz X_i dans la phase gazeuse.

- **Cas de la phase dense** (solide ou liquide) : le volume molaire étant considéré comme constant (si la phase est incompressible et indilatable), l'équation (32) s'intègre :

$$\begin{aligned}\int_{\mu_i^*(T, p_0)}^{\mu_i^*(T, p)} d\mu_i^* &= V_{mi}^* \int_{p_0}^p dp \Rightarrow \boxed{\mu_i^*(T, p) = \mu_i^0(T) + V_{mi}^* \times (p - p_0)} \\ &\Rightarrow \boxed{\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + V_{mi}^* \times (p - p_0) + RT \ln x_i}\end{aligned}$$

En règle générale, le produit $V_{mi}^* \times (p - p_0)$ est négligeable¹¹ et cette expression se simplifie :

$$\mu_i(T, p) \simeq \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$$

- **Cas d'un solvant** : Dans une solution, le **solvant** est introduit en quantité (n_s) très supérieure à celle des **solutés** (n_i). Sa fraction molaire vaut alors (puisque $n_s \gg n_i$) :

$$x_{\text{solvant}} \hat{=} \frac{n_s}{n_s + n_i} \simeq \frac{n_s}{n_s} = 1 \Rightarrow \mu_{\text{solvant}}(T, p) = \mu_{\text{solvant}}^0(T)$$

- **Cas d'un corps pur** : Un **précipité** ou un métal peuvent constituer des phases solides pures de composé X_i . Par définition, dans un corps pur :

$$x_i = 1 \Rightarrow \mu_{\text{corps pur}}(T, p) = \mu_{\text{corps pur}}^0(T)$$

- **Cas du soluté** : On admet que l'activité d'un soluté s'exprime en fonction de sa concentration C_i (exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'une concentration standard $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$\mu_{\text{soluté}}(T, C_i) = \mu_{\text{soluté}}^0(T) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C_0} \right)$$

EXERCICE

Dans les conditions standard, à 298 K, le potentiel chimique du dioxygène en solution aqueuse vaut $\mu_{\text{aq}}^0 = 16,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (en prenant $\mu_g^0 = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le dioxygène en phase gazeuse).

Déterminer la concentration en $\text{O}_{2(\text{gaz})}$ d'une eau, en présence de dioxygène sous une pression p , à 298 K.

Que vaut cette concentration pour $p = 0,2 \text{ bar}$?

Corrigé

Dans les phases gazeuse et aqueuse, le potentiel chimique du dioxygène vaut :

$$\mu_g(T, p) = \mu_g^0(T) + RT \ln a_g \text{ et } \mu_{\text{aq}}(T, p) = \mu_{\text{aq}}^0(T) + RT \ln a_{\text{aq}}$$

où les activités a_g et a_{aq} s'expriment en fonction de la pression p de $\text{O}_{2(\text{gaz})}$ et de la concentration C de $\text{O}_{2(\text{aq})}$:

$$a_g = \frac{p}{P_0} \text{ et } a_{(\text{aq})} = \frac{C}{C_0}$$

Or, l'équilibre entre les deux phases est assuré par l'identité des potentiels chimiques :

$$\mu_g(T, p) = \mu_{\text{aq}}(T, p) \Rightarrow \mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{p}{P_0} \right) = \mu_{\text{aq}}^0 + RT \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \Rightarrow C = C_0 \times \frac{p}{P_0} \exp \left(\frac{\mu_g^0 - \mu_{\text{aq}}^0}{RT} \right)$$

$$\Rightarrow C = \frac{0,2}{1} \times \exp \left(\frac{0 - 16,3 \cdot 10^3}{8,31 \times 298} \right) = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3– Enthalpie libre de réaction

a– Définitions



DÉFINITION

Pour une réaction d'avancement ξ , l'**enthalpie libre de réaction** est définie par :

$$\Delta_r G(T, p, \tilde{n}) \hat{=} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} \text{ où } G = G(T, p, \tilde{n}) \text{ et } \tilde{n} = \tilde{n}(\xi)$$

11. Par exemple le volume d'une mole d'eau étant 18 mL, son volume molaire vaut approximativement $V_{mi}^* \simeq 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et, pour des variations de pression de l'ordre de 10 bar = 10^6 Pa :

$$V_{mi}^* \times (p - p_0) \simeq 18 \cdot 10^{-6} \times 10^6 = 18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

alors que μ_i^0 est de l'ordre du $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'identité thermodynamique fondamentale (28), établie à la page 25, conduit à :

$$\begin{aligned} dG &= -S dT + V dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \text{ avec } dn_i = \bar{v}_i d\xi \\ &= -S dT + V dp + \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \bar{v}_i \right) d\xi \end{aligned} \quad (33)$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (34)$$

ce qui suffit à montrer que :

$$\Delta_r G(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N \bar{v}_i \mu_i(T, p, \tilde{n})$$



DÉFINITION

L'enthalpie libre standard du système :

$$G^0(T) \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}^*(T, P_0) \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}^0(T)$$

est à l'origine de la définition de **l'enthalpie libre standard de réaction** :

$$\Delta_r G^0(T) \hat{=} \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_T$$

Étant donné la définition du potentiel chimique standard (relation 29 de la page 25) : $\mu_i^0(T) = G_{mi}^0(T)$, la définition précédente conduit à :

$$G^0(T) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i^0(T) \Rightarrow \Delta_r G^0(T) = \sum_{i=1}^N \bar{v}_i \mu_i^0(T) \quad (35)$$



DÉFINITION

Une réaction d'équation-bilan : $\nu_1 X_1 + \dots = \dots + \nu_N X_N$ a pour **quotient de réaction** :

$$Q \hat{=} \prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i}$$

où a_i désigne l'activité de chaque espèce X_i du milieu réactionnel.

L'expression générale des potentiels chimiques $\mu_i(T, p, \tilde{n}) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$ confère à $\Delta_r G$ une nouvelle forme :

$$\Delta_r G(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_i^0(T) + RT \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \ln a_i = \Delta_r G^0(T) + RT \sum_{i=1}^N \ln(a_i^{\bar{\nu}_i})$$

c'est-à-dire :

$$\sum_{i=1}^N \ln(a_i)^{\bar{\nu}_i} = \ln\left(\prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i}\right) = \ln Q \Rightarrow \Delta_r G(T, p, \tilde{n}) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q \quad (36)$$

b- Entropie créée

La différentielle de G (expression 23 de la page 24) :

$$dG = -S dT + V dT + \delta W' - T \delta S_c$$

est comparable à l'identité thermodynamique (33) établie en page 29 :

$$dG = -S dT + V dp + \Delta_r G d\xi$$

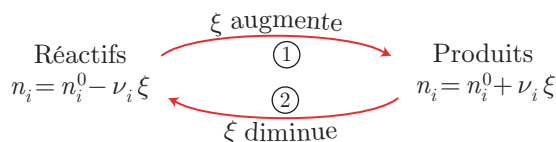
auquel cas, on obtient :

$$\Delta_r G d\xi = \delta W' - T \delta S_c \quad (37)$$

Notamment, en l'absence de travaux autres que celui des forces de pression :

$$\Delta_r G d\xi = -T \delta S_c \leq 0 \text{ car } \delta S_c \geq 0$$

Cette inégalité permet de conditionner le sens d'une réaction chimique au signe de $\Delta_r G$:



À retenir :

- Si $\Delta_r G < 0$, $d\xi > 0$ montre que ξ augmente et la réaction se produit dans le sens direct (1).
- Si $\Delta_r G > 0$, $d\xi < 0$ montre que ξ diminue : la réaction se produit dans le sens inverse (2).

c- Loi de Hess

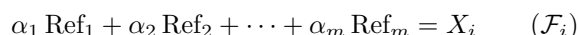
De la même manière qu'en page 12 pour $\Delta_r H^0$, puisqu'il est possible de présenter $\Delta_r G^0$ sous la forme :

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_i^0(T), \text{ alors :}$$

À retenir : lorsqu'une équation chimique \mathcal{R} est combinaison linéaire des équations \mathcal{R}_α et \mathcal{R}_β , il en va de même de $\Delta_r G^0$:

$$\mathcal{R} = a \mathcal{R}_\alpha + b \mathcal{R}_\beta \Rightarrow \Delta_r G^0 = a \Delta_r G_\alpha^0 + b \Delta_r G_\beta^0 \quad (\text{loi de Hess}) \quad (38)$$

Rappelons que la **réaction de formation** de X_i est une réaction (éventuellement fictive) visant à former X_i (avec un coefficient stoechiométrique égal à 1) à partir des états standard de référence des constituants de X_i :



DÉFINITION

L'enthalpie libre standard de formation de X_i est l'enthalpie libre standard de la réaction de formation de X_i :

$$\Delta_f G^0(X_i) \triangleq \Delta_r G^0 \text{ de } \mathcal{F}_i$$

La réaction de formation d'un état standard de référence Ref_i a pour unique réactif Ref_i lui-même :



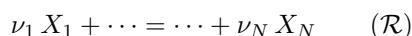
ce qui se traduit par :

$$\Delta_f G^0(\text{Ref}_i) = \mu_i^0 - \mu_i^0 \Rightarrow \Delta_f G^0(\text{Ref}_i) = 0$$

À retenir : L'enthalpie libre standard de formation d'un état standard de référence est toujours nulle :

$$\Delta_f G^0(\text{Ref}_i) = 0$$

L'équation de la réaction globale :



étant combinaison linéaire des équations associées aux réactions de formation (\mathcal{F}_i) :

$$\mathcal{R} = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mathcal{F}_i$$

la loi de Hess précise que l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction \mathcal{R} s'écrit :

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f G^0(X_i)$$

C'est cette relation qui permet le calcul de $\Delta_r G^0$ à partir des valeurs issues des tables de données numériques.

EXERCICE

1. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction d'équation-bilan :



2. La proportion de dioxyde de carbone dans l'air est en moyenne de 0,033 % en quantité de matière.
- a- Calculer la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'air à 298 K et sous la pression de 1,00 bar.
- b- Calculer, dans ces conditions, l'enthalpie libre de réaction du système comprenant du carbonate de baryum, de l'oxyde de baryum et du dioxyde de carbone.
Le carbonate de baryum est-il stable dans ces conditions ?

Données :

- Enthalpies libres standard de formation à 298 K, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

	$\text{BaCO}_{3(\text{sol})}$	$\text{BaO}_{(\text{sol})}$	$\text{CO}_{2(\text{gaz})}$
$\Delta_f G^0$	-1 138,1	-525,3	-394,4

- Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Corrigé

1. L'enthalpie libre standard de la réaction s'obtient directement :

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f G^0(X_i) = \Delta_f G^0(\text{CO}_2) + \Delta_f G^0(\text{BaO}) - \Delta_f G^0(\text{BaCO}_3) \Rightarrow \Delta_r G^0 = 218,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. a- Si n_{CO_2} désigne la quantité de matière de CO_2 dans une atmosphère qui contient la quantité d'air n_{air} , la pression partielle de CO_2 est définie par :

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{air}}} \times p = 0,033 \cdot 10^{-2} \times 1,00 \Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

- b- L'activité chimique de CO_2 vaut alors : $a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{P_0} = 3,3 \cdot 10^{-4}$ tandis que celle des solides BaCO_3 et BaO vaut 1. Le quotient de réaction vaut alors :

$$Q = \frac{a_{\text{BaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{BaCO}_3}} = 3,3 \cdot 10^{-4}$$

ce qui permet le calcul de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = 218,4 \cdot 10^3 + 8,31 \times 298 \times \ln(3,3 \cdot 10^{-4}) \Rightarrow \Delta_r G = 198,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le signe positif de $\Delta_r G$ indique que la réaction est favorisée dans le sens de formation de BaCO_3 , qui est donc stable.

4- Entropie standard de réaction

a- Définition



DÉFINITION

Soit $S^0(T, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i S_{mi}^0(T)$ l'entropie standard d'un milieu réactionnel. Son entropie standard de réaction vaut :

$$\Delta_r S^0 \hat{=} \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right)_T$$

Puisque $\frac{\partial n_i}{\partial \xi} = \bar{\nu}_i$, cette définition fournit un moyen de calculer $\Delta_r S^0$.

À retenir : Les tables de données numériques fournissant S_{mi}^0 à 298 K, elles permettent en général le calcul de :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_{mi}^0(T)$$

b- Approximation d'Ellingham

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham on admet¹² que $\Delta_r S^0$ ne dépend pas de la température :

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298 \text{ K}) \forall T$$

ce qui justifie son mode de calcul :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_{mi}^0(298 \text{ K}) \quad (40)$$

La définition de $G^0 = H^0 - TS^0$ permet d'obtenir :

$$\left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_{T,p} - T \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right)_{T,p} \Rightarrow \Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

L'approximation d'Ellingham fournit alors une règle de calcul rapide de $\Delta_r G^0(T)$ à partir des valeurs $\Delta_r H_{298}^0$ et $\Delta_r S_{298}^0$ issues des tables numériques (souvent établies pour 298 K) :

$$\Delta_r G^0(T) \simeq \Delta_r H_{298}^0 - T \times \Delta_r S_{298}^0$$

12. En réalité, $\Delta_r S^0$ dépend de la température et cette dépendance peut être étudiée à partir de l'identité thermodynamique fondamentale :

$$dG^0 = -S^0 dT + V^0 dp + \Delta_r G^0 d\xi \Rightarrow \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = - \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -\Delta_r S^0 \quad (39)$$

de sorte que la définition de $G^0 = H^0 - TS^0$ conduit à :

$$\left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_{T,p} - T \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right)_{T,p} \Rightarrow \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \Rightarrow \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = \frac{d\Delta_r H^0}{dT} - T \frac{d\Delta_r S^0}{dT} - \Delta_r S^0$$

Enfin, puisque $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$ (relation 14 de la page 10) et compte tenu de l'équation (39), on obtient alors :

$$-\Delta_r S^0 = \Delta_r C_p^0 - T \frac{d\Delta_r S^0}{dT} - \Delta_r S^0 \Rightarrow \frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$$

Les ordres de grandeur de $\Delta_r C_p^0$ ($\simeq 50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et de T ($\simeq 300 \text{ K}$), fournissent $\frac{d\Delta_r S^0}{dT} \simeq 0,17$ ce qui suffit souvent à considérer que $\Delta_r S^0$ est presque indépendant de la température.

c- Signe de $\Delta_r S^0$

La somme (40) peut être séparée en deux : l'une portant sur les espèces en phase gazeuse et l'autre portant sur les autres espèces (en phase condensée) :

$$\Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_{gi} S_{mi}^0 + \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_{\varphi i} S_{mi}^0 = \sum_{i=1}^N (\bar{\nu}_{gi} + \bar{\nu}_{\varphi i}) S_{mi}^0 \quad (41)$$

où :

$$\begin{cases} \nu_{gi} = \bar{\nu}_i \text{ et } \bar{\nu}_{\varphi i} = 0 \text{ si } X_i \text{ est gazeux} \\ \nu_{gi} = 0 \text{ et } \bar{\nu}_{\varphi i} = \bar{\nu}_i \text{ sinon} \end{cases}$$

Or, les entropies molaires des gaz sont en général beaucoup plus grandes que celles des phases condensées, ce qui invite à simplifier la relation (41) :

$$\Delta_r S^0 \simeq \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_{ig} S_{mi}^0 \simeq \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_{ig} S_{mg}^0 \Rightarrow \boxed{\Delta_r S^0 \simeq \Delta_r \nu_g \times S_{mg}^0}$$

où S_{mg}^0 désigne l'entropie molaire moyenne des gaz (entre 150 et 200 J · K⁻¹ · mol⁻¹), toujours positive.

