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

E. Capitaine

TSI 2 - Lycée Charles Coëffin

4 novembre 2026

Plan

1. Introduction
2. Principes thermodynamiques et fonctions d'état
   - Premier principe
   - Transformations particulières
   - Second principe
   - Autres fonctions d'état
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
   - Optimisation d'un procédé chimique

Plan

1. Introduction
2. Principes thermodynamiques et fonctions d'état
   - Premier principe
   - Transformations particulières
   - Second principe
   - Autres fonctions d'état
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
   - Optimisation d'un procédé chimique

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 $\mathrm{CO_2}$ sous haute pression dans l'eau initialement plate. Le dioxyde de carbone est stocké dans une bonbonne métallique sous haute pression.

Quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?



Plan

1. Introduction
2. Principes thermodynamiques et fonctions d'état
   - Premier principe
   - Transformations particulières
   - Second principe
   - Autres fonctions d'état
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
   - Optimisation d'un procédé chimique

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Premier principe

Révisons le premier principe de la thermodynamique

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

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 échangée avec l'extérieur) et W le **travail** des forces extérieures (en particulier des forces de pression).

Le premier principe permet de relier une **fonction d'état** (grandeur dont la valeur ne dépend que de l'état du système, et non du chemin suivi pour l'atteindre) E et des **transferts d'énergies** (dus à un déséquilibre qui provoque une transformation) qui **ne sont pas des fonctions d'état** : ils dépendent du chemin suivi.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

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 l'énergie du système dans son état d'équilibre initial A ; à cause d'une perturbation, le système évolue en subissant une transformation jusqu'à un nouvel état d'équilibre B, dans lequel son énergie vaut 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'état

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 l'énergie du système dans son état d'équilibre initial A ; à cause d'une perturbation, le système évolue en subissant une transformation jusqu'à un nouvel état d'équilibre B, dans lequel son énergie vaut E_B.

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

$$\mathrm{d}E = \delta Q + \delta W.$$

Seules les **fonctions d'état** peuvent se mettre sous la forme de **différentielle** correspondant à une **variation**, ici variation d'énergie : $\mathrm{d}E$.
On réserve le symbole δ aux **transferts de quantités infinitésimales**, ici transfert d'énergie : δQ et δW.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

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 macroscopiquement au repos** dans le référentiel d'étude (son centre de masse ne se déplace pas et sa vitesse d'ensemble est nulle), ce qui est le cas d'un réacteur chimique posé sur une paillasse, il vient que

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

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 macroscopiquement au repos** dans le référentiel d'étude (son centre de masse ne se déplace pas et sa vitesse d'ensemble est nulle), ce qui est le cas d'un réacteur chimique posé sur une paillasse, il vient que

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

Ainsi le premier principe devient dans ce cas $\Delta U = Q + W$ .

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Premier principe

On rappelle la définition du transfert mécanique

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



Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Premier principe

On rappelle la définition du transfert mécanique

$$W = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \delta W = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} -P_{ext}\mathrm{d}V$$ 

avec P_{ext} la pression extérieure au système et $\mathrm{d}V$ la différentielle de son volume.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Premier principe

On rappelle la définition du transfert mécanique

$$W = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} \delta W = \int_{\text{état A}}^{\text{état B}} -P_{ext}\mathrm{d}V$$ 

avec P_{ext} la pression extérieure au système et $\mathrm{d}V$ la différentielle de son volume.

Le système peut recevoir du travail d'autres forces extérieures que les forces de pression (ex : travail électrique reçu par une pile ou un électrolyseur). Le travail de ces forces sera noté W_{autres}. Ainsi le premier principe appliqué à un système fermé macroscopiquement au repos est

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Transformations particulières

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

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'état

Transformations particulières

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



Principes thermodynamiques et fonctions d'état

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 variables et fonctions d'état sont définies à chaque instant**, c'est-à-dire qu'elles prennent une valeur précise pour le système entier. Ce n'est pas le cas, par exemple, des transformations brutales où la température et la pression sont différentes en différents lieux du système : elles ne sont alors pas définies pour le système entier.

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Transformations particulières

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



Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Transformations particulières

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

Une transformation est réversible si elle est **quasi-statique, sans phénomène dissipatif** (pas de frottements) **et en équilibre thermodynamique avec l'extérieur à chaque instant** : on peut alors la faire parcourir en sens inverse par une modification infinitésimale des contraintes extérieures. Ainsi, si la transformation est réversible, elle est quasi-statique, mais l'inverse n'est pas forcément vrai.

Pour qu'il y ait équilibre thermodynamique avec l'extérieur, il faut assurer

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Transformations particulières

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

Une transformation est réversible si elle est **quasi-statique, sans phénomène dissipatif** (pas de frottements) **et en équilibre thermodynamique avec l'extérieur à chaque instant** : on peut alors la faire parcourir en sens inverse par une modification infinitésimale des contraintes extérieures. Ainsi, si la transformation est réversible, elle est quasi-statique, mais l'inverse n'est pas forcément vrai.

Pour qu'il y ait équilibre thermodynamique avec l'extérieur, il faut assurer

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Transformations particulières

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

Une transformation est réversible si elle est **quasi-statique, sans phénomène dissipatif** (pas de frottements) **et en équilibre thermodynamique avec l'extérieur à chaque instant** : on peut alors la faire parcourir en sens inverse par une modification infinitésimale des contraintes extérieures. Ainsi, si la transformation est réversible, elle est quasi-statique, mais l'inverse n'est pas forcément vrai.

Pour qu'il y ait équilibre thermodynamique avec l'extérieur, 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 déformables, ainsi $P = P_{ext}$.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

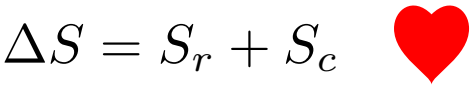
$$\Delta S = S_r + S_c$$ 

avec

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_r + S_c$$ 

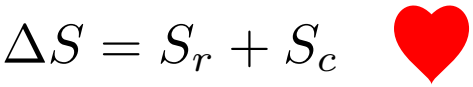
avec

- S **l'entropie du système** (unité $\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1}$), **fonction d'état** dont la variation ΔS est de signe quelconque.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_r + S_c$$ 

avec

- S **l'entropie du système** (unité $\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1}$), **fonction d'état** dont la variation ΔS est de signe quelconque.
- 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

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Second principe

Révisons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_r + S_c$$ 

avec

- S **l'entropie du système** (unité $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$), **fonction d'état** dont la variation ΔS est de signe quelconque.
- 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

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

- S_c **l'entropie créée** : entropie **produite dans le système** (ni fonction d'état, ni transfert). **Positive pour une transformation irréversible, nulle pour une transformation réversible : $S_c \geq 0$.**

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Les causes de l'irréversibilité d'une transformation sont les inhomogénéités de température (transfert thermique entre corps de températures différentes), les inhomogénéités de pression, les frottements, la diffusion de matière due à des différences de concentrations et les réactions chimiques ayant lieu hors équilibre. 

