

Leçon 8 : thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique

E. Capitaine

TSI 2 - Lycée Charles Coëffin

12 novembre 2025

Plan

- 1 Introduction
- 2 Principes thermodynamiques et fonctions d'états
 - Premier principe
 - Transformations particulières
 - Second principe
 - Autres fonctions d'états
- 3 Potentiel chimique
 - Grandeurs molaires
 - Potentiel chimique
- 4 Grandeurs de réaction chimique
 - Définition
 - Enthalpie standard de réaction
 - Entropie standard de réaction
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Effets thermiques en conditions monobares
- 5 Équilibres chimiques
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Relation de van't Hoff

Plan

1 Introduction

2 Principes thermodynamiques et fonctions d'états

- Premier principe
- Transformations particulières
- Second principe
- Autres fonctions d'états

3 Potentiel chimique

- Grandeurs molaires
- Potentiel chimique

4 Grandeurs de réaction chimique

- Définition
- Enthalpie standard de réaction
- Entropie standard de réaction
- Enthalpie libre standard de réaction
- Effets thermiques en conditions monobares

5 Équilibres chimiques

- Enthalpie libre standard de réaction
- Relation de van't Hoff

Introduction

Cas introductif

L'eau pétillante est obtenue par dissolution de dioxyde de carbone CO_2 sous haute pression dans l'eau initialement plate. Le dioxyde de carbone est stocké dans une bonbonne métallique sous haute pression.



Introduction

Cas introductif

L'eau pétillante est obtenue par dissolution de dioxyde de carbone CO_2 sous haute pression dans l'eau initialement plate. Le dioxyde de carbone est stocké dans une bonbonne métallique sous haute pression.

Combien faut-il de pression pour obtenir les 3 g de CO_2 dissous dans une cannette de 330 mL ?



Plan

- 1 Introduction
- 2 Principes thermodynamiques et fonctions d'états
 - Premier principe
 - Transformations particulières
 - Second principe
 - Autres fonctions d'états
- 3 Potentiel chimique
 - Grandeurs molaires
 - Potentiel chimique
- 4 Grandeurs de réaction chimique
 - Définition
 - Enthalpie standard de réaction
 - Entropie standard de réaction
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Effets thermiques en conditions monobares
- 5 Équilibres chimiques
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Relation de van't Hoff

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Premier principe

Révisons le premier principe de la thermodynamique

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Premier principe

Révisons le premier principe de la thermodynamique

$$\Delta E = Q + W$$

avec ΔE la **variation d'énergie totale** d'un **système fermé**, Q le **transfert thermique** (ou chaleur échangé avec l'extérieur) et W le transfert mécanique (ou travail des forces de pression).

Le premier principe permet de relier une **fonction d'état** (grandeur qui permet de définir l'état d'équilibre d'un système) E et de **transferts d'énergies** (dû à un déséquilibre qui provoque une transformation) qui **ne sont pas des fonctions d'état**.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Premier principe

Le signe Δ correspond à une variation entre deux états d'équilibre. Par exemple $\Delta E = E_B - E_A$, avec E_A un état d'équilibre initial d'un système, qui, à cause d'une perturbation, va évoluer en subissant une transformation jusqu'à un nouvel équilibre E_B .

On peut également écrire le **premier principe sous la forme d'une expression différentielle** grâce aux symboles d et δ

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Premier principe

Le signe Δ correspond à une variation entre deux états d'équilibre. Par exemple $\Delta E = E_B - E_A$, avec E_A un état d'équilibre initial d'un système, qui, à cause d'une perturbation, va évoluer en subissant une transformation jusqu'à un nouvel équilibre E_B .

On peut également écrire le **premier principe sous la forme d'une expression différentielle** grâce aux symboles d et δ

$$dE = \delta Q + \delta W.$$

Seule les **fonctions d'état** peuvent se mettre sous la forme de **différentielle** : dE .

On réserve le symbole δ aux **transferts d'énergie infinitésimaux** : δQ et δW .

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Premier principe

L'énergie totale du système E (unité le joule J) peut se décomposer en plusieurs autres types d'énergie

$$E = \sum_i E_{p,i} + E_c^M + U$$

avec $E_{p,i}$ une énergie potentielle (énergies potentielles de pesanteur, électrique, etc.) et E_c^M l'énergie cinétique macroscopique ou énergie cinétique du système dans son ensemble, et U l'énergie interne du système.

Si le système est soumis à des champs homogène et à une vitesse uniforme il vient que

$$\sum_i \Delta E_{p,i} = \quad \text{et} \quad \Delta E_c^M =$$

$$\text{donc} \quad \Delta E = \quad .$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Premier principe

L'énergie totale du système E (unité le joule J) peut se décomposer en plusieurs autres types d'énergie

$$E = \sum_i E_{p,i} + E_c^M + U$$

avec $E_{p,i}$ une énergie potentielle (énergies potentielles de pesanteur, électrique, etc.) et E_c^M l'énergie cinétique macroscopique ou énergie cinétique du système dans son ensemble, et U l'énergie interne du système.

Si le système est soumis à des champs homogène et à une vitesse uniforme il vient que

$$\sum_i \Delta E_{p,i} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta E_c^M = 0$$

$$\text{donc} \quad \Delta E = \Delta U.$$

Ainsi le premier principe devient dans ce cas

$$\Delta U = Q + W. \quad \text{♥}$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Premier principe

On rappelle la définition du transfert mécanique

$$W = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \delta W =$$



Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Premier principe

On rappelle la définition du transfert mécanique

$$W = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \delta W = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} -P_{ext} dV \quad \text{♥}$$

avec P_{ext} la pression extérieure au système et dV la différentielle de son volume (le volume est bien une fonction d'état).

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Premier principe

On rappelle la définition du transfert mécanique

$$W = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \delta W = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} -P_{ext} dV \quad \text{♥}$$

avec P_{ext} la pression extérieure au système et dV la différentielle de son volume (le volume est bien une fonction d'état).

Il peut s'appliquer d'autres forces de contact sur le système différentes des forces de pression (ex : forces de frottement). Le travail de ces forces sera notées W_{autres} . Ainsi le premier principe appliqué à un système fermé de vitesse constante dans des champs homogènes est

$$\Delta U = Q + W + W_{autres} \quad \text{ou} \quad dU = \delta Q + \delta W + \delta W_{autres}. \quad \text{♥}$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Transformations particulières

Qu'est ce qu'une transformation **adiabatique** ?



Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Transformations particulières

Qu'est ce qu'une transformation **adiabatique** ?



C'est une transformation sans échange d'énergie thermique : $\delta Q = 0$ ou $Q = 0$.

Un **système isolé** (qui ne permet ni échange de matière ou d'énergie) ne permet pas, entre autres, d'échange d'énergie...donc pas d'énergie thermique non plus.

Un **système adiabatique** (avec des parois **athermanes**) est un système qui ne permet pas d'échanges d'énergie thermique.

Les échanges thermiques sont très lents, ainsi, si une **transformation** est **très rapide**, elle ne permet pas d'échange thermique et peut être qualifiée d'adiabatique.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Transformations particulières

Qu'est ce qu'une transformation **quasi-statique** ?



Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Transformations particulières

Qu'est ce qu'une transformation **quasi-statique** ?



C'est une transformation théorique au cours de laquelle le système passe par une suite d'états d'équilibre infiniment proches.

Avantage d'une transformation quasi-statique : **toutes les fonctions d'états définies**. C'est-à-dire qu'à instants, les fonction d'états prennent une valeur précise. Ce n'est pas le cas, par exemple, de transformations brutales ou les fonctions d'états comme la température et la pression sont différentes en différents lieux du système : elles ne sont pas définies.

En pratique, on peut assimiler une **transformation extrêmement lente** à une transformation quasi-statique.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Transformations particulières

Qu'est ce qu'une transformation **réversible** ?



Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Transformations particulières

Qu'est ce qu'une transformation **réversible** ? 

Une transformation est considérée réversible si elle est **quasi-statique et en équilibre thermodynamique** avec l'extérieur. Ainsi, si la transformation est réversible, elle sera quasi-statique mais l'inverse n'est pas forcément vrai.

Pour qu'il y ait équilibre thermodynamique, il faut assurer

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Transformations particulières

Qu'est ce qu'une transformation **réversible** ? 

Une transformation est considérée réversible si elle est **quasi-statique et en équilibre thermodynamique** avec l'extérieur. Ainsi, si la transformation est réversible, elle sera quasi-statique mais l'inverse n'est pas forcément vrai.

Pour qu'il y ait équilibre thermodynamique, il faut assurer

- l'équilibre thermique avec l'extérieur : les parois du système sont diathermanes, ainsi $T = T_{ext}$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Transformations particulières

Qu'est ce qu'une transformation **réversible** ? 

Une transformation est considérée réversible si elle est **quasi-statique et en équilibre thermodynamique** avec l'extérieur. Ainsi, si la transformation est réversible, elle sera quasi-statique mais l'inverse n'est pas forcément vrai.

Pour qu'il y ait équilibre thermodynamique, il faut assurer

- l'équilibre thermique avec l'extérieur : les parois du système sont diathermanes, ainsi $T = T_{ext}$
- l'équilibre mécanique avec l'extérieur : les parois du système sont mobiles ou déformable, ainsi $P = P_{ext}$.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_r + S_c \quad \text{♥}$$

avec

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_r + S_c \quad \text{♥}$$

avec

- S l'**entropie du système** (unité $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) dont la variation est toujours nulle ou positive $\Delta S \geq 0$. C'est une **fonction d'état**.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_r + S_c \quad \text{♥}$$

avec

- S l'**entropie du système** (unité $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) dont la variation est toujours nulle ou positive $\Delta S \geq 0$. C'est une **fonction d'état**.
- S_r l'**entropie échangée ou reçue** par le système avec l'extérieur au cours d'une transformation. Ce n'est pas une fonction d'état mais un transfert d'une quantité d'entropie

$$S_r = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \delta S_r = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}.$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_r + S_c \quad \text{♥}$$

avec

- S **l'entropie du système** (unité $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) dont la variation est toujours nulle ou positive $\Delta S > 0$. C'est une **fonction d'état**.
- S_r **l'entropie échangée ou reçue** par le système avec l'extérieur au cours d'une transformation. Ce n'est pas une fonction d'état mais un transfert d'une quantité d'entropie

$$S_r = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \delta S_r = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}.$$

- S_c **l'entropie créée** au cours d'une transformation. Ce n'est pas une fonction d'état mais un transfert d'une quantité d'entropie. **L'entropie créée est supérieure à 0 pour une transformation irréversible et nulle pour une transformation réversible.**

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Second principe

Les causes de l'irréversibilité d'une transformation sont les transferts thermiques, les frottements, les écarts de pression et la diffusion de matière due à des différences de concentrations dans une solution. 

On peut aussi mettre le deuxième principe sous la forme différentielle

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Second principe

Les causes de l'irréversibilité d'une transformation sont les transferts thermiques, les frottements, les écarts de pression et la diffusion de matière due à des différences de concentrations dans une solution. 

On peut aussi mettre le deuxième principe sous la forme différentielle

$$dS = \delta S_r + \delta S_c. \quad \text{$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Second principe

Les causes de l'irréversibilité d'une transformation sont les transferts thermiques, les frottements, les écarts de pression et la diffusion de matière due à des différences de concentrations dans une solution. 

On peut aussi mettre le deuxième principe sous la forme différentielle

$$dS = \delta S_r + \delta S_c. \quad \text{❤}$$

Le signe de l'entropie créée S_c nous **donne le sens de la flèche du temps** : nous permet de déterminer si une transformation peut se dérouler spontanément ou non. 