À retenir : En règle générale, le signe de $\Delta_r S^0$ est le même que celui de $\Delta_r \nu_g$, ce qui est aussi corrélé au gain ou à la perte de cohésion du système.

5- Constante d'équilibre

a- Loi d'action des masses

Dans l'identité (36), établie à la page 29 :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q \quad (42)$$

apparaît $\Delta_r G^0(T)$, qui est une fonction de T , que l'on peut également écrire sous la forme :

$$\boxed{\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T) \Rightarrow K^0(T) = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right]} \quad (43)$$

auquel cas :

$$\Delta_r G = -RT \ln K^0(T) + RT \ln Q \Rightarrow \boxed{\Delta_r G(T) = RT \ln \left[\frac{Q}{K^0(T)} \right]} \quad (44)$$

Or, il a été établi à la page 29 que :

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{Si } \Delta_r G < 0, \text{ la réaction se produit dans le sens direct.} \\ \text{Si } \Delta_r G > 0, \text{ la réaction se produit dans le sens inverse.} \end{array}}$$

Par conséquent, un état d'équilibre s'établit lorsque $\Delta_r G$ est nul. Dans ce cas, Q prend une valeur $Q_{\text{éq}}$ telle que :

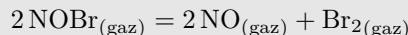
$$Q_{\text{éq}} = K^0(T) \text{ à l'équilibre.}$$

Il s'agit de la **loi d'action de masse**.

EXERCICE 

Dans un récipient de quartz vide, de volume $V = 1,055$ L, du monoxyde d'azote est introduit sous la pression $p = 181$ mmHg à $24,0^\circ\text{C}$. Le monoxyde d'azote est congelé dans l'azote liquide et une masse de $0,7040$ g de dibrome est ajoutée.

- Le récipient est porté à $51,0^\circ\text{C}$ et la pression d'équilibre s'établit à $231,2$ mmHg. Calculer la constante d'équilibre de la réaction d'équation-bilan :



- Quel est le facteur de dissociation du bromure de nitrosyle à cette température, sous la même pression ?

Données :

- Conversion : $1 \text{ bar} \simeq 760 \text{ mmHg}$
- Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du brome : $M = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Corrigé

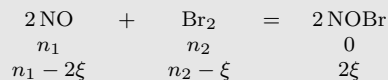
- La masse $m_2 = 0,7040$ g de Br_2 correspond à une quantité de matière :

$$n_2 = \frac{m_2}{M_{\text{Br}_2}} = \frac{0,704}{160} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

tandis que $\text{NO}_{(\text{gaz})}$, introduit sous une pression $p_1 = 181$ mmHg = $\frac{181}{760} = 0,24$ bar à une température $T_1 = 273 + 24 = 297$ K est initialement présent avec une quantité n_1 telle que :

$$p_1 V = n_1 R T_1 \Rightarrow n_1 = \frac{p_1 V}{R T_1} = \frac{0,24 \cdot 10^5 \times 1,055 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 297} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La réaction produit alors du bromure de nitrosyle, conformément au bilan :



et le milieu réactionnel contient alors une quantité de matière gazeuse :

$$n_3 = n_1 + n_2 - \xi \Rightarrow \xi = n_1 + n_2 - n_3 \quad (45)$$

à l'origine de la pression $p_3 = 231,2$ mmHg = $\frac{231,2}{760} = 0,30$ bar, à la température $T_3 = 273 + 51 = 324$ K :

$$p_3 V = n_3 R T_3 \Rightarrow n_3 = \frac{p_3 V}{R T_3} = \frac{0,30 \cdot 10^5 \times 1,055 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 324} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

L'équation (45) fournit alors :

$$\xi = n_1 + n_2 - n_3 = 1,02 \cdot 10^{-2} + 4,4 \cdot 10^{-3} - 1,18 \cdot 10^{-2} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ainsi, les quantités de matière des diverses espèces valent, à l'équilibre :

$$\begin{cases} n_{\text{NO}} = n_1 - 2\xi = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Br}_2} = n_2 - \xi = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{NOBr}} = 2\xi = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow n_{\text{tot}} = n_{\text{NO}} + n_{\text{Br}_2} + n_{\text{NOBr}} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

d'où se déduisent les activités :

$$a_{\text{NO}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-3}}{1,18 \cdot 10^{-2}} \times 0,30 = 1,17 \cdot 10^{-1}; a_{\text{Br}_2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{1,18 \cdot 10^{-2}} \times 0,30 = 4,06 \cdot 10^{-2}; a_{\text{NOBr}} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3}}{1,18 \cdot 10^{-2}} \times 0,30 = 1,42 \cdot 10^{-1}$$

ainsi que la constante d'équilibre :

$$K^0 = \frac{a_{\text{NO}}^2 a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{NOBr}}^2} = \frac{(1,17 \cdot 10^{-1})^2 \times 4,06 \cdot 10^{-2}}{(1,42 \cdot 10^{-1})^2} \Rightarrow K^0 = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

- Le facteur de dissociation de NOBr est défini par :

$$\alpha = \frac{n_{\text{NOBr}}^{\text{dissocié}}}{n_{\text{NOBr}}^{\text{initial}}} = \frac{2\xi}{n_1} = \frac{2 \times 2,8 \cdot 10^{-3}}{1,02 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \alpha = 5,5 \cdot 10^{-1} = 55\%$$

b– Relation de Van't Hoff

La définition (43) de la constante d'équilibre :

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

fournit immédiatement la **relation de Van't Hoff** dans le cadre de l'approximation d'Ellingham¹³ :

$$\boxed{\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}} \quad (46)$$

c– Combinaisons linéaires d'équations

Soit un équilibre dont l'équation-bilan (\mathcal{R}) est combinaison linéaire de deux autres (\mathcal{R}_α et \mathcal{R}_β) :

$$\mathcal{R} = a \mathcal{R}_\alpha + b \mathcal{R}_\beta$$

ce qui signifie aussi :

$$\Delta_r G^0 = a \Delta_r G_\alpha^0 + b \Delta_r G_\beta^0$$

conformément à la loi de Hess (38) de la page 30. Or, puisque que $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$, il apparaît ainsi que :

$$-RT \ln K^0 = -RT \times [a \ln K_\alpha^0 + b \ln K_\beta^0] = -RT [(K_\alpha^0)^a \times (K_\beta^0)^b]$$

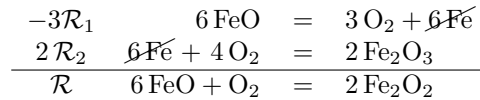
À retenir : La constante d'un équilibre combinaison linéaire de deux autres (de constantes K_α^0 et K_β^0) peut s'exprimer à l'aide des deux autres constantes :

$$\boxed{\mathcal{R} = a \mathcal{R}_\alpha + b \mathcal{R}_\beta \Rightarrow K^0 = (K_\alpha^0)^a \times (K_\beta^0)^b}$$

Par exemple, une combinaison linéaire des équations :



de constantes respectives K_1^0 et K_2^0 , permet de retrouver la constante de l'équation (\mathcal{R}) :

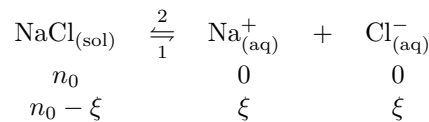


On trouve ainsi :

$$\mathcal{R} = 2 \mathcal{R}_2 - 3 \mathcal{R}_1 \Rightarrow K^0 = \frac{(K_2^0)^2}{(K_1^0)^3}$$

d– Rupture d'équilibre

Considérons l'expérience de dissolution de n_0 moles de chlorure de sodium dans $V = 1$ L d'eau, à $T = 298$ K :



13. Cette relation est également valable en dehors de l'approximation d'Ellingham. En effet, l'identité thermodynamique fondamentale :

$$dG^0 = -S^0 dT + V^0 dp - \Delta_r G^0 d\xi \Rightarrow \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi}\right)_T = -\Delta_r S^0$$

permet d'écrire :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = \Delta_r H^0 + T \frac{d\Delta_r G^0}{dT} \Rightarrow \Delta_r G^0 - T \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = \Delta_r H^0$$

soit, en divisant par $-T^2$:

$$-\frac{1}{T^2} \Delta_r G^0 + \frac{1}{T} \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \Rightarrow \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

où :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \Rightarrow \frac{d}{dT} (-R \ln K^0) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \Rightarrow \frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Les tables numériques conduisent à l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K :

$$\Delta_r G^0 = -9,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d'où se déduit la valeur de la constante d'équilibre :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \simeq 39,4$$

Quant au quotient de réaction Q , il s'obtient à partir des activités $a_{\text{NaCl}} = 1$ et :

$$a_{\text{Na}^+} = a_{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{Na}^+]}{C_0} = \frac{\xi}{VC_0} \text{ où } C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c'est-à-dire, en notant $X \hat{=} \frac{\xi}{VC_0}$ une grandeur sans dimension :

$$a_{\text{Na}^+} = a_{\text{Cl}^-} = X \Rightarrow Q = X^2 \quad (47)$$

De même, en définissant la grandeur sans dimension $N_0 \hat{=} \frac{n_0}{VC_0}$, le tableau d'avancement fait apparaître une contrainte sur X :

$$\xi \leq n_0 \Rightarrow X \leq N_0 \quad (48)$$

Quant à la relation :

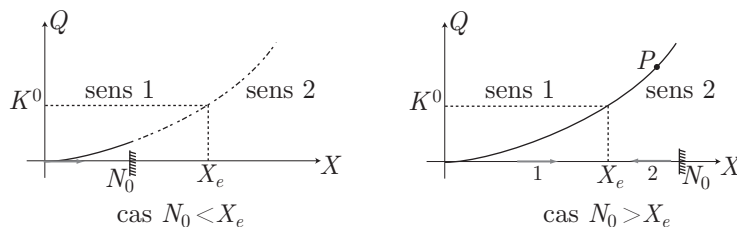
$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^0}\right)$$

elle montre que :

- si $Q < K^0$, $\Delta_r G < 0$ provoque le déplacement de la réaction dans le sens 1, soit encore l'augmentation de X ;
- si $Q > K^0$, $\Delta_r G > 0$ déplace la réaction dans le sens 2, imposant la diminution de X ;
- si $Q = K^0$, un équilibre est établi, où la loi d'action des masses s'applique à l'identité (47) :

$$K^0 = Q_e = X_e^2 \Rightarrow X_e = \sqrt{K^0} = 6,28$$

Deux situations peuvent ainsi être observées, selon que N_0 est plus petit ou plus grand que X_e :



- Premier cas ($N_0 < X_e$) :

Initialement $X = 0 \Rightarrow Q = 0$ et la courbe $Q = f(X) = X^2$ montre que Q demeure inférieur à K^0 , ce qui provoque l'augmentation de X (sens 1). Celle-ci se poursuit jusqu'à ce que X atteigne la valeur limite N_0 imposée par l'inégalité (48). Dans ce cas, en fin de réaction :

$$X_{\text{fin}} = N_0 \Rightarrow \frac{\xi_{\text{fin}}}{VC_0} = \frac{n_0}{VC_0} \Rightarrow \xi_{\text{fin}} = n_0$$

ce qui montre que $\text{NaCl}_{(\text{sol})}$ disparaît du milieu réactionnel :

Tout $\text{NaCl}_{(\text{sol})}$ est dissous si $n_0 < \xi_e = 6,28 \text{ mol}$

La réaction devient totale, bien qu'il existe une constante d'équilibre K^0 d'une valeur peu élevée ; il y a **rupture d'équilibre**.

- Deuxième cas ($N_0 > X_e$) :

Initialement, $X = 0 \Rightarrow Q = 0 < K^0$ provoque l'augmentation de X jusqu'à X_e . Si X venait à excéder X_e , le point P de la courbe $Q = f(X)$ se situerait dans un domaine imposant la décroissance de X . Donc X ne peut pas excéder X_e , de sorte que :

$X = X_e$ et il reste $\text{NaCl}_{(\text{sol})}$ non dissous ($n_0 - \xi_e$)

Un équilibre s'établit alors, qui laisse un solide dans le milieu réactionnel.

Cette étude montre que $\xi_e = 6,28$ mol représente la quantité maximale de NaCl qui peut être dissous dans un litre d'eau, c'est-à-dire aussi une masse :

$$m = 6,28 \times 58,5 \simeq 367 \text{ g par litre, car } M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Une telle solution, **saturée**, est appelée **saumure**.

IV Optimisation d'un procédé chimique

1- Paramètres influençant un équilibre



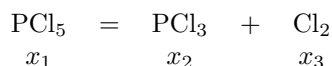
DÉFINITION

Un paramètre intensif est un **paramètre d'influence** si sa modification entraîne une modification de l'état d'équilibre.

Cette définition suggère que pour influencer un équilibre, un paramètre intensif doit apparaître dans la loi d'action des masses.

Exemple 1

Soit un système composé de PCl_5 , PCl_3 et Cl_2 en phase gazeuse homogène, en équilibre selon l'équation :



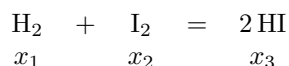
Choisissons les paramètres $x_1 = x_{\text{PCl}_5}$, $x_2 = x_{\text{PCl}_3}$, $x_3 = x_{\text{Cl}_2}$, T et p pour décrire ce système. La loi d'action des masses précise qu'à l'équilibre :

$$\begin{aligned} K^0(T) &= Q = \frac{a_{\text{Cl}_2} a_{\text{PCl}_3}}{a_{\text{PCl}_5}} \text{ où } a_{\text{Cl}_2} = x_3 \frac{p}{P_0}; a_{\text{PCl}_3} = x_2 \frac{p}{P_0}; a_{\text{PCl}_5} = x_1 \frac{p}{P_0} \\ \Rightarrow K^0(T) &= \frac{x_2 x_3}{x_1} \times \frac{p}{P_0} \end{aligned} \quad (49)$$

Il apparaît ainsi que les cinq paramètres $\{x_1, x_2, x_3, T, p\}$ interviennent dans l'équation (49); ils influencent tous l'équilibre.

Exemple 2

Soit un système composé de I_2 , H_2 et HI en phase gazeuse homogène, en équilibre selon l'équation :



Choisissons les paramètres $x_1 = x_{\text{H}_2}$, $x_2 = x_{\text{I}_2}$, $x_3 = x_{\text{HI}}$, T et p pour décrire ce système. La loi d'action des masses :

$$\begin{aligned} K^0(T) &= Q = \frac{a_{\text{HI}}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{I}_2}} \text{ où } a_{\text{HI}} = x_3 \frac{p}{P_0}; a_{\text{H}_2} = x_1 \frac{p}{P_0}; a_{\text{I}_2} = x_2 \frac{p}{P_0} \\ \Rightarrow K^0(T) &= \frac{x_3^2}{x_1 x_2} \end{aligned} \quad (50)$$

s'affranchit de p ; la pression est donc sans influence sur l'équilibre.

