

Documents de cours - Application du second principe à la transformation chimique

Table des matières

I Notion de potentiel thermodynamique	2
I.1 Première approche	2
I.2 Potentiel thermodynamique	2
II Enthalpie libre	3
II.1 Propriétés des transformations étudiées	3
II.2 Fonction enthalpie libre G	3
II.3 Variation élémentaires de la fonction enthalpie libre G	4
III Potentiel chimique	6
III.1 Définition	6
III.2 Expression de G en fonction des potentiels chimiques	6
III.3 Expression du potentiel chimique	7
III.4 État d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases : intérêt du potentiel chimique	9
III.5 État d'équilibre pour une réaction chimique : première approche à l'aide du potentiel chimique	12
IV Entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$	13
IV.1 Définition	13
IV.2 Interprétation physique de $\Delta_r S^0$	13
IV.3 Influence de la température sur $\Delta_r S^0$	14
V Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$	15
V.1 Définition	15
V.2 Quotient de réaction Q_r	16
V.3 Équilibre et constante thermodynamique d'équilibre K^0 d'une réaction	17
V.4 Système hors équilibre : critère d'évolution spontanée à T et P constant	18
V.5 Variation de $K^0(T)$ avec la température	19
VI Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$	20
VI.1 Définition	20
VI.2 Variation de $\Delta_r G^0$ avec la température	20
VI.3 Continuité de $\Delta_r G^0$ lors d'un changement d'état	20

Introduction

Le but de ce chapitre est de généraliser la notion d'énergie potentielle aux systèmes thermodynamiques, afin d'en prévoir simplement l'évolution.

On rappelle que le second principe introduit en première année permet de prévoir l'évolution d'un système isolé : elle se fait dans le sens d'une augmentation de l'entropie.

2nd principe

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive S , appelée entropie, dont la variation s'écrit :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

- où $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_e}$ est l'entropie échangée avec la source extérieure en contact avec le système. δQ est l'énergie thermique reçue par le système entre t et $t + dt$ et T_e est la température de contact à l'instant t (T_e peut tout à fait varier) ;
- où $S_c \geq 0$ est l'entropie créée et qui traduit l'irréversibilité éventuelle de la transformation.

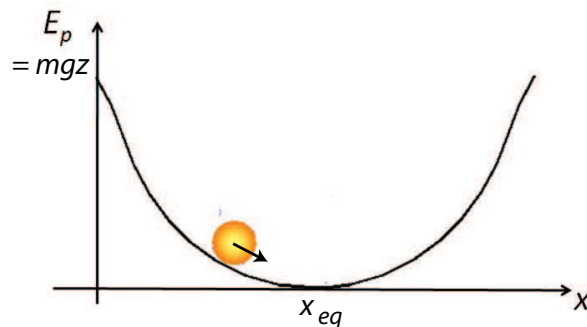
Cependant, ce principe est difficilement exploitable tel quel pour prévoir l'évolution d'une réaction chimique.

I Notion de potentiel thermodynamique

I.1 Première approche

Considérons une bille de masse m qu'on lâche sans vitesse initiale sur le profil quelconque ci-dessous. Quelle que soit sa position initiale, celle-ci se dirige vers les z décroissants et descend localement la pente. Le système évolue **spontanément** de façon à diminuer son altitude, c'est à dire également son énergie potentielle puisque $E_p = mgz$.

En présence de frottements, le système évolue alors **spontanément** vers son état d'équilibre, *i.e.* vers le minimum de son énergie potentielle, en $x = x_{eq}$ qui est son état final.



Propriété

- Au cours d'une transformation spontanée (pas de vitesse initiale) : $dE_p \leq 0$
- À l'équilibre $dE_p = 0$: E_p est donc minimale.

Transition : Cherchons maintenant à généraliser la notion d'énergie potentielle au cas d'un système thermodynamique.

I.2 Potentiel thermodynamique

Définition

On appelle potentiel thermodynamique toute fonction d'état qui décroît lors d'une évolution spontanée du système ; à l'équilibre, le potentiel thermodynamique est alors minimum.

Exemple

Remarque

- Les systèmes fermés et isolés - par exemple l'univers - sont assez peu intéressants dans la pratique, et la néguentropie est donc très peu utilisée.
- Si le système n'est pas isolé, $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$. Si le système cède de la chaleur de sorte que $\delta Q \leq -T_{\text{ext}}\delta S_c$, l'évolution spontanée d'un système fermé peut conduire à $d(-S) \geq 0$: la néguentropie n'est plus un potentiel thermodynamique. Une fonction d'état ne joue donc le rôle de potentiel thermodynamique que dans des conditions d'évolution données.