Si pour la transformation étudiée $S_c > 0$ alors la transformation peut avoir lieu.

Si pour la transformation étudiée $S_c < 0$ alors la transformation ne peut pas se produire.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

Nous avons vu les fonctions d'état T , P , V , E , U et S . Revenons sur l'énergie interne U avant d'en introduire de nouvelles.

Une des propriétés des fonctions d'état est que leur variation ne dépend pas du type de transformation subie par le système. Ainsi, **il est possible d'obtenir la variation d'une fonction d'état causée par une transformation quelconque en la modélisant par une transformation réversible.**

Dans le cas d'une **transformation réversible**, on peut faire le lien entre le transfert thermique δQ_{rev} et la variation d'entropie dS

$$dS =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

Nous avons vu les fonctions d'état T , P , V , E , U et S . Revenons sur l'énergie interne U avant d'en introduire de nouvelles.

Une des propriétés des fonctions d'état est que leur variation ne dépend pas du type de transformation subie par le système. Ainsi, **il est possible d'obtenir la variation d'une fonction d'état causée par une transformation quelconque en la modélisant par une transformation réversible**.

Dans le cas d'une **transformation réversible**, on peut faire le lien entre le transfert thermique δQ_{rev} et la variation d'entropie dS

$$dS = \delta S_r + \delta S_c = \delta S_r = \frac{\delta Q_{rev}}{T_{ext}}.$$

Or dans le cas d'une transformation réversible $T_{ext} = T$ donc il vient que

$$\delta Q_{rev} = \quad .$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

Nous avons vu les fonctions d'état T , P , V , E , U et S . Revenons sur l'énergie interne U avant d'en introduire de nouvelles.

Une des propriétés des fonctions d'état est que leur variation ne dépend pas du type de transformation subie par le système. Ainsi, **il est possible d'obtenir la variation d'une fonction d'état causée par une transformation quelconque en la modélisant par une transformation réversible.**

Dans le cas d'une **transformation réversible**, on peut faire le lien entre le transfert thermique δQ_{rev} et la variation d'entropie dS

$$dS = \delta S_r + \delta S_c = \delta S_r = \frac{\delta Q_{rev}}{T_{ext}}.$$

Or dans le cas d'une transformation réversible $T_{ext} = T$ donc il vient que

$$\delta Q_{rev} = TdS.$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

Dans le cas d'une transformation réversible le premier principe se réécrit alors

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$$

$$dU =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

Dans le cas d'une transformation réversible le premier principe se réécrit alors

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$$

$$dU = TdS - PdV$$



car dans le cas d'une transformation réversible $P_{ext} = P$ donc $\delta W_{rev} = -P_{ext}dV = -PdV$.

On appelle cette relation l'**identité thermodynamique** et **elle est valable quelque soit le type de transformation** car la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du type de transformation.

Attention, Q , W , S_r et S_c qui ne sont pas des fonctions d'états, dépendent, eux, du type de transformation !

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

D'après le premier principe, la variation d'énergie interne d'un système fermé est

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ext}dV.$$

Si la transformation est **isochore** alors il vient que

$$dU =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

D'après le premier principe, la variation d'énergie interne d'un système fermé est

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ext}dV.$$

Si la transformation est **isochore** alors il vient que

$$dU = \delta Q$$

car la variation infinitésimal de volume est nulle $dV = 0$ (isochore = iso + chore = système + constante + volume = volume constant du système).

La variation de l'énergie interne correspond à la chaleur échangée Q pour une transformation isochore.

Si la transformation est **isochore et réversible**, il vient que

$$dU =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

D'après le premier principe, la variation d'énergie interne d'un système fermé est

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ext}dV.$$

Si la transformation est **isochore** alors il vient que

$$dU = \delta Q$$

car la variation infinitésimal de volume est nulle $dV = 0$ (isochore = iso + chore = système + constante + volume = volume constant du système).

La variation de l'énergie interne correspond à la chaleur échangée Q pour une transformation isochore.

Si la transformation est **isochore et réversible**, il vient que

$$dU = \delta Q_{rev} = TdS.$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut introduire une nouvelle fonction d'état construite à partir de U , P et V dans le cas d'une **transformation monobare** (= mono + bare = extérieur + constante + pression = pression extérieure constante). On nomme cette fonction l'**enthalpie** du système et on la note H . Pour une transformation **monobare** $P_{ext} = \text{cst.}$ Les pressions initiale et finale du système seront donc telles que $P_i = P_f = P_{ext}$, ainsi

$$\Delta U =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut introduire une nouvelle fonction d'état construite à partir de U , P et V dans le cas d'une **transformation monobare** (= mono + bare = extérieur + constante + pression = pression extérieure constante). On nomme cette fonction l'**enthalpie** du système et on la note H . Pour une transformation **monobare** $P_{ext} = \text{cst.}$ Les pressions initiale et finale du système seront donc telles que $P_i = P_f = P_{ext}$, ainsi

$$\Delta U = Q - P_{ext}\Delta V = Q - P_f V_f + P_i V_i = Q - \Delta(PV)$$

$$\Delta(U + PV) = Q$$

$$\Delta H = Q \quad \text{ou} \quad dH = \delta Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV \quad \text{♥}$$

La variation de l'enthalpie ΔH correspond à la chaleur échangée Q pour une transformation monobare. ♥

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut introduire une nouvelle fonction d'état construite à partir de U , P et V dans le cas d'une **transformation monobare** (= mono + bare = extérieur + constante + pression = pression extérieure constante). On nomme cette fonction l'**enthalpie** du système et on la note H . Pour une transformation **monobare** $P_{ext} = \text{cst.}$ Les pressions initiale et finale du système seront donc telles que $P_i = P_f = P_{ext}$, ainsi

$$\Delta U = Q - P_{ext}\Delta V = Q - P_f V_f + P_i V_i = Q - \Delta(PV)$$

$$\Delta(U + PV) = Q$$

$$\Delta H = Q \quad \text{ou} \quad dH = \delta Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV \quad \text{❤}$$

La variation de l'enthalpie ΔH correspond à la chaleur échangée Q pour une transformation monobare. ❤

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut introduire une nouvelle fonction d'état construite à partir de U , P et V dans le cas d'une **transformation monobare** (= mono + bare = extérieur + constante + pression = pression extérieure constante). On nomme cette fonction l'**enthalpie** du système et on la note H . Pour une transformation **monobare** $P_{ext} = \text{cst.}$ Les pressions initiale et finale du système seront donc telles que $P_i = P_f = P_{ext}$, ainsi

$$\Delta U = Q - P_{ext}\Delta V = Q - P_f V_f + P_i V_i = Q - \Delta(PV)$$

$$\Delta(U + PV) = Q$$

$$\Delta H = Q \quad \text{ou} \quad dH = \delta Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV \quad \text{♥}$$

La variation de l'enthalpie ΔH correspond à la chaleur échangée Q pour une transformation monobare. ♥

- L'enthalpie a la même unité que U (J) (ainsi que le produit PV).

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut introduire une nouvelle fonction d'état construite à partir de U , P et V dans le cas d'une **transformation monobare** (= mono + bare = extérieur + constante + pression = pression extérieure constante). On nomme cette fonction l'**enthalpie** du système et on la note H . Pour une transformation **monobare** $P_{ext} = \text{cst.}$ Les pressions initiale et finale du système seront donc telles que $P_i = P_f = P_{ext}$, ainsi

$$\Delta U = Q - P_{ext}\Delta V = Q - P_f V_f + P_i V_i = Q - \Delta(PV)$$

$$\Delta(U + PV) = Q$$

$$\Delta H = Q \quad \text{ou} \quad dH = \delta Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV \quad \text{♥}$$

La variation de l'enthalpie ΔH correspond à la chaleur échangée Q pour une transformation monobare. ♥

- L'enthalpie a la même unité que U (J) (ainsi que le produit PV).
- Si la transformation est monobare et adiabatique ($Q = 0$) alors elle est **isenthalpique** $\Delta H = 0$.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut introduire une nouvelle fonction d'état construite à partir de U , P et V dans le cas d'une **transformation monobare** (= mono + bare = extérieur + constante + pression = pression extérieure constante). On nomme cette fonction l'**enthalpie** du système et on la note H . Pour une transformation **monobare** $P_{ext} = \text{cst.}$ Les pressions initiale et finale du système seront donc telles que $P_i = P_f = P_{ext}$, ainsi

$$\Delta U = Q - P_{ext}\Delta V = Q - P_f V_f + P_i V_i = Q - \Delta(PV)$$

$$\Delta(U + PV) = Q$$

$$\Delta H = Q \quad \text{ou} \quad dH = \delta Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV \quad \text{♥}$$

La variation de l'enthalpie ΔH correspond à la chaleur échangée Q pour une transformation monobare. ♥

- L'enthalpie a la même unité que U (J) (ainsi que le produit PV).
- Si la transformation est monobare et adiabatique ($Q = 0$) alors elle est **isenthalpique** $\Delta H = 0$.

On peut obtenir une nouvelle identité thermodynamique à partir de la définition de H et de l'identité thermodynamique de U

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut obtenir une nouvelle identité thermodynamique à partir de la définition de H et de l'identité thermodynamique de U

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$dH =$$

$$dH =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut obtenir une nouvelle identité thermodynamique à partir de la définition de H et de l'identité thermodynamique de U

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut obtenir une nouvelle identité thermodynamique à partir de la définition de H et de l'identité thermodynamique de U

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP.$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut obtenir une nouvelle identité thermodynamique à partir de la définition de H et de l'identité thermodynamique de U

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP.$$

Comme l'identité thermodynamique de U , cette identité est valable pour n'importe quel type de transformation.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut introduire une nouvelle fonction d'état construite à partir de H , T et S dans le cas d'une **transformation monobare et monotherme**. On nomme cette fonction l'**enthalpie libre** ou **enthalpie de Gibbs** du système et on la note G . Pour une transformation **monotherme** $T_{ext} = \text{cst.}$ Les températures initiales et finales du système seront donc telles que $T_i = T_f = T_{ext}$, ainsi

$$\Delta H =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut introduire une nouvelle fonction d'état construite à partir de H , T et S dans le cas d'une **transformation monobare et monotherme**. On nomme cette fonction l'**enthalpie libre** ou **enthalpie de Gibbs** du système et on la note G . Pour une transformation **monotherme** $T_{ext} = \text{cst.}$ Les températures initiales et finales du système seront donc telles que $T_i = T_f = T_{ext}$, ainsi

$$\Delta H = Q = T_{ext}S_r = T_{ext}\Delta S - T_{ext}S_c$$

$$\Delta H = T_f S_f - T_i S_i - T_{ext}S_c = \Delta(TS) - T_{ext}S_c$$

$$\Delta(H - TS) = -T_{ext}S_c$$

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c$$

$$\text{avec} \quad G = H - TS = U + PV - TS \quad \text{❤}$$

La variation de l'enthalpie libre ΔG correspond au terme $-T_{ext}S_c$ pour une transformation monobare et monotherme. ❤

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

La relation

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

est tout le temps valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

La relation

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

est tout le temps valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme.

- L'enthalpie libre a la même unité que U (J) (ainsi que le produit TS).

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

La relation

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

est tout le temps valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme.

- L'enthalpie libre a la même unité que U (J) (ainsi que le produit TS).
- Comme l'entropie créée $S_c \geq 0$, l'enthalpie libre est forcément inférieure ou égale à 0.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

La relation

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

est tout le temps valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme.