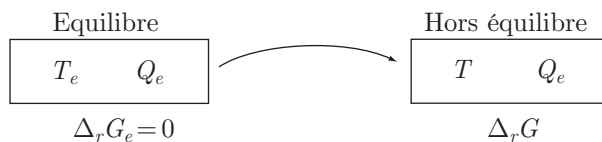
À retenir : De manière générale :

- la température est un facteur d'équilibre si la réaction n'est pas athermique car, dans ce cas, la constante K^0 dépend de T conformément à la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \neq 0$;
- la pression est un facteur d'équilibre si la stœchiométrie en phase gazeuse est non nulle : $\Delta_r \nu_g \neq 0$

2- Déplacement d'un équilibre

a- Loi de Van't Hoff

Soit un système à l'équilibre (température T_e , quotient de réaction Q_e , enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_e$) dont la température est subitement portée à la valeur $T > T_e$, le quotient de réaction étant maintenu à Q_e et l'enthalpie libre de réaction prenant la valeur $\Delta_r G$:



Le système est le siège d'une réaction d'équation : Réactifs $\xrightleftharpoons[(1)]{(2)}$ Produits.

À l'état final, $\Delta_r G = RT \ln \left[\frac{Q_e}{K^0(T)} \right]$ alors que l'état d'équilibre est soumis à la loi d'action des masses :

$$Q_e = K^0(T_e) \Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \left[\frac{K^0(T_e)}{K^0(T)} \right] \quad (51)$$

Le déplacement de l'équilibre dans le sens 1 ou 2 dépend alors du sens de variation de $K^0(T)$, lequel se déduit de la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

- Si la réaction est endothermique, $\Delta_r H^0 > 0$ impose à $\ln K^0$ d'être croissant avec la température, de sorte que :

$$T > T_e \Rightarrow K^0(T) > K^0(T_e) \Rightarrow \frac{K^0(T_e)}{K^0(T)} < 1 \Rightarrow \Delta_r G < 0$$

L'équilibre est alors déplacé dans le sens direct (1).

- Si la réaction est exothermique, $\Delta_r H^0 < 0$ impose la décroissance de $\ln K^0$:

$$T > T_e \Rightarrow K^0(T) < K^0(T_e) \Rightarrow \frac{K^0(T_e)}{K^0(T)} > 1 \Rightarrow \Delta_r G > 0$$

L'équilibre est alors déplacé dans le sens inverse :



On peut ainsi retenir la **loi de Van't Hoff** :

À retenir : Une augmentation isobare de température, à composition constante, déplace un équilibre dans le sens où il est endothermique.

Il est également possible d'obtenir ce résultat par un calcul direct du signe de $\Delta_r G$: dans l'approximation d'Ellingham, la relation de Van't Hoff (46) de la page 35 peut s'intégrer entre les états $\{T_e, p_e, \tilde{n}_e\}$ et $\{T, p_e, \tilde{n}_e\}$:

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow \int_{\ln K^0(T)}^{\ln K^0(T_e)} d \ln K^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_T^{T_e} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \left[\frac{K^0(T_e)}{K^0(T)} \right] = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_e} \right) \quad (52)$$

de manière à présenter la relation (51) sous la forme :

$$\Delta_r G = RT \ln \left[\frac{K^0(T_e)}{K^0(T)} \right] = \Delta_r H^0 \times \left(1 - \frac{T}{T_e} \right) \quad (53)$$

Il apparaît ainsi immédiatement qu'à l'issue d'une augmentation de température ($1 - \frac{T}{T_e} < 0$) :

- si la réaction est endothermique :

$$\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow \text{l'équilibre est déplacé dans le sens direct.}$$

- si la réaction est exothermique :

$$\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow \text{l'équilibre est déplacé dans le sens inverse.}$$

En outre, la relation (53) montre qu'une diminution de température ($1 - \frac{T}{T_e} > 0$) provoque :

- le déplacement de l'équilibre dans le sens inverse si la réaction est endothermique, car :

$$\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow \text{sens (2)}$$

- le déplacement de l'équilibre dans le sens direct si la réaction est exothermique, car :

$$\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow \text{sens (1)}$$

EXERCICE

Le méthane et le cétène réagissent entre eux pour donner de la propanone, en phase gazeuse. La réaction a pour équation-bilan :



1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
2. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K.
3. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K.
4. Que se passe-t-il si la température augmente, la pression restant la même ?
5. En supposant que $\Delta_r H^0$ est indépendant de la température, déterminer la valeur de la constante d'équilibre à la température 700 K. Ce résultat est-il en accord avec la prévision de la question précédente ?

Données :

- Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Grandeurs standard de formation (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

espèces	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$
$\text{CH}_4(\text{gaz})$	-75	-51
$\text{CH}_2\text{CO}(\text{gaz})$	-61	-62
$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{gaz})$	-217	-153

Corrigé

1. La loi de Hess stipule que :

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^0 = -217 + 61 + 75 \Rightarrow \Delta_r H^0 = -81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

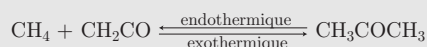
2. Cette loi indique également que :

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f G_i^0 = -153 + 62 + 51 \Rightarrow \Delta_r G^0 = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^0$ dépend de la température selon la loi :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(T) &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \Rightarrow \Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = \frac{-81 \cdot 10^3 + 40 \cdot 10^3}{298} \\ &\Rightarrow \Delta_r S^0 \simeq -138 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. Le signe négatif de $\Delta_r H^0$ indique que la réaction (dans le sens direct) est exothermique :



Ainsi, la loi de Van't Hoff prévoit qu'une augmentation isobare de température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens inverse.

5. À la température 298 K, la constante d'équilibre vaut :

$$K_{298}^0 = \exp \left[-\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT} \right] = \exp \left[\frac{40.10^3}{8,31 \times 298} \right] \Rightarrow K_{298}^0 = 1,04.10^7$$

tandis que la relation (52) s'écrit ici :

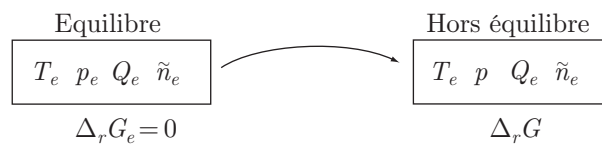
$$\ln \left(\frac{K_{700}^0}{K_{298}^0} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{700} \right)$$

$$\Rightarrow K_{700}^0 = 1,04.10^7 \times \exp \left[\frac{-81.10^3}{8,31} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{700} \right) \right] \Rightarrow K_{700}^0 = 7,23.10^{-2}$$

La comparaison avec la valeur de K_{298}^0 confirme que l'augmentation de température ne favorise pas la réaction dans le sens direct.

b- Loi de Le Chatelier

Soit un système à l'équilibre (température T_e , pression p_e , composition \tilde{n}_e , quotient de réaction Q_e , enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_e = 0$), dont la pression est subitement portée à la pression p :



Le milieu est le siège d'une réaction : Réactifs $\xrightleftharpoons[(1)]{(2)}$ Produits dont le sens est déterminé par le signe de l'enthalpie

libre de réaction : $\Delta_r G = RT_e \ln \left[\frac{Q}{K^0(T_e)} \right]$.

Or, l'équilibre impose la loi d'action des masses :

$$K^0(T_e) = Q_e \Rightarrow \Delta_r G = RT_e \left(\frac{Q}{Q_e} \right)$$

dans laquelle le quotient de réaction peut s'exprimer en distinguant les gaz des espèces condensées (liquides, solides) :

$$Q = \prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i} = \prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_{i\varphi}} \times \prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_{ig}}$$

où les coefficients stœchiométriques $\bar{\nu}_{i\varphi}$ et $\bar{\nu}_{ig}$ des espèces X_i dépendent de leur état physique :

$$\bar{\nu}_{i\varphi} \hat{=} \begin{cases} 0 & \text{si } X_i \text{ est gazeux} \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{et } \bar{\nu}_{ig} \hat{=} \begin{cases} 1 & \text{si } X_i \text{ est gazeux} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Enfin, les activités des espèces gazeuses s'expriment en fonction de leurs fractions molaires $x_i = x_{ie}$ (la même dans les deux états), de la pression p et de la pression standard :

$$a_{ie} = \frac{x_{ie} p_e}{P_0} \text{ (à l'équilibre)} \text{ et } a_i = \frac{x_{ie} p}{P_0} \text{ (hors l'équilibre)}$$

tandis que l'activité chimique des liquides et solides ne dépend pas de la pression : $a_i = a_{ie}$. Le quotient de réaction s'écrit donc :

$$Q = \prod_{i=1}^N a_{ie}^{\bar{\nu}_{i\varphi}} \times \prod_{i=1}^N \left(\frac{x_{ie} p}{P_0} \right)^{\bar{\nu}_{ig}}$$

et à l'équilibre :

$$Q_e = \prod_{i=1}^N a_{ie}^{\bar{\nu}_{i\varphi}} \times \prod_{i=1}^N \left(\frac{x_{ie} p_e}{P_0} \right)^{\bar{\nu}_{ig}}$$

Il s'ensuit que :

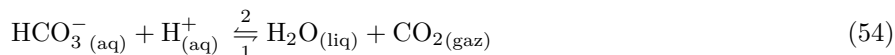
$$\frac{Q}{Q_e} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{p}{p_e} \right)^{\bar{\nu}_{ig}} \Rightarrow \ln \left(\frac{Q}{Q_e} \right) = \sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{p}{p_e} \right)^{\bar{\nu}_{ig}} = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_{ig} \times \ln \left(\frac{p}{p_e} \right) \Rightarrow \Delta_r G = RT_e \ln \left(\frac{p}{p_e} \right) \times \Delta_r \nu_g$$

- À l'issue d'une augmentation de pression ($p > p_e$) : $\Delta_r G < 0$ pour $\Delta_r \nu_g < 0$, ce qui signifie que la réaction consomme du gaz.
- À l'issue d'une diminution de pression ($p < p_e$) : $\Delta_r G < 0$ pour $\Delta_r \nu_g > 0$, ce qui signifie que la réaction produit du gaz.

Cette tendance est résumée dans la **loi de Le Châtelier** :

À retenir : Une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens où il consomme du gaz.

Ce déplacement d'équilibre s'observe fréquemment : un soda contient généralement des ions bicarbonate (HCO_3^-) en milieu acide (H^+) citrique. Un équilibre s'établit, d'équation bilan :



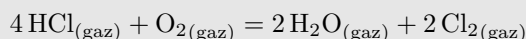
En débouchant le récipient, on réalise la diminution de pression ($p < p_e$) alors que $\Delta_r \nu_g = 1$. La réaction est donc déplacée dans le sens 1 où elle produit du gaz car :

$$\Delta_r G = RT_e \ln \left(\frac{p}{p_e} \right) \times \Delta_r \nu_g < 0$$

Il y a alors production de bulles de CO_2 .

EXERCICE

Un mélange de 2 moles de chlorure d'hydrogène et d'une mole de dioxygène donne lieu à l'équilibre :



1. Calculer, à l'aide des données numériques, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et son entropie standard $\Delta_r S^0$ à 298 K.
En déduire la constante K^0 de cet équilibre à 298 K.
2. Déterminer la composition du milieu, soumis à une pression totale $p = 1$ bar.
3. Quel est l'effet d'une augmentation de pression sur cet équilibre ?
4. Déterminer la composition du milieu soumis à une pression $p = 2$ bar ? Ce résultat est-il compatible avec la réponse précédente ?

Données

- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et entropies molaires standard S_m^0 (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), à 298 K :

	$\Delta_r H^0$	S_m^0
$\text{O}_{2(\text{gaz})}$	0	205
$\text{Cl}_{2(\text{gaz})}$	0	223
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}$	-241,81	189
$\text{HCl}_{(\text{gaz})}$	-92,31	187

Corrigé

1. Les données fournies par l'énoncé permettent de calculer :

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i) = 2 \times 0 + 2 \times (-241,81) - 2 \times 0 - 4 \times (-92,31) \Rightarrow \Delta_r H^0 = -114,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et :

$$\Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_{mi}^0 = 2 \times 223 + 2 \times 189 - 205 - 4 \times 187 \Rightarrow \Delta_r S^0 = -129 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d'où se déduit l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -114,38 \cdot 10^3 + 129 \times 298 = -75,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ainsi que la constante d'équilibre :

$$K^0 = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right) = \exp \left(\frac{75,9 \cdot 10^3}{8,31 \times 298} \right) \Rightarrow K^0 = 2 \cdot 10^{13}$$

2. La valeur de cette constante révèle que la réaction est quasi quantitative : elle consomme les réactifs jusqu'à disparition presque totale du réactif introduit en défaut (ici HCl). Un tableau d'avancement donne alors une grande partie de la composition finale du milieu :

	4 HCl	+	O ₂	=	2 H ₂ O	+	2 Cl ₂
$\xi = 0$	2		1		0		0
$\xi \neq 0$	$2 - 4\xi$		$1 - \xi$		2ξ		2ξ
$\xi_f \simeq 0,5$	ε		0,5		1		1

Quant à la quantité ε de HCl restant dans le milieu, elle s'obtient à l'aide de la loi d'action des masses :

$$K^0 = Q_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{O}_2} a_{\text{HCl}}}$$

où les activités des différentes espèces gazeuses s'expriment en fonction de la pression p du milieu :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{Cl}_2} \simeq \frac{1}{2,5} \times \frac{p}{P_0} \quad a_{\text{O}_2} \simeq \frac{0,5}{2,5} \times \frac{p}{P_0} \quad a_{\text{HCl}} \simeq \frac{\varepsilon}{2,5} \times \frac{p}{P_0}$$

Il s'ensuit que :

$$K^0 = \left(\frac{1}{2,5} \frac{p}{P_0} \right)^4 \times \left(\frac{0,5}{2,5} \frac{p}{P_0} \right) \times \left(\frac{\varepsilon}{2,5} \frac{p}{P_0} \right)^4 \Rightarrow \varepsilon = \sqrt[4]{\frac{5P_0}{K^0 p}} \quad (55)$$

Pour $p = 1 \text{ bar} = P_0$, on obtient ainsi : $\varepsilon_1 = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

3. Puisque $\Delta_r \nu_g = 2 + 2 - 4 - 1 = -1 < 0$, une augmentation de pression doit déplacer l'équilibre (54) dans le sens (1) qui consomme du gaz.
4. Lorsque $p = 2 \text{ bar}$, la constante de réaction est assez grande pour que la réaction soit quasi quantitative. Le tableau d'avancement dressé précédemment prévaut toujours, où la quantité restante de HCl est donnée par le résultat (55) :

$$\varepsilon_2 = \sqrt[4]{\frac{5P_0}{K^0 p}} \Rightarrow \varepsilon_2 = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

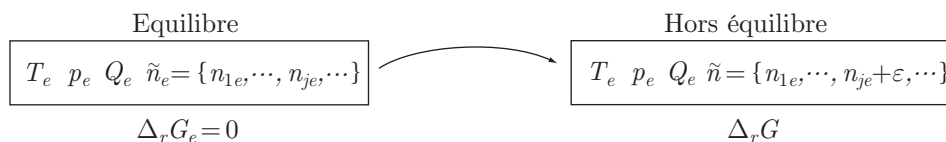
Il reste donc moins de réactif que lorsque la pression vaut $p = 1 \text{ bar}$, ce qui confirme la loi de Le Châtelier précédemment évoquée.

c- Influence de la composition

Considérons un système à l'équilibre dans l'état $(T_e, p_e, \tilde{n}_e = \{n_{1e}, \dots, n_{je}, \dots\})$, dont l'enthalpie libre vaut alors :

$$\Delta_r G_e = \Delta_r G(T_e, p_e, \tilde{n}_e) = 0$$

Depuis cet état, une quantité ε de l'espèce X_j est rajoutée au milieu réactionnel ; sa quantité vaut $n_j = n_{je} + \varepsilon$ (avec $\varepsilon > 0$ et $\varepsilon \ll n_e$).