On peut aussi mettre le deuxième principe sous la forme différentielle

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Second principe

Les causes de l'irréversibilité d'une transformation sont les inhomogénéités de température (transfert thermique entre corps de températures différentes), les inhomogénéités de pression, les frottements, la diffusion de matière due à des différences de concentrations et les réactions chimiques ayant lieu hors équilibre. 

On peut aussi mettre le deuxième principe sous la forme différentielle

$$\mathrm{d}S = \delta S_r + \delta S_c. \quad \text{}$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Les causes de l'irréversibilité d'une transformation sont les inhomogénéités de température (transfert thermique entre corps de températures différentes), les inhomogénéités de pression, les frottements, la diffusion de matière due à des différences de concentrations et les réactions chimiques ayant lieu hors équilibre.

On peut aussi mettre le deuxième principe sous la forme différentielle

$$\mathrm{d}S = \delta S_r + \delta S_c.$$

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

- si $S_c > 0$, la transformation peut avoir lieu spontanément (elle est irréversible) ;
- si $S_c = 0$, la transformation est réversible ;
- si l'on calcule $S_c < 0$, la transformation ne peut pas se produire : c'est la transformation inverse qui est spontanée.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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 au cours d'une transformation quelconque en la calculant le long d'une transformation réversible fictive reliant les mêmes états initial et final**.
Dans le cas d'une **transformation réversible**, on peut faire le lien entre le transfert thermique δQ_{rev} et la variation d'entropie $\mathrm{d}S$

$$\mathrm{d}S =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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 au cours d'une transformation quelconque en la calculant le long d'une transformation réversible fictive reliant les mêmes états initial et final**.
Dans le cas d'une **transformation réversible**, on peut faire le lien entre le transfert thermique δQ_{rev} et la variation d'entropie $\mathrm{d}S$

$$\mathrm{d}S = \delta S_r + \delta S_c = \delta S_r = \frac{\delta Q_{rev}}{T_{ext}}.$$

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

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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 au cours d'une transformation quelconque en la calculant le long d'une transformation réversible fictive reliant les mêmes états initial et final**.
Dans le cas d'une **transformation réversible**, on peut faire le lien entre le transfert thermique δQ_{rev} et la variation d'entropie $\mathrm{d}S$

$$\mathrm{d}S = \delta S_r + \delta S_c = \delta S_r = \frac{\delta Q_{rev}}{T_{ext}}.$$

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

$$\delta Q_{rev} = T\mathrm{d}S.$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$\mathrm{d}U = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$$

$$\mathrm{d}U =$$

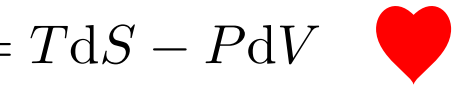
Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$\mathrm{d}U = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$$



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

On appelle cette relation l'**identité thermodynamique** et **elle est valable quel que soit le type de transformation** (entre deux états d'équilibre) car la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du type de transformation. Elle est écrite ici pour un système fermé **de composition fixée** : nous la compléterons pour un système siège d'une réaction chimique.

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ext}\mathrm{d}V.$$

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

$$\mathrm{d}U =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ext}\mathrm{d}V.$$

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

$$\mathrm{d}U = \delta Q$$

car la variation infinitésimale de volume est nulle $\mathrm{d}V = 0$ (isochore = iso + chore = « même » + « volume » : le volume du système est constant). **La variation de l'énergie interne correspond à la chaleur échangée Q pour une transformation isochore** (sans autre travail que celui des forces de pression).

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

$$\mathrm{d}U =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ext}\mathrm{d}V.$$

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

$$\mathrm{d}U = \delta Q$$

car la variation infinitésimale de volume est nulle $\mathrm{d}V = 0$ (isochore = iso + chore = « même » + « volume » : le volume du système est constant). **La variation de l'énergie interne correspond à la chaleur échangée Q pour une transformation isochore** (sans autre travail que celui des forces de pression).

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

$$\mathrm{d}U = \delta Q_{rev} = T\mathrm{d}S.$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

On introduit une nouvelle fonction d'état construite à partir de U, P et V pour une **transformation monobare** (mono + bare = « une seule » + « pression » : $P_{ext} = \text{cst}$) : l'**enthalpie** H. Le système étant en équilibre mécanique avec l'extérieur dans ses états initial et final, $P_i = P_f = P_{ext}$. Sans travail autre que celui des forces de pression ($W_{autres} = 0$), il vient

$$\Delta U =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

On introduit une nouvelle fonction d'état construite à partir de U, P et V pour une **transformation monobare** (mono + bare = « une seule » + « pression » : $P_{ext} = \text{cst}$) : l'**enthalpie** H. Le système étant en équilibre mécanique avec l'extérieur dans ses états initial et final, $P_i = P_f = P_{ext}$. Sans travail autre que celui des forces de pression ($W_{autres} = 0$), il vient

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

$$\Delta H = Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV$$

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

On introduit une nouvelle fonction d'état construite à partir de U, P et V pour une **transformation monobare** (mono + bare = « une seule » + « pression » : $P_{ext} = \text{cst}$) : l'**enthalpie** H. Le système étant en équilibre mécanique avec l'extérieur dans ses états initial et final, $P_i = P_f = P_{ext}$. Sans travail autre que celui des forces de pression ($W_{autres} = 0$), il vient

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

$$\Delta H = Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV$$

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

On introduit une nouvelle fonction d'état construite à partir de U, P et V pour une **transformation monobare** (mono + bare = « une seule » + « pression » : $P_{ext} = \text{cst}$) : l'**enthalpie** H. Le système étant en équilibre mécanique avec l'extérieur dans ses états initial et final, $P_i = P_f = P_{ext}$. Sans travail autre que celui des forces de pression ($W_{autres} = 0$), il vient

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

$$\Delta H = Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV$$

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

- H a la même unité que U (J). Si la transformation est isobare ($P = P_{ext}$ à chaque instant), $\mathrm{d}H = \delta Q$.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

On introduit une nouvelle fonction d'état construite à partir de U, P et V pour une **transformation monobare** (mono + bare = « une seule » + « pression » : $P_{ext} = \text{cst}$) : l'**enthalpie** H. Le système étant en équilibre mécanique avec l'extérieur dans ses états initial et final, $P_i = P_f = P_{ext}$. Sans travail autre que celui des forces de pression ($W_{autres} = 0$), il vient