- L'enthalpie libre a la même unité que U (J) (ainsi que le produit TS).
- Comme l'entropie créée $S_c \geq 0$, l'enthalpie libre est forcément inférieure ou égale à 0.
- Dans le cas d'une transformation réversible l'enthalpie libre G est nulle, on parle de transformation isogyre.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

La relation

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

est tout le temps valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme.

- L'enthalpie libre a la même unité que U (J) (ainsi que le produit TS).
- Comme l'entropie créée $S_c \geq 0$, l'enthalpie libre est forcément inférieure ou égale à 0.
- Dans le cas d'une transformation réversible l'enthalpie libre G est nulle, on parle de transformation isogyre.
- **Les transformations chimiques étant monobares et monothermes**, l'enthalpie libre G est parfaitement adaptée à leur étude.

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

C'est donc la fonction d'état G qui sera le plus souvent impliquée dans l'étude des transformations chimiques, elles-mêmes le plus souvent monobares et monothermes. On pourra donc écrire

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c.$$

Le signe de ΔG peut nous renseigner sur **le sens d'une réaction chimique** :

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

C'est donc la fonction d'état G qui sera le plus souvent impliquée dans l'étude des transformations chimiques, elles-mêmes le plus souvent monobares et monothermes. On pourra donc écrire

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c.$$

Le signe de ΔG peut nous renseigner sur **le sens d'une réaction chimique** :

- si $\Delta G < 0$, alors $S_c > 0$, donc la réaction a lieu spontanément, on dit qu'elle est **favorisée thermodynamiquement** ❤️

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

C'est donc la fonction d'état G qui sera le plus souvent impliquée dans l'étude des transformations chimiques, elles-mêmes le plus souvent monobares et monothermes. On pourra donc écrire

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c.$$

Le signe de ΔG peut nous renseigner sur **le sens d'une réaction chimique** :

- si $\Delta G < 0$, alors $S_c > 0$, donc la réaction a lieu spontanément, on dit qu'elle est **favorisée thermodynamiquement** 
- si $\Delta G > 0$, alors $S_c < 0$, donc la réaction ne peut pas avoir lieu, on dit qu'elle n'est pas favorisée thermodynamiquement 

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

C'est donc la fonction d'état G qui sera le plus souvent impliquée dans l'étude des transformations chimiques, elles-mêmes le plus souvent monobares et monothermes. On pourra donc écrire

$$\Delta G = -T_{ext}S_c \quad \text{ou} \quad dG = -T_{ext}\delta S_c.$$

Le signe de ΔG peut nous renseigner sur **le sens d'une réaction chimique** :

- si $\Delta G < 0$, alors $S_c > 0$, donc la réaction a lieu spontanément, on dit qu'elle est **favorisée thermodynamiquement** 
- si $\Delta G > 0$, alors $S_c < 0$, donc la réaction ne peut pas avoir lieu, on dit qu'elle n'est pas favorisée thermodynamiquement 
- si $\Delta G = 0$ alors **le système est à l'équilibre.** 

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut obtenir une nouvelle identité thermodynamique à partir de la définition de G et de l'identité thermodynamique de H

$$G = H - TS$$

$$dG =$$

$$dG =$$

$$dG =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut obtenir une nouvelle identité thermodynamique à partir de la définition de G et de l'identité thermodynamique de H

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

$$dG =$$

$$dG =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut obtenir une nouvelle identité thermodynamique à partir de la définition de G et de l'identité thermodynamique de H

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'états

Autres fonctions d'états

On peut obtenir une nouvelle identité thermodynamique à partir de la définition de G et de l'identité thermodynamique de H

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP.$$

Comme l'identité thermodynamique de U ou H , cette identité est valable pour n'importe quel type de transformation.

Plan

- 1 Introduction
- 2 Principes thermodynamiques et fonctions d'états
 - Premier principe
 - Transformations particulières
 - Second principe
 - Autres fonctions d'états
- 3 Potentiel chimique
 - Grandeurs molaires
 - Potentiel chimique
- 4 Grandeurs de réaction chimique
 - Définition
 - Enthalpie standard de réaction
 - Entropie standard de réaction
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Effets thermiques en conditions monobares
- 5 Équilibres chimiques
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Relation de van't Hoff

Potentiel chimique

Grandeurs molaires

On peut définir une **grandeur molaire** X_m à partir d'une **fonction d'état extensive** X telle que

$$X_m = \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_{\text{autres paramètres}}$$


avec n la quantité de matière du système exprimée en moles, et $\left(\frac{\partial}{\partial n} \right)_{\text{autres paramètres}}$ la dérivée partielle en fonction de n avec tous les autres fonctions d'états (T , V , S , P) considérées constantes.

Potentiel chimique

Grandeurs molaires

On peut définir une **grandeur molaire** X_m à partir d'une **fonction d'état extensive** X telle que

$$X_m = \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_{\text{autres paramètres}}$$


avec n la quantité de matière du système exprimée en moles, et $\left(\frac{\partial}{\partial n} \right)_{\text{autres paramètres}}$ la dérivée partielle en fonction de n avec tous les autres fonctions d'états (T , V , S , P) considérées constantes.

Rappel : La mole est en fait un nombre $1 \text{ mol} = 6,02$. Avoir une mole d'euros c'est posséder 6,02 euros. **Une grandeur molaire est une grandeur intensive.**

Potentiel chimique

Grandeurs molaires

On peut définir une **grandeur molaire** X_m à partir d'une **fonction d'état extensive** X telle que

$$X_m = \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_{\text{autres paramètres}}$$


avec n la quantité de matière du système exprimée en moles, et $\left(\frac{\partial}{\partial n} \right)_{\text{autres paramètres}}$ la dérivée partielle en fonction de n avec tous les autres fonctions d'états (T , V , S , P) considérées constantes.

Rappel : La mole est en fait un nombre $1 \text{ mol} = 6,02$. Avoir une mole d'euros c'est posséder 6,02 euros. **Une grandeur molaire est une grandeur intensive.**

Dans le cas d'un corps pur uniforme il vient que

$$X_m = \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_{\text{autres paramètres}} = \frac{X}{n}.$$


Potentiel chimique

Grandeurs molaires

Les fonction d'état extensive sont V , m , U , S , H et G . Dans le cas d'un corps pur uniforme, les grandeurs molaires associées sont

$$V_m = \frac{V}{n} \quad ; \quad m_m = \frac{m}{n} = M \quad ; \quad U_m = \frac{U}{n}$$
$$S_m = \frac{S}{n} \quad ; \quad H_m = \frac{H}{n} \quad ; \quad G_m = \frac{G}{n}$$

avec M la masse molaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Nous avons étudié jusqu'à présent les systèmes fermés. En chimie nous sommes amenés à étudier des systèmes dont **la quantité de matière n peut varier**, soit des **systèmes ouverts**.

Dans le cas d'un système ouvert, la quantité de matière n est donc une fonction d'état extensive qui impacte les valeurs des autres fonctions d'états dont U , H et G .

Nous avons vu les dépendances de U , H et G à partir de l'identité thermodynamique pour un **système fermé**

$$dU = TdS - PdV \quad \text{donc} \quad U(S, V)$$

$$dH = TdS + VdP \quad \text{donc} \quad H(S, P)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{donc} \quad G(T, P).$$

On voit que les fonctions d'état extensives S et V sont associées à des fonction d'état intensives T et P respectivement.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Pour un système ouvert les nouvelles dépendances sont

$$U(S, V, n) \quad ; \quad H(S, P, n) \quad ; \quad G(T, P, n.)$$

Comme n est une fonction d'état , elle doit être associée à une fonction d'état , la question que l'on peut se poser est

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Pour un système ouvert les nouvelles dépendances sont

$$U(S, V, n) \quad ; \quad H(S, P, n) \quad ; \quad G(T, P, n.)$$

Comme n est une fonction d'état extensive, elle doit être associée à une fonction d'état , la question que l'on peut se poser est

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Pour un système ouvert les nouvelles dépendances sont

$$U(S, V, n) \quad ; \quad H(S, P, n) \quad ; \quad G(T, P, n.)$$

Comme n est une fonction d'état extensive, elle doit être associée à une fonction d'état intensive, la question que l'on peut se poser est

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Pour un système ouvert les nouvelles dépendances sont

$$U(S, V, n) \quad ; \quad H(S, P, n) \quad ; \quad G(T, P, n.)$$

Comme n est une fonction d'état extensive, elle doit être associée à une fonction d'état intensive, la question que l'on peut se poser est quelle est cette fonction ?

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Pour un système ouvert les nouvelles dépendances sont

$$U(S, V, n) \quad ; \quad H(S, P, n) \quad ; \quad G(T, P, n.)$$

Comme n est une fonction d'état extensive, elle doit être associée à une fonction d'état intensive, la question que l'on peut se poser est quelle est cette fonction ?

Définissons cette **nouvelle fonction d'état intensive** à partir de l'enthalpie libre G dans le cas d'un corps pur.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

On sait que G dépend de 3 fonctions d'état T , V et n , si on utilise la définition de la différentielle d'une fonction $f(x, y, z)$ dépendant de trois variables il vient que

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

avec $\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z}$ la dérivée partielle de f par rapport à x en considérant y et z constants.

Ainsi, pour dG il vient que

$$dG = \quad .$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

On sait que G dépend de 3 fonctions d'état T , V et n , si on utilise la définition de la différentielle d'une fonction $f(x, y, z)$ dépendant de trois variables il vient que

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

avec $\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z}$ la dérivée partielle de f par rapport à x en considérant y et z constants.

Ainsi, pour dG il vient que

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn.$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn.$$

On peut identifier des fonctions d'états à partir de l'identité thermodynamique de G obtenue plus tôt mais à laquelle on ajoute la dépendance en n

$$dG = -SdT + VdP + ?dn$$

soit

Potentiel chimique

Potentiel chimique

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn.$$

On peut identifier des fonctions d'états à partir de l'identité thermodynamique de G obtenue plus tôt mais à laquelle on ajoute la dépendance en n

$$dG = -SdT + VdP + ?dn$$

soit

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} \quad ; \quad ? = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} .$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

On a trouvé la fonction d'état intensive associée à la fonction d'état extensive n . On nomme cette fonction d'état **le potentiel chimique** du corps pur étudié et on la note μ définie telle que

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}.$$

On voit qu'elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On voit que **le potentiel chimique correspond à l'enthalpie libre molaire du corps pur**

$$G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \mu \quad \text{♥}.$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Dans le cas d'un corps pur ouvert la nouvelle identité thermodynamique est

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn. \quad \color{red}{\heartsuit}$$

Dans le cas d'un mélange de composés (par exemple une solution), on peut modifier l'identité thermodynamique

$$dG =$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Dans le cas d'un corps pur ouvert la nouvelle identité thermodynamique est

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn. \quad \text{♥}$$

Dans le cas d'un mélange de composés (par exemple une solution), on peut modifier l'identité thermodynamique

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{♥}$$

avec μ_i le potentiel chimique du composé i et n_i sa quantité de matière.
Dans le cas d'un mélange G dépend de beaucoup plus de paramètres : T , P , n_1 , n_2 , ..., n_i , etc. Le potentiel chimique d'un composé est donc

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad \text{♥}$$

soit l'**enthalpie libre molaire partielle**.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

On peut montrer que le potentiel chimique d'un constituant i est

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad \text{♥}$$

avec

Potentiel chimique

Potentiel chimique

On peut montrer que le potentiel chimique d'un constituant i est

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad \text{♥}$$

avec

- μ_i° le potentiel chimique de référence correspondant au potentiel chimique du constituant considéré dans son **état standard** à la température T

Potentiel chimique

Potentiel chimique

On peut montrer que le potentiel chimique d'un constituant i est

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad \text{♥}$$

avec

- μ_i° le potentiel chimique de référence correspondant au potentiel chimique du constituant considéré dans son **état standard** à la température T
- a_i l'activité chimique du constituant.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Nous allons exprimer le potentiel chimique dans 3 cas :

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Nous allons exprimer le potentiel chimique dans 3 cas :

- gaz parfaits (GP)

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Nous allons exprimer le potentiel chimique dans 3 cas :

- gaz parfaits (GP)
- constituant en phase condensée pure

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Nous allons exprimer le potentiel chimique dans 3 cas :

- gaz parfaits (GP)
- constituant en phase condensée pure
- des solutions infiniment diluées.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Nous allons exprimer le potentiel chimique dans 3 cas :

- gaz parfaits (GP)
- constituant en phase condensée pure
- des solutions infiniment diluées.