L'enthalpie libre du système prend ainsi la valeur :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G(T_e, p_e, n_{1e}, \dots, n_{je} + \varepsilon, \dots) \\ &= \Delta_r G(T_e, p_e, n_{1e}, \dots, n_{je}, \dots) + \varepsilon \left. \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_j} \right|_{(T_e, p_e, \tilde{n}_e)} = \Delta_r G_e + \varepsilon \left. \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_j} \right|_{(T_e, p_e, \tilde{n}_e)} \end{aligned}$$

Ce développement limité au premier ordre révèle alors que :

$$\Delta_r G = \varepsilon \left. \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_j} \right|_{(T_e, p_e, \tilde{n}_e)}$$

où :

$$\Delta_r G = RT \ln \left[\frac{Q}{K^0(T_e)} \right] \Rightarrow \Delta_r G = \varepsilon RT_e \left. \frac{\partial Q}{\partial n_j} \right|_{(T_e, p_e, \tilde{n}_e)} \quad (56)$$

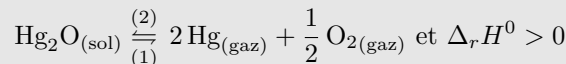
Il suffit donc de connaître comment Q varie avec n_j pour déterminer le signe de $\Delta_r G$ et donc le sens de déplacement de l'équilibre.

Dans la pratique, on exprime Q en fonction des diverses quantités de matière. À partir de cette expression :

- si l'influence de n_j est immédiatement prévisible, on conclut ;
- sinon, on calcule la dérivée qui apparaît dans l'expression (56) et on en déduit le signe de $\Delta_r G$.

EXERCICE 

Porté à une température voisine de 400°C, l'oxyde de mercure (I) donne lieu à l'équilibre hétérogène :



On introduit à 25°C, dans un récipient vide, $\text{Hg}_2\text{O}_{(\text{sol})}$, puis on porte l'ensemble à 700 K.

1. Quelle est la variance du système à l'équilibre ? Conclure.
2. Étudier, à partir de cet état d'équilibre, l'influence :
 - a- d'une augmentation de température ;
 - b- d'une augmentation de pression ;
 - c- d'une addition isobare et isotherme de dioxygène ;
 - d- d'une addition isobare et isotherme de diazote ;
 - e- d'une addition isochore et isotherme de dioxygène.

Corrigé

1. Les paramètres choisis pour décrire le système sont x_1, x_2, x_3 (fractions molaires respectives de Hg_2O , Hg et O_2), la température T et la pression p .

Les relations entre ces paramètres sont :

- celle issues de la normalisation : $\text{Hg}_2\text{O}_{(\text{sol})}$ est seul dans sa phase solide, tandis que $\text{Hg}_{(\text{gaz})}$ et $\text{O}_{2(\text{gaz})}$ coexistent dans la même phase gazeuse :

$$x_1 = 1 \quad x_2 + x_3 = 1$$

- la loi d'action des masses impose, à l'équilibre : $K^0(T) = Q_{\text{éq}}$, où le quotient de réaction se calcule à partir des activités chimiques :

$$a_{\text{Hg}_2\text{O}} = 1 \quad a_{\text{Hg}} = x_2 \frac{p}{P_0} \quad a_{\text{O}_2} = x_3 \frac{p}{P_0}$$

Il s'ensuit que :

$$K^0(T) = Q = \frac{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{Hg}_2\text{O}}} = x_2^2 x_3^{1/2} \left(\frac{p}{P_0} \right)^{5/2} \quad (57)$$

- La particularisation du système, où le mode opératoire choisi :

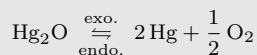
$$\begin{array}{rcccl} \text{Hg}_2\text{O} & = & 2 \text{Hg} & + & \frac{1}{2} \text{O}_2 \\ \xi = 0 & n_1 & 0 & & 0 \\ \xi = \xi_e & n_1 - \xi_e & 2 \xi_e & & \xi_e/2 \end{array}$$

impose une relation entre les quantités de matière à l'équilibre :

$$\begin{cases} n_{2e} = 2 \xi_e \\ n_{3e} = \xi_e/2 \end{cases} \Rightarrow n_{2e} = 4 n_{3e} \Rightarrow x_2 = 4x_3 \quad (58)$$

Finalement, la variance vaut $v = 5 - 4 = 1$ ce qui signifie qu'un seul des 5 paramètres intensifs peut être fixé librement ; les autres s'adapteront !

1. a- L'indication $\Delta_r H^0 > 0$ révèle que, dans le sens direct, la réaction est endothermique :



La loi de Van't Hoff précise alors que l'augmentation de T déplace l'équilibre dans le sens endothermique (c'est-à-dire 1)

2. b- Le signe de la stœchiométrie en phase gazeuse :

$$\Delta_r \nu_g = 2 + \frac{1}{2} > 0$$

révèle que la réaction produit des gaz dans le sens direct. Donc, d'après la loi de Le Châtelier, une augmentation de p provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens 2.

- c- Soit $n = n_2 + n_3$ la quantité de matière dans la phase gazeuse, telle que $x_2 = \frac{n_2}{n}$ et $x_3 = \frac{n_3}{n}$. Le quotient de réaction (57) s'écrit alors :

$$Q = \frac{n_2^2 n_3^{1/2}}{n^{5/2}} \times \left(\frac{p}{P_0} \right)^{5/2} \quad \text{où } n = n_2 + n_3 \quad (59)$$

En ajoutant O_2 , on augmente n_3 qui intervient au numérateur et au dénominateur de cette expression. Il n'est donc pas possible de connaître intuitivement l'influence de n_2 sur Q . Dans cette situation, seule la dérivation de Q fournira cette tendance :

$$\begin{aligned} \ln Q &= \frac{1}{2} \ln n_3 - \frac{5}{2} \ln(n_2 + n_3) + \ln \left[n_2^2 \left(\frac{p}{P_0} \right)^{5/2} \right] \quad \text{où } n_2 = n_{2e} = \text{cte et } p = p_e = \text{cte} \\ \Rightarrow \left. \frac{\partial Q}{\partial n_3} \right|_{T_e, p_e, \bar{n}_e} &= \frac{1}{2n_{3e}} - \frac{5}{2(n_{2e} + n_{3e})} = \frac{n_{2e} - 4n_{3e}}{2n_{3e}(n_{2e} + n_{3e})} \end{aligned}$$

Ainsi, l'indication (58), selon laquelle $n_{2e} = 4n_{3e}$ se traduit par :

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial n_3} \right|_{T_e, p_e, \bar{n}_e} = 0 \Rightarrow \Delta_r G = \varepsilon RT_e \left. \frac{\partial Q}{\partial n_3} \right|_{T_e, p_e, \bar{n}_e} = 0$$

ce qui montre que l'addition isobare et isotherme de dioxygène est sans effet sur l'équilibre.

- d- En ajoutant ε moles de diazote (gaz inerte qui n'intervient pas dans l'équation-bilan), on augmente n de la valeur ε . Or, l'expression (59) de Q révèle immédiatement que cette augmentation provoque une diminution de Q , d'où il découle que :

$$\Delta_r G = RT_e \ln \left[\frac{Q}{K^0(T_e)} \right] = RT_e \ln \left(\frac{Q}{Q_e} \right) < 0$$

L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct (1).

- e- Le volume V du milieu réactionnel (qui demeure constant) contient n moles de gaz parfait à la pression p et à la température T_e (constante). L'équation d'état des gaz parfaits : $pV = nRT_e$ donne alors à Q la forme :

$$Q = n_2^2 n_3^{1/2} \times \left(\frac{p}{n P_0} \right)^{5/2} = n_2^2 n_3^{1/2} \times \left(\frac{RT_e}{V P_0} \right)^{5/2}$$

qui augmente à l'issue d'une augmentation de n_3 (quantité de matière de O_2). Le signe de $\Delta_r G = RT_e \ln \left(\frac{Q}{Q_e} \right) > 0$ montre alors que l'équilibre est déplacé dans le sens inverse (2).

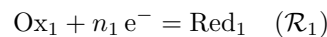
V Thermochimie des piles et électrolyses

1- Piles électrochimiques

a- Aspects thermodynamiques

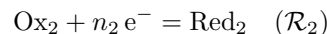
Considérons une pile constituée :

- d'une demi-pile contenant un couple redox Ox_1/Red_1 de demi-équation :



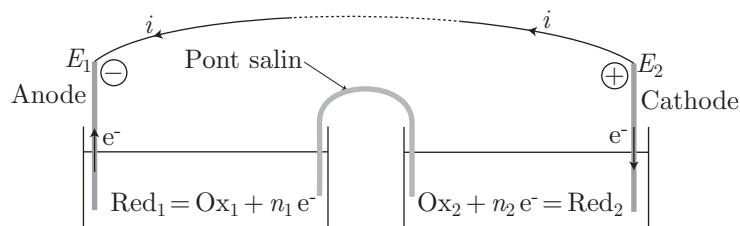
dans laquelle plonge une électrode qui prend le potentiel E_1

- d'une demi-pile contenant un couple redox Ox_2/Red_2 , de demi-équation :

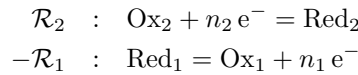


dans lequel plonge une électrode alors portée au potentiel E_2 .

- d'un pont salin qui assure la neutralité électrique des demi-piles.



Lorsque cette pile débite, on constate que $E_2 > E_1$ tandis que le courant i circule dans le circuit de la cathode vers l'anode. Ce courant est produit grâce aux réactions d'oxydo-réduction qui se produisent :



et dont la combinaison linéaire fournit l'équation-bilan :

$$\frac{\alpha_2 \mathcal{R}_1 \quad \alpha_2 \text{Ox}_2 + \cancel{\alpha_2 n_2 e^-}}{-\alpha_1 \mathcal{R}_1 \quad \alpha_1 \text{Red}_1 = \alpha_1 \text{Ox}_1 + \cancel{\alpha_1 n_1 e^-}}{\mathcal{R} \quad \alpha_2 \text{Ox}_2 + \alpha_1 \text{Red}_1 = \alpha_2 \text{Red}_2 + \alpha_1 \text{Ox}_1}$$

où les coefficients α_1 et α_2 sont choisis de manière à équilibrer les charges :

$$\alpha_1 n_1 = \alpha_2 n_2 = \eta = \text{PPCM}\{n_1, n_2\}$$

Ainsi, lorsque l'avancement de la réaction \mathcal{R} s'accroît de $d\xi$, elle libère dans le circuit une quantité d'électrons $\delta n_e = \eta d\xi$, c'est-à-dire une charge :

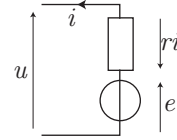
$$\begin{aligned} \delta q &= \mathcal{F} \times \delta n_e = \eta \mathcal{F} d\xi \text{ où } \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1} \text{ (Faraday)} \\ \Rightarrow i &= \frac{\delta q}{dt} = \eta \mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} \end{aligned} \quad (60)$$

Comme tout générateur, cette pile présente une f.é.m. e et une résistance interne r . Elle délivre une tension $u = e - ri$ et donc une puissance :

$$\mathcal{P}_{\text{fournie}} = ui = ei - ri^2$$

c'est-à-dire qu'elle reçoit une puissance électrique :

$$\mathcal{P}_{\text{reçue}} = -\mathcal{P}_{\text{fournie}} = ri^2 - ei$$



Or, la relation (37) de la page 30 relie l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction (\mathcal{R}) au travail électrique $\delta W' = \delta W_{\text{reçu}}$:

$$\Delta_r G d\xi = \delta W_{\text{reçu}} - T \delta S_c \Rightarrow \mathcal{P}_{\text{reçu}} = \frac{\delta W_{\text{reçu}}}{dt} = \Delta_r G \frac{d\xi}{dt} + T \frac{\delta S_c}{dt} \quad (61)$$

Il s'ensuit que :

$$T \delta S_c + \Delta_r G \frac{d\xi}{dt} = ri^2 - ei$$

Il apparaît ainsi :

- une perte par **effet Joule** irréversible¹⁴ (l'énergie ainsi dissipée ne peut revenir spontanément s'accumuler dans la pile) ;
- une conversion d'énergie chimique en électrique :

$$\Delta_r G \frac{d\xi}{dt} = -ei$$

c'est-à-dire, en tenant compte de la relation (60) :

$$\Delta_r G \frac{d\xi}{dt} = -\eta \mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} \times e \Rightarrow \boxed{\Delta_r G = -\eta \mathcal{F} e \text{ où } e = E_2 - E_1} \quad (62)$$

Or, la relation (42) de la page 33 indique comment calculer l'enthalpie libre de la réaction \mathcal{R} :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

où $\Delta_r G^0 = \alpha_2 \Delta_r G_2^0 - \alpha_1 \Delta_r G_1^0$ d'après la loi de Hess. Ainsi :

$$-\eta \mathcal{F} (E_2 - E_1) = \alpha_2 \Delta_r G_2^0 - \alpha_1 \Delta_r G_1^0 + RT \ln \left[\left(\frac{a_{\text{Red}_2}}{a_{\text{Ox}_2}} \right)^{\alpha_2} \times \left(\frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} \right)^{\alpha_1} \right] \text{ et } \eta = \alpha_1 n_1 = \alpha_2 n_2$$

On peut alors associer à chaque indice $i \in \{1, 2\}$ une équation :

$$-\alpha_i n_i \mathcal{F} E_i = \alpha_i \Delta_r G_i^0 + \alpha_i RT \ln \left(\frac{a_{\text{Red}_i}}{a_{\text{Ox}_i}} \right) \Rightarrow E_i = -\frac{\Delta_r G_i^0}{n_i \mathcal{F}} + \frac{RT}{n_i \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}_i}}{a_{\text{Red}_i}} \right)$$