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

$$\Delta H = Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV$$

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

- H a la même unité que U (J). Si la transformation est isobare ($P = P_{ext}$ à chaque instant), $\mathrm{d}H = \delta Q$.
- Si la transformation est monobare et adiabatique ($Q = 0$), elle est **isenthalpique** : $\Delta H = 0$.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$H = U + PV$$

$$\mathrm{d}H =$$

$$\mathrm{d}H =$$

$$\mathrm{d}H =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$H = U + PV$$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$

$$\mathrm{d}H =$$

$$\mathrm{d}H =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$H = U + PV$$
$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$
$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$
$$\mathrm{d}H =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$H = U + PV$$
$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$
$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$
$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P.$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$H = U + PV$$
$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$
$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$
$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P.$$

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

On introduit une nouvelle fonction d'état construite à partir de H, T et S pour une **transformation monobare et monotherme** ($T_{ext} = \text{cst}$) : l'**enthalpie libre** ou **enthalpie de Gibbs** G. Les températures initiale et finale du système sont telles que $T_i = T_f = T_{ext}$, ainsi

$$\Delta H =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

On introduit une nouvelle fonction d'état construite à partir de H, T et S pour une **transformation monobare et monotherme** ($T_{ext} = \text{cst}$) : l'**enthalpie libre** ou **enthalpie de Gibbs** G. Les températures initiale et finale du système sont telles que $T_i = T_f = T_{ext}$, ainsi

$$\Delta H = Q = T_{ext} S_r = T_{ext} \Delta S - T_{ext} S_c$$
$$\Delta H = T_f S_f - T_i S_i - T_{ext} S_c = \Delta(TS) - T_{ext} S_c$$
$$\Delta \left(H - TS \right) = -T_{ext} S_c$$
$$\Delta G = -T_{ext} S_c \leq 0$$

avec $\quad G = H - TS = U + PV - TS$ 

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'état

Autres fonctions d'état

La relation

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

est toujours valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext} S_c \leq 0$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme (et $\mathrm{d}G = -T\delta S_c$ si elle est isotherme et isobare).

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

La relation

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

est toujours valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext} S_c \leq 0$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme (et $\mathrm{d}G = -T\delta S_c$ si elle est isotherme et isobare).

- G a la même unité que U (J).

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

La relation

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

est toujours valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext} S_c \leq 0$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme (et $\mathrm{d}G = -T\delta S_c$ si elle est isotherme et isobare).

- G a la même unité que U (J).
- Comme $S_c \geq 0$: $\Delta G \leq 0$. **Au cours d'une transformation monotherme et monobare spontanée, G ne peut que diminuer ; l'état d'équilibre final est celui où G est minimale : G est un potentiel thermodynamique adapté à ces transformations.** 

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

La relation

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

est toujours valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext} S_c \leq 0$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme (et $\mathrm{d}G = -T\delta S_c$ si elle est isotherme et isobare).

- G a la même unité que U (J).
- Comme $S_c \geq 0$: $\Delta G \leq 0$. **Au cours d'une transformation monotherme et monobare spontanée, G ne peut que diminuer ; l'état d'équilibre final est celui où G est minimale : G est un potentiel thermodynamique adapté à ces transformations.** 
- Si la transformation est réversible ($S_c = 0$) : $\Delta G = 0$.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

La relation

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

est toujours valable. Mais le résultat

$$\Delta G = -T_{ext} S_c \leq 0$$

n'est valable que pour une transformation monobare et monotherme (et $\mathrm{d}G = -T\delta S_c$ si elle est isotherme et isobare).

- G a la même unité que U (J).
- Comme $S_c \geq 0$: $\Delta G \leq 0$. **Au cours d'une transformation monotherme et monobare spontanée, G ne peut que diminuer ; l'état d'équilibre final est celui où G est minimale : G est un potentiel thermodynamique adapté à ces transformations.** 
- Si la transformation est réversible $(S_c = 0)$: $\Delta G = 0$.
- **Les transformations chimiques étant le plus souvent monobares et monothermes**, G est adaptée à leur étude.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$\Delta G = -T_{ext} S_c.$$

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

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$\Delta G = -T_{ext} S_c.$$

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

- si $\Delta G < 0$, alors $S_c > 0$: la transformation a lieu spontanément (irréversible), elle est **favorisée thermodynamiquement** 

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$\Delta G = -T_{ext} S_c.$$

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

- si $\Delta G < 0$, alors $S_c > 0$: la transformation a lieu spontanément (irréversible), elle est **favorisée thermodynamiquement** 
- si $\Delta G > 0$, alors on aurait $S_c < 0$: la transformation ne peut pas avoir lieu dans ce sens et c'est la transformation inverse qui est favorisée thermodynamiquement 

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$\Delta G = -T_{ext} S_c.$$

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

- si $\Delta G < 0$, alors $S_c > 0$: la transformation a lieu spontanément (irréversible), elle est **favorisée thermodynamiquement** 
- si $\Delta G > 0$, alors on aurait $S_c < 0$: la transformation ne peut pas avoir lieu dans ce sens et c'est la transformation inverse qui est favorisée thermodynamiquement 
- si $\Delta G = 0$, alors $S_c = 0$: la transformation est **réversible** (cas limite : suite d'états d'équilibre). Le critère d'*équilibre* (G minimale) s'écrira avec $\Delta_r G$ dans la partie Équilibres chimiques.

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$G = H - TS$$

$$\mathrm{d}G =$$

$$\mathrm{d}G =$$

$$\mathrm{d}G =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$G = H - TS$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G =$$

$$\mathrm{d}G =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$G = H - TS$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G =$$

Principes thermodynamiques et fonctions d'état

Autres fonctions d'état

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

$$G = H - TS$$
$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$
$$\mathrm{d}G = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$
$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P.$$

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

Plan

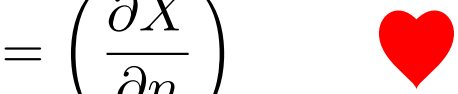
1. Introduction
2. Principes thermodynamiques et fonctions d'état
   - Premier principe
   - Transformations particulières
   - Second principe
   - Autres fonctions d'état
3. Potentiel chimique
   - Grandeurs molaires
   - Potentiel chimique
4. Grandeurs de réaction chimique
   - Définition
   - Enthalpie 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
   - Optimisation d'un procédé chimique

Potentiel chimique

Grandeurs molaires

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

$$X_m = \left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)_{T,P}$$



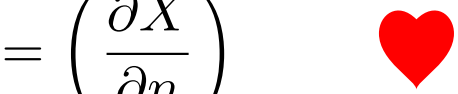
avec n la quantité de matière du système (en moles) et $\left(\frac{\partial}{\partial n}\right)_{T,P}$ la dérivée partielle par rapport à n, à T et P constantes (V et S, extensives, varient avec n : on ne peut pas les fixer).

Potentiel chimique

Grandeurs molaires

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

$$X_m = \left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)_{T,P}$$



avec n la quantité de matière du système (en moles) et $\left(\frac{\partial}{\partial n}\right)_{T,P}$ la dérivée partielle par rapport à n, à T et P constantes (V et S, extensives, varient avec n : on ne peut pas les fixer).