Nous devons tout d'abord définir **l'état standard** d'un constituant. Il s'agit de l'état du constituant pur pris dans le même état physique (solide, liquide, gaz) à la même température sous la pression standard $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Cette pression est une pression de référence. ❤️

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un gaz :

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un gaz : l'état standard d'un gaz correspond à ce constituant pur sous P° à la même température que celle étudiée T et se comporte comme un gaz parfait (points matériels sans interaction). ❤️

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un gaz : l'état standard d'un gaz correspond à ce constituant pur sous P° à la même température que celle étudiée T et se comporte comme un gaz parfait (points matériels sans interaction). ❤️

L'**activité** a d'un gaz parfait seul est

$$a = \frac{P}{P^\circ} \quad \text{❤️}$$

avec P la pression du gaz.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

L'**activité** a_i d'un gaz parfait dans un mélange de gaz est

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$$



avec P_i la pression partielle du gaz, soit la pression du gaz étudié s'il était seul dans le volume V

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{n_{tot}} P = x_i P$$



avec x_i la **fraction molaire** du constituant.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

L'**activité** a_i d'un gaz parfait dans un mélange de gaz est

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} \quad \text{♥}$$

avec P_i la pression partielle du gaz, soit la pression du gaz étudié s'il était seul dans le volume V

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P = x_i P \quad \text{♥}$$

avec x_i la **fraction molaire** du constituant.

Le **potentiel chimique** μ_i d'un gaz parfait pur ou en mélange est donc

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P}\right). \quad \text{♥}$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'une phase condensée pure :

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'une phase condensée pure : l'état standard d'un solide ou d'un liquide ou d'un solvant correspond à ce constituant pur sous P° à la même température que celle étudiée T dans le même état physique (solide ou liquide). ❤

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'une phase condensée pure : l'état standard d'un solide ou d'un liquide ou d'un solvant correspond à ce constituant pur sous P° à la même température que celle étudiée T dans le même état physique (solide ou liquide). ❤️

L'**activité** a d'un solide pur, d'un liquide pur ou d'un solvant est

$$a = 1. \quad \text{❤️}$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'une phase condensée pure : l'état standard d'un solide ou d'un liquide ou d'un solvant correspond à ce constituant pur sous P° à la même température que celle étudiée T dans le même état physique (solide ou liquide). ❤️

L'**activité** a d'un solide pur, d'un liquide pur ou d'un solvant est

$$a = 1. \quad \text{❤️}$$

Le **potentiel chimique** μ d'un solide pur, d'un liquide pur ou d'un solvant est donc

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln(a_i) = \mu_i^\circ(T). \quad \text{❤️}$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un soluté :

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un soluté : l'état standard d'un soluté correspond à l'état du soluté à la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sous P° à la même température que celle étudiée T , en considérant une dilution à l'infini (pas d'interaction entre les entités chimiques). ❤️

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un soluté : l'état standard d'un soluté correspond à l'état du soluté à la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sous P° à la même température que celle étudiée T , en considérant une dilution à l'infini (pas d'interaction entre les entités chimiques). ❤️

L'activité a_i d'un soluté

$$a = \frac{c_i}{c^\circ} \quad \text{❤️}$$

avec c_i la concentration du soluté dans le mélange.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un soluté : l'état standard d'un soluté correspond à l'état du soluté à la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sous P° à la même température que celle étudiée T , en considérant une dilution à l'infini (pas d'interaction entre les entités chimiques). ❤️

L'activité a_i d'un soluté

$$a = \frac{c_i}{c^\circ} \quad \text{❤️}$$

avec c_i la concentration du soluté dans le mélange.

Le **potentiel chimique** μ_i d'un soluté est donc

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right). \quad \text{❤️}$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

À quoi sert le potentiel chimique ?

Potentiel chimique

Potentiel chimique

À quoi sert le potentiel chimique ? Il permet de prédire le sens d'une réaction chimique.

Considérons la réaction $A = B$. Nous ne savons pas si la réaction est plus favorisée thermodynamiquement de A vers B, ou B vers A.

Utilisons alors la variation de l'énergie libre de la réaction dans le cas d'une transformation isotherme et isobare

$$dG =$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

À quoi sert le potentiel chimique ? Il permet de prédire le sens d'une réaction chimique.

Considérons la réaction $A = B$. Nous ne savons pas si la réaction est plus favorisée thermodynamiquement de A vers B, ou B vers A.

Utilisons alors la variation de l'énergie libre de la réaction dans le cas d'une transformation isotherme et isobare

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

À quoi sert le potentiel chimique ? Il permet de prédire le sens d'une réaction chimique.

Considérons la réaction $A = B$. Nous ne savons pas si la réaction est plus favorisée thermodynamiquement de A vers B, ou B vers A.

Utilisons alors la variation de l'énergie libre de la réaction dans le cas d'une transformation isotherme et isobare

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \\&= 0 + 0 + \mu_A dn_A + \mu_B (n_{tot} - n_A) \\&= \mu_A dn_A - \mu_B dn_A = (\mu_A - \mu_B) dn_A.\end{aligned}$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

À quoi sert le potentiel chimique ? Il permet de prédire le sens d'une réaction chimique.

Considérons la réaction $A = B$. Nous ne savons pas si la réaction est plus favorisée thermodynamiquement de A vers B, ou B vers A.

Utilisons alors la variation de l'énergie libre de la réaction dans le cas d'une transformation isotherme et isobare

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \\&= 0 + 0 + \mu_A dn_A + \mu_B (n_{tot} - n_A) \\&= \mu_A dn_A - \mu_B dn_A = (\mu_A - \mu_B) dn_A.\end{aligned}$$

$$dn_{tot} = 0 \text{ car } n_{tot} = \text{cst.}$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

À quoi sert le potentiel chimique ? Il permet de prédire le sens d'une réaction chimique.

$$dG = (\mu_A - \mu_B) dn_A.$$

La réaction a lieu si $dG < 0$ donc

Potentiel chimique

Potentiel chimique

À quoi sert le potentiel chimique ? Il permet de prédire le sens d'une réaction chimique.

$$dG = (\mu_A - \mu_B) dn_A.$$

La réaction a lieu si $dG < 0$ donc

- si $\mu_A > \mu_B$ alors $dn_A < 0$: la réaction va de A vers B

Potentiel chimique

Potentiel chimique

À quoi sert le potentiel chimique ? Il permet de prédire le sens d'une réaction chimique.

$$dG = (\mu_A - \mu_B) dn_A.$$

La réaction a lieu si $dG < 0$ donc

- si $\mu_A > \mu_B$ alors $dn_A < 0$: la réaction va de A vers B
- si $\mu_A < \mu_B$ alors $dn_A > 0$: la réaction va de B vers A.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

À quoi sert le potentiel chimique ? Il permet de prédire le sens d'une réaction chimique.

$$dG = (\mu_A - \mu_B) dn_A.$$

La réaction a lieu si $dG < 0$ donc

- si $\mu_A > \mu_B$ alors $dn_A < 0$: la réaction va de A vers B
- si $\mu_A < \mu_B$ alors $dn_A > 0$: la réaction va de B vers A.

On retiendra que **le transfert de matière** (sens de la réaction) **se fait de l'espèce avec le plus fort potentiel chimique vers l'espèce avec le moins fort potentiel chimique** jusqu'à égalisation potentiel, soit $dG = 0$: équilibre chimique. ❤️

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Par définition des potentiels chimiques, on peut également écrire l'enthalpie libre d'un mélange en fonction des potentiels chimiques de ses composés et de leur quantité de matière

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

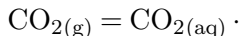
$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad \text{♥}.$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : combien faut-il de pression pour obtenir les 3 g de CO_2 dissous dans une cannette de 330 mL ?

Lors de la gazéification de l'eau, le dioxyde de carbone gazeux se dissout suivant l'équation



La réaction est équilibrée lorsqu'il y a égalité des potentiels chimiques des composés, soit

$$\mu_{\text{CO}_{2,\text{g}}} = \mu_{\text{CO}_{2,\text{aq}}} \cdot$$



Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : combien faut-il de pression pour obtenir les 3 g de CO_2 dissous dans une cannette de 330 mL ?

Quelle est l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_{2(g)}$?

$$\mu_{\text{CO}_{2,g}} =$$



Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : combien faut-il de pression pour obtenir les 3 g de CO_2 dissous dans une cannette de 330 mL ?

Quelle est l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_{2(\text{g})}$?

$$\mu_{\text{CO}_{2,\text{g}}} = \mu_{\text{CO}_{2,\text{g}}}^{\circ} + RT \ln(a_{\text{CO}_{2,\text{g}}})$$
$$\mu_{\text{CO}_{2,\text{g}}} = \mu_{\text{CO}_{2,\text{g}}}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_{2,\text{g}}}}{P^{\circ}} \right).$$



Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : combien faut-il de pression pour obtenir les 3 g de CO_2 dissous dans une cannette de 330 mL ?

Quelle est l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone dissout $\text{CO}_{2(\text{g})}$?

$$\mu_{\text{CO}_2, \text{aq}} =$$



Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : combien faut-il de pression pour obtenir les 3 g de CO_2 dissous dans une cannette de 330 mL ?

Quelle est l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone dissout $\text{CO}_{2(\text{g})}$?

$$\mu_{\text{CO}_2,\text{aq}} = \mu_{\text{CO}_2,\text{aq}}^{\circ} + RT \ln(a_{\text{CO}_2,\text{aq}})$$

$$\mu_{\text{CO}_2,\text{aq}} = \mu_{\text{CO}_2,\text{aq}}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{C^{\circ}} \right).$$



Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : combien faut-il de pression pour obtenir les 3 g de CO_2 dissous dans une cannette de 330 mL ?

