

# Calcul des grandeurs de réaction

## Table des matières

<b>I Grandeurs standard de formation <math>\Delta_f H^0</math> et <math>\Delta_f G^0</math></b>	<b>1</b>
I.1 Réaction standard de formation . . . . .	1
I.2 Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ - Loi de Hess . . . . .	2
I.3 Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^0$ . . . . .	3
<b>II Comment calculer une enthalpie standard de réaction <math>\Delta_r H^0</math> ?</b>	<b>4</b>
<b>III Comment calculer une enthalpie libre standard de réaction <math>\Delta_r G^0</math> ?</b>	<b>5</b>

## Introduction

Ce chapitre très court a pour but de résumer les méthodes utiles pour le calcul des grandeurs standards de réaction  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r G^0$ . On commencera par définir les notions de grandeurs standard de formation.

## I Grandeurs standard de formation $\Delta_f H^0$ et $\Delta_f G^0$

### I.1 Réaction standard de formation

#### Définition

La réaction standard de formation d'une espèce chimique, à une température  $T$  et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température  $T$ .

#### Exemple



est la réaction de formation de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . En effet :

1. cette réaction forme une mole de  $\text{CO}_2(\text{g})$  ;
2. les réactifs sont tous des corps simples (formés à partir d'un seul élément chimique<sup>a</sup>) ;
3. les réactifs correspondent aux corps simples dans leur état le plus stable à la température étudiée. Par exemple, à  $T = 298 \text{ K}$  :
  - ★ gaz :  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , gaz rares ( $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ) ;
  - ★ liquides :  $\text{Br}(\ell)$ ,  $\text{Hg}(\ell)$
  - ★ solides :  $\text{C}(\text{graphite})$ , métaux ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$ ...)

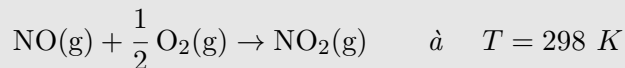
On parle d'état standard de référence à la température  $T$ .

Ce sont les trois propriétés d'une réaction standard de formation.

a. On notera que les ions ne sont pas considérés ici comme des corps simples car ils sont en présence du solvant :  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  ou  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  par exemple.

Exemples

- La réaction



*n'est pas la réaction de formation de NO<sub>2</sub>(g) car l'espèce NO(g) n'est pas un corps simple.*

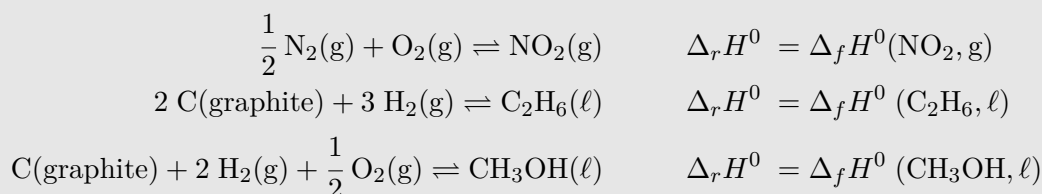
- La réaction



*n'est pas la réaction de formation de CO(g) car l'espèce O(g) n'est pas l'état standard de référence de l'élément oxygène.*

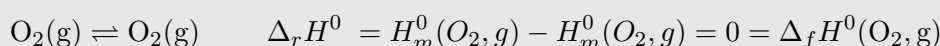
**I.2 Enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^0$  - Loi de Hess**Définition

**On appelle enthalpie standard de formation  $\Delta_f H_i^0(T)$  d'une espèce chimique  $i$ , la valeur de l'enthalpie standard de la réaction standard de formation de cette espèce à la température  $T$ .**

ExemplesConventions

- **L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.**

Par exemple, la réaction standard de formation du dioxygène gazeux O<sub>2</sub>(g) à la température  $T$  s'écrit :



- **L'enthalpie standard de formation de l'ion hydronium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) est nulle à toute température.**

$$\Delta_f H^0(\text{H}_3\text{O}^+, \text{aq}) = 0$$

Loi de Hess

**L'enthalpie standard d'une réaction est la somme des enthalpies standard de formation affectées des coefficients stœchiométriques correspondant :**

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

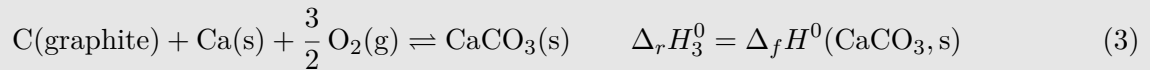
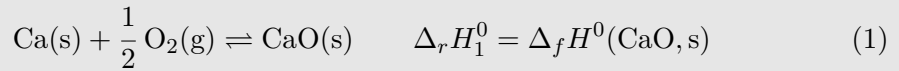
Montrons ce résultat sur un exemple.

