

Thermochimie - Chap. II : Second principe, évolution et équilibre chimique

31 mars 2026

Le premier principe nous a servi à quantifier les échanges thermiques se passant lors de réactions chimiques. Le second principe va maintenant nous servir à déterminer les conditions d'évolution d'une réaction chimique (comme en thermo : le second principe nous dit que la diffusion d'une goutte d'encre dans l'eau ne se fait que dans un sens, ici il va nous permettre de dire dans quel sens se fait la réaction chimique).

1 Entropie de réaction

De la même manière qu'on a défini l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ on peut définir l'entropie de réaction $\Delta_r S$ comme

$$\Delta_r S = \frac{\partial S}{\partial \xi}. \quad (1)$$

Cette quantité s'exprime en $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ elle représente l'entropie gagnée (ou perdue) par unité de mol pendant la réaction chimique (rappel : l'entropie correspond au "désordre"). Pour une réaction où tous les constituants sont dans leur état standard de référence, l'entropie de réaction est alors l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$.

De la même manière que pour l'enthalpie standard de réaction, nous nous placerons dans l'approximation d'Ellingham et supposons que $\Delta_r S^0$ est indépendant de T .

On peut également calculer l'entropie standard de réaction par une loi similaire à la loi de Hess

$$\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0 \quad (2)$$

avec S_i^0 l'entropie molaire standard de l'espèce i (qui n'est pas une entropie de formation).

Exemple : On étudie la réaction suivante $\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{O}(g)$. On donne

$$S_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = 70,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad ; \quad S_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 = 189 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (3)$$

Ainsi

$$\Delta_r S^0 = S_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = 119 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} > 0 \quad (4)$$

Le système gagne de l'entropie pendant la réaction : c'est normal car le désordre augmente, les gaz étant plus désordonnés que les liquides (qui sont plus désordonnés que les solides).

2 Transformation isotherme et isobare et utilisation de l'enthalpie libre G

2.1 Identités thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique et la définition de l'entropie impliquent que

Pour un système de volume, entropie et composition variable, la **première identité** thermodynamique est

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

avec μ_i le *potentiel chimique* de l'espèce i et n_i sa quantité de matière.

T , P et μ_i sont intensives, alors que S , V et n_i extensives. Chaque produit TS , PV et μn a la dimension d'une énergie, ainsi μ est en J/mol.

Ainsi une transformation à entropie, volume et composition constante se fait à énergie interne constante.

Notre premier but ici est de trouver une fonction d'état thermodynamique pertinente pour l'étude des transformations **isothermes** et **isobares** pour lesquelles $dT = 0$ et $dP = 0$. On voit que l'énergie interne n'est pas très adapté car ces deux hypothèses ne se reflètent pas sur sa différentielle.

Regardons ce que vaut la différentielle de l'enthalpie $H = U + PV$ dans le cas général.

$$dH = dU + d(PV) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + PdV + VdP \quad (6)$$

Ainsi

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

On voit qu'on a progressé : maintenant le caractère isobare simplifie la différentielle de H , pour une transformation isobare $dH = TdS + \sum_i \mu_i dn_i$.

On va ainsi introduire l'enthalpie libre G telle que

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (8)$$

La différentielle de G s'écrit alors

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (9)$$

Ainsi

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

Et on voit qu'on a atteint notre objectif : pour une transformation isotherme et isobare $dG = \sum_i \mu_i dn_i$.

On peut écrire

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j \neq i} \quad (11)$$

on retrouve le fait que μ s'exprime en J/mol.

2.2 Application du second principe et critère d'évolution

On vient de montrer que pour une transformation isotherme et isobare, $dG = \sum_i \mu_i dn_i$. On va réécrire dG en utilisant le premier principe.

En effet

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = dU + PdV - TdS \quad (12)$$

pour une transformation isotherme isobare.

Le premier principe nous donne

$$dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q \quad (13)$$

Ainsi

$$dG = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q + PdV - TdS \quad (14)$$

Le second principe nous donne

$$dS = \delta S_c + \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c \quad (15)$$

avec $\delta S_c \geq 0$.

Or pour notre transformation $P = P_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$ ainsi

$$dG = -PdV + \delta Q + PdV - T \left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \right) \quad (16)$$

Finalemment

$$dG = -T\delta S_c \leq 0 \quad (17)$$

L'évolution spontanée d'une transformation isotherme et isobare se fait à enthalpie libre décroissante.