II Enthalpie libre

II.1 Propriétés des transformations étudiées

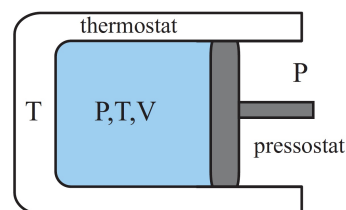
On cherche à appliquer les résultats de la thermodynamique à des systèmes chimiques. Or les transformations chimiques sont généralement **monothermes** et **monobares**, puisqu'elles se font en général en contact avec l'atmosphère, c'est à dire en présence d'un *thermostat* à la température T_0 et d'un *pressostat* à la pression P_0 .

S'il y a de plus équilibre à tout instant entre le système et l'atmosphère, c'est à dire en pratique dans le cas d'une réaction très lente, la transformation peut être considérée comme **isotherme** et **isobare**¹.

Transition : Cherchons maintenant un potentiel thermodynamique adapté à ce type de transformation.

II.2 Fonction enthalpie libre G

Considérons un système subissant une transformation **isotherme** et **isobare** spontanée. On note T et P la température et la pression du système à tout instant, qui s'identifient à la température et à la pression extérieures.



1. Nous considérerons que c'est bien le cas par la suite, conformément au programme de MP.

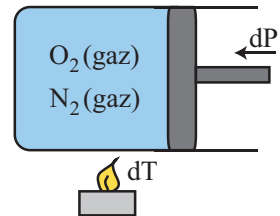
Remarque

On admettra que les résultats énoncés ici se généralisent au cas d'une transformation **monotherme** et **monobare**, c'est à dire quand il n'y a équilibre de température et de pression avec l'extérieur qu'en début et en fin de transformation.

II.3 Variation élémentaires de la fonction enthalpie libre G

a) Etude d'un système fermé de composition constante

On considère une transformation élémentaire, réversible d'un système fermé, sans réaction physico-chimique et sans changement de phases, au cours de laquelle le seul travail mis en jeu est celui des forces de pression.



Propriété

Pour un système fermé de composition constante, on pourra toujours utiliser :

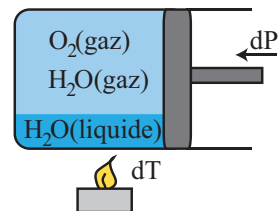
$$dU = TdS - PdV \quad \text{première identité thermodynamique}$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

b) Etude d'un système fermé en réaction chimique ou siège d'une transformation physique

En présence d'une réaction physico-chimique, il faut maintenant tenir compte de la variation des quantités de matière des espèces du système et $G(T, P, n_1, n_2, \dots)$:



Transition : afin de déduire un critère d'évolution, nous allons définir une grandeur notée $\Delta_r G$ par analogie avec $\Delta_r H$, de sorte qu'à T et P constants, en utilisant la notion de potentiel thermodynamique : $\Delta_r G d\xi \leq 0$. A cet effet, il nous faut au préalable introduire de nouveaux outils, et en particulier le potentiel chimique.

III Potentiel chimique

III.1 Définition

a) Cas d'un mélange

Définition

Le potentiel chimique μ_i correspond à l'enthalpie libre molaire partielle du constituant i :

$$\mu_i(T, P, n_j \neq i) = G_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

D'après ce qui précède, il dépend a priori de T, P et des $n_j \neq i$, c'est à dire de la composition du système.

b) Cas d'un corps pur

L'enthalpie libre étant extensive on peut écrire pour un corps pur que le potentiel chimique noté μ^* est tel que² :

Pour un corps pur : $G^*(T, P, n) = n\mu^*(T, P)$ soit $\mu^* = G_m^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial m} \right)_{T, P} = \frac{G^*}{n}$

On rappelle que les grandeurs molaires partielles $X_{m,i}$ sont généralement différentes des grandeurs molaires des corps purs X_m , sauf si le mélange considéré est idéal, c'est à dire que les interactions intermoléculaires entre les différents composés du mélange sont négligeables. Donc a priori :

$$\mu^* = G_m^* = \frac{G^*}{n} \quad (\text{corps pur}) \quad \neq \quad \mu_i = G_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (\text{corps en mélange})$$

III.2 Expression de G en fonction des potentiels chimiques

On rappelle qu'on peut utiliser l'identité d'Euler pour toute grandeur molaire partielle $X_{m,i}$, et donc en particulier ici pour $\mu_i = G_{m,i}$.

Identité d'Euler

L'enthalpie libre G d'un mélange de constituants vérifie la relation (admis) :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

où i fait référence à chacune des espèces en présence.

2. On notera que $\mu^*(T, P)$ est indépendant de la quantité de matière, de même que toutes les grandeurs molaires d'un corps pur. Par exemple, le volume molaire V_m^* de l'eau liquide pure est indépendant de la quantité d'eau considérée, à la différence du volume molaire partiel $V_{m,eau}$ dans éthanol de l'eau dans l'éthanol qui dépend de la proportion d'eau et d'éthanol.