Rappel : La mole est en fait un nombre $1\,\text{mol} = 6{,}02 \times 10^{23}$ entités. Avoir une mole d'euros, c'est posséder $6{,}02 \times 10^{23}$ 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

$$X_m = \left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)_{T,P}$$

avec n la quantité de matière du système (en moles) et $\left(\frac{\partial}{\partial n}\right)_{T,P}$ la dérivée partielle par rapport à n, à T et P constantes (V et S, extensives, varient avec n : on ne peut pas les fixer).

Rappel : La mole est en fait un nombre $1\,\text{mol} = 6{,}02 \times 10^{23}$ entités. Avoir une mole d'euros, c'est posséder $6{,}02 \times 10^{23}$ euros. **Une grandeur molaire est une grandeur intensive**.

Pour un corps pur uniforme, X est proportionnelle à n à T et P fixées, donc

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

Potentiel chimique

Grandeurs molaires

Les fonctions d'état extensives sont n, 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 $\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$ ou $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Nous avons étudié jusqu'à présent des systèmes fermés **de composition fixée**. En chimie, les **quantités de matière n_i des constituants varient** à cause de la réaction : on étudie des **systèmes fermés de composition variable**. Pour simplifier, on raisonne d'abord sur un corps pur dont la quantité de matière n varie : n est alors une variable d'état extensive dont dépendent U, H et G.

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

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \quad \text{donc} \quad U(S,V) \\ \mathrm{d}H &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P \quad \text{donc} \quad H(S,P) \\ \mathrm{d}G &= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P \quad \text{donc} \quad G(T,P). \end{aligned}$$

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 de composition variable 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 de composition variable 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 de composition variable 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 de composition variable 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 de composition variable 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 variables d'état T, P et n, si on utilise la définition de la différentielle d'une fonction $f(x, y, z)$ dépendant de trois variables il vient que

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \mathrm{d}z$$

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 $\mathrm{d}G$ il vient que

$$\mathrm{d}G = \qquad .$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

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

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \mathrm{d}z$$

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 $\mathrm{d}G$ il vient que

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

Potentiel chimique

Potentiel chimique

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

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

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + ?\mathrm{d}n$$

soit

Potentiel chimique

Potentiel chimique

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

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

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + ?\mathrm{d}n$$

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 $\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$.

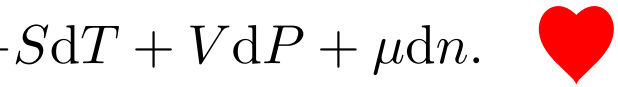
On voit que **le potentiel chimique correspond à l'enthalpie libre molaire du corps pur**

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

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Dans le cas d'un corps pur dont la quantité de matière varie, la nouvelle identité thermodynamique est

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}n.$$ 

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

$$\mathrm{d}G =$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Dans le cas d'un corps pur dont la quantité de matière varie, la nouvelle identité thermodynamique est

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}n.$$

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

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

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

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

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

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Comme $H = G + TS$ et $U = H - PV$, les identités thermodynamiques de U et H se complètent de la même façon que celle de G

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i.$$

On en déduit d'autres expressions du potentiel chimique, par exemple $\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_{j\neq i}}$; de même la température et la pression thermodynamiques se définissent par $T = (\partial U/\partial S)_{V,n_i}$ et $P = -(\partial U/\partial V)_{S,n_i}$.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

On admet (démonstration hors programme) que le potentiel chimique d'un constituant i s'écrit

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

avec

Potentiel chimique

Potentiel chimique

On admet (démonstration hors programme) que le potentiel chimique d'un constituant i s'écrit

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



avec

- $\mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique standard, correspondant au potentiel chimique du constituant considéré dans son **état standard** à la température T : il ne dépend que de T

Potentiel chimique

Potentiel chimique

On admet (démonstration hors programme) que le potentiel chimique d'un constituant i s'écrit

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

avec

- $\mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique standard, correspondant au potentiel chimique du constituant considéré dans son **état standard** à la température T : il ne dépend que de 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 d'un état conventionnel de référence, à la même température T que celle étudiée et sous la pression standard $P = P^\circ = 1\,\text{bar}$, défini pour chaque type de constituant : gaz (parfait) pur, phase condensée pure, ou soluté à la concentration standard c°. 

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. 

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. ❤

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

$$a = \frac{P}{P^\circ} \quad ❤$$

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 à la même température T

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

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

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

avec P_i la pression partielle du gaz, soit la pression du gaz étudié s'il était seul dans le volume V à la même température T

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

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

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

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

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. 

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. ❤

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

$$a = 1. \quad ❤$$

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. ❤

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

$$a = 1. \quad ❤$$

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

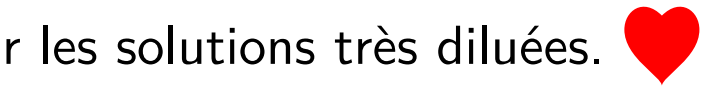
$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln(a) = \mu^\circ(T). \quad ❤$$

Potentiel chimique

Cas d'un soluté :

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un soluté : l'**état standard d'un soluté** est un état hypothétique : le soluté y est à la concentration standard $c^\circ = 1\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sous P° à la même température que celle étudiée T, tout en ayant le comportement qu'il a à dilution infinie. Ce modèle est valable pour les solutions très diluées. 

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un soluté : l'**état standard d'un soluté** est un état hypothétique : le soluté y est à la concentration standard $c^\circ = 1\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sous P° à la même température que celle étudiée T, tout en ayant le comportement qu'il a à dilution infinie. Ce modèle est valable pour les solutions très diluées.

L'**activité** a_i d'un soluté

$$a = \frac{c_i}{c^\circ}$$

avec c_i la concentration du soluté dans le mélange.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un soluté : l'**état standard d'un soluté** est un état hypothétique : le soluté y est à la concentration standard $c^\circ = 1\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sous P° à la même température que celle étudiée T, tout en ayant le comportement qu'il a à dilution infinie. Ce modèle est valable pour les solutions très diluées.

L'**activité** a_i d'un soluté

$$a = \frac{c_i}{c^\circ}$$

avec c_i la concentration du soluté dans le mélange.

