

# Thermochimie

## 1. Enthalpies de réaction

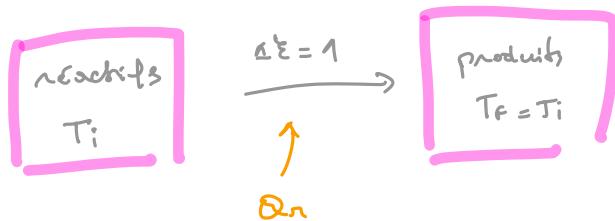
### 1.1 Chaleurs de réaction

certaines réactions libèrent de l'énergie (combustions par exemple)  
 ⇒ exothermiques       $\text{ex: } \text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

à l'inverse, certaines (plus rares) en consomment ⇒ endothermiques  
 $\text{ex: dissolution de NH}_4\text{NO}_3$

Pour quantifier ces effets thermiques, on définit les chaleurs de réaction :

chaleur de réaction = transfert thermique reçu par le milieu réactionnel  
 (noté  $Q_n$ ) lorsque l'avancement augmente de 1, les températures initiale et finale étant les mêmes.



Rem : pour une réaction exothermique,  $Q_n < 0$  (le milieu réactionnel doit "se débarrasser" via l'échange thermique de l'énergie libérée par la réaction)  
 inversement, endothermique,  $Q_n > 0$

Rem : si la réaction se fait dans une enceinte adiabatique,  
 exothermique,  $T \uparrow$  ("se chauffe")  
 endothermique,  $T \downarrow$  ("se refroidit")

Rem : les chaleurs de réaction sont très analogues aux chaleurs latentes de changement d'état (même définition)

Rem : une valeur de  $Q_n$  est associée à une équation bilan, pas à une réaction.  
 $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} \quad Q_n = -241 \text{ kJ/mol}$



Rem : Toutes ces définitions donnent le même résultat "à pression constante"  
(on peut aussi définir "à volume constant")

## 1.2 Enthalpie standard de réaction

Dans toute la suite, on considère des réactions à **pression constante**.

Le chaleur de réaction s'identifie alors à une variation d'enthalpie : en effet, si  $P = c^{\infty}$ , le

→ c'est le cas de la plupart des réactions, effectuées "sous" la pression atmosphérique  $P_0 = 1 \text{ bar}$

1<sup>o</sup> principe donne  $\Delta = \Delta H$ .

Ainsi, on définit  $\Delta_{\text{rxn}} H = \Delta n H$       enthalpie de réaction  
= chaleur de réaction

) effet thermique pour 1 mol d'avancement de la réaction

Rem : on devrait plutôt parler de variation d'enthalpie de réaction.

Pour donner des valeurs tabulées, on doit être encore plus précis et donner exactement l'état des réactifs et des produits dans les états initial et final considérés :  
(valeur de la pression, état physique, mélange, présence d'espèces spectroscopiques ---)

On définit ainsi l'état standard :

- $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$  ( $P^\circ = \text{pression standard}$ )
- les différentes espèces sont "individuellement désignées"
- les unes des autres (chaque est dans la situation d'un corps pur)
- les différentes espèces sont prises dans leur état standard de référence
- $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ , mais cela n'implique aucun état physique / variété cristallographique car pour le carbone, c'est le graphite

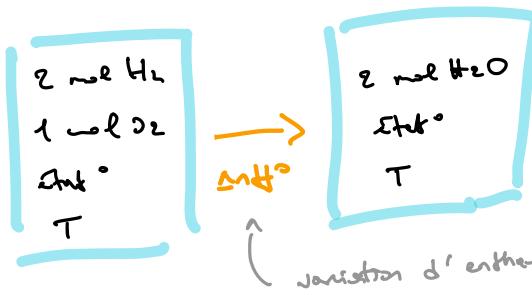
On peut donc définir  $\Delta_{\text{rxn}} H^\circ$  :

réactifs en proportions stoichiométriques dans leur état standard de ref.  
à la température  $T$

$$\begin{array}{c} \Delta_{\text{rxn}} H^\circ \\ \longrightarrow \\ \Delta E = 1 \text{ mol} \end{array}$$

produits en proportions stoichiométriques dans leur état standard de ref.  
à la température  $T$

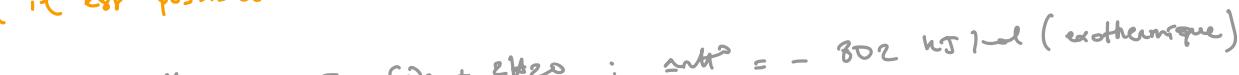
$\Delta_{\text{rxn}} H^\circ$  s'exprime en  $\text{J/mol}$  (en général, en  $\text{kJ/mol}$ )



Pour une équation bilan donnée,  $\Delta H^\circ$  ne dépend que de T.

On trouve systématiquement les valeurs à 25°C

(il est possible d'en déduire  $\Delta H^\circ$  à d'autres températures, mais c'est KP)



les  $\Delta H^\circ$ , qui correspondent à des conditions assez faciles, sont-elles utiles ?

On peut considérer que

$$\Delta H \approx \Delta H^\circ$$

variat d'enthalpie  
conditions normales

variat d'enthalpie  
conditions faciles standard

utile en pratique !

On notera en pratique :

$$\Delta H = \Delta H^\circ \cdot \xi$$

variat d'enthalpie  
d'un d'une réact  
chaque

ou + supplément

$$\Delta H = \Delta H^\circ \cdot \xi$$

variat d'avancement entre  
état initial et état final  
(en g°, on peut le noter supplément  
 $\xi$  et dire "avancement de la  
réaction").