14. C'est cette irréversibilité qui limite le travail fourni par la pile car, d'après la relation (61) :

$$\Delta_r G d\xi = -\delta W_{\text{fourni}} - T \delta S_c \Rightarrow \delta W_{\text{fourni}} = -\Delta_r G d\xi - T \delta S_c \leq -\Delta_r G d\xi \Rightarrow \boxed{\delta W_{\text{fourni}} \leq |\Delta_r G d\xi|}$$



DÉFINITION

Le **potentiel standard** E_i^0 du couple Ox_i/Red_i est le potentiel $E_i = E_i^0$ lorsque les activités sont telles qu'elles annulent le terme logarithmique :

$$E_i^0 \hat{=} -\frac{\Delta_r G_i^0}{n_i \mathcal{F}} \Rightarrow \boxed{\Delta_r G_i^0 = -n_i \mathcal{F} E_i^0} \quad (63)$$

De l'identité : $\ln x = \ln 10 \times \log x$ découle alors la **Formule de Nernst** :

$$\boxed{E_i = E_i^0 + \frac{RT}{n_i \mathcal{F}} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}_i}}{a_{\text{Red}_i}} \right)}$$

Notamment, en choisissant $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$; $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\boxed{E_i \simeq E_i^0 + \frac{0,059}{n_i} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}_i}}{a_{\text{Red}_i}} \right) \simeq E_i^0 + \frac{0,06}{n_i} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}_i}}{a_{\text{Red}_i}} \right)}$$

Enfin, remarquons que l'enthalpie libre de la réaction d'équation $\mathcal{R} = \alpha_2 \mathcal{R}_2 - \alpha_1 \mathcal{R}_1$:

$$\frac{\alpha_2 \mathcal{R}_2 \quad \alpha_2 \text{Ox}_2 + \cancel{\alpha_2 n_2 e^-}}{-\alpha_1 \mathcal{R}_1 \quad \alpha_1 \text{Red}_1 \quad \cancel{\alpha_1 n_1 e^-}} = \frac{\alpha_2 \text{Red}_2}{\alpha_1 \text{Ox}_1 + \alpha_2 \text{Red}_2 + \alpha_1 \text{Ox}_1}$$

est donnée par le résultat (62) :

$$\Delta_r G = -\eta \mathcal{F} (E_2 - E_1) \text{ avec } \eta = \alpha_1 n_1 = \alpha_2 n_2$$

et vérifie la loi de Hess, à partir de laquelle il est possible de définir une enthalpie libre $\Delta_r G_i$ pour chacune des demi-équations \mathcal{R}_i :

$$\alpha_2 \Delta_r G_2 - \alpha_1 \Delta_r G_1 = -\alpha_2 n_2 \mathcal{F} E_2 + \alpha_1 n_1 \mathcal{F} E_1 \Rightarrow \boxed{\Delta_r G_i = -n_i \mathcal{F} E_i} \quad (64)$$

b- Application : calcul d'un potentiel standard

Supposons connus les potentiels standard des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Fe^{2+}/Fe :

$$\begin{aligned} E_1^0 &= 0,77 \text{ V} \quad \text{pour} \quad \text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} \quad (\mathcal{R}_1) \\ E_2^0 &= -0,44 \text{ V} \quad \text{pour} \quad \text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe} \quad (\mathcal{R}_2) \end{aligned}$$

et cherchons alors le potentiel standard E_3^0 du couple Fe^{3+}/Fe dont la demi-équation (\mathcal{R}_3) apparaît comme combinaison linéaire des deux autres :

$$\begin{array}{r} \mathcal{R}_1 : \quad \text{Fe}^{3+} + e^- = \cancel{\text{Fe}^{2+}} \\ \mathcal{R}_2 : \quad \cancel{\text{Fe}^{2+}} + 2e^- = \text{Fe} \\ \hline \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2 \quad \text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe} \end{array}$$

De la loi de Hess, il découle ainsi que :

$$\mathcal{R}_3 = \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2 \Rightarrow \Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$$

où le résultat (63) fournit :

$$-3 \mathcal{F} E_3^0 = -\mathcal{F} E_1^0 - 2 \mathcal{F} E_2^0 \Rightarrow \boxed{E_3^0 = \frac{E_1^0 + 2 E_2^0}{3} \simeq -0,04 \text{ V}}$$

EXERCICE 

On donne le potentiel standard E_1^0 du couple Fe^{2+}/Fe et le produit de solubilité K_s de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$E_1^0 = -0,44 \text{ V} \quad \text{p}K_s = 15,1$$

Calculer le potentiel standard E_2^0 du couple $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$ en milieu basique par deux méthodes :

- d'abord en évaluant le potentiel E pris par une électrode plongeant dans une solution contenant Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2$;
- puis en utilisant la loi de Hess.

Données : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$; $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Corrigé

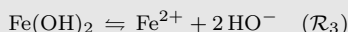
- L'électrode de fer au contact des ions Fe^{2+} prend le potentiel E du couple Fe^{2+}/Fe , de demi-équation :

$$(\mathcal{R}_1) \quad \text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe} \Rightarrow E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} \right) \quad (65)$$

Elle prend aussi le même potentiel E du couple $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$ au contact de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

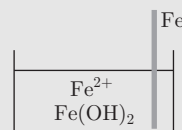
$$(\mathcal{R}_2) \quad \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{HO}^- \Rightarrow E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{a_{\text{Fe}} a_{\text{HO}^-}^2} \right) \quad (66)$$

Enfin, la présence simultanée de Fe^{2+} et de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ signifie que l'équilibre :



est établi, alors soumis à la loi d'action des masses :

$$K_s = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{HO}^-}^2}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} \Rightarrow a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{K_s a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{a_{\text{HO}^-}^2}$$



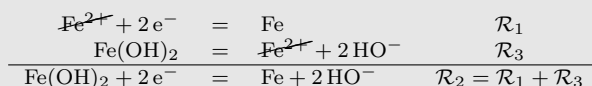
La relation (65) devient alors :

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_s a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{a_{\text{Fe}} a_{\text{HO}^-}^2} \right) = E_1^0 + 0,03 \log K_s + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{a_{\text{Fe}} a_{\text{HO}^-}^2} \right)$$

L'identification avec la relation (66) fournit alors :

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,03 K_s = E_1^0 - 0,03 \text{p}K_s = -0,44 - 0,03 \times 15,1 \Rightarrow E_2^0 = -0,89 \text{ V}$$

- La demi-équation \mathcal{R}_2 apparaît comme une combinaison linéaire des deux autres :



D'après la loi de Hess, cette combinaison linéaire se retrouve dans les enthalpies libres standard de réaction :

$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_3^0 \quad \text{où} \quad \begin{cases} \Delta_r G_1^0 = -2\mathcal{F}E_1^0 \\ \Delta_r G_2^0 = -2\mathcal{F}E_2^0 \\ \Delta_r G_3^0 = -RT \ln K_s \end{cases}$$

Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned} -2\mathcal{F}E_2^0 &= -2\mathcal{F}E_1^0 - RT \ln K_s = -2\mathcal{F}E_1^0 - RT \ln 10 \log K_s \\ \Rightarrow E_2^0 &= E_1^0 + \frac{RT \ln 10}{2\mathcal{F}} \log K_s = E_1^0 - \frac{RT \ln 10}{2\mathcal{F}} \text{p}K_s \end{aligned}$$

avec :

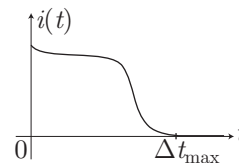
$$\frac{RT \ln 10}{2\mathcal{F}} = \frac{8,31 \times 298 \times \ln 10}{2 \times 96\,500} \simeq 0,029 \simeq 0,03 \text{ V} \Rightarrow E_2^0 = E_1^0 - 0,03 \text{p}K_s = -0,89 \text{ V}$$

c- Capacité d'une pile

Soit $i(t)$ le courant débité par une pile à un instant t et soit Δt_{\max} la durée de vie de cette pile ($i(t) = 0$ pour $t \geq \Delta t_{\max}$).

Pendant cette durée, le courant moyen débité par cette pile est défini par :

$$I_{\text{moy}} \hat{=} \frac{1}{\Delta t_{\max}} \int_0^{\Delta t_{\max}} i(t) dt$$



DÉFINITION

La **capacité** Q d'une pile est définie par :

$$Q \hat{=} I_{\text{moy}} \times \Delta t_{\max}$$

Soit $\delta q = i(t) dt$ la charge élémentaire débité par la pile pendant dt . La charge totale débitée par la pile pendant sa durée de vie s'identifie ainsi à sa capacité :

$$Q_{\text{tot}} = \int_{t=0}^{\Delta t_{\max}} \delta q = \int_{t=0}^{\Delta t_{\max}} i(t) dt = I_{\text{moy}} \times \Delta t_{\max} \Rightarrow Q_{\text{tot}} = Q$$

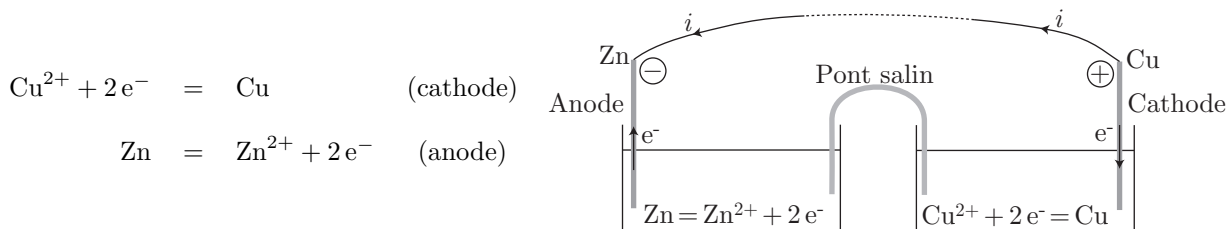
Compte tenu de cette remarque, Q devrait s'exprimer en Coulomb (tout se passe comme si la pile pouvait accumuler un stock total de charges Q) :

$$[Q] = [I_{\text{moy}}] \times [\Delta t_{\max}] \Rightarrow 1 \text{ C} = 1 \text{ A.s}$$

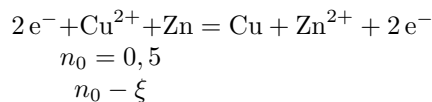
Dans la pratique, on lui préfère l'**ampère-heure** :

$$1 \text{ A.h} = 3600 \text{ A.s} \Rightarrow 1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$$

Par exemple, considérons une **pile Daniell** (consituée des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn) :



dont le compartiment anodique contient initialement 0,5 mole de sulfate de cuivre (II) en solution aqueuse. Le tableau d'avancement du fonctionnement de la pile :



montre que, pendant que la quantité d'ions Cu^{2+} varie de $dn_{\text{Cu}^{2+}} = -d\xi$, une quantité d'électrons $\delta n_e = 2 d\xi$ circule dans le circuit électrique, à laquelle correspond une charge donnée par le **Faraday**¹⁵ :

$$\delta q = \mathcal{F} \delta n_e = -2\mathcal{F} dn_{\text{Cu}^{2+}} \Rightarrow \int_0^Q \delta q = -2\mathcal{F} \int_{n_0}^0 dn_{\text{Cu}^{2+}} = 2\mathcal{F} n_0 = 2 \times 96\,500 \times 0,5$$

$$\Rightarrow Q = 96\,500 \text{ C} = \frac{96\,500}{3600} \simeq 27 \text{ A.h}$$

15. Le Faraday \mathcal{F} désigne la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons :

$$1 \mathcal{F} = \mathcal{N} \times e = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \simeq 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$$

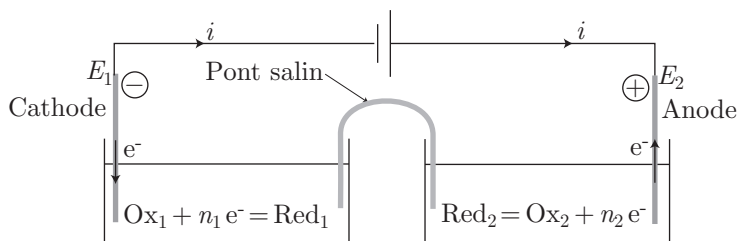
2- Électrolyse

a- Approche thermodynamique

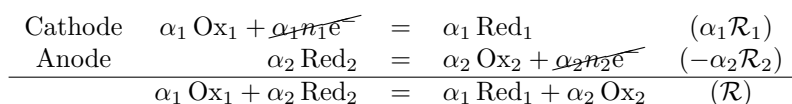
Considérons maintenant les couples redox précédents, de demi-équations :



subissant une électrolyse :



À l'anode (soumise au potentiel E_2) se produit l'oxydation de Red_2 , tandis qu'à la cathode (soumise au potentiel $E_1 < E_2$) a lieu la réduction de Ox_1 :



En vertu de la loi de Hess, la combinaison linéaire conduisant à l'équation-bilan de la transformation est la même que celle fournissant l'enthalpie libre :

$$\mathcal{R} = \alpha_1 \mathcal{R}_1 - \alpha_2 \mathcal{R}_2 \Rightarrow \Delta_r G = \alpha_1 \Delta_r G_1 - \alpha_2 \Delta_r G_2$$

où s'applique la loi (64) :

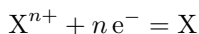
$$\Delta_r G_i = -n_i \mathcal{F} E_i \Rightarrow \Delta_r G = -\alpha_1 n_1 \mathcal{F} E_1 + \alpha_2 n_2 \mathcal{F} E_2 = \eta \mathcal{F} (E_2 - E_1) \Rightarrow \Delta_r G > 0$$

Cette inégalité montre que ce processus ne peut pas être spontané. D'ailleurs la relation (37) de la page 30 confirme que le système doit recevoir un travail électrique $\delta W_{\text{reçu}}$:

$$\Delta_r G d\xi = \delta W_{\text{reçu}} - T \delta S_c \Rightarrow \delta W_{\text{reçu}} = \Delta_r G d\xi + T \delta S_c \Rightarrow \delta W_{\text{reçu}} > 0$$

b- Rendement faradique

Considérons un compartiment cathodique d'électrolyse, dans lequel un ion métallique X^{n+} subit une réduction selon l'équation-bilan :



dont une progression $d\xi$ de l'avancement provoque la production d'une masse $dm = M d\xi$ de métal solide (de masse molaire M).