Grâce à l'égalité des potentiels chimiques on obtient une relation entre la pression du dioxyde de carbone gazeux et la concentration du dioxyde de carbone dissout

$$\begin{aligned}\mu_{\text{CO}_2,\text{g}} &= \mu_{\text{CO}_2,\text{g}} \\ \mu_{\text{CO}_2,\text{g}}^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2,\text{g}}}{P^\circ} \right) &= \mu_{\text{CO}_2,\text{aq}}^\circ + RT \ln \left(\frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{C^\circ} \right) \\ \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2,\text{g}}}{P^\circ} \right) &= \frac{\mu_{\text{CO}_2,\text{aq}}^\circ - \mu_{\text{CO}_2,\text{g}}^\circ}{RT} + \ln \left(\frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{C^\circ} \right) \\ \frac{P_{\text{CO}_2,\text{g}}}{P^\circ} &= e^{\frac{\mu_{\text{CO}_2,\text{aq}}^\circ - \mu_{\text{CO}_2,\text{g}}^\circ}{RT}} \times e^{\ln \left(\frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{C^\circ} \right)} \\ P_{\text{CO}_2,\text{g}} &= P^\circ \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{C^\circ} e^{\frac{\mu_{\text{CO}_2,\text{aq}}^\circ - \mu_{\text{CO}_2,\text{g}}^\circ}{RT}}.\end{aligned}$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : combien faut-il de pression pour obtenir les 3 g de CO_2 dissous dans une cannette de 330 mL ?

Pour connaître $P_{\text{CO}_2,\text{g}}$, il nous faut, en plus de la concentration $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$, les potentiels chimiques standards et la température T à laquelle se déroule la réaction. Ici on fournit directement la valeur de la grandeur suivante

$$\alpha = \frac{P^\circ}{C^\circ} e^{\frac{\mu_{\text{CO}_2,\text{aq}}^\circ - \mu_{\text{CO}_2,\text{g}}^\circ}{RT}} = 40 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ainsi

$$P_{\text{CO}_2,\text{g}} = 40 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \times [\text{CO}_{2(\text{aq})}].$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : combien faut-il de pression pour obtenir les 3 g de CO_2 dissous dans une cannette de 330 mL ?

On obtient la concentration de dioxyde ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de carbone dissout à partir du volume (L), de la masse (g) et de la masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\begin{aligned} [\text{CO}_{2(\text{aq})}] &= \frac{m}{MV} = \frac{n}{V} \\ &= \frac{3 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,33 \text{ L}} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Finalement la valeur de la pression nécessaire pour dissoudre cette masse de dioxyde carbone est

$$\begin{aligned} P_{\text{CO}_{2,\text{g}}} &= 40 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \times [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \\ &= 40 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8 \text{ bar}. \end{aligned}$$

Plan

- 1 Introduction
- 2 Principes thermodynamiques et fonctions d'états
 - Premier principe
 - Transformations particulières
 - Second principe
 - Autres fonctions d'états
- 3 Potentiel chimique
 - Grandeurs molaires
 - Potentiel chimique
- 4 Grandeurs de réaction chimique
 - Définition
 - Enthalpie standard de réaction
 - Entropie standard de réaction
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Effets thermiques en conditions monobares
- 5 Équilibres chimiques
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Relation de van't Hoff

Grandeurs de réaction chimique

Définition

Cas introductif

On peut trouver en pharmacie des poches de froid instantanée. Ces poches contiennent une enveloppe avec de nitrate d'ammonium solide $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ entourée d'eau. Lorsqu'on appuie sur l'enveloppe, elle se déchire et le nitrate d'ammonium se dissout pour former des ions ammonium $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et l'ion nitrate $\text{NO}_3^-(\text{aq})$.



Définition

Cas introductif

On peut trouver en pharmacie des poches de froid instantanée. Ces poches contiennent une enveloppe avec de nitrate d'ammonium solide $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ entourée d'eau. Lorsqu'on appuie sur l'enveloppe, elle se déchire et le nitrate d'ammonium se dissout pour former des ions ammonium $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et l'ion nitrate $\text{NO}_3^-(\text{aq})$.

Comment calculer la température atteinte par cette réaction chimique et donc par la poche de froid ?



Grandeurs de réaction chimique

Définition

Rappel

On peut modéliser une réaction chimique par une équation telle que

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$



Grandeurs de réaction chimique

Définition

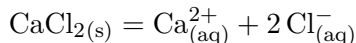
Rappel

On peut modéliser une réaction chimique par une équation telle que

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad \text{♥}$$

avec ν_i les coefficients **stoechiométriques algébriques** des composés chimiques A_i . Pour les réactifs $\nu_i < 0$, et pour les produits $\nu_i > 0$.

Exemple : la réaction de dissolution du chlorure de calcium



Grandeurs de réaction chimique

Définition

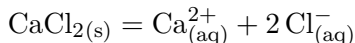
Rappel

On peut modéliser une réaction chimique par une équation telle que

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad \text{♥}$$

avec ν_i les coefficients **stoechiométriques algébriques** des composés chimiques A_i . Pour les réactifs $\nu_i < 0$, et pour les produits $\nu_i > 0$.

Exemple : la réaction de dissolution du chlorure de calcium



Les coefficient stoechiométriques sont -1 pour le chlorure de calcium $\text{CaCl}_{2(s)}$, $+1$ pour l'ion calcium $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $+2$ pour l'ion chlorure $\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$.

Grandeurs de réaction chimique

Définition

Rappel

L'**avancement** d'une réaction est notée ξ (prononcer "xi"). C'est une variable exprimée en mole définissant l'état d'une transformation chimique. Grâce à elle, on peut déterminer la quantité de matière à chaque instant d'un composé $n(t)$ en fonction de la quantité de matière initiale n_0

Grandeurs de réaction chimique

Définition

Rappel

L'**avancement** d'une réaction est notée ξ (prononcer "xi"). C'est une variable exprimée en mole définissant l'état d'une transformation chimique. Grâce à elle, on peut déterminer la quantité de matière à chaque instant d'un composé $n(t)$ en fonction de la quantité de matière initiale n_0

$$n(t) = n_0 + \nu_i \xi(t).$$



Pour les réactifs, $\nu_i < 0$, donc $n(t)$ diminue avec le temps. Pour les produits, $\nu_i > 0$, donc $n(t)$ augmente avec le temps.

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Comme on l'a vu, l'**état standard** d'un corps pur est un état conventionnel choisi pour repère pour les grandeurs thermodynamiques :

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Comme on l'a vu, l'**état standard** d'un corps pur est un état conventionnel choisi pour repère pour les grandeurs thermodynamiques :

- pour les gaz la pression est prise à $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et on les considère comme parfaits

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Comme on l'a vu, l'**état standard** d'un corps pur est un état conventionnel choisi pour repère pour les grandeurs thermodynamiques :

- pour les gaz la pression est prise à $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et on les considère comme parfaits
- pour les phases condensées (solide et liquide) la pression est prise à $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Comme on l'a vu, l'**état standard** d'un corps pur est un état conventionnel choisi pour repère pour les grandeurs thermodynamiques :

- pour les gaz la pression est prise à $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et on les considère comme parfaits
- pour les phases condensées (solide et liquide) la pression est prise à $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- pour les solutés la concentration est prise égale à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Comme on l'a vu, l'**état standard** d'un corps pur est un état conventionnel choisi pour repère pour les grandeurs thermodynamiques :

- pour les gaz la pression est prise à $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et on les considère comme parfaits
- pour les phases condensées (solide et liquide) la pression est prise à $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- pour les solutés la concentration est prise égale à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Lorsqu'on étudie des espèces chimiques dans leur état standard **les grandeurs thermodynamiques qui leur sont associées sont aussi standards**. Par exemple, l'enthalpie molaire standard et l'entropie molaire standard du chlorure de calcium étudié dans son état standard sont notées

$$H_{m,\text{CaCl}_2(\text{s})}^\circ \quad \text{et} \quad S_{m,\text{CaCl}_2(\text{s})}^\circ$$

dont les unités sont respectivement le $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

On peut alors définir l'**enthalpie standard de réaction** notée $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$$



qui correspond à la différence entre les enthalpies molaires standards des composés après la réaction et avant la réaction, soit entre les enthalpies molaires standards des produits et celles des réactifs.

Par exemple, pour la réaction de dissolution du chlorure de calcium, l'enthalpie de réaction est

$$\Delta_r H^\circ =$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

On peut alors définir l'**enthalpie standard de réaction** notée $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$$



qui correspond à la différence entre les enthalpies molaires standards des composés après la réaction et avant la réaction, soit entre les enthalpies molaires standards des produits et celles des réactifs.

Par exemple, pour la réaction de dissolution du chlorure de calcium, l'enthalpie de réaction est

$$\Delta_r H^\circ = H_{m, \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}}^\circ + 2H_{m, \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}}^\circ - H_{m, \text{CaCl}_{2(\text{s})}}^\circ$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

On peut alors définir l'**enthalpie standard de réaction** notée $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$$



qui correspond à la différence entre les enthalpies molaires standards des composés après la réaction et avant la réaction, soit entre les enthalpies molaires standards des produits et celles des réactifs.

Par exemple, pour la réaction de dissolution du chlorure de calcium, l'enthalpie de réaction est

$$\Delta_r H^\circ = H_{m,\text{Ca}^{2+}(\text{aq})}^\circ + 2H_{m,\text{Cl}^{-}(\text{aq})}^\circ - H_{m,\text{CaCl}_2(\text{s})}^\circ$$

Le problème est que **nous n'avons pas forcément connaissance de la valeur des enthalpies molaires standards de toutes les espèces chimiques**. Il faut donc employer un autre moyen pour calculer l'enthalpie standard de réaction.

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Pour employer ce moyen, il nous faut introduire l'**état standard de référence** qui un état standard particulier défini pour chaque **élément chimique** (atome). Il s'agit dans ce cas de l'état chimique et physique le plus stable à la température considérée sous la pression de $P^\circ = 1 \text{ bar}$. ❤️

Exemples à connaître pour une température d'étude de $300 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$:

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Pour employer ce moyen, il nous faut introduire l'**état standard de référence** qui un état standard particulier défini pour chaque **élément chimique** (atome). Il s'agit dans ce cas de l'état chimique et physique le plus stable à la température considérée sous la pression de $P^\circ = 1 \text{ bar}$. ❤️

Exemples à connaître pour une température d'étude de $300 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$:

- L'état standard de référence de l'élément H est le dihydrogène sous forme gazeuse $\text{H}_{2(\text{g})}$.

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Pour employer ce moyen, il nous faut introduire l'**état standard de référence** qui un état standard particulier défini pour chaque **élément chimique** (atome). Il s'agit dans ce cas de l'état chimique et physique le plus stable à la température considérée sous la pression de $P^\circ = 1 \text{ bar}$. ❤️

Exemples à connaître pour une température d'étude de $300 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$:

- L'état standard de référence de l'élément H est le dihydrogène sous forme gazeuse $\text{H}_{2(\text{g})}$.
- L'état standard de référence de l'élément O est le dioxygène sous forme gazeuse $\text{O}_{2(\text{g})}$.

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Pour employer ce moyen, il nous faut introduire l'**état standard de référence** qui un état standard particulier défini pour chaque **élément chimique** (atome). Il s'agit dans ce cas de l'état chimique et physique le plus stable à la température considérée sous la pression de $P^\circ = 1 \text{ bar}$. ❤️

Exemples à connaître pour une température d'étude de $300 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$:

- L'état standard de référence de l'élément H est le dihydrogène sous forme gazeuse $\text{H}_{2(\text{g})}$.
- L'état standard de référence de l'élément O est le dioxygène sous forme gazeuse $\text{O}_{2(\text{g})}$.
- L'état standard de référence de l'élément N est le diazote sous forme gazeuse $\text{N}_{2(\text{g})}$.