### 1.3 Loi de Hess

Si  $(1) = \alpha(2) + \beta(3)$  alors  $\Delta H_1^\circ = \alpha \Delta H_2^\circ + \beta \Delta H_3^\circ$

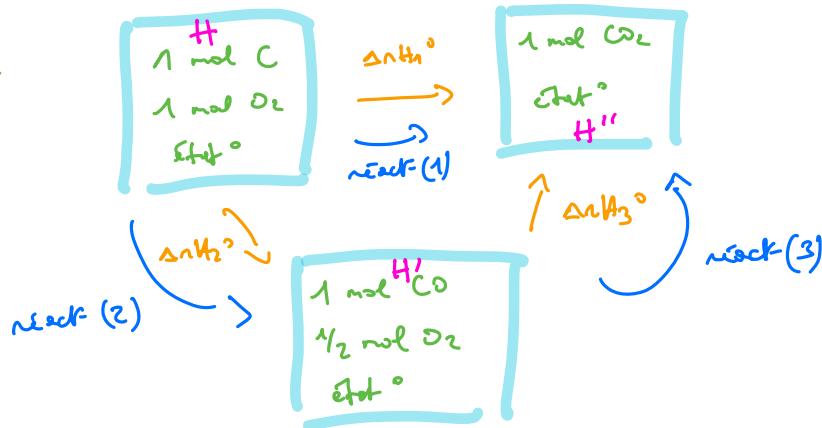
(1), (2) et (3) désignent des équations bilans.



on remarque que  $(1) = (2) + (3)$

donc  $\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$

illustration :



il est correct de dire que  $\Delta H_f^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} + \Delta H_f^{\circ}$  car l'enthalpie est une fonction d'état

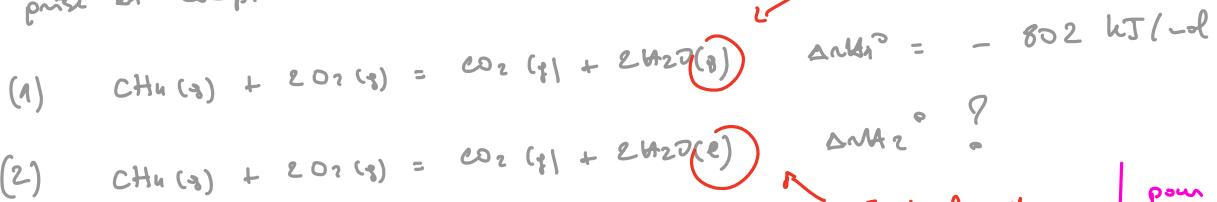
autres exemples :

- réaction inverse :  $\Delta H_{i-1}^{\circ} = -\Delta H_i^{\circ}$
- (1)  $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$  :  $\Delta H_i^{\circ} = -241 \text{ kJ/mol}$  (exothermique)
- (-1)  $H_2O = H_2 + 1/2 O_2$  :  $\Delta H_{i-1}^{\circ} = +241 \text{ kJ/mol}$  (endothermique)

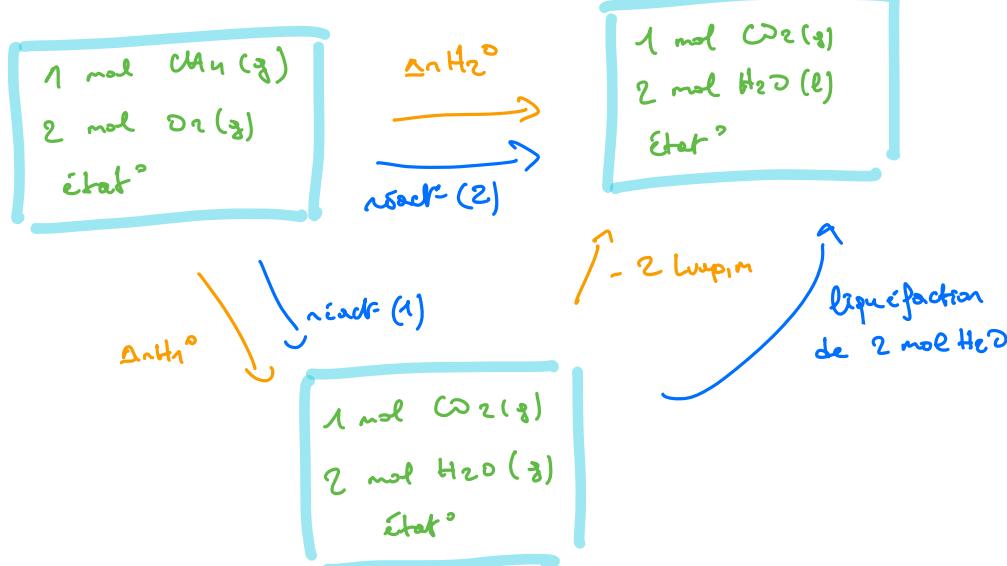
motors de fusée  
piles à combustible

electrolyse de l'eau

- prise en compte d'un changement d'état



c'est également le cas de l'eau, mais avec une réaction chimique et un changement d'état



On en déduit (4 fois d'état ...)

$$\Delta H_i^{\circ} = \Delta H_i^{\circ} - 2 Lvap,m$$

$$\Delta H_i^{\circ} = -884 \text{ kJ/mol}$$

$$Ren: Lvap,m = Lvap \cdot M$$

$$J \cdot \text{mol}^{-1} \quad J \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

pour un changement d'état (liquide → vapeur par ex.) on définit

la chaleur latente de vaporisation = enthalpie de vaporisation qui correspond à la vaporisation d'une mole, notée

Lvap (J) pour une entité entière  
Lvap (J·kg<sup>-1</sup>) pour kg  
Lvap,m (J·mol<sup>-1</sup>) pour mole

## 1.5 Enthalpies standard de formation

Comment déterminer un  $\Delta H^\circ$ ? → expérimentalement

Cela fait beaucoup d'expériences à réaliser ---

On peut être plus astucieux : on ne mesure (et on consigne dans les tables) que les  $\Delta H^\circ$  pour la formation de  $\text{f}$  corps purs, appelés enthalpies standard de formation et notées  $\Delta f H^\circ$ . On pourra ensuite en déduire tous les  $\Delta H^\circ$

voulus via la loi de Hess.

Définition du  $\Delta f H^\circ$ :

concerne une certaine espèce chimique ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...)

c'est le  $\Delta H^\circ$  de la réaction de formation d'une espèce à partir des corps simples nécessaires pris dans leur état standard de référence

ex :  $\Delta f H^\circ$  pour  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ : c'est le  $\Delta H^\circ$  de  $\text{H}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

$\Delta f H^\circ$  pour  $\text{CO}_2(g)$ : c'est le  $\Delta H^\circ$  de  $\text{C}(\text{graphite}) + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_2(g)$

Rem : Attention à l'état  $l$ , on trouve les valeurs à  $25^\circ\text{C}$ , il faut considérer que c'est le  $\Delta H^\circ$  pour l'état  $l$  stable à  $25^\circ\text{C}$  (liquide pour  $\text{H}_2\text{O}$  sol (graphite) pour C gaz pour  $\text{O}_2$  etc ...)

Rem : Pour un corps simple (dans son état standard de ref à  $25^\circ\text{C}$ ...)