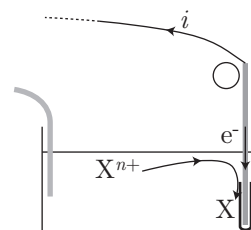
Concomitamment, une quantité d'électrons δn_e est consommée à l'électrode, qui correspond à une charge $\delta q = \mathcal{F} \delta n_e = n \mathcal{F} d\xi$ (\mathcal{F} étant le Faraday) et donc un courant d'intensité :

$$i = \frac{\delta q}{dt} = n \mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} = n \mathcal{F} \frac{dm}{M dt} \Rightarrow dm = \frac{M i}{n \mathcal{F}} dt$$

Si le rendement de l'électrolyse était de 100 %, elle produirait pendant Δt une masse théorique Δm telle que :

$$\int_0^{\Delta m} dm = \frac{M i}{n \mathcal{F}} \int_0^{\Delta t} dt \Rightarrow \Delta m = \frac{M i \Delta t}{n \mathcal{F}} \Rightarrow i = \frac{n \mathcal{F} \Delta m}{M \Delta t}$$

Dans la pratique, deux configurations permettent de définir le **rendement faradique** :



- On mesure expérimentalement $i = i_{\text{exp}}$ alors qu'on cherche à obtenir une masse Δm de métal. L'énergie dépensée sera alors plus importante que celle prévue par la théorie, c'est-à-dire $i_{\text{exp}} > i_{\text{th}}$ où $i_{\text{th}} = \frac{n\mathcal{F} \Delta m}{M \Delta t}$. Le rendement faradique est alors défini par :

$$\eta_F \hat{=} \frac{i_{\text{th}}}{i_{\text{exp}}} < 1$$

ce qui aboutit à l'expression :

$$\eta_F = \frac{n\mathcal{F} \Delta m}{Mi \Delta t} \quad (67)$$

- En imposant une intensité i , on observe un dépôt métallique de masse $\Delta m = \Delta m_{\text{exp}}$ alors que la théorie prévoit un dépôt de masse $\Delta m_{\text{th}} = \frac{iM \Delta t}{n\mathcal{F}}$ supérieur à celui, Δm_{exp} réellement observé. C'est pourquoi le rendement faradique est alors défini par :

$$\eta_F \hat{=} \frac{\Delta m_{\text{exp}}}{\Delta m_{\text{th}}} \Rightarrow \eta_F = \frac{\Delta m \times n\mathcal{F}}{iM \Delta t}$$

La comparaison avec l'expression (67) confirme la compatibilité des deux définitions du rendement faradique.

VI Conclusions

Dans cette partie se trouvent consignés l'ensemble des résultats et démonstrations exigibles aux concours.

Les notations utilisées ici sont celles employées dans le reste du document :

- $H_{mi}(T, p, \tilde{n})$ désigne l'enthalpie molaire de l'espèce X_i dans un mélange de composition $\tilde{n} = \{n_1, \dots, n_N\}$.
- $H_{mi}^*(T, p)$ désigne l'enthalpie molaire de X_i pur.
- $P_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ est la pression standard.
- $H_{mi}^0 \hat{=} H_{mi}^*(T, P_0)$ est l'enthalpie molaire standard ; c'est l'enthalpie molaire du corps pur X_i à la pression standard P_0 .
- Une réaction d'équation $\nu_1 X_1 + \dots + \nu_r X_r = \nu_{r+1} X_{r+1} + \dots + \nu_N X_N$ sera suivie grâce à son avancement ξ , qui détermine les quantités de matière : $dn_i = \bar{\nu}_i d\xi$.
- L'opérateur $\Delta_r \equiv \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ peut s'exercer sur toute fonction thermodynamique (*p.ex* $\Delta_r H$)

Ces notations s'étendent aux fonctions thermodynamiques énergie interne U , enthalpie H , capacité thermique C_p , entropie S et enthalpie libre G .



DÉFINITION

L'état standard d'une espèce gazeuse ou d'une phase condensée, à la température T , est l'état de cette espèce pure à la pression standard P_0 , à la température T .

REMARQUE

L'état standard peut ne pas exister réellement. Par exemple, l'état standard de l'eau gazeuse $H_2O_{(gaz)}$ à 298 K est la vapeur d'eau pure, à la pression P_0 et à 25°C, bien que dans ces conditions cette vapeur n'existe pas pure !



DÉFINITION

L'état standard d'un soluté à la température T est l'état de ce constituant à la concentration $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sous la pression standard P_0 , qui n'interagit pas avec les autres constituants de la solution (comme s'il était infiniment dilué).

1- Fonctions thermodynamiques

- Un **système thermodynamique** (Σ) sera caractérisé par :
 - ▶ T et p uniformes dans (Σ) ;
 - ▶ l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur ($T = T_{\text{ext}}$ et $p = p_{\text{ext}}$) ;
 - ▶ les phases sont uniformes en composition (partout la même composition dans une même phase) ;
- **L'énergie interne** vérifie le **premier principe de la thermodynamique**¹⁶ :

$$dU + d\mathcal{E}_c = \delta W_{\text{tot}} + \delta Q = -p_{\text{ext}} dV + \delta W' + \delta Q + \delta W_c$$

Pour les systèmes thermodynamiques étudiés, $d\mathcal{E}_c$, δW_c seront toujours supposés nuls, de même que $\delta W'$ (sauf dans le cas de l'électrochimie). :

$$dU = \delta Q - p dV$$

À volume constant, l'énergie thermique reçue par (Σ) sert à son augmentation d'énergie interne :

$$\delta Q_v = dU$$

- **L'enthalpie** de (Σ) est définie par $H = U + pV$ où $p = p_{\text{ext}}$, d'où il découle que :

$$dH = dU + d(pV) = (\delta Q - p dV) + (p dV + V dp) \Rightarrow dH = \delta Q + V dp$$

À pression constante, le transfert thermique reçu par (Σ) provoque alors son augmentation d'enthalpie :

$$\delta Q_p = dH \tag{68}$$

16. Le travail des forces de pression vaut $\delta W_p = -p_{\text{ext}} dV$, celui des forces conservatives : δW_c et celui des autres actions (électriques, notamment) : $\delta W'$.

- Le **bilan d'entropie** introduit l'**entropie échangée** avec l'extérieur $\delta S_e \hat{=} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ et l'**entropie créée** dans le système :

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c} \quad \text{où} \quad \boxed{\delta S_c \geq 0 \text{ (deuxième principe de la thermodynamique)}}$$

Puisque $T = T_{\text{ext}}$:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \Rightarrow \boxed{\delta Q = T dS - T \delta S_c} \quad (69)$$

- L'expression (69) permet d'introduire l'effet de l'irréversibilité dans dU et dH :

$$\boxed{dU = T dS - p dV - T \delta S_c} \quad \boxed{dH = T dS + V dp - T \delta S_c} \quad (70)$$

- La fonction **enthalpie libre**, définie par $\boxed{G \hat{=} H - TS}$ admet alors pour différentielle¹⁷ :

$$dG = dH - d(TS) \Rightarrow \boxed{dG = -S dT + V dp - T \delta S_c} \quad (72)$$

Le tableau ci-dessous réunit les propriétés des fonctions thermodynamiques dans divers situations :

	Enthalpie $H = H(T, p, \tilde{n})$	$C_p = C_p(T, p, \tilde{n})$	Entropie $S = S(T, p, \tilde{n})$	$G = G(T, p, \tilde{n})$
(1)	$H = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}(T, p, \tilde{n})$	$C_p = \sum_{i=1}^N n_i C_{pmi}(T, p, \tilde{n})$	$S = \sum_{i=1}^N n_i S_{mi}(T, p, \tilde{n})$	$G = \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}(T, p, \tilde{n})$
(2)	$H = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T)$	$C_p = \sum_{i=1}^N n_i C_{pmi}^0$	$S = \sum_{i=1}^N n_i S_{mi}(T, p, \tilde{n})$	$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i(T, p, \tilde{n})$
(3)	$H^0(T, \tilde{n}) \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T)$	$C_p^0(\tilde{n}) \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i C_{pmi}^0$	$S^0(\tilde{n}) \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i S_{mi}^0$	$G^0(T, \tilde{n}) \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i \mu_{mi}^0(T)$
(4)	$H^0(T, \tilde{n}) = H(T, P_0, \tilde{n})$	$C_p^0(\tilde{n}) = C_p(P_0, \tilde{n})$	$S^0(\tilde{n}) \neq S(T, P_0, \tilde{n})$	$G^0(T) \neq G(T, P_0, \tilde{n})$
(5)	$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^0$	$\Delta_r C_p^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i C_{pmi}^0$	$\Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_{mi}^0$	$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f G_i^0$

- (1) **Cas général**, même hors du programme de MP.
 – (2) Dans le cadre du programme de MP qui suggère que :
 ► Dans un mélange idéal, chaque espèce se comporte comme si elle était pure (pas d'interaction entre les espèces – cf. gaz parfait) :

$$H_{mi}(T, p, \tilde{n}) = H_{mi}^*(T, p)$$

et l'enthalpie sera supposée indépendante de la pression (cf. deuxième loi de Joule des gaz parfaits) :

$$H_{mi}^*(T, p) = H_{mi}^*(T, P_0) \hat{=} H_{mi}^0(T)$$

- Les mêmes hypothèses encadrent C_p qui, de surcroît, est indépendant de T :

$$C_{pmi}(p, \tilde{n}) = C_{pmi}^*(p) = C_{pmi}^*(P_0) \hat{=} C_{pmi}^0$$

- Attention : S et G ne respectent pas les mêmes identifications :

$$S_{mi}(T, p, \tilde{n}) \neq S_{mi}^*(T, p) \text{ et } \mu_i(T, p, \tilde{n}) \neq \mu_i^*(T, p)$$

- (3) et (4) : Définition des **fonctions thermodynamiques standard** qui peuvent s'identifier à des fonctions thermodynamiques :

$$H^0(T, \tilde{n}) = H(T, P_0, \tilde{n}) \text{ et } C_p^0(\tilde{n}) = C_p(\tilde{n})$$

ou non :

$$S^0(\tilde{n}) \neq S(T, P_0, \tilde{n}) \text{ et } G^0(T, \tilde{n}) \neq G(T, P_0, \tilde{n})$$

- (5) **Grandeurs standard de réaction** et mode de calcul à partir des tables de données numériques.

17. Si un travail électrique $\delta W'_{\text{elec}}$ est apporté au système, les différentielles de U , H et G deviennent :

$$\boxed{dU = T dS - p dV + \delta W'_{\text{elec}} - T \delta S_c}$$

$$\boxed{dH = T dS + V dp + \delta W'_{\text{elec}} - T \delta S_c}$$

$$\boxed{dG = -S dT + V dp + \delta W'_{\text{elec}} - T \delta S_c}$$

(71)

2– Applications du premier principe

– Enthalpie standard de réaction

$$\Delta_r H^0 \hat{=} \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_T = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0 \right)_T = \sum_{i=1}^N \frac{\partial n_i}{\partial \xi} H_{mi}^0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0 \quad (73)$$

Cette relation n'est pas utilisée pour calculer $\Delta_r H^0$ d'une réaction, mais permet de démontrer la loi de Hess¹⁸ :

$$\mathcal{R} = a \mathcal{R}_\alpha + b \mathcal{R}_\beta \Rightarrow \Delta_r H^0 = a \Delta_r H_\alpha^0 + b \Delta_r H_\beta^0$$

utilisée, dans la pratique, pour calculer $\Delta_r H^0$. Notamment, si \mathcal{R}_α est l'équation inverse de \mathcal{R} :

$$a = -1 \Rightarrow \Delta_r H_{\text{inverse}}^0 = -\Delta_r H_{\text{directe}}^0$$

– Enthalpie standard de formation



DÉFINITION

L'état standard de référence d'un élément est l'état standard du corps simple constitué de cet élément, dans sa phase la plus stable à la pression standard et à la température T .

Il existe quelques exceptions à cette définition :

- ▶ L'état standard de référence d'un **corps simple**, dont la température d'ébullition est inférieure à 25°C à P_0 , est le corps simple diatomique gazeux.
Par exemple $H_{2(\text{gaz})}$, $Cl_{2(\text{gaz})}$... même à une température où ces espèces pourraient être liquides.
- ▶ L'état standard de référence du carbone est le carbone graphite à toute température.
- ▶ Lorsque plusieurs gaz coexistent, c'est celui du corps simple de plus faible **atomicité** qui est l'état standard de référence. Par exemple, bien que $O_{3(\text{gaz})}$ existe à température ordinaire, c'est $O_{2(\text{gaz})}$ l'état standard de référence de l'oxygène.

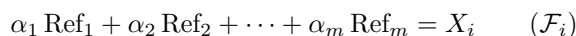


DÉFINITION

La **réaction de formation** d'une espèce X_i est une réaction (peut-être fictive) dont l'équation-bilan :

- ▶ possède X_i comme seul produit, avec un coefficient stœchiométrique $\nu_i = 1$;
- ▶ possède des réactifs qui sont tous des états standard de référence.

La **réaction de formation** de X_i est une réaction (éventuellement fictive) visant à former X_i (avec un coefficient stœchiométrique égal à 1) à partir des états standard de référence des constituants de X_i :



DÉFINITION

L'**enthalpie standard de formation** de X_i est l'enthalpie standard de la réaction de formation de X_i :

$$\Delta_f H^0(X_i) \hat{=} \Delta_r H^0 \text{ de } \mathcal{F}_i$$

La réaction de formation d'un état standard de référence Ref_i a pour unique réactif Ref_i lui-même :



ce qui se traduit par :

$$\Delta_f H^0(\text{Ref}_i) = H_{mi}^0(\text{Ref}_i) - H_{mi}^0(\text{Ref}_i) \Rightarrow \Delta_f H^0(\text{Ref}_i) = 0$$

18. Une équation \mathcal{R} est combinaison linéaire des équations \mathcal{R}_α et \mathcal{R}_β si chacun des coefficients stœchiométriques le sont :

$$\mathcal{R} = a \mathcal{R}_\alpha + b \mathcal{R}_\beta \Leftrightarrow \bar{\nu}_i = a \bar{\alpha}_i + b \bar{\beta}_i \quad \forall i \in \{1, \dots, N\}$$

Ainsi :

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N (a \bar{\alpha}_i + b \bar{\beta}_i) H_{mi}^0 = a \sum_{i=1}^N \bar{\alpha}_i H_{mi}^0 + b \sum_{i=1}^N \bar{\beta}_i H_{mi}^0 = a \Delta_r H_\alpha^0 + b \Delta_r H_\beta^0$$

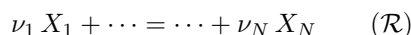
À retenir : L'enthalpie standard de formation d'un état standard de référence est toujours nulle :

$$\Delta_f H^0(\text{Ref}_i) = 0$$

REMARQUE Dans les tables de données numériques, l'ion $H_{(aq)}^+$ se comporte comme un état standard de référence :

$$\Delta_f H^0(H_{(aq)}^+) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (cf. annexe)}$$

L'équation de la réaction globale :



étant combinaison linéaire des équations associées aux réactions de formation (\mathcal{F}_i) :

$$\mathcal{R} = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mathcal{F}_i$$

la **loi de Hess** précise que l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction \mathcal{R} s'écrit :

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f H^0(X_i)$$

C'est cette relation qui permet le calcul de $\Delta_r H^0$ à partir des valeurs issues des tables de données numériques.