III.3 Expression du potentiel chimique

a) Exemple du gaz parfait pur

Propriété

Le potentiel d'un gaz parfait pur s'écrit

$$\mu^*(T, P) = \mu^o(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^o} \right)$$

où $P^o = 1,0$ bar est la pression standard et $\mu^o(T) = \mu^*(T, P^o)$ est appelé potentiel chimique standard du gaz parfait (valeur tabulée).

b) Généralisation

Définition

Le potentiel chimique d'un corps pur i , seul ou dans un mélange idéal, est toujours de la forme

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln(a_i)$$

où a_i est appelé activité de l'espèce i et $\mu_i^o(T)$ est le potentiel chimique standard de l'espèce i (c'est à dire le potentiel chimique de l'espèce dans son état standard, pour lequel $a_i = 1$).

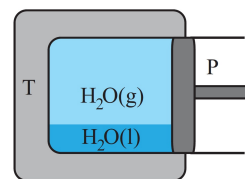
On peut en déduire le tableau récapitulatif ci-dessous :

Constituant	Potentiel chimique	Activité	État standard
gaz parfait pur			
gaz parfait dans un mélange idéal de gaz parfaits			
phase condensée pure (solide ou liquide)			
espèce i sous phase condensée dans un mélange (solide ou liquide) idéal			
solvant d'une solution idéale diluée			
soluté d'une solution idéale diluée			

III.4 État d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases : intérêt du potentiel chimique

a) Comparaison des potentiels chimiques

Cherchons à déterminer l'état d'équilibre d'un système constitué d'un corps pur *a priori* présent sous deux phases, liquide et vapeur, dans une enceinte maintenue à T et à P constantes. La transformation envisagée à partir de quantités de matières quelconques sera donc isotherme et isobare. G est donc potentiel thermodynamique de cette transformation.



Au cours d'une transformation infinitésimale à T et P constantes :

où l'indice ℓ correspond à l'eau liquide tandis que l'indice v correspond à l'eau sous sa phase vapeur. Le système {eau liquide + eau vapeur} est fermé de sorte que :

La transformation étant isotherme et isobare, G est le bon potentiel thermodynamique de sorte que, au cours d'une évolution spontanée $dG \leq 0$.

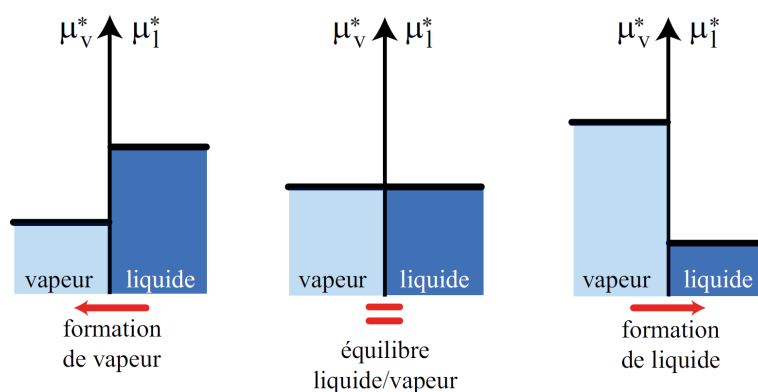
Nous avons vu que le potentiel chimique d'un corps pur ne dépendait que de la température et de la pression et pas des quantités de matière, de sorte qu'en fonction de T et P , trois cas de figure se présentent :

- Si $\mu_v^*(T, P) > \mu_\ell^*(T, P)$: alors, on a nécessairement $dn_v < 0$. La quantité de matière en phase vapeur diminue : l'eau se condense jusqu'à disparition de la phase vapeur (rupture d'équilibre), puisque les potentiels chimiques ne dépendent pas des quantités de matière. Ceci correspond donc à $T < T_{vap} = 100^\circ C$ si $P = 1bar$.
- Si $\mu_v^*(T, P) < \mu_\ell^*(T, P)$: alors, on a nécessairement $dn_v > 0$. La quantité de matière en phase vapeur augmente : l'eau se vaporise jusqu'à disparition du liquide. Ceci correspond donc à $T > T_{vap} = 100^\circ C$.
- Si $\mu_v^*(T, P) = \mu_\ell^*(T, P)$: alors $dG = 0$ et l'équilibre liquide/vapeur est atteint. Cependant, on voit que n_v peut encore varier sans modifier la valeur de l'enthalpie libre tant que l'équilibre liquide/vapeur est maintenu. Ceci correspond donc à $T = T_{vap} = 100^\circ C$.

Propriété

Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs phases :

- il y a équilibre si les potentiels chimiques des différentes phases sont égaux.
- il y a évolution spontanée jusqu'à disparition de la phase du plus haut potentiel chimique. A l'état final ne subsiste alors que la phase de plus bas potentiel chimique.



b) Application à la construction du diagramme (P, T) d'un corps pur

On considère un corps pur dont les formes liquide et gazeuse coexistent. À l'équilibre liquide-vapeur, les potentiels chimiques sont égaux :

Propriété

À l'équilibre liquide-vapeur, la pression de la vapeur ne dépend que de la température. On parle de pression de vapeur saturante $P_s(T)$.