$\Delta f H^\circ$  est nul ! On ne trouve pas les  $\Delta f H^\circ$  pour  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$  ---

très (très !) utile

en pratique

Comment calculer les  $\Delta H^\circ$  à partir des  $\Delta f H^\circ$  ?

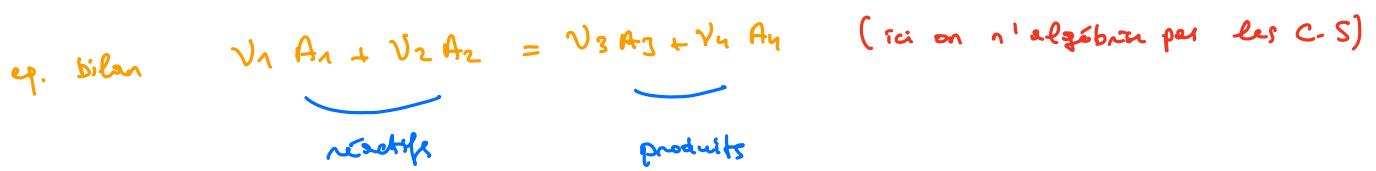
Si la réaction s'écrit  $\sum_i v_i \text{A}_i = \text{D}$  alors

coeffs  
stochiométriques  
algébriques

$$\Delta H^\circ = \sum_i v_i \Delta f H^\circ_i$$

Somme sur  
toutes les espèces  
qui interviennent  
dans la réaction

illustration de cette formule (c'est en fait la loi de Hess).



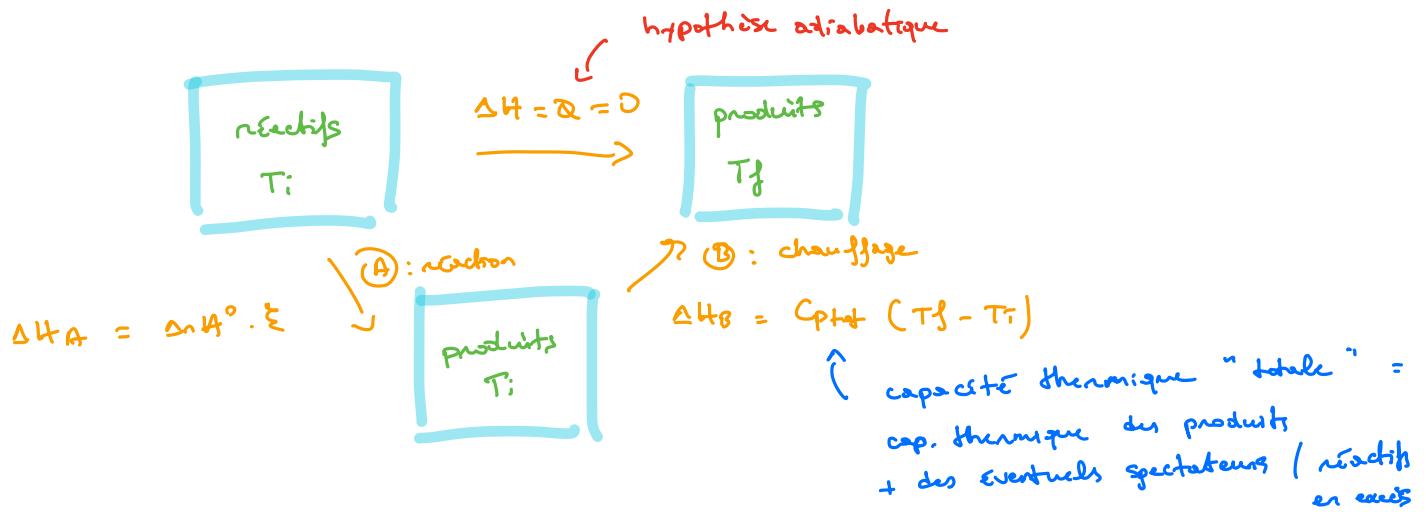
## 1.6 Température de flamme

Application simple (simple !) classique.

On s'intéresse à une combustion (à flamme ...), donc exothermique.  
but : déterminer la température du système suite à la combustion  
(= température de flamme).

Hypothèse : la combustion est "rapide" donc +/- adiabatique (pas le temps pour faire des échanges thermiques)

Vision intuitive : l'énergie libérée par la réaction est entièrement utilisée pour chauffer le système -

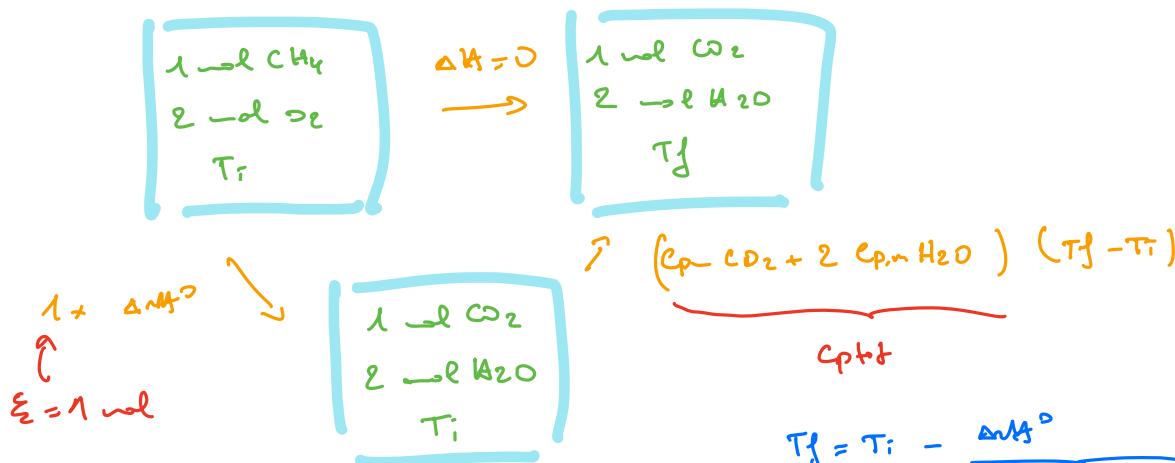


$$\text{Donc } \Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B \quad (\text{H 1er état})$$

$$\Rightarrow Q = \Delta H^\circ \cdot \xi + C_{\text{ptot}} (T_f - T_i)$$

$$\Rightarrow T_f - T_i = - \frac{\Delta H^\circ \cdot \xi}{C_{\text{ptot}}} \quad \text{ne pas apprendre, Etablir au cas par cas à partir du schéma}$$

ce terme est bien positif si  $\Delta H^\circ < 0$  (réactif exothermique)



$$T_f = T_i - \frac{\Delta H^\circ}{C_{\text{p,CO}_2} + 2 C_{\text{p,H}_2\text{O}}}$$

A.N :  $T_f = 8000 \text{ K (!)}$

les températures de flamme adiabatiques sont grossièrement surestimées !