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

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

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Cas d'un soluté, échelle des fractions molaires. On peut aussi repérer la composition par la fraction molaire $x_i = n_i/n_{tot}$ du soluté. Dans une solution très diluée, $n_{tot} \approx n_{\text{solvant}}$ donc

$$x_i \approx \frac{n_i}{n_{\text{solvant}}} = \frac{c_i}{c_{\text{solvant}}} \quad \text{avec} \quad c_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{V} \approx 55{,}5\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ pour l'eau.}$$

Potentiel chimique

Cas d'un soluté, échelle des fractions molaires. On peut aussi repérer la composition par la fraction molaire $x_i = n_i/n_{tot}$ du soluté. Dans une solution très diluée, $n_{tot} \approx n_{\text{solvant}}$ donc

$$x_i \approx \frac{n_i}{n_{\text{solvant}}} = \frac{c_i}{c_{\text{solvant}}} \quad \text{avec} \quad c_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{V} \approx 55{,}5\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ pour l'eau.}$$

En reportant dans $\mu_i = \mu_{i,c}^\circ(T) + RT\ln(c_i/c^\circ)$, il vient

$$\mu_i = \underbrace{\mu_{i,c}^\circ(T) + RT\ln\frac{c_{\text{solvant}}}{c^\circ}}_{\mu_{i,x}^\circ(T)} + RT\ln x_i \quad \text{soit} \quad \mu_i = \mu_{i,x}^\circ(T) + RT\ln x_i.$$



L'activité vaut alors $a_i = x_i$ et le potentiel chimique standard $\mu_{i,x}^\circ$ correspond à l'état hypothétique du soluté à $x_i = 1$ ayant le comportement de la dilution infinie. **Les deux échelles décrivent le même** μ_i : seule la valeur de référence change, $\mu_{i,x}^\circ = \mu_{i,c}^\circ + RT\ln(c_{\text{solvant}}/c^\circ)$.

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 $\mathrm{A} = \mathrm{B}$. Nous ne savons pas si la réaction est plus favorisée thermodynamiquement de A vers B, ou B vers A.
Utilisons alors la variation infinitésimale de l'enthalpie libre du système dans le cas d'une transformation isotherme et isobare

$$\mathrm{d}G =$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

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

Considérons la réaction $\mathrm{A} = \mathrm{B}$. Nous ne savons pas si la réaction est plus favorisée thermodynamiquement de A vers B, ou B vers A.
Utilisons alors la variation infinitésimale de l'enthalpie libre du système dans le cas d'une transformation isotherme et isobare

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu_{\mathrm{A}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

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

Considérons la réaction $\mathrm{A} = \mathrm{B}$. Nous ne savons pas si la réaction est plus favorisée thermodynamiquement de A vers B, ou B vers A.
Utilisons alors la variation infinitésimale de l'enthalpie libre du système dans le cas d'une transformation isotherme et isobare

$$\begin{aligned} \mathrm{d}G = & -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu_{\mathrm{A}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}} \\ & = 0 + 0 + \mu_{\mathrm{A}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\left(n_{tot} - n_{\mathrm{A}}\right) \\ & = \mu_{\mathrm{A}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}} - \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}} = \left(\mu_{\mathrm{A}} - \mu_{\mathrm{B}}\right)\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}. \end{aligned}$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

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

Considérons la réaction $\mathrm{A} = \mathrm{B}$. Nous ne savons pas si la réaction est plus favorisée thermodynamiquement de A vers B, ou B vers A.
Utilisons alors la variation infinitésimale de l'enthalpie libre du système dans le cas d'une transformation isotherme et isobare

$$\begin{aligned} \mathrm{d}G = & -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu_{\mathrm{A}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}} \\ & = 0 + 0 + \mu_{\mathrm{A}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\left(n_{tot} - n_{\mathrm{A}}\right) \\ & = \mu_{\mathrm{A}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}} - \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}} = \left(\mu_{\mathrm{A}} - \mu_{\mathrm{B}}\right)\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}. \end{aligned}$$

$\mathrm{d}n_{tot} = 0$ car $n_{tot} = \mathrm{cst}$.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

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

$$\mathrm{d}G = (\mu_\mathrm{A} - \mu_\mathrm{B})\,\mathrm{d}n_\mathrm{A}.$$

La réaction a lieu si $\mathrm{d}G < 0$ donc

Potentiel chimique

Potentiel chimique

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

$$\mathrm{d}G = (\mu_\mathrm{A} - \mu_\mathrm{B})\,\mathrm{d}n_\mathrm{A}.$$

La réaction a lieu si $\mathrm{d}G < 0$ donc

- si $\mu_\mathrm{A} > \mu_\mathrm{B}$ alors $\mathrm{d}n_\mathrm{A} < 0$: 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.

$$\mathrm{d}G = (\mu_\mathrm{A} - \mu_\mathrm{B})\,\mathrm{d}n_\mathrm{A}.$$

La réaction a lieu si $\mathrm{d}G < 0$ donc

- si $\mu_\mathrm{A} > \mu_\mathrm{B}$ alors $\mathrm{d}n_\mathrm{A} < 0$: la réaction va de A vers B
- si $\mu_\mathrm{A} < \mu_\mathrm{B}$ alors $\mathrm{d}n_\mathrm{A} > 0$: 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.

$$\mathrm{d}G = (\mu_\mathrm{A} - \mu_\mathrm{B})\,\mathrm{d}n_\mathrm{A}.$$

La réaction a lieu si $\mathrm{d}G < 0$ donc

- si $\mu_\mathrm{A} > \mu_\mathrm{B}$ alors $\mathrm{d}n_\mathrm{A} < 0$: la réaction va de A vers B
- si $\mu_\mathrm{A} < \mu_\mathrm{B}$ alors $\mathrm{d}n_\mathrm{A} > 0$: 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 des potentiels, soit $\mathrm{d}G = 0$: équilibre chimique.

Potentiel chimique

Potentiel chimique

L'enthalpie libre étant extensive, on admet que l'on peut également écrire l'enthalpie libre d'un mélange en fonction des potentiels chimiques de ses composés et de leur quantité de matière

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

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad \heartsuit.$$

On vérifie la cohérence avec le cas du corps pur : $G = n\mu = nG_m$.

Potentiel chimique

Application : variation d'enthalpie libre entre deux états d'équilibre.
Deux gaz parfaits A (n_A) et B (n_B), initialement séparés, chacun à T et P, sont mélangés à T et P constantes. Grâce à $G = \sum_i \mu_i n_i$:

$$G_i = n_\mathrm{A}\mu_\mathrm{A}^\circ(T) + n_\mathrm{A}RT\ln\frac{P}{P^\circ} + n_\mathrm{B}\mu_\mathrm{B}^\circ(T) + n_\mathrm{B}RT\ln\frac{P}{P^\circ}$$

Application : variation d'enthalpie libre entre deux états d'équilibre.
Deux gaz parfaits A (n_A) et B (n_B), initialement séparés, chacun à T et P, sont mélangés à T et P constantes. Grâce à $G = \sum_i \mu_i n_i$:

$$G_i = n_\mathrm{A}\mu_\mathrm{A}^\circ(T) + n_\mathrm{A}RT\ln\frac{P}{P^\circ} + n_\mathrm{B}\mu_\mathrm{B}^\circ(T) + n_\mathrm{B}RT\ln\frac{P}{P^\circ}$$

$$G_f = n_\mathrm{A}\mu_\mathrm{A}^\circ(T) + n_\mathrm{A}RT\ln\frac{x_\mathrm{A}P}{P^\circ} + n_\mathrm{B}\mu_\mathrm{B}^\circ(T) + n_\mathrm{B}RT\ln\frac{x_\mathrm{B}P}{P^\circ}$$

$$\Delta G = G_f - G_i = RT\left(n_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A} + n_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B}\right) < 0$$

car $x_\mathrm{A}, x_\mathrm{B} < 1$: le mélange isotherme et isobare de deux gaz parfaits est bien une transformation spontanée ($\Delta G < 0$), et irréversible ($S_c = -\Delta G/T > 0$).