- Si $P > P_s(T)$, alors $\mu_\ell(T, P) < \mu_g(T, P)$ et la phase la plus stable est la phase liquide ;
- Si $P < P_s(T)$, alors $\mu_\ell(T, P) > \mu_g(T, P)$ et la phase la plus stable est la phase vapeur.

Applications :

- *Cocotte minute* : une augmentation de la pression permet d'augmenter la température de cuisson.
- *L'eau boue à une température plus faible en altitude* : par exemple, à 2000 m d'altitude, l'eau boue à 93°C seulement, et les aliments cuisent moins vite.

Remarque

- Nous réinterpréterons le fait que la pression de vapeur saturante ne dépende que de la température en terme de variance.
- On notera qu'on peut reconstruire l'ensemble du diagramme (P, T) à partir des grandeurs tabulées des potentiels chimiques.

c) Application à l'étude de la dissolution d'un gaz

De l'eau liquide est en contact avec l'air à 298 K et à la pression $P = P^0 = 1,0$ bar. Déterminer la concentration de dioxygène dissous dans l'eau en surface.

Données :

- $\mu_{e^0, \infty}^0(298 \text{ K})(\text{O}_2, \text{aq}) = 12,70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- $\mu^0(298 \text{ K})(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- L'oxygène présent dans l'air peut être considéré comme un mélange de gaz parfaits, alors que l'oxygène dissout dans l'eau peut être considéré comme une solution idéale diluée.

d) Réversibilité lors d'un changement d'état à T et P fixé

D'après a), lorsqu'on réalise un changement d'état d'un corps pur à T et P constants, il y avait égalité des potentiels chimiques de sorte que $dG = 0$, même hors de l'équilibre.

Cherchons à exprimer dG par ailleurs :

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Cependant, on ne peut utiliser la première identité thermodynamique ici ($dU = TdS - PdV$ car le système n'est pas de composition constante lors d'un changement d'état). Il faut revenir aux deux principes de la thermodynamique.

- premier principe : $dU = \delta Q - PdV$
- second principe : $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$.

Donc finalement $dG = T\delta S_c - SdT + VdP$, et comme T et P sont fixés, on en déduit :

$$dG = -T\delta S_c$$

Par identification avec l'expression précédente ($dG = 0$), on obtient :

$$\boxed{\delta S_c = 0} \quad \text{Un changement d'état d'un corps pur à } P \text{ et } T \text{ constants est réversible}$$

III.5 État d'équilibre pour une réaction chimique : première approche à l'aide du potentiel chimique

On envisage maintenant de rechercher l'état d'équilibre d'une réaction chimique, c'est à dire dans un cas pour lequel le potentiel chimique dépend de l'avancement ξ .

Étudions un exemple simple qui sera revu plus en détail en TD : l'équilibre $A \rightleftharpoons B$ entre deux gaz, supposé évoluer à T et P constants, dont le tableau d'avancement est présenté ci-dessous :

	A	\rightleftharpoons	B	total gaz
état initial				
état intermédiaire				
état final				

Comme précédemment, on peut chercher à prédire l'évolution du système en calculant dG à T et P constants :

$$dG =$$

avec

$$\begin{cases} \mu_A(T, P, \xi) = \\ \mu_B(T, P, \xi) = \end{cases}$$

ce qui montre bien que les potentiels chimiques dépendent cette fois également de l'avancement de la réaction.

Le critère d'évolution

$$dG =$$

conduit à deux éventualités³ :

▷ si $[\mu_B(T, P, \xi) - \mu_A(T, P, \xi)]$ est de signe constant quel que soit l'avancement ξ de la réaction : on peut se reporter au cas des corps purs en équilibre entre deux phases, c'est à dire qu'il y a disparition de l'un des deux gaz au profit de celui qui a le potentiel chimique le plus faible, donc

▷ si $[\mu_B(T, P, \xi) - \mu_A(T, P, \xi)]$ a un signe qui dépend de ξ : dans ce cas le système évolue vers un état d'équilibre défini par ξ_{eq} tel que⁴ $[\mu_B(T, P, \xi_{eq}) - \mu_A(T, P, \xi_{eq})] = 0$. Finalement :

3. On notera que $dG = \Delta_r G(\xi) d\xi \leq 0 \not\Rightarrow d\xi = 0$ si $\Delta_r G \neq 0$ car il existe des fluctuations et chocs entre molécules qui font que la réaction évolue spontanément pour trouver le minimum de G soit par une évolution de $d\xi$ soit par une évolution de $\Delta_r G(\xi)$ avec ξ .