Comme  $C_{\text{ptot}}$  est + élevé,  $T_f$  est + basse ( $\approx 2700 \text{ K}$ )

Rem : si on fait la même combustion avec de l'air ( $\frac{1}{5} \text{ O}_2 / \frac{4}{5} \text{ N}_2$ ) alors il y a 4 mol N2 en plus dans le système à chauffer

$$\Rightarrow C_{\text{ptot}} = C_{\text{pm,CO}_2} + 2 C_{\text{pm,H}_2\text{O}} + 4 C_{\text{pm,N}_2}$$

## 2. Équilibres chimiques

### 2.1. Grandeur de réaction

On connaît différentes fonctions thermo :  $U, P, V, T, S$

On peut en construire des nouvelles (extensives, homogènes et des énergies) :

$$H = U + PV \quad \text{enthalpie}$$

$$F = U - TS \quad \text{énergie libre} \rightarrow \text{cf 4 stat}$$

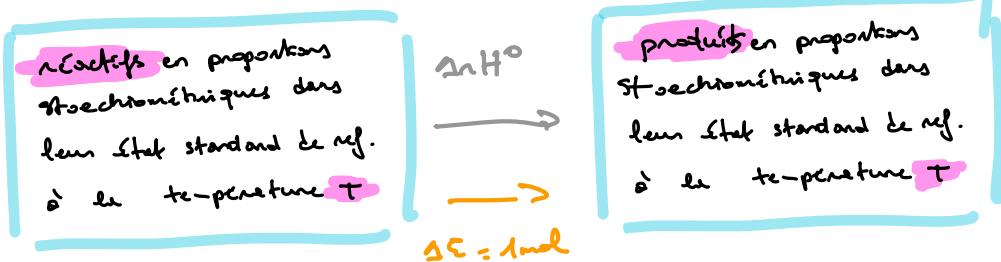
$$F = -k_B T \ln(z)$$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

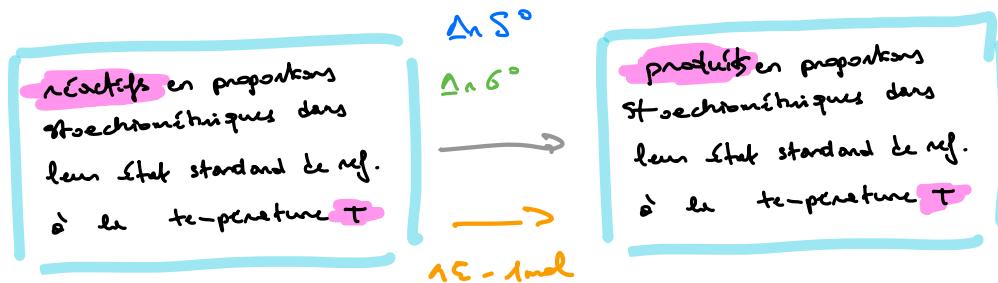
enthalpie libre

- grandeurs de réaction :

On a vu  $\Delta_n f^\circ$  :

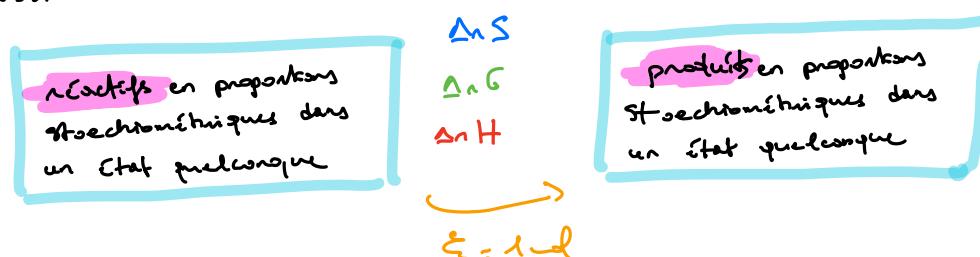


On définit exactement de la même manière  $\Delta_n S^\circ$  et  $\Delta_n G^\circ$  :



On appelle  $\Delta nH^\circ$ ,  $\Delta nS^\circ$  et  $\Delta nG^\circ$  les grandeurs standard de réaction.

On peut aussi considérer des grandeurs de réaction, mais pas "standard" :



Pour une évolution d'avancement  $\xi$  quelconque, on pourra écrire :

$$\Delta H = \xi \Delta nH ; \quad \Delta S = \xi \Delta nS \quad \text{et} \quad \Delta G = \xi \Delta nG$$



On avait vu  $\Delta nH \approx \Delta nH^\circ$  (et donc  $\Delta H \approx \Delta nH^\circ \times \xi$ )

mais ce n'est pas vrai pour S et G :

$$\Delta nS \neq \Delta nS^\circ \text{ et } \Delta nG \neq \Delta nG^\circ$$

explication : une différence essentielle entre l'état standard et un état non standard est la pression ( $P^\circ = 1\text{ bar}$  dans l'état standard, valeur P quelconque dans un état non standard) ; on voit que  $H$  est quasiment indépendant de P, mais pas S et G.

- exploitation de l'extensivité :

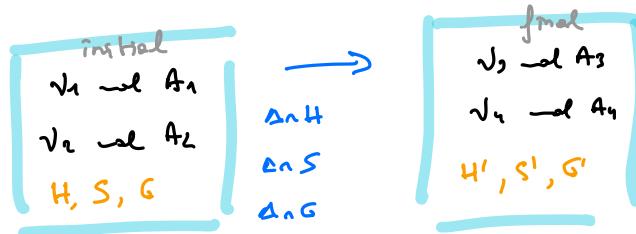
Dans un mélange composé de  $n_i$  mol de chaque espèce chimique  $A_i$

$$\begin{aligned} H &= \sum_i n_i H_{mi} && \text{enthalpie} \\ S &= \sum_i n_i S_{mi} && \text{entropie} \\ G &= \sum_i n_i G_{mi} && \text{enthalpie libre} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{moltines} \\ \text{molaires} \end{array} \right)$$

On pourrait aussi écrire cela pour les états standard :  $S^\circ = \sum_i n_i S_i^\circ$  etc ...