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?

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

$$\mathrm{CO_{2\,(g)}} = \mathrm{CO_{2\,(aq)}}\,.$$

Le système est à l'équilibre lorsqu'il y a égalité des potentiels chimiques du dioxyde de carbone dans les deux phases, soit

$$\mu_{\mathrm{CO_2,g}} = \mu_{\mathrm{CO_2,aq}}.$$



Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?



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

$$\mu_{\mathrm{CO_2,g}} =$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?



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

$$\mu_{\mathrm{CO_2,g}} = \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,g}} + RT\ln(a_{\mathrm{CO_2,g}})$$

$$\mu_{\mathrm{CO_2,g}} = \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,g}} + RT\ln\left(\frac{P_{\mathrm{CO_2,g}}}{P^\circ}\right).$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?



Quelle est l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone dissous $\mathrm{CO_{2(aq)}}$?

$$\mu_{\mathrm{CO_2,aq}} =$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?



Quelle est l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone dissous $\mathrm{CO_{2(aq)}}$?

$$\mu_{\mathrm{CO_2,aq}} = \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,aq}} + RT\ln(a_{\mathrm{CO_2,aq}})$$

$$\mu_{\mathrm{CO_2,aq}} = \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,aq}} + RT\ln\left(\frac{[\mathrm{CO_{2(aq)}}]}{C^\circ}\right).$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?

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 dissous

$$\mu_{\mathrm{CO_2,g}} = \mu_{\mathrm{CO_2,aq}}$$

$$\mu^\circ_{\mathrm{CO_2,g}} + RT\ln\left(\frac{P_{\mathrm{CO_2,g}}}{P^\circ}\right) = \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,aq}} + RT\ln\left(\frac{[\mathrm{CO_{2(aq)}}]}{C^\circ}\right)$$

$$\ln\left(\frac{P_{\mathrm{CO_2,g}}}{P^\circ}\right) = \frac{\mu^\circ_{\mathrm{CO_2,aq}} - \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,g}}}{RT} + \ln\left(\frac{[\mathrm{CO_{2(aq)}}]}{C^\circ}\right)$$

$$\frac{P_{\mathrm{CO_2,g}}}{P^\circ} = \mathrm{e}^{\frac{\mu^\circ_{\mathrm{CO_2,aq}} - \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,g}}}{RT}} \times \mathrm{e}^{\ln\left(\frac{[\mathrm{CO_{2(aq)}}]}{C^\circ}\right)}$$

$$P_{\mathrm{CO_2,g}} = P^\circ \frac{[\mathrm{CO_{2(aq)}}]}{C^\circ} \mathrm{e}^{\frac{\mu^\circ_{\mathrm{CO_2,aq}} - \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,g}}}{RT}}.$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?

Pour connaître $P_{\mathrm{CO_2,g}}$, il nous faut, en plus de la concentration $[\mathrm{CO_{2(aq)}}]$, les potentiels chimiques standards et la température T à laquelle se déroule la réaction. Ici on fournit directement la valeur de la grandeur suivante, appelée **constante de Henry** du $\mathrm{CO_2}$ dans l'eau,

$$K_H = \frac{P^\circ}{C^\circ} \mathrm{e}^{\frac{\mu^\circ_{\mathrm{CO_2,aq}} - \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,g}}}{RT}} = 30\,\mathrm{L\cdot bar\cdot mol^{-1}} \quad \text{à } 25\,^\circ\mathrm{C}.$$

Ainsi

$$P_{\mathrm{CO_2,g}} = 30\,\mathrm{L\cdot bar\cdot mol^{-1}} \times [\mathrm{CO_{2(aq)}}].$$

Potentiel chimique

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?

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

$$[\mathrm{CO_{2(aq)}}] = \frac{m}{MV} = \frac{n}{V}$$
$$= \frac{3\,\mathrm{g}}{44\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}} \times 0{,}33\,\mathrm{L}} = 0{,}2\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}.$$

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

$$P_{\mathrm{CO_2,g}} = 30\,\mathrm{L \cdot bar \cdot mol^{-1}} \times [\mathrm{CO_{2(aq)}}]$$
$$= 30\,\mathrm{L \cdot bar \cdot mol^{-1}} \times 0{,}2\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} = 6\,\mathrm{bar}.$$

Potentiel chimique

Retour au cas introductif : quelle pression de $\mathrm{CO_2}$ faut-il maintenir au-dessus de l'eau, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, pour obtenir les $3\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{CO_2}$ dissous dans une canette de $330\,\mathrm{mL}$?

Remarques :

- la concentration obtenue $(0{,}2\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}})$ reste faible devant celle de l'eau $(55\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}})$: le modèle de la solution très diluée est acceptable ;
- on reconnaîtra plus loin dans $\mathrm{e}^{-\frac{\mu^\circ_{\mathrm{CO_2,aq}}-\mu^\circ_{\mathrm{CO_2,g}}}{RT}}$ la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ de la réaction $\mathrm{CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}}$, avec $\Delta_r G^\circ = \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,aq}} - \mu^\circ_{\mathrm{CO_2,g}}$;
- la valeur de K_H dépend fortement de la température ($\approx 15\,\mathrm{L\cdot bar\cdot mol^{-1}}$ à $5\,^\circ\mathrm{C}$) : l'eau froide dissout davantage de $\mathrm{CO_2}$.

Plan

1. Introduction
2. Principes thermodynamiques et fonctions d'état
   - Premier principe
   - Transformations particulières
   - Second principe
   - Autres fonctions d'état
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
   - Optimisation d'un procédé chimique

Grandeurs de réaction chimique

Définition

Cas introductif

On peut trouver en pharmacie des poches de froid instantané. Ces poches contiennent une enveloppe avec du nitrate d'ammonium solide $\mathrm{NH_4NO_{3\,(s)}}$ (typiquement $40\,\mathrm{g}$) entourée d'eau (typiquement $150\,\mathrm{g}$). Lorsqu'on appuie sur l'enveloppe, elle se déchire et le nitrate d'ammonium se dissout pour former des ions ammonium $\mathrm{{NH_4}^+_{(aq)}}$ et nitrate $\mathrm{{NO_3}^-_{(aq)}}$.