4. Nous verrons dans l'Ex : 6 du TD chimie n°2 qu'il existe une autre méthode pour retrouver l'état d'équilibre d'un système, basée sur la recherche du minimum de l'enthalpie libre G à partir de son expression donnée par l'identité d'Euler :

$$G(T, P, \xi) = \sum_i n_i \mu_i = (n_0 - \xi) \mu_A(T, P, \xi) + \xi \mu_B(T, P, \xi) \quad \text{et} \quad \xi_{eq} \quad \text{est tel que} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{\xi=\xi_{eq}} = 0 \quad (1)$$

Transition : Nous avons vu comment prévoir l'évolution d'un système composé d'un unique corps pur ou d'une réaction chimique simple. Qu'en est-il pour la prédiction du sens d'une réaction chimique plus complexe ? Nous devons pour cela introduire une nouvelle grandeur, l'enthalpie libre de réaction, mais définissons au préalable l'entropie standard de réaction qui intervient dans son expression.

IV Entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$

IV.1 Définition

Définition

L'entropie standard de réaction s'exprime en fonction des entropies molaires standard $S_{m,i}^0$:

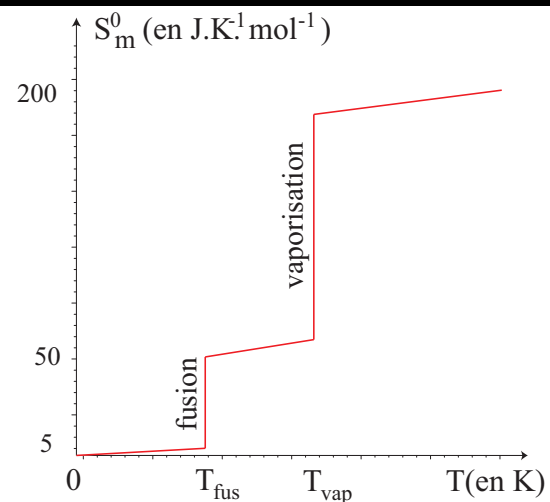
$$\Delta_r S^0 = \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0 \quad \text{avec} \quad S_{m,i}^0 = \left(\frac{\partial S^0}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

On donne quelques ordres de grandeur pour les valeurs des entropies molaires standard, qui sont tabulées :

- * S_m^0 (gaz) $\approx 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- * S_m^0 (liquide) $\approx 50 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- * S_m^0 (solide) $\approx 5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

L'entropie est une mesure du désordre. On constate que les gaz correspondent à un état plus désordonné que les liquides, dont l'état est lui-même plus désordonné que les solides.

Ceci permet de donner une **référence absolue aux entropies molaires standard**, grâce au 3^{ème} principe de la thermodynamique.



3^{ème} principe

Lorsque $T \rightarrow 0$, on admettra que l'entropie molaire d'un corps pur tend vers 0. Le corps est alors dans un état parfaitement ordonné :

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_m^0(T) = 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Remarque

Attention, contrairement à $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ dépend de façon significative de l'avancement ξ de la réaction, surtout s'il y a création de gaz à partir de phases condensées, d'où :

$$\Delta_r S \neq \Delta_r S^0$$

IV.2 Interprétation physique de $\Delta_r S^0$

Sachant que l'entropie molaire standard d'un gaz est très supérieure à celle d'une phase condensée, on peut écrire dans le cas général :

$$\Delta_r S^0 \approx \sum_{\text{gaz } i} \nu_i S_{m,i}^0 \approx \underbrace{\left(\sum_{\text{gaz } i} \nu_i \right)}_{=\Delta \nu_g} S_{m,\text{gaz}}^0 = \Delta \nu_g \underbrace{S_{m,\text{gaz}}^0}_{>0}$$

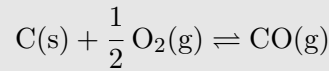
L'entropie $\Delta_r S^0$ est donc du même signe que $\Delta \nu_g = \sum_{\text{gaz } i} \nu_i$.

Propriété

Le signe de $\Delta_r S^0$ caractérise la variation de désordre lors de l'avancement de la réaction.

Exemple

Dans le cas de la réaction



$\Delta \nu_g =$

IV.3 Influence de la température sur $\Delta_r S^0$ **a) Approximation d'Ellingham**

De même que pour $\Delta_r H^0$, on peut montrer, en connaissant les valeurs des capacités calorifiques, que $\Delta_r S^0$ varie peu sur une large plage de température en l'absence de changement d'état. Cela constitue la seconde partie de l'approximation d'Ellingham.