- expression des grandeurs de réaction (standard ou non) :

considérons une réaction  $v_1 A_1 + v_2 A_2 = v_3 A_3 + v_4 A_4$



par exemple avec S :

dans l'état initial  $S = v_1 S_{m1} + v_2 S_{m2}$

final  $S' = v_3 S_{m3} + v_4 S_{m4}$

La variation entre l'état initial et l'état final est  $\Delta nH = S' - S$

Donc  $\Delta nS = -v_1 S_{m1} - v_2 S_{m2} + v_3 S_{m3} + v_4 S_{m4}$

On généralise en algébrisant les coeffs. stoechiométriques :

Réaction  $\sum_i v_i A_i = 0$

$$\Delta nS = \sum_i v_i S_i$$

enthalpic de réaction  
(variation d'enthalpie)

coeff. st.  
algébrisés

entropies molaires des espèces  $A_i$   
(on devrait noter  $S_{m1}, S_{m2}, S_{m3}, S_{m4}$ , on simplifie la notation)

par mol d'avancement)

On a la même chose et on conserve les états initial et final dans

l'état standard :

$$\Delta n S^\circ = \sum_i v_i S_i^\circ$$

relation très utile  
en pratique !

On a aussi, de manière analogue :

$$\Delta n H = \sum_i v_i H_{ni}$$

$$\Delta n G = \sum_i v_i G_{ni}$$

$$\Delta n H^\circ = \sum_i v_i H_i^\circ$$

$$\Delta n G^\circ = \sum_i v_i G_i^\circ$$

peu utiles en pratique car pour calculer on utilise  $\Delta n H^\circ = \sum_i v_i \Delta H_i^\circ$  et pour calculer  $\Delta n G^\circ$  on le déduit de  $\Delta n H^\circ$  et  $\Delta n S^\circ$  (volum + som).

## 2.2 Potentiel chimique

Def

potentiel chimique = enthalpie libre molaire

$$\mu_i = G_{ni}$$

Rem : si le système est juste un corps pur,  $\mu = G_m$   
et  $G = n G_m = n \mu$

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Pour un système composé de plusieurs constituants,

$$G = \sum_i n_i G_{ni}$$

exemple : gaz parfait  $\mu = \frac{G}{n}$

$$\text{or, } G = H - TS$$

$$\text{et } H = C_p T \text{ et } S = S_0 + C_p \ln(T) - n R \ln(P)$$

$$\hookrightarrow \text{on a vu } \Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - n R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

→ voir cours / rappel de thermo

$$\text{D'où } G = C_p T - T S_0 - T C_p \ln(T) + n R T \ln(P)$$

$$\text{et donc } \mu = \frac{G}{n} = \underbrace{\frac{T}{n} (C_p - S_0 - C_p \ln(T))}_{\mu^\circ: ne dépend que de T} + RT \ln(P)$$

↑ activité  
on voit ainsi, en identifiant, que pour le gaz parfait  
 $\mu^\circ = \frac{T}{n} (C_p - S_0 - C_p \ln(T))$   
et  $a_i = P$

On pose, d'une manière générale :

(pour une espèce chimique)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

potentiel chimique  
(dans un certain état)

potentiel chimique  
standard,  
ne dépend  
que de T

activité chimique  
de l'espèce dans  
un certain état

expressions usuelles des activités ( rappel de 1<sup>e</sup> année) :

corps pur : $a_i = 1$
solide : $a_i = 1$ ( solide = corps pur )
solvant : $a_i = 1$ ( solvant = corps pur )
gaz : $a_i = \frac{P_i}{P^{\circ}}$ ( vu ci-dessus avec le gp) → 1 atm
soluté : $a_i = \frac{c_i}{c^{\circ}}$ → 1 mol/l

## 2.3 Enthalpie libre de réaction

On a vu (2.1) :  $\Delta_n G = \sum_i v_i \mu_i$  ( on avait écrit  $\Delta_n G = \sum_i v_i G_m^{\circ}$  mais  $G_m^{\circ} = \mu_i^{\circ}$ )

$$\Delta_n G^{\circ} = \sum_i v_i \mu_i^{\circ}$$

Or,  $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln(a_i)$ , donc :

$$\begin{aligned}\Delta_n G &= \sum_i v_i (\mu_i^{\circ} + RT \ln(a_i)) = \underbrace{\sum_i v_i \mu_i^{\circ}}_{\Delta_n G^{\circ}} + \underbrace{\sum_i v_i RT \ln(a_i)} \\ &= RT \sum_i v_i \ln(a_i) \\ &= RT \sum_i v_i \ln(a_i^{\frac{v_i}{n}}) \\ &= RT \ln(\prod_i a_i^{\frac{v_i}{n}}) \\ &\quad \text{Q (quotient de réaction)}\end{aligned}$$

On recapitule :  $\Delta_n G = \Delta_n G^{\circ} + RT \ln(Q)$

on voit que  $\Delta_n G \neq \Delta_n G^{\circ}$ , cela revient à dire qu'il y a toujours égal à 1 ---

On va voir + loin que si on pose  $\Delta_n G^{\circ} = -RT \ln(k^{\circ}) \Leftrightarrow k^{\circ} = e^{-\frac{\Delta_n G^{\circ}}{RT}}$

⇒ relation directe entre  $\Delta_n G^{\circ}$  et la c<sup>o</sup> d'équilibre -

⇒ d'où l'intérêt de calculer  $\Delta_n G^{\circ}$  pour en déduire  $k^{\circ}$  -

Comment calculer  $\Delta_n G^{\circ}$  à partir des valeurs tabulées ?

→ on calcule

$$\Delta_n H^{\circ} = \sum_i v_i \Delta_f H_i^{\circ}$$

très important. Suite de questions très classique -

→ on calcule

$$\Delta_n S^{\circ} = \sum_i v_i S_i^{\circ}$$

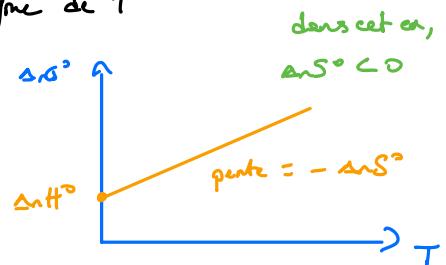
→ on en déduit  $\Delta_n G^{\circ}$  par

$$\Delta_n G^{\circ} = \Delta_n H^{\circ} - T \Delta_n S^{\circ}$$

$$\text{justification: } G = H - TS$$

$$\text{donc à } T = c^{\infty}, \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Réac: le + souvent, on se place dans l'approximation d'Ellington:  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont indépendantes de  $T \Rightarrow \Delta S^\circ$  est une fonction de  $T$



## 2.4 Critère d'évolution

Réaction chimique à P et T constantes.