Grandeurs de réaction chimique

Définition

Cas introductif

On peut trouver en pharmacie des poches de froid instantané. Ces poches contiennent une enveloppe avec du nitrate d'ammonium solide $\mathrm{NH_4NO_{3\,(s)}}$ (typiquement $40\,\mathrm{g}$) entourée d'eau (typiquement $150\,\mathrm{g}$). Lorsqu'on appuie sur l'enveloppe, elle se déchire et le nitrate d'ammonium se dissout pour former des ions ammonium $\mathrm{{NH_4}^+_{(aq)}}$ et nitrate $\mathrm{{NO_3}^-_{(aq)}}$.



Comment calculer la température atteinte par le système (et donc par la poche de froid) à la fin de cette transformation chimique ?

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

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

avec ν_i les coefficients **stœchiométriques 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

$$\mathrm{CaCl_{2\,(s)}} = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$$

Grandeurs de réaction chimique

Définition

Rappel

On peut modéliser une réaction chimique par une équation telle que

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

avec ν_i les coefficients **stœchiométriques 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

$$\mathrm{CaCl_{2\,(s)}} = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$$

Les coefficients stœchiométriques sont -1 pour le chlorure de calcium $\mathrm{CaCl_{2\,(s)}}$, $+1$ pour l'ion calcium $\mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}}$ et $+2$ pour l'ion chlorure $\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$.

Grandeurs de réaction chimique

Définition

Rappel

L'**avancement** d'une réaction est noté ξ (prononcer "xi"). C'est une variable exprimée en moles définissant l'état d'une transformation chimique. Grâce à elle, on peut déterminer la quantité de matière à chaque instant d'un composé $n_i(t)$ en fonction de sa quantité de matière initiale $n_{i,0}$

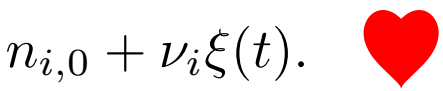
Grandeurs de réaction chimique

Définition

Rappel

L'**avancement** d'une réaction est noté ξ (prononcer "xi"). C'est une variable exprimée en moles définissant l'état d'une transformation chimique. Grâce à elle, on peut déterminer la quantité de matière à chaque instant d'un composé $n_i(t)$ en fonction de sa quantité de matière initiale $n_{i,0}$

$$n_i(t) = n_{i,0} + \nu_i \xi(t).$$



Si la réaction évolue dans le sens direct (ξ croît) : pour les réactifs, $\nu_i < 0$, donc $n_i(t)$ diminue avec le temps ; pour les produits, $\nu_i > 0$, donc $n_i(t)$ augmente avec le temps. C'est l'inverse dans le sens indirect (ξ décroît).

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

$$H^\circ_{m,\text{CaCl}_{2\,(\text{s})}} \quad \text{et} \quad S^\circ_{m,\text{CaCl}_{2\,(\text{s})}}$$

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 $\Delta_r H^\circ$

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

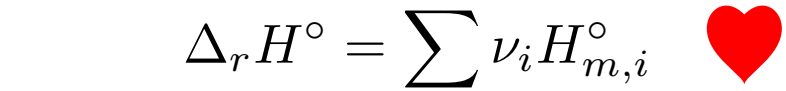
qui correspond à la différence entre les enthalpies molaires standard des produits et celles des réactifs. Elle s'exprime en $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$ (par mole d'avancement) et dépend de l'écriture de l'équation-bilan.
Par exemple, pour la réaction de dissolution du chlorure de calcium, l'enthalpie 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 $\Delta_r H^\circ$

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

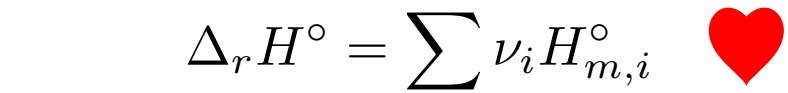
qui correspond à la différence entre les enthalpies molaires standard des produits et celles des réactifs. Elle s'exprime en $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$ (par mole d'avancement) et dépend de l'écriture de l'équation-bilan.
Par exemple, pour la réaction de dissolution du chlorure de calcium, l'enthalpie de réaction est

$$\Delta_r H^\circ = H^\circ_{m,\mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}}} + 2H^\circ_{m,\mathrm{Cl^-_{(aq)}}} - H^\circ_{m,\mathrm{CaCl_{2\,(s)}}}.$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

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

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

qui correspond à la différence entre les enthalpies molaires standard des produits et celles des réactifs. Elle s'exprime en $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$ (par mole d'avancement) et dépend de l'écriture de l'équation-bilan.
Par exemple, pour la réaction de dissolution du chlorure de calcium, l'enthalpie de réaction est

$$\Delta_r H^\circ = H^\circ_{m,\mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}}} + 2H^\circ_{m,\mathrm{Cl^-_{(aq)}}} - H^\circ_{m,\mathrm{CaCl_{2\,(s)}}}.$$

Problème : **les enthalpies molaires standard des espèces chimiques ne sont pas connues**. Il faut donc un autre moyen de 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 $298\,\text{K} = 25\,^\circ\text{C}$:

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 $298\,\text{K} = 25\,^\circ\text{C}$:

- 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 $298\,\text{K} = 25\,^\circ\text{C}$:

- 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 $298\,\text{K} = 25\,^\circ\text{C}$:

- 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 $298\,\text{K} = 25\,^\circ\text{C}$:

- 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 variété allotropique graphite $\text{C}_{(\text{s})}$ (le diamant est une variété moins stable).

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** : la réaction qui produit, à la température T, une mole de cette espèce dans son état standard à partir de corps simples (formés d'un seul élément) dans leur état standard de référence à la même température. 

Par exemple la réaction de formation de l'eau $\mathrm{H_2O_{(l)}}$ 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** : la réaction qui produit, à la température T, une mole de cette espèce dans son état standard à partir de corps simples (formés d'un seul élément) dans leur état standard de référence à la même température. ❤

Par exemple la réaction de formation de l'eau $\mathrm{H_2O_{(l)}}$ est

$$\frac{1}{2}\mathrm{O_{2\,(g)}} + \mathrm{H_{2\,(g)}} = \mathrm{H_2O_{(l)}}\,.$$

La différence d'enthalpies molaires standard entre les produits et les réactifs pour une réaction de formation correspond à **l'enthalpie standard de formation** $\Delta_f H^\circ$. ❤
C'est elle qui est tabulée, plutôt que H°_m de l'espèce.

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.