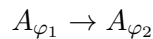
Propriété

Approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r H^0(T) = cste \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0(T) = cste \quad \text{hors des changements d'état}$$

b) Discontinuité de $\Delta_r S^0$ lors d'un changement d'état

Considérons 1 mole d'un corps pur A subissant un changement d'état, d'un état 1 à un état 2, à la pression standard P^0 :



Au cours de ce changement d'état, on rappelle que l'enthalpie molaire du corps A subit une discontinuité

$$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} H^0 = H_{m, \varphi_2}^0 - H_{m, \varphi_1}^0 = \sum_i \nu_i H_m^0 = \Delta_r H^0$$

Par ailleurs, comme nous avons montré qu'un changement d'état à P et T constants⁵ se faisait de manière réversible :

- premier principe à $P = P^0$ constant : $\Delta H = Q = n \Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} H^0$
- second principe réversible ($S_c = 0$) à $P = P^0$ et $T = T_{1 \rightarrow 2}$ constants :

$$\Delta S = n(S_{m, \varphi_2} - S_{m, \varphi_1}) = n \Delta_r S^0(T_{1 \rightarrow 2}) = S_e + \cancel{S_c} = S_e = \frac{Q}{T_{1 \rightarrow 2}} = \frac{\Delta H}{T_{1 \rightarrow 2}} = \frac{n \Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} H^0}{T_{1 \rightarrow 2}}$$

On peut finalement en déduire que l'entropie molaire du corps A subit également une discontinuité.

Propriété

Lors du changement d'état $A_{\varphi_1} \rightarrow A_{\varphi_2}$ à la température $T_{1 \rightarrow 2}$:

$$\Delta_r H^0(T_{1 \rightarrow 2}) = \Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} H^0 \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0(T_{1 \rightarrow 2}) = \frac{\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} H^0}{T_{1 \rightarrow 2}}$$

5. Comme P est imposé ici à P^0 , comme nous le montrerons dans le chapitre sur la variance, cela fixe de toute façon la température $T = T_{1 \rightarrow 2}$ dans le cas d'un corps pur.

Remarque

Le signe de $\Delta_r S^0$ étant connu grâce à l'évolution du désordre, on peut en déduire le signe des enthalpies de changement d'état :

- Fusion (Solide \rightarrow Liquide) : $\Delta_r S^0 = S_{m,liq}^0 - S_{m,sol}^0 > 0$ donc $\Delta_{fus} H^0 = T_{fus} \Delta_r S^0 > 0$
- Vaporisation (Liquide \rightarrow Vapeur) : $\Delta_r S^0 = S_{m,vap}^0 - S_{m,liq}^0 > 0$ donc $\Delta_{vap} H^0 > 0$
- Sublimation (Solide \rightarrow Vapeur) : $\Delta_r S^0 = S_{m,vap}^0 - S_{m,sol}^0 > 0$ donc $\Delta_{sub} H^0 > 0$

Les signes des enthalpies standard des transformations inverses sont donc négatives.

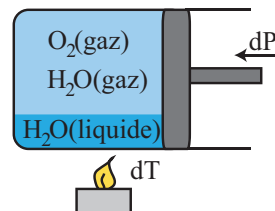
Transition : Nous allons pouvoir maintenant définir la grandeur de réaction adaptée à la prévision des réactions se faisant à T et P constants : l'enthalpie de réaction $\Delta_r G$.

V Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

V.1 Définition

Revenons sur l'étude d'un système fermé en réaction chimique ou siège d'une transformation physique tel qu'il est présenté dans la figure ci contre.

Nous avons montré, sachant que l'enthalpie libre est une grandeur extensive $G(T, P, n_i)$, au cours d'une transformation élémentaire :



Propriété

Au cours d'une transformation quelconque incluant une réaction chimique, la variation dG s'écrit :

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

où

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i G_{m,i} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{est appelée grandeur de réaction}$$

$\Delta_r G$ est donc la variation de G par mole d'avancement, à T et P constantes. C'est également la pente de la courbe de $G(\xi)$ à T et P constants.

V.2 Quotient de réaction Q_r

Considérons une réaction chimique de la forme $0 = \sum_i \nu_i A_i$ et exprimons son enthalpie libre de réaction en fonction des activités des différents constituants.

Définition

Soit une réaction chimique de la forme $0 = \sum_i \nu_i A_i$. On définit le quotient réactionnel ou quotient de la réaction par

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

où a_i est l'activité du constituant i .

Un quotient réactionnel est sans dimension.

Remarque

Le sens de la réaction est important ! Les réactifs (nombres stœchiométriques négatifs) sont écrits à gauche et les produits à droite.

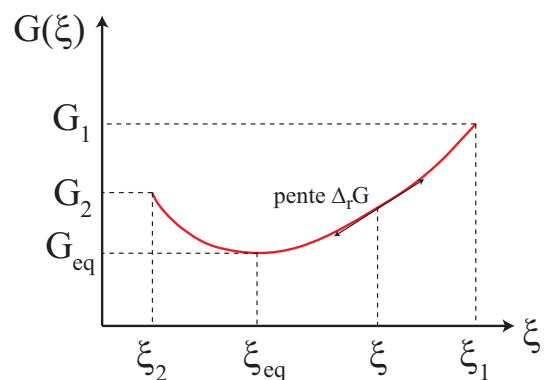
Propriété

L'enthalpie libre d'une réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$ s'exprime en fonction de $\Delta_r G^0$ et du quotient de la réaction