L'évolution se fait dans le sens qui diminue  $G$ . (c'est l'avancement de l'enthalpie libre)

justification:  $G = U + PV - TS$

$$\Rightarrow dG = dU + PdV - TdS \quad (\text{P et T constantes})$$

$$\text{D'où, } dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV \quad (\text{1er principe})$$

$$\text{et } dS = \delta S_{\text{ch}} + \delta S_{\text{ext}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{ext}}$$

$$\text{D'où } dG = \cancel{\delta Q} - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} - T \frac{\cancel{\delta Q}}{T} - T \delta S_{\text{ext}}$$

$$\Rightarrow \boxed{dG = -T \delta S_{\text{ext}}} \quad \text{D'où, } \delta S_{\text{ext}} > 0 \text{ donc } \boxed{dG < 0}$$

l'évolution d'une réact chimique (à P et T constantes) se fait dans le sens qui diminue  $G$ .

On peut poursuivre en détaillant le critère d'évolution

à partir d'une situation donnée:

$$\text{On a vu que } G = \sum_i n_i \mu_i$$

D'où, à T et P constantes (les  $\mu_i$ , qui dépendent de T et P, sont constantes):

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{On introduit l'avancement: } \xi = \frac{n_i - n_{i0}}{v_i} \Rightarrow dn_i = \frac{dn_i}{v_i} \Rightarrow dn_i = v_i d\xi$$

$$\text{D'où } dG = \sum_i \mu_i v_i d\xi$$

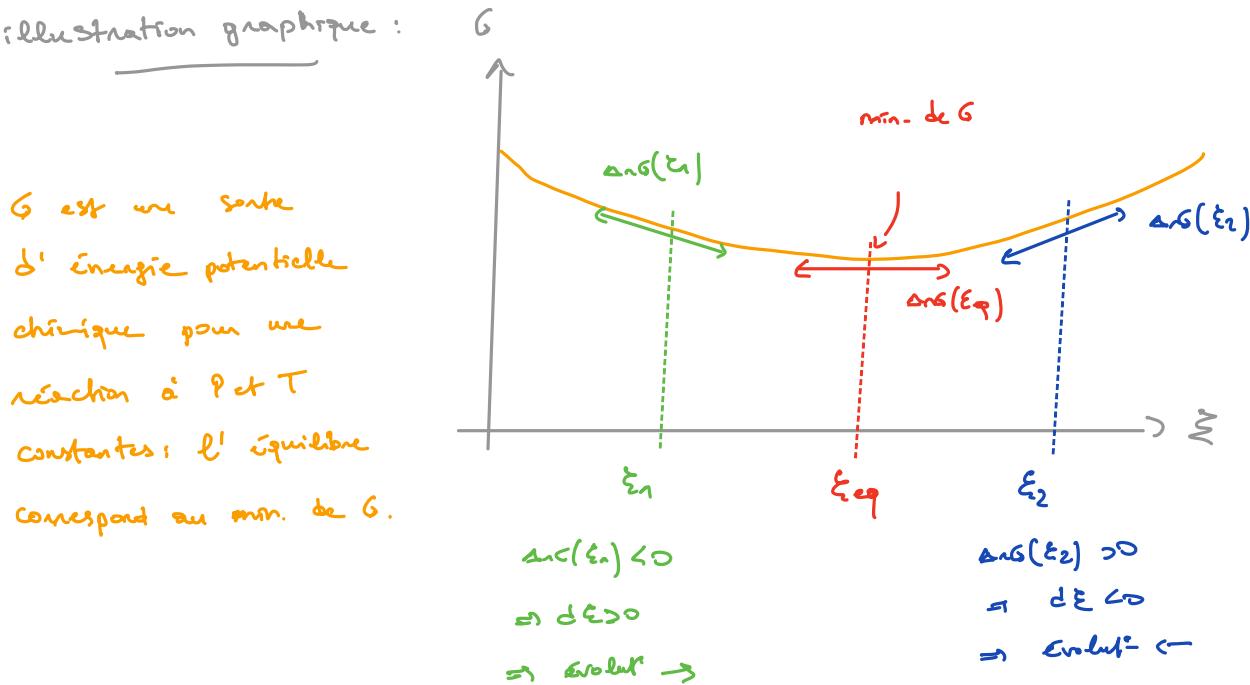
$$\text{Soit } dG = \underbrace{\left( \sum_i v_i \mu_i \right)}_{\Delta G} d\xi \Rightarrow \boxed{dG = \Delta G d\xi}$$

Comme  $dG < 0$ , on voit que  $\Delta G$  et  $d\xi$  sont de signe opposé.

$$\text{Donc } \Delta G = 0 : d\xi = 0 \text{ (pas d'évolution)}$$

$\Delta G > 0$  :  $dG < 0$  : évolution  $\leftarrow$   
 $\Delta G < 0$  :  $dG > 0$  : évolution  $\rightarrow$

illustration graphique :



## 2.5 Constante d'équilibre

On a établi (à partir du 2<sup>e</sup> principe)  $dG = \Delta G \cdot d\xi$  et  $dG < 0$  pour une évolution. L'équilibre est établi lorsque  $\xi = \xi_e = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$   
 $\Rightarrow d\xi = 0$ , donc l'équilibre est caractérisé par  $\Delta G = 0$

on peut aussi le voir à partir de la courbe  $G = f(\xi)$

On a vu précédemment (2.3) que :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q)$$

D'où, si l'équilibre,  $\Delta G = 0$  implique  $\Delta G^\circ + RT \ln(Q) = 0$  équilibre chimique = min. de  $G$ .