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Pour employer ce moyen, il nous faut introduire l'**état standard de référence** qui un état standard particulier défini pour chaque **élément chimique** (atome). Il s'agit dans ce cas de l'état chimique et physique le plus stable à la température considérée sous la pression de $P^\circ = 1 \text{ bar}$. ❤️

Exemples à connaître pour une température d'étude de $300 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$:

- L'état standard de référence de l'élément H est le dihydrogène sous forme gazeuse $\text{H}_{2(\text{g})}$.
- L'état standard de référence de l'élément O est le dioxygène sous forme gazeuse $\text{O}_{2(\text{g})}$.
- L'état standard de référence de l'élément N est le diazote sous forme gazeuse $\text{N}_{2(\text{g})}$.
- L'état standard de référence de l'élément C est la forme cristalline ou allotropique graphite $\text{C}_{(\text{s})}$ (une autre variété allotropique moins stable est le diamant $\text{C}_{(\text{s})}$).

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Grâce à l'état standard de référence d'un élément, on peut décrire **la réaction de formation d'une espèce chimique**, soit la réaction chimique qui produit une mole de cette espèce dans les conditions standards à partir de réactifs qui sont des corps simples (corps formés d'un seul type d'élément) dans leur état standard de référence. ❤

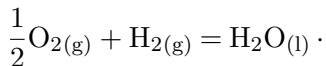
Par exemple la réaction de formation de l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ est

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Grâce à l'état standard de référence d'un élément, on peut décrire **la réaction de formation d'une espèce chimique**, soit la réaction chimique qui produit une mole de cette espèce dans les conditions standards à partir de réactifs qui sont des corps simples (corps formés d'un seul type d'élément) dans leur état standard de référence. ❤️

Par exemple la réaction de formation de l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ est



La différence d'enthalpie molaire standards entre les produits et les réactifs pour une réaction de formation correspond à **l'enthalpie standard de formation** $\Delta_f H^\circ$. ❤️

C'est généralement la valeur de cette enthalpie qui est connue plutôt que l'enthalpie standard de l'espèce chimique, soit $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$ plutôt que $H_{m,\text{H}_2\text{O}}^\circ$.

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Mais comment exprimer cette enthalpie de formation ?

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Mais comment exprimer cette enthalpie de formation ?

Grâce à **la loi de Hess**  : si on peut mettre une équation chimique sous la forme d'une combinaison linéaire d'autres équations chimiques, alors les grandeurs thermodynamiques de réaction associées suivent la même combinaison linéaire.

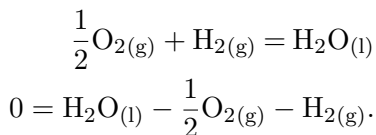
Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Mais comment exprimer cette enthalpie de formation ?

Grâce à **la loi de Hess**  : si on peut mettre une équation chimique sous la forme d'une combinaison linéaire d'autres équations chimiques, alors les grandeurs thermodynamiques de réaction associées suivent la même combinaison linéaire.

Reprenons l'exemple de la réaction de formation de l'eau



On peut alors utiliser la combinaison linéaire précédente pour obtenir la combinaison linéaire que respectent l'enthalpie standard de réaction d'après la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}).$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Or, par définition, **les enthalpies standards de formations des corps simple dans leur état standard de référence est nulle.** ❤️

Donc, l'enthalpie standard de la réaction de formation de l'eau correspond bien à son enthalpie standard de formation

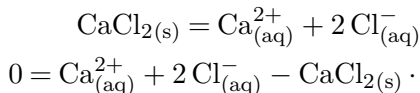
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}).$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

La loi de Hess nous permet donc de faire le lien entre l'enthalpie standard de réaction et les enthalpies standards de formations des produits et des réactifs de cette réaction.

Prenons l'exemple d'une réaction autre qu'une réaction de formation, la dissolution du chlorure de calcium. Son équation est



L'enthalpie standard de réaction est donc

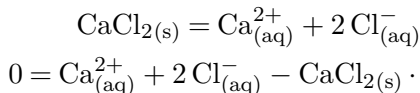
$$\Delta H_r^{\circ} =$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

La loi de Hess nous permet donc de faire le lien entre l'enthalpie standard de réaction et les enthalpies standards de formations des produits et des réactifs de cette réaction.

Prenons l'exemple d'une réaction autre qu'une réaction de formation, la dissolution du chlorure de calcium. Son équation est



L'enthalpie standard de réaction est donc

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}) - \Delta H_f^\circ(\text{CaCl}_{2(s)}).$$

Grâce à la loi de Hess, on peut alors calculer l'enthalpie de réaction à partir des valeurs des enthalpies de formations qui, elles, sont connues.

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Enfin, on peut introduire une autre enthalpie standard : l'**enthalpie standard de changement d'état** qui correspond à la différence d'enthalpies molaires d'une espèce dans un état physique et dans un autre état physique. Prenons l'exemple de la réaction de fusion de l'eau

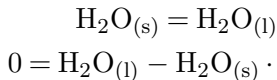
D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de changement d'état est

$$\Delta_{\text{fusion}} H^{\circ} =$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Enfin, on peut introduire une autre enthalpie standard : l'**enthalpie standard de changement d'état** qui correspond à la différence d'enthalpies molaires d'une espèce dans un état physique et dans un autre état physique. Prenons l'exemple de la réaction de fusion de l'eau



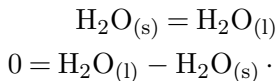
D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de changement d'état est

$$\Delta_{\text{fusion}}H^{\circ} =$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Enfin, on peut introduire une autre enthalpie standard : l'**enthalpie standard de changement d'état** qui correspond à la différence d'enthalpies molaires d'une espèce dans un état physique et dans un autre état physique. Prenons l'exemple de la réaction de fusion de l'eau



D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de changement d'état est

$$\Delta_{\text{fusion}}H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}).$$

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

Tout le travail que l'on a fait avec l'enthalpie standard peut s'appliquer à l'entropie standard.

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

Tout le travail que l'on a fait avec l'enthalpie standard peut s'appliquer à l'entropie standard.

Une chose les différencie, contrairement aux enthalpies standards molaires H_m° , les valeurs des **entropies molaires standards** S_m° sont connues à la température $T = 298 \text{ K} = 25^\circ \text{C}$.

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

Tout le travail que l'on a fait avec l'enthalpie standard peut s'appliquer à l'entropie standard.

Une chose les différencie, contrairement aux enthalpies standards molaires H_m° , les valeurs des **entropies molaires standards** S_m° sont connues à la température $T = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$.

Une valeur de l'entropie à retenir est celle atteinte par tous les corps purs au zéro absolu 0 K : l'entropie est nulle (troisième principe de la thermodynamique). ❤️

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

Tout le travail que l'on a fait avec l'enthalpie standard peut s'appliquer à l'entropie standard.

Une chose les différencie, contrairement aux enthalpies standards molaires H_m° , les valeurs des **entropies molaires standards** S_m° sont connues à la température $T = 298 \text{ K} = 25^\circ \text{C}$.

Une valeur de l'entropie à retenir est celle atteinte par tous les corps purs au zéro absolu 0 K : l'entropie est nulle (troisième principe de la thermodynamique). ❤️

On retiendra que l'entropie est une mesure du désordre d'un système. Ainsi, comme le désordre est plus grand dans un liquide que dans un solide, et qu'il est plus grand dans un gaz que dans un liquide, les ordres de grandeurs des entropies molaires reflètent ces relations :

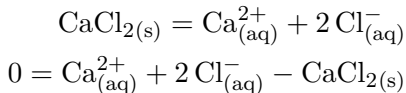
$$S_{m,\text{solide}}^\circ < S_{m,\text{liquide}}^\circ \ll S_{m,\text{gaz}}^\circ \quad \text{❤️}$$

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

Comme on l'a fait pour l'enthalpie standard de réaction, on peut définir **l'entropie standard de réaction** $\Delta_r S^\circ$ qui correspond à la différence d'entropies molaires entre les produits et les réactifs.

On reprenant l'exemple de la dissolution du chlorure de calcium



on peut déterminer l'entropie standard de réaction en fonction des entropies standards molaires

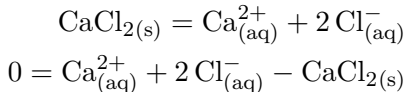
$$\Delta_r S^\circ =$$

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

Comme on l'a fait pour l'enthalpie standard de réaction, on peut définir **l'entropie standard de réaction** $\Delta_r S^\circ$ qui correspond à la différence d'entropies molaires entre les produits et les réactifs.

On reprenant l'exemple de la dissolution du chlorure de calcium



on peut déterminer l'entropie standard de réaction en fonction des entropies standards molaires

$$\Delta_r S^\circ = S_{m, \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}}^\circ + 2S_{m, \text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}}^\circ - S_{m, \text{CaCl}_{2(s)}}^\circ \cdot \text{♥}$$

Les valeurs des entropies molaires standards seront toujours fournies pour calculer l'entropie standard de réaction, contrairement aux enthalpies molaires standards pour le calcul de l'enthalpie standard de réaction.

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

On peut prévoir le signe de l'entropie standard de réaction à partir du nombre de l'état physique des produits et des réactifs : ❤️

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

On peut prévoir le signe de l'entropie standard de réaction à partir du nombre de l'état physique des produits et des réactifs : 

- s'il y a plus de produits que de réactifs dans le même état, le désordre augmente donc $\Delta_r S^\circ > 0$ (et inversement)

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

On peut prévoir le signe de l'entropie standard de réaction à partir du nombre de l'état physique des produits et des réactifs : 

- s'il y a plus de produits que de réactifs dans le même état, le désordre augmente donc $\Delta_r S^\circ > 0$ (et inversement)
- si un réactif passe de solide à liquide, ou de liquide à gaz, le désordre augmente donc $\Delta_r S^\circ > 0$ (et inversement).

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie libre standard de réaction

Une fois l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ obtenue on peut exprimer l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G^\circ$ grâce à la définition de G

$$G =$$

$$\Delta_r G^\circ =$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie libre standard de réaction

Une fois l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ obtenue on peut exprimer l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G^\circ$ grâce à la définition de G

$$G = H - TS \quad \text{en J}$$

$$\Delta_r G^\circ =$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie libre standard de réaction

Une fois l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ obtenue on peut exprimer l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G^\circ$ grâce à la définition de G

$$G = H - TS \quad \text{en J}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{en J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie libre standard de réaction

Une fois l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ obtenue on peut exprimer l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G^\circ$ grâce à la définition de G

$$G = H - TS \quad \text{en J}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{en J} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad \text{❤}$$

Les enthalpie libre, enthalpie et entropie standards de réaction dépendent normalement de la température

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T).$$

Néanmoins, on pourra utiliser l'**approximation d'Ellingham** : on postule que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température. ❤

Souvent, en calculant les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à 298 K, on pourra calculer $\Delta_r G^\circ$ à n'importe quelle température

$$\Delta_r G^\circ(T) =$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie libre standard de réaction

Une fois l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ obtenue on peut exprimer l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G^\circ$ grâce à la définition de G

$$G = H - TS \quad \text{en J}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{en J} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad \text{❤}$$

Les enthalpie libre, enthalpie et entropie standards de réaction dépendent normalement de la température

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T).$$

Néanmoins, on pourra utiliser l'**approximation d'Ellingham** : on postule que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température. ❤

Souvent, en calculant les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à 298 K, on pourra calculer $\Delta_r G^\circ$ à n'importe quelle température

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298 \text{ K}).$$

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On a vu que dans le cas d'une **réaction monobare**, la quantité de chaleur fournie au système (par exemple la solution dans laquelle a lieu la réaction) peut être calculée à partir de la variation d'enthalpie

$$\Delta H = Q.$$

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On a vu que dans le cas d'une **réaction monobare**, la quantité de chaleur fournie au système (par exemple la solution dans laquelle a lieu la réaction) peut être calculée à partir de la variation d'enthalpie

$$\Delta H = Q.$$

- Si $Q > 0$, le système reçoit de la chaleur (ou en prend à l'extérieur), la réaction est **endothermique**.