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_r)$$

V.3 Équilibre et constante thermodynamique d'équilibre K^0 d'une réaction

Le système évolue, à T et P fixés par exemple, tant que son enthalpie libre diminue. Il atteint l'équilibre lorsque la fonction G est minimale, c'est à dire pour⁶ :

Loi d'action des masses

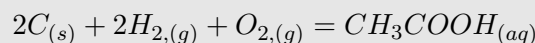
Considérons une réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$ et a_i l'activité du constituant A_i . À l'équilibre chimique, le quotient réactionnel prend une valeur particulière, appelée constante d'équilibre et définie par

$$Q_{\text{eq}} = K^0(T) = \prod_i a_{i,\text{eq}}^{\nu_i} \quad \text{Loi d'action des masses (ou relation de Guldberg et Waage)}$$

On notera que $K^0(T)$ ne dépend que de la température, ce qui n'est pas évident à partir de l'écriture du quotient de réaction.

Exemple

Considérons la réaction standard de formation de l'acide éthanoïque à 298K :



$$Q_r = \frac{a(CH_3COOH_{(aq)})}{a(C_{(s)})^2 \times a(H_{2,(g)})^2 \times a(O_{2,(g)})} = \frac{[CH_3COOH]}{c^0} \times \frac{P^0{}^3}{P(H_{2,(g)})^2 \times P(O_{2,(g)})}$$

$$K^0(298K) = Q_{r,\text{eq}} = \frac{[CH_3COOH_{(eq)}]}{c^0} \times \frac{P^0{}^3}{P(H_{2,(g,eq)})^2 \times P(O_{2,(g,eq)})}$$

Transition : Nous avons vu que l'équilibre était déterminé par $\Delta_r G = 0$. Qu'en est-il si $\Delta_r G \neq 0$?

6. Attention : l'équilibre implique $\Delta_r G = 0$, mais la réciproque n'est pas vraie. En effet, on peut avoir $\Delta_r G = 0$ sans que le système soit à l'équilibre. En effet, dans le cas d'un changement d'état du corps pur, nous avons vu que $dG = 0$ à cause de l'égalité des potentiels chimiques même hors équilibre. Cela découle en effet de $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \mu_2 - \mu_1 = 0$.

V.4 Système hors équilibre : critère d'évolution spontanée à T et P constant**a) Condition d'évolution d'un système chimique à T et P constant****b) La réaction chimique : un processus irréversible**

Lorsque P et T sont constants, on peut exprimer dG de 2 façons différentes :

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

$$dG = -T\delta S_c$$

Donc $\delta S_c = -\frac{\Delta_r G}{T}d\xi$ et on voit donc qu'une réaction chimique telle que $d\xi \neq 0$ et $\Delta_r G = 0$ est nécessairement réversible. C'est par exemple le cas du changement d'état d'un corps pur comme nous l'avons déjà vu.

Remarque

Il ne faut pas confondre les termes renversables et réversibles. Une réaction chimique qui conduit à un équilibre chimique peut avoir lieu dans les deux sens $\xrightarrow{1}$ et $\xleftarrow{2}$ en fonction des quantités de matière initiales : elle est dite renversable. En revanche, toute évolution d'un système due à une réaction chimique - hors changement d'état - est une évolution irréversible $\delta S_c > 0$!

V.5 Variation de $K^0(T)$ avec la températureRelation de Van't Hoff

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

Relation de Van't Hoff (hors changements d'état)

Transition : Nous avons vu comment prévoir l'évolution d'un système à partir de la connaissance des grandeurs $\Delta_r G^0(T)$ ou $K^0(T)$. Nous allons maintenant voir comment calculer ces grandeurs.

VI Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$

VI.1 Définition

Définition

L'enthalpie libre standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies molaires standard $G_{m,i}^0$ (ou potentiels chimiques standard μ_i^0) :

$$\Delta_r G^0 = \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i G_{m,i}^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \quad \text{avec} \quad G_{m,i}^0 = \left(\frac{\partial G^0}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

Remarque

Attention, $\Delta_r G$ dépend de façon significative de ξ par l'intermédiaire de $\Delta_r S$, de sorte que :

$$\Delta_r G \neq \Delta_r G^0$$

Il suffit d'ajouter un exposant 0 si l'on se trouve dans les conditions standard.