On a vu précédemment que

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (18)$$

Les quantités de matières présentes dans cette équation ne sont pas indépendantes, en effet elles sont régies par la réaction chimique. On avait vu en ouverture que

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad (19)$$

avec $n_{i,0}$ la quantité de matière initiale du constituant i , ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique et ξ l'avancement. Ainsi

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (20)$$

D'où l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre pour une transformation isobare et isotherme

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G d\xi \quad (21)$$

où on a défini l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (22)$$

La condition d'évolution s'écrit alors

$$\Delta_r G d\xi \leq 0 \quad (23)$$

Utilisation :

- Si $\Delta_r G < 0$ alors $d\xi > 0$, la réaction se fait dans le sens direct.
- Si $\Delta_r G > 0$ alors $d\xi < 0$, la réaction se fait dans le sens indirect.
- Si $\Delta_r G = 0$, on est à l'équilibre, $d\xi = 0$.

3 Quotient réactionnel et constante d'équilibre

3.1 Expression du potentiel chimique

On vient de voir que le critère d'évolution était lié à l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (24)$$

Pour pouvoir utiliser cette expression il faut pouvoir calculer cette enthalpie libre et donc connaître les expressions des potentiels chimiques μ_i .

Nous admettons l'expression suivante pour le potentiel chimique d'une espèce i

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad (25)$$

où $\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard de l'espèce i à la température T et a_i l'activité de l'espèce chimique i , R la constante des gaz parfaits.

L'expression de l'activité a_i dépend de la nature du constituant

- Pour un solide, $a_i = 1$,
- Pour un solvant $a_i = 1$.

- Pour une espèce en solution à faible concentration, $a_i = c_i/c^0$ avec c_i la concentration de l'espèce et $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ la concentration standard.
- Pour un gaz, $a_i = P_i/P^0$ avec P_i la **pression partielle** du gaz définie par

$$P_i = Px_i = P \frac{n_i}{\sum_{j,\text{gaz}} n_j} \quad (26)$$

x_i la fraction molaire, P la pression du mélange et $P^0 = 1 \text{ bar}$ la pression standard.

Exemples : On cherche à exprimer le potentiel chimique des espèces dans chacun des cas.

Premier exemple : l'équilibre acide-base de l'acide éthanoïque. On considère la réaction suivante (tab 1) se faisant dans un volume V .

État	CH ₃ COOH(aq)	+	H ₂ O(l)	=	CH ₃ COO ⁻ (aq)	H ₃ O ⁺ (aq)
État initial	n_0		excès		0	0
État intermédiaire	$n_0 - \xi$		excès		ξ	ξ

TABLE 1 – Tableau d'avancement pour l'équilibre acide base de l'acide éthanoïque

On a dans ce cas là

- Pour l'acide éthanoïque

$$\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})} = \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})}^0 + RT \ln \left(\frac{n_0 - \xi}{Vc^0} \right) \quad (27)$$

- Pour l'eau

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 + RT \ln(1) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 \quad (28)$$

- Pour la base conjuguée

$$\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})} = \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})}^0 + RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^0} \right) \quad (29)$$

- Pour les ions hydroxydes

$$\mu_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})} = \mu_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})}^0 + RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^0} \right) \quad (30)$$

Second exemple : réaction en phase gazeuse entre le méthane et l'eau à une pression de P (tab 2).

État	CH ₄ (g)	+	H ₂ O(g)	=	CO(g)	3 H ₂ (g)
État initial	n_1		n_2		0	0
État intermédiaire	$n_1 - \xi$		$n_2 - \xi$		ξ	3ξ

TABLE 2 – Tableau d'avancement pour la réaction en phase gazeuse.

On a dans ce cas là

- Pour le méthane

$$\mu_{\text{CH}_4(\text{g})} = \mu_{\text{CH}_4(\text{g})}^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \frac{n_1 - \xi}{n_1 + n_2 + 2\xi} \right) \quad (31)$$

- Pour l'eau

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \frac{n_2 - \xi}{n_1 + n_2 + 2\xi} \right) \quad (32)$$

- Pour le monoxyde de carbone

$$\mu_{\text{CO}(\text{g})} = \mu_{\text{CO}(\text{g})}^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \frac{\xi}{n_1 + n_2 + 2\xi} \right) \quad (33)$$

- Pour le dihydrogène

$$\mu_{\text{H}_2(\text{g})} = \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \frac{3\xi}{n_1 + n_2 + 2\xi} \right) \quad (34)$$

3.2 Enthalpie libre de réaction, quotient réactionnel et constante d'équilibre

On a vu que

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (35)$$

On peut décomposer le potentiel chimique en le potentiel chimique standard plus le terme dépendant de l'activité des espèces, et ainsi

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + \sum_i \nu_i RT \ln(a_i) \quad (36)$$

D'où

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (37)$$

où on a défini l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$. On peut identifier le **quotient réactionnel** Q_r et ainsi