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On a vu que dans le cas d'une **réaction monobare**, la quantité de chaleur fournie au système (par exemple la solution dans laquelle a lieu la réaction) peut être calculée à partir de la variation d'enthalpie

$$\Delta H = Q.$$

- Si $Q > 0$, le système reçoit de la chaleur (ou en prend à l'extérieur), la réaction est **endothermique**.
- Si $Q < 0$, le système fournit de la chaleur (ou en donne à l'extérieur), la réaction est **exothermique**.

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On peut obtenir la valeur de la chaleur échangée au cours d'**une réaction monobare et monotherme dans les conditions standards** à partir de l'enthalpie standard de réaction vue plus tôt

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ = Q.$$



Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On peut obtenir la valeur de la chaleur échangée au cours d'**une réaction monobare et monotherme dans les conditions standards** à partir de l'enthalpie standard de réaction vue plus tôt

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ = Q.$$



Si la réaction est en plus **adiabatique**, alors la relation devient

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ = 0.$$

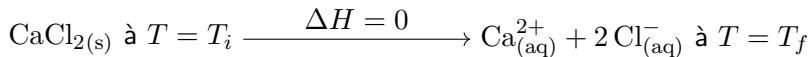
Comme il ne peut pas y avoir de transfert thermique, il ne peut pas y avoir d'équilibre thermique avec l'extérieur : la température finale du système n'est pas contrôlée par l'extérieur mais par l'évolution spontanée du système. Quand la réaction est une combustion, on appelle cette température finale **la température de flamme**.

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

Comment obtenir la valeur de la température finale d'une réaction monobare, monotherme et adiabatique ?

Prenons l'exemple de la dissolution du chlorure de calcium.



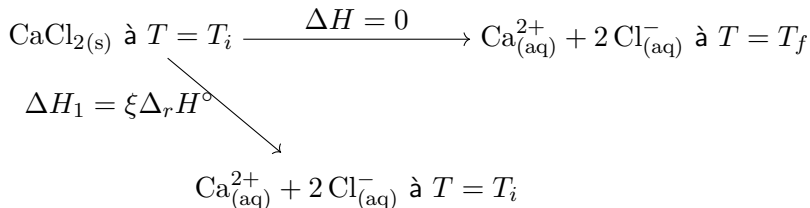
On peut modéliser cette réaction par **deux étapes** fictives : 

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

Comment obtenir la valeur de la température finale d'une réaction monobare, monotherme et adiabatique ?

Prenons l'exemple de la dissolution du chlorure de calcium.



On peut modéliser cette réaction par **deux étapes** fictives : 

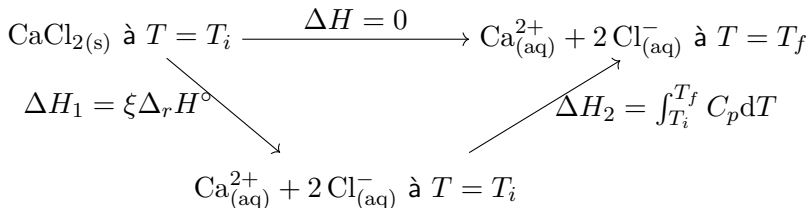
- une dissolution monobare et monotherme à $T = T_i$ de ve variation d'enthalpie $\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ$

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

Comment obtenir la valeur de la température finale d'une réaction monobare, monotherme et adiabatique ?

Prenons l'exemple de la dissolution du chlorure de calcium.



On peut modéliser cette réaction par **deux étapes** fictives : 

- une dissolution monobare et monotherme à $T = T_i$ de ve variation d'enthalpie $\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ$
- une variation de la température du système après la réaction de T_i à T_f de variation d'enthalpie $\Delta H_2 = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$ avec C_p la capacité thermique du système après la réaction.

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On peut donc égaliser la variation d'enthalpie pour une réaction en une étape, et une réaction en deux étapes, soit

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{soit} \quad 0 = \xi \Delta_r H^\circ + \int_{T_i}^{T_f} C_p dT.$$

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On peut donc égaliser la variation d'enthalpie pour une réaction en une étape, et une réaction en deux étapes, soit

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{soit} \quad 0 = \xi \Delta_r H^\circ + \int_{T_i}^{T_f} C_p dT.$$

Si la capacité thermique du système ne dépend pas de la température alors il vient que

$$0 = \xi \Delta_r H^\circ + C_p (T_f - T_i).$$

On peut alors exprimer la température finale T_f

$$T_f = T_i - \frac{\xi \Delta_r H^\circ}{C_p}.$$

Il faudra donc obtenir au préalable ξ , $\Delta_r H^\circ$ et la capacité thermique du système dans l'état final $C_p = \sum_i C_{p,i}$.

Plan

- 1 Introduction
- 2 Principes thermodynamiques et fonctions d'états
 - Premier principe
 - Transformations particulières
 - Second principe
 - Autres fonctions d'états
- 3 Potentiel chimique
 - Grandeurs molaires
 - Potentiel chimique
- 4 Grandeurs de réaction chimique
 - Définition
 - Enthalpie standard de réaction
 - Entropie standard de réaction
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Effets thermiques en conditions monobares
- 5 Équilibres chimiques
 - Enthalpie libre standard de réaction
 - Relation de van't Hoff

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Cas introductif

Dans l'agriculture, on a souvent recours à des engrais azotés synthétiques. Ils sont produits à partir d'ammoniac NH_3 . En 1909, le chimiste allemand Fritz Haber parvint à mettre au point un procédé permettant de produire de l'ammoniac à partir du diazote de l'air N_2 . On nomma ce procédé **le procédé Haber** (ou Haber Bosch).



Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Cas introductif

Dans l'agriculture, on a souvent recours à des engrais azotés synthétiques. Ils sont produits à partir d'ammoniac NH_3 . En 1909, le chimiste allemand Fritz Haber parvint à mettre au point un procédé permettant de produire de l'ammoniac à partir du diazote de l'air N_2 . On nomma ce procédé **le procédé Haber** (ou Haber Bosch).

Quelles valeurs de température ou de pression doit-on imposer à un système chimique afin de favoriser une réaction dans un sens ou un autre ?



Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On a vu que le sens d'une transformation pouvait être déterminé à partir de la valeur de la variation d'enthalpie libre ΔG .

On peut faire de même avec une réaction chimique en étudiant l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ définie telle que

$$\Delta_r G =$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On a vu que le sens d'une transformation pouvait être déterminé à partir de la valeur de la variation d'enthalpie libre ΔG .

On peut faire de même avec une réaction chimique en étudiant l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ définie telle que

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_{m,i} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{♥}$$

avec i l'indice des espèces chimiques et $G_{m,i}$ leur enthalpie libre molaire égale au potentiel chimique μ_i .

Attention : on ne regarde pas les espèces dans leur état standard, mais dans un état quelconque.

Prenons l'exemple de la synthèse de l'ammoniac

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On a vu que le sens d'une transformation pouvait être déterminé à partir de la valeur de la variation d'enthalpie libre ΔG .

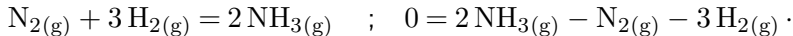
On peut faire de même avec une réaction chimique en étudiant l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ définie telle que

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_{m,i} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{♥}$$

avec i l'indice des espèces chimiques et $G_{m,i}$ leur enthalpie libre molaire égale au potentiel chimique μ_i .

Attention : on ne regarde pas les espèces dans leur état standard, mais dans un état quelconque.

Prenons l'exemple de la synthèse de l'ammoniac



L'enthalpie libre de réaction est

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On a vu que le sens d'une transformation pouvait être déterminé à partir de la valeur de la variation d'enthalpie libre ΔG .

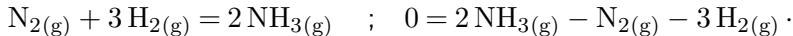
On peut faire de même avec une réaction chimique en étudiant l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ définie telle que

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_{m,i} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{♥}$$

avec i l'indice des espèces chimiques et $G_{m,i}$ leur enthalpie libre molaire égale au potentiel chimique μ_i .

Attention : on ne regarde pas les espèces dans leur état standard, mais dans un état quelconque.

Prenons l'exemple de la synthèse de l'ammoniac



L'enthalpie libre de réaction est

$$\Delta_r G = 2\mu(\text{NH}_{3(g)}) - \mu(\text{N}_{2(g)}) - 3\mu(\text{H}_{2(g)}).$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Mais comme on l'a vu, on a pas forcément les valeurs de potentiels chimiques μ_i , mais plutôt les valeurs **d'enthalpie libre de réaction standard** $\Delta_r G^\circ$. Comment faire émerger cette grandeur de l'expression de $\Delta_r G$

$$\Delta_r G =$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Mais comme on l'a vu, on a pas forcément les valeurs de potentiels chimiques μ_i , mais plutôt les valeurs **d'enthalpie libre de réaction standard** $\Delta_r G^\circ$. Comment faire émerger cette grandeur de l'expression de $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln(a_i)$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Mais comme on l'a vu, on a pas forcément les valeurs de potentiels chimiques μ_i , mais plutôt les valeurs **d'enthalpie libre de réaction standard** $\Delta_r G^\circ$. Comment faire émerger cette grandeur de l'expression de $\Delta_r G$

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln(a_i) \\ &= \Delta_r G^\circ + \sum_i RT \ln(a_i^{\nu_i})\end{aligned}$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Mais comme on l'a vu, on a pas forcément les valeurs de potentiels chimiques μ_i , mais plutôt les valeurs **d'enthalpie libre de réaction standard** $\Delta_r G^\circ$. Comment faire émerger cette grandeur de l'expression de $\Delta_r G$

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln(a_i) \\ &= \Delta_r G^\circ + \sum_i RT \ln(a_i^{\nu_i}) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right).\end{aligned}$$

On reconnaît l'expression du quotient de réaction $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Mais comme on l'a vu, on a pas forcément les valeurs de potentiels chimiques μ_i , mais plutôt les valeurs **d'enthalpie libre de réaction standard** $\Delta_r G^\circ$. Comment faire émerger cette grandeur de l'expression de $\Delta_r G$

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln(a_i) \\ &= \Delta_r G^\circ + \sum_i RT \ln(a_i^{\nu_i}) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right).\end{aligned}$$

On reconnaît l'expression du quotient de réaction $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r. \quad \text{♥}$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

À l'équilibre, on sait que l'enthalpie libre de réaction est nulle $\Delta_r G = 0$, or on sait qu'à l'équilibre le quotient de réaction Q_r est égale

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

À l'équilibre, on sait que l'enthalpie libre de réaction est nulle $\Delta_r G = 0$, or on sait qu'à l'équilibre le quotient de réaction Q_r est égale à **la constante thermodynamique d'équilibre** K° . On retrouve **la loi d'action des masses** et on obtient une nouvelle expression de K°

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{\nu_i} \quad \text{♥}$$

$$\Delta_r G = 0 \quad ; \quad 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ \quad ; \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad \text{♥}$$

$$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}. \quad \text{♥}$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

À l'équilibre, on sait que l'enthalpie libre de réaction est nulle $\Delta_r G = 0$, or on sait qu'à l'équilibre le quotient de réaction Q_r est égale à **la constante thermodynamique d'équilibre** K° . On retrouve **la loi d'action des masses** et on obtient une nouvelle expression de K°

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{\nu_i} \quad \text{♥}$$

$$\Delta_r G = 0 \quad ; \quad 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ \quad ; \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad \text{♥}$$

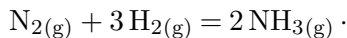
$$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}. \quad \text{♥}$$

Ainsi, en calculant l'enthalpie libre de réaction standard $\Delta_r G^\circ$ on peut déterminer la constante d'équilibre de la réaction K° .
Cette expression de K° montre qu'elle **ne dépend que de la température**.