Propriété

Les grandeurs standard de réaction vérifient

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

VI.2 Variation de $\Delta_r G^0$ avec la température

Propriété

Sachant que $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$, et que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont pratiquement indépendants de la température d'après l'approximation d'Ellingham :

$\Delta_r G^0$ est une fonction affine de la température

$\Delta_r H^0$ est l'ordonnée à l'origine

$-\Delta_r S^0$ est la pente

VI.3 Continuité de $\Delta_r G^0$ lors d'un changement d'état

Montrons la continuité de $\Delta_r G^0$ lors du changement d'état suivant :

$$A_{\varphi_1} \rightleftharpoons A_{\varphi_2}$$

• 1^{ère} méthode : d'après le chapitre précédent sur les potentiels chimiques, lors d'un changement d'état à P et T constants, $\mu_{i,\varphi_1}^0 = \mu_{i,\varphi_2}^0$, donc :

• 2^{ème} méthode : lors d'un changement d'état à la pression standard P^0 et à la température $T_{1 \rightarrow 2}$:

Propriété

Lors du changement d'état du corps A à la température $T_{1 \rightarrow 2}$, l'enthalpie libre standard de la réaction est continue de sorte que :

$$\text{pour la réaction } A_{\varphi_1} \rightleftharpoons A_{\varphi_2} \quad \text{on a} \quad \Delta_r G^0(T_{1 \rightarrow 2}) = \Delta_r G^0(T_{1 \rightarrow 2}^+) - \Delta_r G^0(T_{1 \rightarrow 2}^-) = 0$$

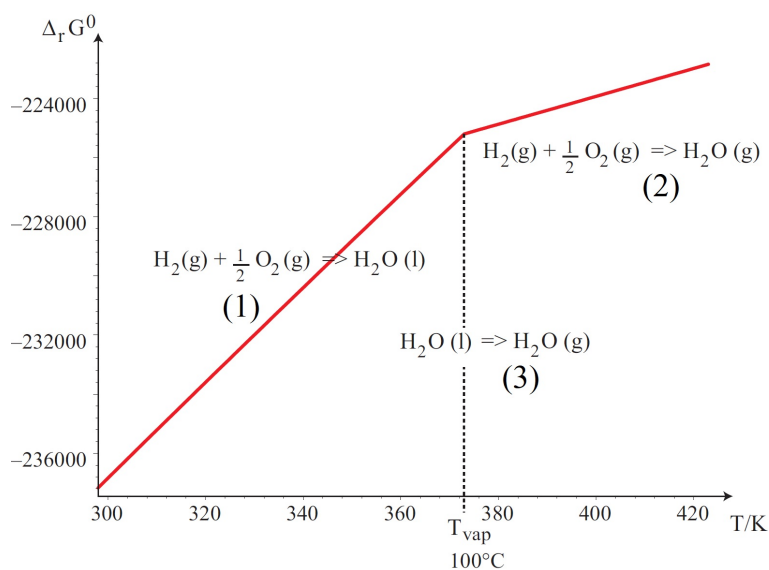
Remarque

On retrouve le fait que le changement d'état d'un corps pur se fait de manière réversible puisque $\delta S_c = -\frac{\Delta_r G}{T} d\xi = 0$ car $\Delta_r G = 0$.

Dans l'exemple de la figure ci-contre, représentant la variation de l'enthalpie libre standard de la réaction de synthèse de l'eau, on observe :

- la continuité de $\Delta_r G^0$, avec une rupture de pente au moment d'un changement d'état ^a ;
- une ordonnée à l'origine négative, de sorte que $\Delta_r H^0 < 0$, ce qui est cohérent avec le caractère exothermique de la réaction (réaction explosive à partir de $H_2(g)$ et $O_2(g)$) ;
- une pente positive, donc $\Delta_r S^0 < 0$ en accord avec une diminution du désordre dans les deux cas, plus élevée pour $T < 100^\circ C$ car on passe d'une phase gazeuse à une phase condensée.

a. En effet, (2) = (1) + (3), et donc $\Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_3^0$, sachant que $\Delta_r G_3^0 = 0$ en $T = T_{vap}$.



Conclusion

Nous avons introduit une nouvelle grandeur thermodynamique ⁷, l'enthalpie libre, ainsi que sa grandeur molaire associée, le potentiel chimique, afin de prédire l'évolution des transformations chimiques monothermes et monobares, avec ou sans changement d'état. On retiendra qu'une transformation spontanée correspond toujours à une diminution de G .

Pour un corps pur, on raisonne directement avec le potentiel chimique : la composition chimique la plus stable est celle qui correspond au **potentiel chimique le plus faible**.

Pour un système chimique plus complexe, l'équilibre est obtenu pour le minimum de la fonction G , à l'égalité des potentiels chimiques, ce qui correspond également à $\Delta_r G = 0$.

Nous verrons dans le chapitre suivant comment ceci peut être mis à profit pour déplacer l'état final de la réaction chimique, notamment afin d'augmenter son rendement.

On rappelle ici que les raisonnements sont uniquement basés sur la thermodynamique et que la prédiction d'un déplacement d'équilibre d'une réaction dans un sens n'est pas forcément constaté sur la réaction est *sous contrôle cinétique*. On parle alors de *blocage cinétique* de la réaction.

7. On notera que seuls les deux principes de la thermodynamique ont été nécessaires pour cette définition. C'est donc uniquement une nouvelle approche.