– **Effets thermiques pour une transformation.**

D'après les hypothèses (2) du tableau de la page (52), l'énergie thermique reçue de manière isobare par le système est donnée par la relation (68) :

$$\begin{aligned} H(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T) \Rightarrow \delta Q &= \sum_{i=1}^N dn_i \times H_{mi}^0 + \sum_{i=1}^N n_i dH_{mi}^0 \\ &= \left(\sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{mi}^0 \right) d\xi + \left(\sum_{i=1}^N n_i C_{pmi}^0 \right) dT \end{aligned}$$

soit encore :

$$\delta Q_p = dH = \Delta_r H^0 d\xi + C_p^0 dT$$

► En réacteur isobare et isotherme, le système libère une énergie thermique :

$$Q_{\text{libérée}} = Q_{\text{réaction}} = -Q_p = -\Delta_r H^0 \Delta\xi$$

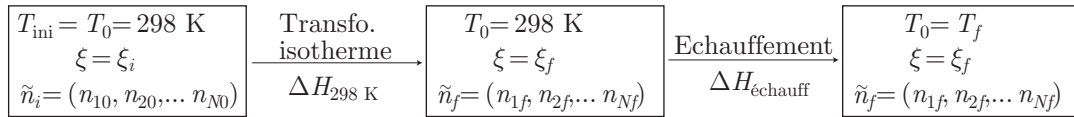
encore appelée **chaleur de réaction**. Selon le signe de $\Delta_r H^0$, on distingue :

- les réactions **exothermiques** : $\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow Q_{\text{libérée}} > 0$
- les réactions **endothermiques** : $\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow Q_{\text{libérée}} < 0$
- les réactions **athermiques** : $\Delta_r H^0 = 0 \Rightarrow Q_{\text{libérée}} = 0$

► En l'absence de transformation, l'énergie thermique échangée par le système sert uniquement à son réchauffement (ou à son refroidissement) :

$$Q_{\text{reçue}} = C_p^0 \Delta T$$

► Au cours d'une transformation à l'issue de laquelle la température passe de T_0 (par exemple 298 K) à T_f et l'avancement varie de la quantité $\Delta\xi = \xi_f - \xi_i$, les deux processus précédents se produisent :



L'énergie thermique reçue de manière isobare vaut alors :

$$Q_{\text{reçue}} = \Delta H_{298 \text{ K}} + \Delta H_{\text{échauff}} = \Delta_r H_{298}^0 \times (\xi_f - \xi_i) + C_{p \text{ fin}}^0 \times (T_f - T_i) \quad (74)$$

Attention : Dans cette expression, $C_{p \text{ fin}}^0$ désigne la capacité thermique du milieu réactionnel en fin de réaction :

$$C_{p \text{ fin}}^0 = \sum_{i=1}^N n_{if} C_{pmi}^0$$

Pour l'évaluer, il est nécessaire de remplir soigneusement un tableau d'avancement et de tenir compte des éventuelles espèces inertes (mais présentes en fin de réaction).

Lorsqu'une combustion se produit avec une flamme, la réaction est supposée assez rapide pour être localement adiabatique. La *température de flamme* s'obtient alors à l'aide de la relation (74) :

$$T_{\text{flamme}} = \frac{-\Delta_r H_{298}^0 \times (\xi_f - \xi_i)}{C_{p \text{ fin}}^0}$$

3– Applications du deuxième principe

a– Enthalpie libre

- L'**enthalpie libre molaire** $G_{mi}(T, p, \tilde{n})$ est appelée **potentiel chimique** $\mu_i(T, p, \tilde{n})$:

$$G(T, p, \tilde{n}) \hat{=} \sum_{i=1}^N n_i \mu_i(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}(T, p, \tilde{n}) \quad (75)$$

- L'**enthalpie libre standard** est définie par :

$$G^0(T, \tilde{n}) \hat{=} \sum_{i=1}^N G_{mi}^*(T, P_0) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i^0(T) \quad (76)$$

Attention : Même dans un mélange idéal, il n'est pas possible d'identifier $G_{mi}(T, P_0, \tilde{n})$ à $G_{mi}^*(T, P_0)$, ce qui se traduit par :

$$\mu_i(T, P_0, \tilde{n}) \neq \mu_i^0(T) \text{ et } G(T, P_0, \tilde{n}) \neq G^0(T, \tilde{n})$$

- La différentielle de G peut s'écrire¹⁹ :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (77)$$

19. En définissant le potentiel chimique μ_i par $G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$, on impose :

$$G = H - TS = U + pV - TS \Rightarrow U = TS - pV + \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

où chaque terme du membre de droite est le produit d'un paramètre intensif (T, p, μ_i) par un paramètre extensif (S, V, n_i). Or, l'expression (70) :

$$dU = T dS - p dV - T \delta S_c$$

suggère que la différentielle dU puisse s'écrire sous la forme :

$$dU = \sum (\text{intensif}) \times d(\text{extensif}) = T dS - p dV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

- Puisque G dépend de T , p et de la composition \tilde{n} (et donc de ξ) :

$$G = G(T, p, \xi) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi$$

L'identification avec l'expression précédente conduit à :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi \Rightarrow \sum_{i=1}^N \mu_i \bar{\nu}_i d\xi = \Delta_r G d\xi$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{\Delta_r G(T, p, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_i(T, p, \tilde{n})} \quad \text{et} \quad \boxed{dG = -S dT + V dp + \Delta_r G d\xi} \quad (78)$$

- L'enthalpie libre standard de réaction étant définie par $\Delta_r G^0 \hat{=} \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T, p}$, elle s'obtient directement à partir de la relation (76) :

$$G^0(T, \tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i^0(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_{i=1}^N \frac{dn_i}{d\xi} \mu_i^0(T) \Rightarrow \boxed{\Delta_r G^0(T) = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_i^0(T)}$$

- De la même manière que l'expression (73) de la page 53 : $\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i H_{m_i}^0$ avait conduit à la **loi de Hess**, les expressions précédentes de $\Delta_r G$ et de $\Delta_r G^0$ vérifient cette même loi :

$$\mathcal{R} = a \mathcal{R}_\alpha + b \mathcal{R}_\beta \Rightarrow \boxed{\Delta_r G = a \Delta_r G_\alpha + b \Delta_r G_\beta} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta_r G^0 = a \Delta_r G_\alpha^0 + b \Delta_r G_\beta^0}$$

- Comme conséquence de cette loi, $\Delta_r G^0$ peut se calculer à partir des enthalpies libres standard de formation de chaque espèce X_i participant à une réaction \mathcal{R} :

$$\boxed{\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \Delta_f G_i^0}$$

- La définition de $G^0 \hat{=} H^0 - TS^0$ conduit à :

$$\Delta_r G^0 \hat{=} \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_{T, p} - T \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right)_{T, p} \Rightarrow \boxed{\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0}$$

C'est cette relation qui permet, en pratique, le calcul de $\Delta_r G^0$ à toute température.

- La relation (71) de la page 52 :

$$dG = -S dT + V dp + \delta W' - T \delta S_c$$

montre qu'à température et pression constantes, une transformation spontanée ($\delta W' = 0$) évolue dans le sens de la diminution de son enthalpie libre :

$$\boxed{dG = -T \delta S_c \leq 0} \quad (79)$$

à condition de poser : $-T \delta S_c = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$. Ce faisant, l'identité (72) de la page 52 devient :

$$dG = -S dT + V dp - T \delta S_c \Rightarrow \boxed{dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i}$$

b- Potentiels chimiques

– En identifiant la différentielle :

$$G = G(T, p, \tilde{n}) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \tilde{n}} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \tilde{n}} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i$$

à l'identité (77) :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

on extrait la définition du potentiel chimique d'une espèce X_i :

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

– Afin de présenter μ_i comme une fonction de paramètres exclusivement intensifs (T, p, a_i) , on introduit l'**activité chimique** a_i de chaque espèce X_i , de manière à écrire μ_i sous la forme :

$$\mu_i(T, p, a_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

où a_i dépend de la nature de l'espèce X_i :

Gaz parfait pur	$a_i = \frac{p}{P_0}$
Mélange de gaz parfaits	$a_i = \frac{p_i}{P_0} = \frac{x_i p}{P_0}$
Solide ou liquide pur	$a_i = 1$
Mélange de liquides ou de solides ..	$a_i = x_i$
Soluté	$a_i = \frac{C_i}{C_0}$

c- Entropie standard de réaction

La définition de l'entropie standard d'un système chimique (page 52) :

$$S^0(\tilde{n}) = \sum_{i=1}^N n_i S_{mi}^0$$

fournit directement le moyen de calculer l'**entropie standard de réaction** :

$$\Delta_r S^0 \hat{=} \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{dn_i}{d\xi} \right) S_{mi}^0 \Rightarrow \Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i S_{mi}^0$$

à partir des **entropies molaires standard absolues** S_{mi}^0 de chaque espèce X_i , en général fournies dans les énoncés de problèmes.

Lorsque le système chimique contient des gaz, leurs entropies molaires sont beaucoup plus grandes que celles des espèces non gazeuses (que l'on peut alors négliger) :

$$\Delta_r S^0 \simeq \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_{ig} S_{mi}^0 \text{ où } \begin{cases} \bar{\nu}_{ig} = \bar{\nu}_i \text{ pour un gaz } X_i \\ \bar{\nu}_{ig} = 0 \text{ sinon} \end{cases}$$

où les valeurs S_{mi}^0 sont toutes du même ordre de grandeur $S_{m \text{ gaz}}^0 > 0$ pour les espèces gazeuses :

$$\Delta_r S^0 \simeq \left(\sum_{i=1}^N \bar{\nu}_{ig} \right) S_{m \text{ gaz}}^0 = \Delta_r \nu_g \times S_{m \text{ gaz}}^0$$

Par conséquent, le signe de $\Delta_r S^0$ est en général le même que celui de $\Delta_r \nu_g$.

d- Équilibre chimique

- Les identités 78 (page 56) et 71 (page 52) :

$$dG = -S dT + V dp + \Delta_r G d\xi \text{ et } dG = -S dT + V dp + \delta W'_{\text{elec}} - T \delta S_c$$

montrent qu'une évolution spontanée du système est caractérisée par :

$$\Delta_r G d\xi = -T \delta S_c \leq 0$$

où ξ désigne l'avancement de la réaction d'équation :



qui évolue dans le sens (1) lorsque ξ augmente ($d\xi > 0$) et dans le sens inverse (2) lorsque $d\xi < 0$. Par conséquent :

$$\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Leftrightarrow \text{sens (2)}$$

$$\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Leftrightarrow \text{sens (1)}$$

Il apparaît ainsi que l'équilibre est atteint lorsque $\Delta_r G_{\text{équilibre}} = 0$.

Le quotient de réaction associé à l'équation (80) est défini à partir des activités chimiques des espèces X_i :

$$Q \hat{=} \prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i}$$

- **Constante d'équilibre**

La relation (78) : $\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_i$ associée à l'expression des potentiels chimiques : $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$, conduit à :

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_i^0(T) + RT \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \ln a_i = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \left(\prod_{i=1}^N a_i^{\bar{\nu}_i} \right) \Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q$$

où $\Delta_r G^0(T) \hat{=} \sum_{i=1}^N \bar{\nu}_i \mu_i^0(T)$ est une fonction de la température T à partir de laquelle peut être définie la **constante de réaction** :

$$K^0(T) \hat{=} \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \right] \Leftrightarrow \Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T) \quad (81)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \left[\frac{Q}{K^0(T)} \right] \quad (82)$$

Cette dernière expression révèle que :

$$\begin{cases} Q > K^0(T) \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow \text{sens (2)} \\ Q < K^0(T) \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow \text{sens (1)} \end{cases}$$

et l'équilibre est atteint lorsque $\Delta_r G = 0$, c'est-à-dire : $K^0(T) = Q_{\text{équilibre}}$.

- **Relation de Van't Hoff**

Puisque $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$, l'identité (81) conduit à :

$$-RT \ln K^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \Rightarrow \ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \text{ (relation de Van't Hoff)}$$

– **Combinaison linéaire d'équations**

Si une équation \mathcal{R} est combinaison linéaire de deux autres, il en va de même de leurs enthalpie libres standard de réaction :

$$\mathcal{R} = a \mathcal{R}_\alpha + b \mathcal{R}_\beta \Rightarrow \Delta_r G^0 = a \Delta_r G_\alpha^0 + b \Delta_r G_\beta^0$$

c'est-à-dire, en tenant compte de l'identité (81) :

$$-RT \ln K^0 = -RT (a \ln K_\alpha^0 + b \ln K_\beta^0) = -RT \ln[(K_\alpha^0)^a \times (K_\beta^0)^b] \Rightarrow K^0 = (K_\alpha^0)^a \times (K_\beta^0)^b$$

e– **Déplacement d'un équilibre**

Toutes les lois développées à partir de la page 38 sont exigibles, ainsi que leur justification²⁰ :

- **Loi de Van't Hoff** : Une augmentation isobare de température, à composition constante, déplace un équilibre dans le sens où il est endothermique.
- **Loi de Le Châtelier** : Une augmentation isotherme de pression, à composition constante, déplace l'équilibre dans le sens où il consomme du gaz.

Une augmentation ε de la quantité de matière n_j d'une espèce X_j déplace l'équilibre dans le sens direct (1) si Q est une fonction décroissante de n_j , c'est-à-dire :

$$\left. \frac{\partial \ln Q}{\partial n_j} \right|_{T_e, p_e, \tilde{n}_e} < 0 \Rightarrow \text{sens (1)}$$

20. C'est le signe de $\Delta_r G = RT \ln \left[\frac{Q}{K^0(T)} \right]$ qui détermine le déplacement de l'équilibre : si l'opération effectuée augmente Q ou diminue K^0 par rapport à l'état d'équilibre, $\Delta_r G > 0$ révèle un déplacement de l'équilibre dans le sens inverse (2).