Exemple

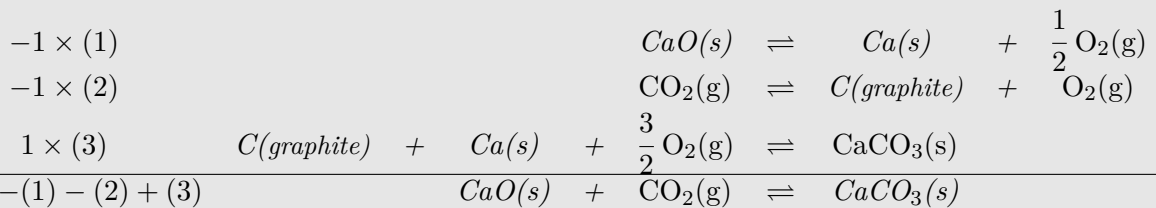
Considérons la réaction suivante



Écrivons les réactions de formation associées à chacun des constituants :



Écrivons l'équation (I) comme une combinaison linéaire des équations (1), (2) et (3) :



L'enthalpie de la réaction (I) s'écrit comme une combinaison linéaire des enthalpies des réactions (1), (2) et (3) :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_I^0 &= -\Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0 \\ &= -\Delta_f H^0(\text{CaO, s}) - \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^0(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 \end{aligned}$$

### I.3 Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^0$

Toutes les propriétés précédentes valables pour l'enthalpie sont généralisables en changeant "H" en "G".

## II Comment calculer une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ ?

### 1) Par combinaison linéaire d'autres valeurs de $\Delta_r H^0$

#### Méthode

- Lorsqu'une équation - bilan (1) est une combinaison linéaire de deux autres équations - bilan (2) et (3), avec les coefficients  $p$  et  $q$ , c'est à dire si

$$(1) = p * (2) + q * (3)$$

alors de manière évidente, les enthalpies standards de réaction vérifient :

$$\Delta_r H_1^0 = p \Delta_r H_2^0 + q \Delta_r H_3^0$$

### 2) À partir des enthalpies molaires standard tabulées $H_{m,i}^0$

#### Méthode

- À partir de la donnée des enthalpies molaires standards :  $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0$

### 3) À partir de la donnée de l'enthalpie standard en fonction de l'avancement

#### Méthode

- À partir de la donnée de l'enthalpie standard en fonction de l'avancement :

$$\Delta_r H^0 = \left( \frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

### 4) À partir des enthalpies standards de formation $\Delta_f H_i^0$ (loi de Hess)

#### Méthode

- À partir des enthalpies standards de formation :  $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$

### 5) À partir de $K^0$ pour plusieurs températures (relation de Van't Hoff)

#### Méthode

- À partir de  $K^0$  pour plusieurs températures, en utilisant l'approximation d'Ellingham et la relation de Van't Hoff :

$$\Delta_r H^0 = R \frac{\ln(K^0(T_2)) - \ln(K^0(T_1))}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

### III Comment calculer une enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ ?

#### 1) Par combinaison linéaire d'autres valeurs de $\Delta_r G^0$

##### Méthode

- Lorsqu'une équation - bilan (1) est une combinaison linéaire de deux autres équations - bilan (2) et (3), avec les coefficients  $p$  et  $q$ , c'est à dire si

$$(1) = p * (2) + q * (3)$$

alors de manière évidente, les enthalpies libres standards de réaction vérifient :

$$\Delta_r G_1^0 = p \Delta_r G_2^0 + q \Delta_r G_3^0$$

#### 2) À partir des potentiels chimiques standard $\mu_i^0$

##### Méthode

- À partir de la donnée des potentiels chimiques standards :  $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$

#### 3) À partir de la donnée de l'enthalpie libre standard en fonction de l'avancement

##### Méthode

- À partir de la donnée de l'enthalpie libre standard en fonction de l'avancement :

$$\Delta_r G^0 = \left( \frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

#### 4) À partir des enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G_i^0$

##### Méthode

- À partir des enthalpies standards de formation :  $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0$

##### Remarque

*Attention :  $\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$  ne permet pas de déduire du fait que  $\Delta_f G_i^0(T) = 0$  pour un corps pur simple que  $\mu_i^0(T) = 0$  pour un corps pur ! En effet, l'égalité entre ces deux expressions vient du fait que l'enthalpie libre est une fonction d'état et peut être calculée de plusieurs façons différentes sans que chacune des étapes élémentaires ne s'identifient. On retiendra que :*

$$\Delta_f G_i^0 \neq \mu_i^0$$

#### 5) À partir des grandeurs tabulées $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$

##### Méthode

- Calculer  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  (voir section précédente).
- Utiliser la relation :  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

#### 6) À partir de la constante d'équilibre $K^0$ de la réaction

##### Méthode

- A partir de la constante d'équilibre  $K^0(T)$  :  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0(T)$