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On revient au cas introductif de la synthèse de l'ammoniac



D'après les tables de données on peut obtenir la valeur de l'enthalpie libre de réaction standard à $T = 298 \text{ K}$

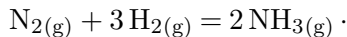
$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ(298 \text{ K}) =$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On revient au cas introductif de la synthèse de l'ammoniac



D'après les tables de données on peut obtenir la valeur de l'enthalpie libre de réaction standard à $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ(298 \text{ K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{-33 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}} = 6 \times 10^5.$$

Comme la constante d'équilibre K° est plus grande que 10^4 , on peut dire qu'à $T = 298 \text{ K}$ **la réaction est totale.**

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On obtient une nouvelle expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de Q_r et K°

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q_r$$

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right). \quad \text{❤️}$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On obtient une nouvelle expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de Q_r et K°

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q_r$$

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right). \quad \text{♥}$$

On retrouve les règles de prédiction d'évolution d'une réaction chimique.

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad \text{♥}$$

$\Delta_r G < 0$		
$\Delta_r G > 0$		
$\Delta_r G = 0$		

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad \text{♥}$$

$\Delta_r G < 0$	$Q_r < K^\circ$	
$\Delta_r G > 0$		
$\Delta_r G = 0$		

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad \text{♥}$$

$\Delta_r G < 0$	$Q_r < K^\circ$	sens direct : réactifs vers produits
$\Delta_r G > 0$		
$\Delta_r G = 0$		

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad \text{♥}$$

$\Delta_r G < 0$	$Q_r < K^\circ$	sens direct : réactifs vers produits
$\Delta_r G > 0$	$Q_r > K^\circ$	
$\Delta_r G = 0$		

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad \text{♥}$$

$\Delta_r G < 0$	$Q_r < K^\circ$	sens direct : réactifs vers produits
$\Delta_r G > 0$	$Q_r > K^\circ$	sens indirect : produits vers réactifs
$\Delta_r G = 0$		

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

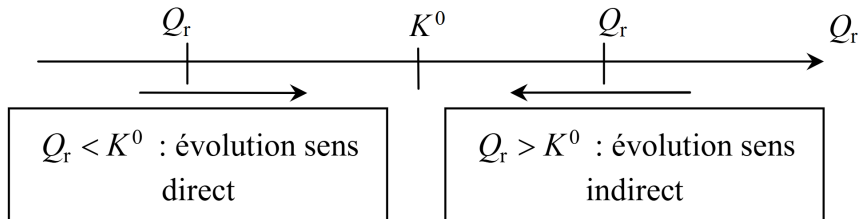
$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad \text{♥}$$

$\Delta_r G < 0$	$Q_r < K^\circ$	sens direct : réactifs vers produits
$\Delta_r G > 0$	$Q_r > K^\circ$	sens indirect : produits vers réactifs
$\Delta_r G = 0$	$Q_r = K^\circ$	

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad \text{♥}$$

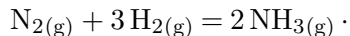


$\Delta_r G < 0$	$Q_r < K^\circ$	sens direct : réactifs vers produits
$\Delta_r G > 0$	$Q_r > K^\circ$	sens indirect : produits vers réactifs
$\Delta_r G = 0$	$Q_r = K^\circ$	équilibre

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On revient au cas introductif de la synthèse de l'ammoniac



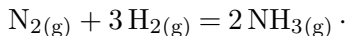
Exprimons l'enthalpie libre de réaction à partir du quotient de réaction Q_r

$$\Delta_r G =$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

On revient au cas introductif de la synthèse de l'ammoniac



Exprimons l'enthalpie libre de réaction à partir du quotient de réaction Q_r

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \\&= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a^2(\text{NH}_{3(\text{g})})}{a(\text{N}_{2(\text{g})}) \times a^3(\text{H}_{2(\text{g})})} \right) \\&= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{(P^\circ)^2}}{\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\circ} \times \frac{P_{\text{H}_2}^3}{(P^\circ)^3}} \right) \\&= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2 \times (P^\circ)^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3} \right) .\end{aligned}$$

Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, dans une réaction monobare le transfert de chaleur est

Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, dans une réaction monobare le transfert de chaleur est positif car $\Delta_r H^\circ = Q > 0$, le système reçoit de la chaleur : la réaction est **endothermique**.

D'après la loi van't Hoff la dérivée est positive $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$:

Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, dans une réaction monobare le transfert de chaleur est positif car $\Delta_r H^\circ = Q > 0$, le système reçoit de la chaleur : la réaction est **endothermique**.

D'après la loi van't Hoff la dérivée est positive $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$: la constante d'équilibre K° augmente avec la température T .

Les réactions endothermiques sont favorisées à hautes températures.



Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, dans une réaction monobare le transfert de chaleur est

Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, dans une réaction monobare le transfert de chaleur est négatif car $\Delta_r H^\circ = Q < 0$, le système donne de la chaleur : la réaction est **exothermique**.

D'après la loi van't Hoff la dérivée est négative $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$:

Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, dans une réaction monobare le transfert de chaleur est négatif car $\Delta_r H^\circ = Q < 0$, le système donne de la chaleur : la réaction est **exothermique**.

D'après la loi van't Hoff la dérivée est négative $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$: la constante d'équilibre K° diminue avec la température T .

Les réactions exothermiques sont favorisées à basses températures.



Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ = 0$, dans une réaction monobare le transfert de chaleur est

Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ = 0$, dans une réaction monobare le transfert de chaleur est nul car $\Delta_r H^\circ = Q = 0$: la réaction est adiabatique ou **athermique**. D'après la loi van't Hoff la dérivée est nulle $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = 0$:

Équilibres chimiques

Relation de van't Hoff

La **loi de van't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction sera modifiée en fonction de la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ = 0$, dans une réaction monobare le transfert de chaleur est nul car $\Delta_r H^\circ = Q = 0$: la réaction est adiabatique ou **athermique**. D'après la loi van't Hoff la dérivée est nulle $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = 0$: la constante d'équilibre K° ne dépend pas de T .

Les réactions athermiques ne sont pas influencées par un changement de température. ❤️

Résumé

- Définitions de l'**enthalpie libre** d'un système ouvert :

$$G = H - TS = U + PV - TS; \text{ et } G = \sum_i \mu_i n_i.$$

- Définition du **potentiel chimique** d'un composé i :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \text{ avec } \mu_i^\circ \text{ le potentiel chimique standard et } a_i \text{ l'activité chimique du composé; et } \mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{(T, P, n_{j \neq i})}.$$

- Définition de l'**état standard** : état de référence dans lequel certaines grandeurs thermodynamiques de composés ont été mesurées et que l'on peut utiliser.

- Définition de l'**état standard de référence** : état standard particulier défini pour chaque atome du tableau périodique. Il correspond à son espèce chimique et son état physique les plus stables thermodynamiquement. Par exemple pour l'élément O, l'état standard de référence à la température de $298 \text{ K} = 25^\circ \text{C}$ est le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(\text{g})}$.

- Définition de l'**enthalpie standard de réaction** : différence d'enthalpies molaires standards entre les produits et les réactifs $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$ avec ν_i le coefficient stoechiométriques algébriques des composés.

Résumé

- Définition d'une **réaction de formation** : la réaction qui produit une mole d'une espèce dans les conditions standards à partir de corps simples dans leur état standard de référence (corps formés d'un seul type d'élément, ex : $\text{O}_{2(g)}$ à 298 K).
- Définition de l'**enthalpie standard de formation** : différence d'enthalpies molaires standards au cours d'une réaction de formation, $\Delta_f H^\circ$. L'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nul.
- Usage de **la loi de Hess** : une enthalpie standard de réaction peut s'écrire comme la différence entre les enthalpies standards de formation des produits et des réactifs $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$. La valeur de l'enthalpie standard de formation d'un composé i $\Delta_f H_i^\circ$ est généralement connue, ce qui n'est pas nécessairement le cas des enthalpies molaires standards $H_{m,i}^\circ$.
- Définition de l'**enthalpie standard de changement d'état** : différence d'enthalpies standards de formation d'un composé entre les états physiques final et initial. Ex : enthalpie standard de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fusion}} H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(s)})$.

Résumé

- Définition de l'**entropie standard de réaction** : différence d'entropies molaires standards entre les produits et les réactifs $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$ avec ν_i le coefficient stoechiométriques algébriques des composés. L'entropie molaire d'un solide est plus faible que celle d'un liquide, elle-même plus faible que celle d'un gaz. Le mélange de deux espèces dans le même état physique présentent une entropie molaire plus grande qu'une seule espèce dans le même état. On retient que l'entropie augmente avec le désordre (qui augmente avec le nombre d'espèce et est fonction de l'état physique).

- Calcul de l'**enthalpie libre standard de réaction** :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T).$$

- Emploi de l'**approximation d'Ellingham** : les enthalpies et entropies standard de réaction peuvent être considérées indépendantes de la température

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \simeq \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

On peut donc utiliser les valeur de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à n'importe quelle température pour calculer $\Delta_r G^\circ(T)$ à une certaine température.

Résumé

- Définition d'une **réaction exothermique** : réaction qui fournit de la chaleur à l'extérieur $Q < 0$ donc $\Delta_r H^\circ < 0$.
- Définition d'une **réaction endothermique** : réaction qui reçoit de la chaleur de l'extérieur $Q > 0$ donc $\Delta_r H^\circ > 0$.
- Définition d'une **réaction athermique** : réaction adiabatique $Q = 0$ donc $\Delta_r H^\circ = 0$.
- Définition de la **température de flamme** : température atteinte à la fin d'une réaction monobare, montherme et adiabatique (ou athermique).
- Définition de l'**enthalpie libre de réaction** :
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = RT \ln (Q_r / K^\circ)$$
 avec Q_r le quotient de réaction et $K^\circ(T)$ la constante d'équilibre de la réaction telle que $K^\circ(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$.

Résumé

- Détermination du **sens d'une réaction** : si $Q_r < K^\circ(T)$ alors $\Delta_r G < 0$, la réaction va dans le sens direct : des réactifs vers les produits ; si $Q_r > K^\circ(T)$ alors $\Delta_r G > 0$, la réaction va dans le sens indirect : des produits vers les réactifs ; si $Q_r = K^\circ(T)$ alors $\Delta_r G = 0$, la réaction est équilibrée.
- Emploi de **la loi de van't Hoff** : $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$. La valeur de $\Delta_r H^\circ$, soit le caractère exothermique, endothermique ou athermique d'une réaction nous permet de déterminer comment évolue sa constante d'équilibre avec la température. Les constantes d'équilibre des réactions exothermiques diminuent avec la température, les constantes d'équilibre des réactions endothermiques augmentent avec la température, les constantes d'équilibre des réactions athermiques ne dépendent pas de la température.