Annexe

Entropies molaires standard, chaleurs de formation, énergies libres de Gibbs de formation et capacités calorifiques de diverses substances à 25 °C et sous 1 atm

Substance	$S^\circ/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_p/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Aluminium				
Al(s)	28,3	0	0	24,35
Al ₂ O ₃ (s)	50,9	-1676	-1582	79,04
Argent				
Ag(s)	42,6	0	0	25,351
AgBr(s)	107,1	-100,4	-96,90	52,38
AgCl(s)	96,2	-127,1	-109,8	50,79
Ag ⁺ (aq)	72,68	105,579	77,107	—
Argon				
Ar(g)	154,7	0	0	20,786
Azote				
N(g)	153,2	472,6	455,5	20,786
N ₂ (g)	191,5	0	0	29,125
NH ₃ (g)	192,5	-46,19	-16,64	35,06
N ₂ H ₄ (l)	121,0	50,6	149	98,87
NO(g)	210,6	90,37	86,69	29,844
NO ₂ (g)	240,4	33,85	51,84	37,30
N ₂ O(g)	220,2	81,55	103,6	38,45
N ₂ O ₄ (g)	304,3	9,66	98,29	77,28
N ₂ O ₄ (l)	209,2	19,50	97,54	142,7
N ₂ O ₃ (s)	113,1	-41,8	134,2	143,1
NOCl(g)	262	51,9	66,1	44,69
NH ₃ (aq)	111,3	-80,29	-26,50	—
NH ₄ ⁺ (aq)	113,4	-132,51	-79,31	—
NO ₃ ⁻ (aq)	146,4	-205,0	-108,74	—
Baryum				
Ba(s)	62,8	0	0	28,07
BaCO ₃ (s)	112,2	-1216	-1138	85,35
BaO(s)	70,2	-553,5	-525,1	47,78
Ba ²⁺ (aq)	9,6	-537,64	-560,77	—
Brome				
Br(g)	174,9	111,9	82,43	20,786
Br ₂ (g)	245,4	30,91	3,14	36,02
Br ₂ (l)	152,2	0	0	75,689
Br ⁻ (aq)	82,4	-121,55	-103,96	—
Calcium				
Ca(s)	41,4	0	0	25,31
CaC ₂ (s)	69,9	-59,8	-64,8	62,76
CaCO ₃ (s)	92,9	-1207	-1129	81,88
CaO(s)	39,7	-635,1	-604,0	42,80
CaSO ₄ (s)	106,7	-1434,11	-1321,79	99,66
Ca ²⁺ (aq)	-53,1	-542,83	-553,58	—
Carbone				
C(s, diamant)	2,377	1,90	2,900	6,113
C(s, graphite)	5,74	0	0	8,527
CH ₄ (g)	186,2	-74,86	-50,75	35,309
C ₂ H ₂ (g)	200,8	226,7	209,2	43,93
C ₂ H ₄ (g)	219,6	52,28	68,12	43,56
C ₂ H ₆ (g)	229,5	-84,68	-32,89	52,63

Substance	$S^{\circ}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_p/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	269.9	-103.8	-23.49	
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{l})$	172.8	49.03	124.5	
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	126.9	-238.7	-166.3	81.6
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	239.81	-200.86	-161.96	43.89
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	160.8	-277.7	-174.8	111.46
$\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$	234.8	-80.83	-57.40	40.75
$\text{CH}_3\text{Cl}(\text{l})$	145.3	-102	-51.5	
$\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	270.4	-92.47	-65.90	50.96
$\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{l})$	178.1	-121	-67.4	100.0
$\text{CHCl}_3(\text{g})$	294.9	-103.1	-70.37	65.69
$\text{CHCl}_3(\text{l})$	202.26	-134.5	-73.72	113.8
$\text{CCl}_4(\text{g})$	308.7	-103.0	-60.63	83.30
$\text{CCl}_4(\text{l})$	215.4	-135.4	-65.27	131.75
$\text{CO}(\text{g})$	197.8	-110.5	-137.2	29.142
$\text{CO}_2(\text{g})$	213.6	-393.5	-394.5	37.11
Chlore				
$\text{Cl}(\text{g})$	165.1	121.7	105.7	21.840
$\text{Cl}_2(\text{g})$	222.9	0	0	33.907
$\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	56.5	-167.159	-131.228	—
Cuivre				
$\text{Cu}(\text{s})$	33.2	0	0	24.435
$\text{CuO}(\text{s})$	43.6	-157	-130	42.30
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	93.1	-169	-146	63.64
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	-99.6	64.77	65.49	—
Fer				
$\text{Fe}(\text{s})$	27.3	0	0	25.10
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	87.9	-824.2	-742.2	103.85
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	146.3	-1118	-1015	143.43
Fluor				
$\text{F}(\text{g})$	158.6	78.99	61.92	22.744
$\text{F}_2(\text{g})$	203.7	0	0	31.30
$\text{F}^{-}(\text{aq})$	-13.8	-332.63	-278.79	—
Hélium				
$\text{He}(\text{g})$	126.0	0	0	20.786
Hydrogène				
$\text{H}(\text{g})$	114.6	218.0	203.3	20.784
$\text{H}_2(\text{g})$	130.6	0	0	28.824
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188.7	-241.8	-228.6	33.577
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.9	-285.8	-237.2	75.291
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	110.0	-187.8	-120.4	89.91
$\text{HF}(\text{g})$	173.6	-271.1	-273	29.133
$\text{HCl}(\text{g})$	186.8	-92.31	-95.30	29.12
$\text{HBr}(\text{g})$	198.6	-36.4	-53.43	29.142
$\text{HI}(\text{g})$	206.4	26.1	1.7	29.158
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	205.7	-20.1	-33.0	34.23
$\text{H}^{+}(\text{aq})$	0	0	0	—
$\text{OH}^{-}(\text{aq})$	-10.75	-230.0	-157.3	—
Iode				
$\text{I}(\text{g})$	180.7	106.8	70.23	20.786
$\text{I}_2(\text{g})$	260.6	62.4	19.36	36.90
$\text{I}_2(\text{s})$	116.5	0	0	54.438
Krypton				
$\text{Kr}(\text{g})$	164.0	0	0	20.786
Magnésium				
$\text{Mg}(\text{s})$	32.68	0	0	24.89
$\text{MgO}(\text{s})$	26.94	-601.70	-569.43	37.15
$\text{MgCO}_3(\text{s})$	65.7	-1095.8	-1012.1	75.52
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	-138.1	-466.85	-454.8	—
Neon				
$\text{Ne}(\text{g})$	146.2	0	0	20.786

Substance	$S^\circ/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_p/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Oxygène				
O(g)	161,0	247,5	230,1	21,912
O ₂ (g)	205,0	0	0	29,355
O ₃ (g)	238,8	142	163,4	39,20
Phosphore				
P(s, blanc)	41,1	0	0	23,840
P(s, rouge)	22,8	-18,4	-12,6	21,21
P ₄ O ₆ (s)	228,9	-2984	-2698	211,71
POCl ₃ (g)	325,3	-558,5	-513,0	84,96
POCl ₃ (l)	222	-597,0	-520,9	138,78
PCl ₃ (g)	311,7	-306,4	-286,3	71,84
PCl ₅ (g)	354,5	-375,0	-305,0	112,80
PH ₃ (g)	210,1	5,4	13,1	37,11
Potassium				
KCl(s)	82,59	-436,747	-409,14	51,30
KClO ₄ (s)	143,1	-397,73	-296,25	100,25
K ⁺ (aq)	102,5	-252,38	-283,27	—
Sodium				
Na(g)	153,6	107,1	77,30	20,786
Na(s)	51,3	0	0	28,24
NaHCO ₃ (s)	102	-947,7	-851,9	87,61
Na ₂ CO ₃ (s)	138,8	-1131,1	-1048,2	112,30
Na ₂ O(s)	75,06	-418,0	-379,1	69,12
NaCl(s)	72,13	-411,2	-384,0	50,50
NaBr(s)	86,82	-361,4	-349,3	51,83
NaI(s)	98,49	-278,8	-284,6	52,09
Na ⁺ (aq)	59,0	-240,12	-261,905	—
Soufre				
S(s, rhombique)	31,8	0	0	22,64
S(s, monoclinique)	32,6	0,30	0,10	—
SO ₂ (g)	248,4	-296,8	-300,2	39,87
SO ₃ (g)	256,3	-395,7	-371,1	50,67
SF ₆ (g)	291,7	-1209,3	-1105,2	97,28
SO ₄ ²⁻ (aq)	20,1	-909,27	-744,53	—
Xénon				
Xe(g)	169,6	0	0	20,786
Zinc				
Zn(s)	41,63	0	0	25,40
ZnO(s)	43,64	-348,3	-318,3	40,25
ZnS(s)	57,7	-206,0	-210,3	46,0
Zn ²⁺ (aq)	-112,1	-153,89	-147,06	—

Index

A

Acide citrique, 41
Action de masse (loi), 33
Activité du soluté, 28
Adiabatique (transformation), 22
Ampère-heure, 48
Approximation d'Ellingham, 11 ; 32
Athermique (réaction), 16 ; 37
Atomicité, 13 ; 53
Avancement, 6

B

Bicarbonate (ions), 41
Bilan (équation), 6
Bilan d'entropie, 22
Boltzmann (constante), 23

C

Calcul différentiel, 1
Capacité (d'une pile), 48
Capacité thermique à pression constante, 9
Capacité thermique à volume constant, 8
Chaleur latente, 16
Coefficients stoechiométriques, 6
Coefficients stoechiométriques algébriques, 6
Combinaison linéaire de réactions, 12
Complexions, 22 ; 23
Concentration standard, 28
Condensation, 16
Constante de Boltzmann, 23
Constante molaire des gaz parfaits, 8
Corps pur, 3
Corps simple, 13

D

Dérivée d'une fonction, 1
Dérivées croisées, 2
Daniell (pile), 48
Deuxième loi de Joule, 9
Deuxième principe (thermodynamique), 22
Diamant, 26
Différentielle, 1 ; 2
Diphasé (système), 16

E

Effet Joule, 45
Ellingham (approximation), 11 ; 32
Endothermique (réaction), 16
Energie cinétique, 7
Energie interne, 7 ; 19
Energie mécanique, 7
Energie potentielle, 7
Energie thermique, 7
Enthalpie, 8 ; 9
Enthalpie libre, 24
Enthalpie libre de réaction, 28
Enthalpie libre standard de formation, 30 ; 53
Enthalpie libre standard de réaction, 29
Enthalpie molaire, 9

Enthalpie standard, 10
Enthalpie standard de changement d'état, 16
Enthalpie standard de formation, 13
Enthalpie standard de réaction, 10
Entropie (bilan), 22
Entropie (définition), 22
Entropie échangée, 22
Entropie créée, 22
Entropie molaire, 22
Entropie molaire partielle, 22
Entropie standard, 32
Entropie standard de réaction, 32
Entropie statistique, 23
Equation-bilan, 6
Equilibre (rupture), 36
Etat standard, 5 ; 51
Etat standard (soluté), 5 ; 51
Etat standard de référence, 12 ; 53
Etats microscopiques, 22
Euler (identité de), 4
Exothermique (réaction), 16
Explosion (pression), 21
Extensive (grandeur), 3

F

Faraday, 48
Faradique (rendement), 49
Flamme (température), 18
Fondamentale (identité thermodynamique), 25
Formation (enthalpie standard), 13
Formation (réaction de), 13 ; 53
Formation (réaction), 30 ; 53
Formule de Nersnt, 46
Fraction molaire, 25
Fusion, 16

G

Grandeur additive, 3
Grandeur de réaction, 6
Grandeur extensive, 3
Grandeur intensive, 3
Grandeur molaire, 3 ; 4
Grandeur molaire partielle, 3 ; 4
Grandeur molaire standard, 6
Grandeur standard, 6
Grandeur standard de réaction, 7
Graphite, 26

H

Hess (loi), 12 ; 14 ; 15 ; 30 ; 31 ; 35 ; 54

I

Idéale (solution), 5
Identité d'Euler, 4
Identité thermodynamique fondamentale, 25
Intensive (grandeur), 3
Interne (énergie), 7
Isobare (transformation), 15

- J
 Joule (effet), 45
 Joule (première loi), 8
- L
 Latente (chaleur), 16
 Le Châtelier (loi), 41
 Le Chatelier (loi), 40
 Liquéfaction, 16
 Loi d'action de masse, 33
 Loi de Hess, 12 ; 14 ; 15 ; 30 ; 31 ; 35 ; 54
 Loi de Le Châtelier, 41
 Loi de Le Chatelier, 40
 Loi de Van't Hoff, 38
- M
 Mélange idéal, 10 ; 20
 Métal (potentiel chimique), 28
 Mayer (relation), 9
 Molaire (grandeur), 3
 Molaire partielle (grandeur), 3
- N
 Nernst (formule), 46
- P
 Paramètre d'influence, 37
 Partielle (grandeur molaire), 3
 Phase (transition de), 16
 Pile Daniell, 48
 Potentiel chimique, 24
 Potentiel chimique standard, 25
 Potentiel standard, 46
 Précipité (potentiel chimique), 28
 Première loi de Joule, 8
 Premier principe (thermodynamique), 7
 Pression d'explosion, 21
 Pression standard, 5
 Produits, 6
- Q
 Quasi statique (transformation), 22
 Quotient de réaction, 29
- R
 Réactifs, 6
 Réaction (entropie standard de), 32
 Réaction de formation, 13 ; 30 ; 53
 Réaction inverse, 12
 Réaction isochore (température), 19
 Référence (état standard), 12 ; 53
 Réversible (transformation), 8
 Relation de Mayer, 9
 Relation de Van't Hoff, 35
 Rendement faradique, 49
 Rupture d'équilibre, 36
- S
 Série de Taylor, 1
 Saumure, 37
 Schwartz (théorème), 2
 Simple (corps), 13
- Soda, 41
 Solidification, 16
 Soluté (activité), 28
 Soluté (potentiel chimique), 28
 Solution idéale, 5
 Solution saturée, 37
 Solvant (potentiel chimique), 28
 Standard (état), 5 ; 51
 Standard (grandeur molaire), 6
 Standard (grandeur), 6
 Standard (potentiel chimique), 25
 Standard (potentiel), 46
 Standard (pression), 5
 Stœchiométrie de réaction, 21
 Stœchiométrie de réaction en phase gazeuse, 21
 Stœchiométriques (coefficients), 6
 Sublimation, 16
 Système diphasé, 16
- T
 Taux de variation, 1
 Taylor, 1
 Température de flamme, 18
 Théorème de Schwartz, 2
 Transformation isobare, 15
 Transformation quasi statique, 22
 Transition de phase, 16
- V
 Van't Hoff (loi), 38
 Van't Hoff (relation), 35 ; 37
 Vaporisation, 16
 Variété allotropique, 26

Table des matières

I	Introduction	1
1-	Les différentielles	1
2-	Quelques définitions	3
II	Applications du premier principe	7
1-	Expression différentielle du premier principe	7
a-	L'énergie interne	7
b-	Enthalpie	8
2-	Effets thermiques d'une transformation	10
a-	Enthalpie standard de réaction	10
b-	Approximation d'Ellingham	10
c-	Loi de Hess	12
d-	Réaction de formation	12
e-	Effets thermiques	15
f-	Changements d'états	16
g-	Température de fin de réaction	17
h-	Température de fin de réaction isochore	19
III	Applications du deuxième principe	22
1-	Enthalpie libre	22
a-	La fonction entropie	22
b-	La fonction enthalpie libre	24
2-	Potentiel chimique	24
a-	Définition	24
b-	Système diphasé	26
c-	Expressions	27
3-	Enthalpie libre de réaction	28
a-	Définitions	28
b-	Entropie créée	29
c-	Loi de Hess	30
4-	Entropie standard de réaction	32
a-	Définition	32
b-	Approximation d'Ellingham	32
c-	Signe de $\Delta_r S^0$	33
5-	Constante d'équilibre	33
a-	Loi d'action des masses	33
b-	Relation de Van't Hoff	35
c-	Combinaisons linéaires d'équations	35
d-	Rupture d'équilibre	35
IV	Optimisation d'un procédé chimique	37
1-	Paramètres influençant un équilibre	37
2-	Déplacement d'un équilibre	37
a-	Loi de Van't Hoff	37
b-	Loi de Le Chatelier	40
c-	Influence de la composition	42
V	Thermochimie des piles et électrolyses	44
1-	Piles électrochimiques	44
a-	Aspects thermodynamiques	44
b-	Application : calcul d'un potentiel standard	46
c-	Capacité d'une pile	48
2-	Électrolyse	49
a-	Approche thermodynamique	49
b-	Rendement faradique	49
VI	Conclusions	51
1-	Fonctions thermodynamiques	51
2-	Applications du premier principe	53
3-	Applications du deuxième principe	55
a-	Enthalpie libre	55
b-	Potentiels chimiques	57
c-	Entropie standard de réaction	57
d-	Équilibre chimique	58
e-	Déplacement d'un équilibre	59