Donc l'équilibre est caractérisé par  $Q = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$

On préfère poser

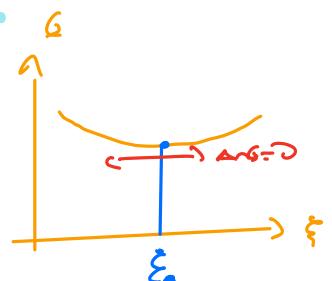
$$K^\circ = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

et écrire que l'équilibre est caractérisé par :

loi d'action des masses (Gibbs & Weisz)

⚠ ce n'est valable que à l'équilibre, hors équilibre  $Q \neq K^\circ$

Ainsi, à partir de données thermo ( $\Delta H^\circ$  et  $S^\circ$ ), on peut prédire l'état du mélange réactionnel à l'équilibre:



$$\left. \begin{array}{l} \Delta_f H^\circ \rightarrow \Delta_n H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \\ S^\circ \rightarrow \Delta_n S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ \end{array} \right\} \Delta_n G^\circ = \Delta_n H^\circ - T \Delta_n S^\circ \Rightarrow k^\circ = e^{-\frac{\Delta_n G^\circ}{RT}}$$

Puis, on peut exprimer  $Q = \prod_i \nu_i^{\nu_i}$  en fonction de  $\xi$  (en gl avec tableau d'avancement ...)

et on obtient ainsi par la loi d'action des masses  $\Delta_n G^\circ = -RT \ln(Q)$  une équation vérifiée par  $\xi$  qui permet de calculer l'état final (à l'équilibre) du système.

Critère d'évolution à partir d'une situation initiale donnée :

réactifs  $\xrightarrow[\text{sens 2}]{\text{sens 1}}$  produits, dans quel sens évolue la réaction ?

On a vu que  $\Delta_n G^\circ = 0 : \Delta\xi = 0$  (pas d'évolution)

car  $\Delta G = \Delta_n G + \Delta\xi$   
et  $\Delta G < 0$

$\Delta_n G > 0 : \Delta\xi < 0$  : évolution  $\leftarrow$

$\Delta_n G < 0 : \Delta\xi > 0$  : évolution  $\rightarrow$

On peut le reformuler en termes de comparaison entre  $Q_{\text{initial}}$  et  $k^\circ$ :

$$\Delta_n G = \Delta_n S^\circ + RT \ln(Q) \quad \text{et} \quad \Delta_n G^\circ = -RT \ln(k^\circ)$$

$$\Rightarrow \Delta_n G = RT \ln\left(\frac{Q}{k^\circ}\right)$$

$$\text{Ainsi, } \Delta_n G = 0 \Leftrightarrow Q = k^\circ$$

$$\Delta_n G > 0 \Leftrightarrow Q > k^\circ$$

$$\Delta_n G < 0 \Leftrightarrow Q < k^\circ$$

$Q_{\text{initial}} = k^\circ$  : pas d'évolution  
 $Q_{\text{initial}} > k^\circ$  : évolution  $\leftarrow$   
 $Q_{\text{initial}} < k^\circ$  : évolution  $\rightarrow$

Très important : si on connaît  $k^\circ$ , à partir d'une situation initiale donnée, il suffit de comparer  $Q_{\text{initial}}$  et  $k^\circ$  pour prédire le sens d'évolution.

Rémi : On peut déduire une  $k_i^\circ$  à partir de celles d'autres réactions :

$$(1) = \alpha (2) + \beta (3)$$

: la réaction (1) est combinaison linéaire de (2) et (3).

(cela se justifie facilement à partir de la loi du tres pour  $\Delta_n G^\circ$ ).

$$\text{alors } k_i^\circ = k_2^\alpha \cdot k_3^\beta$$

$$\text{en simplifiant: } (1) = 2 \times (2) \Rightarrow k_i^\circ = k_2^2$$

$$(-1) = -1 \times (1) \Rightarrow k_{-1}^\circ = \frac{1}{k_i^\circ}$$

les  $k^\circ$  des réactions directes (inverses sont inverses l'un de l'autre)

### 3. Déplacements d'équilibre

enfin : situation d'équilibre chimique, on provoque une perturbation

$\uparrow T$   
 agent de réactif (produit)  
 $\uparrow p$   
constituant actif  
 agent de spectateur  
inactif

dans quel sens évolue la réaction (pour revenir à l'équilibre) suite à la perturbation ?

#### 3.1 Influence de la température : loi de Van't Hoff

On se base sur la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(k^\circ)}{dT} = \frac{\Delta nH^\circ}{RT^2}$$

C'est facile à justifier dans le cadre de l'approximation d'Ellingham

( $\Delta nG^\circ$  et  $\Delta nS^\circ$  indépendants de  $T$ ) :

$$k^\circ = e^{-\frac{\Delta nG^\circ}{RT}} \Rightarrow \ln(k^\circ) = -\frac{\Delta nG^\circ}{RT}$$

$$\text{or, } \Delta nG^\circ = \Delta nH^\circ - T \Delta nS^\circ \Rightarrow \ln(k^\circ) = -\frac{\Delta nH^\circ}{RT} + \frac{\Delta nS^\circ}{RT}$$

Donc  $\frac{d \ln(k^\circ)}{dT} = \frac{\Delta nH^\circ}{RT^2} + 0$  Rem : c'est en fait valable hors de l'approximation d'Ellingham (mais + difficile à démontrer).

Cette relation,  $\frac{d \ln(k^\circ)}{dT} = \frac{\Delta nH^\circ}{RT^2}$  indique que :

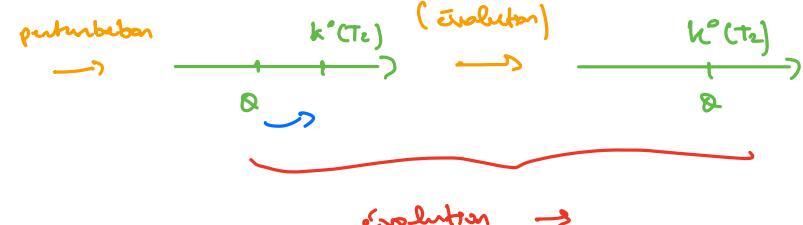
$\rightarrow$  si  $\Delta nH^\circ > 0$  (endothermique)  $\frac{d \ln(k^\circ)}{dT} > 0 \Rightarrow k^\circ \uparrow$  avec  $T$ .