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r \quad (38)$$

On peut exprimer l'équilibre chimique comme on le faisait l'année dernière, ou avec l'enthalpie libre comme on vient de le voir : l'équilibre se fait lorsque $Q_r = K^0$ (avec K^0 la constante d'équilibre) ; l'équilibre se fait lorsque $\Delta_r G = 0$. En réunissant les deux :

$$\Delta_r G = 0 \implies \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q_{r,\text{éq}} = 0 \implies Q_{r,\text{éq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) = K^0 \quad (39)$$

On a ainsi

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) \iff \Delta_r G^0 = -RT \ln(K^0) \quad (40)$$

On peut donc écrire

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^0}\right) \quad (41)$$

Retour sur le critère d'évolution :

- $\Delta_r G < 0 \implies Q_r < K^0$: évolution dans le sens direct
- $\Delta_r G > 0 \implies Q_r > K^0$: évolution dans le sens indirect
- $\Delta_r G = 0 \implies Q_r = K^0$: équilibre

Remarque : l'évolution d'une réaction chimique peut également être stoppée par la disparition d'une espèce solide. On parle alors de rupture d'équilibre, l'état final n'est pas un état d'équilibre ($\Delta_r G \neq 0, K^0 \neq Q_r$).

Exemple : Dissolution du sulfate de calcium CaSO_4 (tab 3) pour laquelle $K^0 = 4,9 \times 10^{-5}$ à $T = 298 \text{ K}$.

État	$\text{CaSO}_4(\text{s})$	$=$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
État initial	c_1		0	0
État intermédiaire	$c_1 - x$		x	x
État intermédiaire	$c_1 - c_{\text{eq}}$		c_{eq}	c_{eq}

TABLE 3 – Tableau d'avancement en concentration pour la réaction de dissolution.

Cherchons la concentration d'équilibre :

$$Q_r = K^0 \implies \frac{c_{\text{eq}}^2}{(c_1)^2} = K^0 \implies c_{\text{eq}} = c_1 \sqrt{K^0} = 7 \times 10^{-3} \text{ mol/L.} \quad (42)$$

Or forcément $c_{\text{eq}} \leq c_i$, ainsi si $c_i < 7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ l'équilibre ne sera pas atteint, il y a rupture d'équilibre.

Remarque : cette situation de rupture d'équilibre ne peut se passer qu'avec des solides, car leur activité est constante et égale à 1. C'est le cas également pour les solvants sauf que eux ne peuvent pas disparaître (par définition le solvant est en large excès).

3.3 Calcul de l'enthalpie libre standard

On a défini l'enthalpie libre G comme

$$G = H - TS \quad (43)$$

ainsi

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} - T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,P} \quad (44)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (45)$$

Et ainsi dans les conditions standard

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (46)$$

ainsi même si dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température, $\Delta_r G^0$ dépend de T !

Rappel :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 \quad ; \quad \Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0 \quad (47)$$

Exemple : On veut calculer la constante d'équilibre K^0 (donc l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$) de la réaction suivante à $T = 298$ K. Puis on veut trouver la température T_i (si elle existe) pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$ (ou $K^0(T_i) = 1$).



Les tables thermodynamiques donnent

Espèce chimique	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	S_m^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CH ₄ (g)	-75.0	186
H ₂ O(g)	-242	189
CO(g)	-110	198
H ₂ (g)	0	131

TABLE 4 – Enthalpies de formation et entropies molaires pour les différentes espèces

On utilise la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H_{\text{CH}_4}^0 - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta_f H_{\text{CO}}^0 + 3\Delta_f H_{\text{H}_2}^0 = 207 \text{ kJ/mol} \quad (49)$$

$$\Delta_r S^0 = -S_{\text{CH}_4}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}}^0 + S_{\text{CO}}^0 + 3S_{\text{H}_2}^0 = 216 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (50)$$

On a $\Delta_r H^0 > 0$ donc la réaction est endothermique, et $\Delta_r S^0 > 0$, la réaction crée de l'entropie : logique car on augmente la quantité totale de gaz.

Ainsi on a

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad ; \quad K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad (51)$$

Pour $T = 298$ K

$$K^0 = \exp\left(-\frac{207 \times 10^3 - 298 \times 216}{8.31 \times 298}\right) = 9,68 \times 10^{-26} \quad (52)$$

On cherche maintenant T_i telle que

$$\Delta_r H^0 - T_i \Delta_r S^0 = 0 \implies T_i = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} = 958 \text{ K.} \quad (53)$$

On appelle T_i la *température d'inversion*. Ici, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont positifs donc pour $T < T_i$, $\Delta_r G^0 > 0$, $K^0 < 1$ la réaction est favorisée dans le sens indirect et pour $T > T_i$, $\Delta_r G^0 < 0$, $K^0 > 1$.