$\rightarrow$  si  $\Delta nH^\circ < 0$  (exothermique)  $\frac{d \ln(k^\circ)}{dT} < 0 \Rightarrow k^\circ \downarrow$  avec  $T$

L'évolution suite à une modification de  $T$  résulte de la modification de  $k^\circ$ .

ex : réactif endothermique et  $T \uparrow$  ( $\Delta T_1 \leq T_2$ )

situat initiale :  $\xrightarrow{k^\circ(T_1)} Q$



" $Q$  suit l'évolution de  $k^\circ$ "

- Résumé des cas :
- $\Delta H^\circ > 0$  et  $T \uparrow$  :  $k^\circ \uparrow$  donc évolution  $\rightarrow$
  - $\Delta H^\circ > 0$  et  $T \downarrow$  :  $k^\circ \downarrow$  donc évolution  $\leftarrow$
  - $\Delta H^\circ < 0$  et  $T \uparrow$  :  $k^\circ \downarrow$  donc évolution  $\leftarrow$
  - $\Delta H^\circ < 0$  et  $T \downarrow$  :  $k^\circ \uparrow$  donc évolution  $\rightarrow$

Résumé : loi (de modération) de Van't Hoff : une  $\uparrow T$  déplace l'équilibre dans le sens endothermique

Rem : cette situation (on fait varier  $T$ ) est la seule où  $k^\circ$  est modifiée —

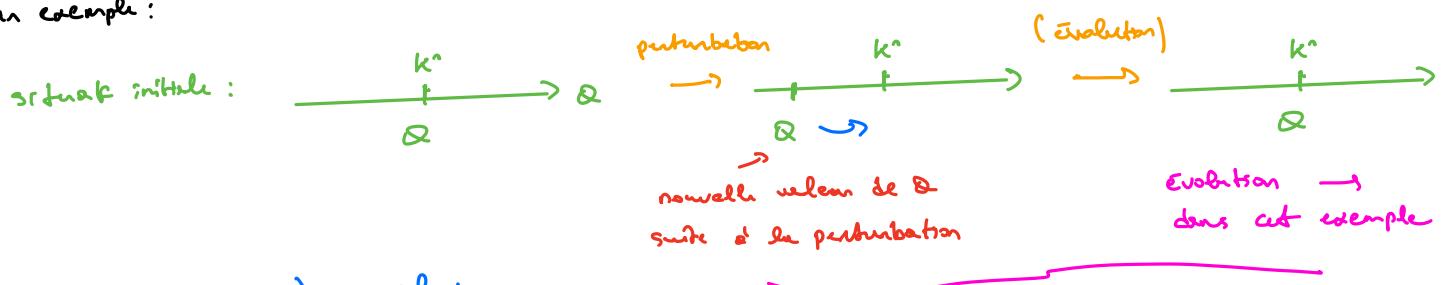
### 3.2 Influence de la pression : loi de Le Chatelier

On considère que la réaction est en phase gazeuse (tous les réactifs / produits sont gazeux). Si il n'y a aucune espèce gazeuse,  $P$  n'a pas d'influence sur l'équilibre —  
Si seulement certaines espèces sont gazeuses, on fait le même raisonnement (que si tout était gazeux) en ne tenant compte que des espèces gazeuses.

Réaction  $\sum v_i A_i = 0$ , en  $Q$  gazeuse.

Cette fois, la perturbation est une modification de  $P$  ( $T$  supposée constante),  
donc  $k^\circ$  n'est pas modifiée mais la perturbation influe sur  $Q$ .

par exemple :



- si la perturbation  $\downarrow Q$ , alors l'évolution doit faire  $\uparrow Q$  pour revenir à  $k^\circ \Rightarrow$  évolution  $\rightarrow$
- si la perturbation  $\uparrow Q$ , alors l'évolution fait  $\downarrow Q$   
 $\Rightarrow$  évolution  $\leftarrow$

$Q$  revient, suite à l'évolution,  
à la valeur de départ  $k^\circ$

influence d'une ↑ ou ↓ de P sur Q ?

$$Q = \prod_i n_i^{v_i} \text{ avec } n_i = \frac{P_i}{P^0} \quad (\text{si toutes les espèces ne sont pas gazeuses, on ne somme que sur les espèces gazeuses})$$

et  $P_i = n_i P = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P$  où P est la pression totale

loi de Dalton

$$\text{D'où } Q = \prod_i \left( \frac{n_i P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{v_i} = \prod_i n_i^{v_i} \cdot \underbrace{\prod_i \left( \frac{P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{v_i}}_{= \left( \frac{P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{\sum v_i}}$$

On note

$$\sum_i v_i = \Delta V_{\text{gas}}$$

espèces gazeuses

et alors

$$Q = \prod_i n_i^{v_i} \left( \frac{P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{\Delta V_{\text{gas}}}$$

On voit ainsi que : - si  $\Delta V_{\text{gas}} > 0$  :  $P \uparrow \Rightarrow Q \uparrow$  (perturbation)  $\Rightarrow$  Evolution ←  
 $P \downarrow \Rightarrow Q \downarrow$   $\Rightarrow$  Evolution →

- si  $\Delta V_{\text{gas}} < 0$  :  $P \uparrow \Rightarrow Q \downarrow$  (perturbation)  $\Rightarrow$  Evolution →  
 $P \downarrow \Rightarrow Q \uparrow$   $\Rightarrow$  Evolution ←



Résumé : loi (de modération) de Le Chatelier :

Une ↑ de P fait évoluer l'équilibre dans le sens qui consomme du gaz

Rem :

$$Q = \prod_i n_i^{v_i} \left( \frac{P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{\Delta V_{\text{gas}}}$$

indique qu'une variation de ntot a exactement l'effet inverse d'une variation de P  
 (en termes d'effet sur Q,  $P \uparrow \Leftrightarrow n_{\text{tot}} \downarrow$  et inversement).

$\Rightarrow$  interprétation de l'apport d'un gaz inertiel (spectateur) sur l'équilibre.

### 3. 3 Effet de l'ajout d'un constituant actif

→ reactif ou produit

ajout de réactif : évolution  $\rightarrow$  (consommateur réactif : évolution  $\leftarrow$ )

ajout de produit : évolution  $\leftarrow$  (consommateur produit : évolution  $\rightarrow$ )

Si on veut le justifier :  $Q = \frac{\text{tr}_i n_i v_i}{\text{tr}_i n_i + P_0}$  <sup>ΔVgas</sup>

l'ajout / consommation de produit / réactif modifie ce terme.

ex : ajout de réactif : l'un des  $n_i \uparrow$ , mais son  $v_i$  est  $< 0$  donc  $Q \downarrow$  (perturbation)

$\Rightarrow$  évolution  $\rightarrow$  ( $Q$  revient à la valeur de  $k^0$ )