Toute réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$ peut s'écrire comme la combinaison linéaire, de coefficients ν_i, des réactions de formation de ses constituants A_i (les corps simples de référence, communs à toutes les réactions de formation, s'éliminent car la réaction conserve les éléments). D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de réaction est donc la même combinaison linéaire des enthalpies standard de formation

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i). \quad ❤$$

Grandeurs de réaction chimique

Enthalpie standard de réaction

Pour un corps simple dans son état standard de référence, la réaction de formation est la « réaction nulle » (le corps se forme à partir de lui-même), donc **l'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle, à toute température.** 
Attention, elle n'est nulle que dans l'état standard de référence :
$\Delta_f H^\circ(\mathrm{O_{2(g)}}) = 0$ mais $\Delta_f H^\circ(\mathrm{O_{3(g)}}) = 143\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$;
$\Delta_f H^\circ(\mathrm{C_{graphite}}) = 0$ mais $\Delta_f H^\circ(\mathrm{C_{diamant}}) = 1{,}9\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

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

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2O_{(l)}}) - \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(\mathrm{O_{2(g)}}) - \Delta_f H^\circ(\mathrm{H_{2(g)}}) = \Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2O_{(l)}}).$$

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 standard de formation 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

$$\mathrm{CaCl_{2\,(s)}} = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$$
$$0 = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}} - \mathrm{CaCl_{2\,(s)}}\,.$$

L'enthalpie standard de réaction est donc

$$\Delta_r H^\circ =$$

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 standard de formation 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

$$\mathrm{CaCl_{2\,(s)}} = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$$
$$0 = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}} - \mathrm{CaCl_{2\,(s)}}\,.$$

L'enthalpie standard de réaction est donc

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}}) + 2\Delta_f H^\circ(\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}) - \Delta_f H^\circ(\mathrm{CaCl_{2\,(s)}}).$$

Les enthalpies de formation sont tabulées (à $298\,\mathrm{K}$) : avec $-795{,}4$ ($\mathrm{CaCl_{2\,(s)}}$), $-542{,}8$ ($\mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}}$) et $-167{,}2\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ ($\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$), on obtient $\Delta_r H^\circ = -81{,}8\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

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 standard d'une espèce dans un état physique et dans un autre état physique. Prenons l'exemple de la vaporisation de l'eau

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

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

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 standard d'une espèce dans un état physique et dans un autre état physique. Prenons l'exemple de la vaporisation de l'eau

$$\mathrm{H_2O_{(l)}} = \mathrm{H_2O_{(g)}}$$
$$0 = \mathrm{H_2O_{(g)}} - \mathrm{H_2O_{(l)}}\,.$$

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

$$\Delta_{\mathrm{vap}} H^\circ =$$

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 standard d'une espèce dans un état physique et dans un autre état physique. Prenons l'exemple de la vaporisation de l'eau

$$\mathrm{H_2O_{(l)}} = \mathrm{H_2O_{(g)}}$$
$$0 = \mathrm{H_2O_{(g)}} - \mathrm{H_2O_{(l)}}\,.$$

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

$$\Delta_{\mathrm{vap}}H^\circ = \Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2O_{(g)}}) - \Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2O_{(l)}}) = -241{,}8 - (-285{,}8)$$
$$\Delta_{\mathrm{vap}}H^\circ = 44{,}0\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}},$$

soit environ $2400\,\mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}$: ordre de grandeur de l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à connaître. ❤

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 différence : contrairement aux H°_m, les **entropies molaires standard absolues** S°_m sont connues et tabulées (à $298\,\mathrm{K}$), grâce au troisième principe.

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 différence : contrairement aux H°_m, les **entropies molaires standard absolues** S°_m sont connues et tabulées (à $298\,\mathrm{K}$), grâce au troisième principe.

Troisième principe : l'entropie de tout corps pur parfaitement cristallisé est nulle au zéro absolu $0\,\mathrm{K}$. C'est cette référence qui permet de tabuler des entropies absolues. 

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 différence : contrairement aux H°_m, les **entropies molaires standard absolues** S°_m sont connues et tabulées (à $298\,\mathrm{K}$), grâce au troisième principe.

Troisième principe : l'entropie de tout corps pur parfaitement cristallisé est nulle au zéro absolu $0\,\mathrm{K}$. C'est cette référence qui permet de tabuler des entropies absolues. ♥

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 :

$$S^\circ_{m,\mathrm{solide}} < S^\circ_{m,\mathrm{liquide}} \ll S^\circ_{m,\mathrm{gaz}}. \quad ♥$$

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.
En reprenant l'exemple de la dissolution du chlorure de calcium

$$\mathrm{CaCl_{2\,(s)}} = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$$
$$0 = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}} - \mathrm{CaCl_{2\,(s)}}$$

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

$$\Delta_r S^\circ =$$

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.
En reprenant l'exemple de la dissolution du chlorure de calcium

$$\mathrm{CaCl_{2\,(s)}} = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$$
$$0 = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}} - \mathrm{CaCl_{2\,(s)}}$$

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

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{m,\mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}}} + 2S^\circ_{m,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}} - S^\circ_{m,\mathrm{CaCl_{2\,(s)}}}.$$

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

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

Les entropies molaires des gaz étant très supérieures à celles des phases condensées, on peut prévoir le signe de l'entropie standard de réaction à partir de la **variation de quantité de matière gazeuse** $\Delta\nu_{\text{gaz}} = \sum_{i\ \text{gaz}} \nu_i$: 

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

Les entropies molaires des gaz étant très supérieures à celles des phases condensées, on peut prévoir le signe de l'entropie standard de réaction à partir de la **variation de quantité de matière gazeuse** $\Delta\nu_{\text{gaz}} = \sum_{i\ \text{gaz}} \nu_i$: 

- si $\Delta\nu_{\text{gaz}} > 0$ (plus de moles de gaz dans les produits que dans les réactifs), le désordre augmente donc $\Delta_r S^\circ > 0$; si $\Delta\nu_{\text{gaz}} < 0$, alors $\Delta_r S^\circ < 0$;

Grandeurs de réaction chimique

Entropie standard de réaction

Les entropies molaires des gaz étant très supérieures à celles des phases condensées, on peut prévoir le signe de l'entropie standard de réaction à partir de la **variation de quantité de matière gazeuse** $\Delta\nu_{\text{gaz}} = \sum_{i\ \text{gaz}} \nu_i$: 

- si $\Delta\nu_{\text{gaz}} > 0$ (plus de moles de gaz dans les produits que dans les réactifs), le désordre augmente donc $\Delta_r S^\circ > 0$; si $\Delta\nu_{\text{gaz}} < 0$, alors $\Delta_r S^\circ < 0$;
- si $\Delta\nu_{\text{gaz}} = 0$ (en particulier sans gaz), on ne peut pas conclure sans les tables : $|\Delta_r S^\circ|$ est faible et son signe peut être contre-intuitif. Ainsi pour la dissolution $\mathrm{CaCl_{2\,(s)}} = \mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$, avec $S^\circ_m = 105$ ($\mathrm{CaCl_{2\,(s)}}$), -53 ($\mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}}$) et $56{,}5$ ($\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}}$) $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$, on trouve $\Delta_r S^\circ \approx -45\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} < 0$: les ions structurent les molécules d'eau autour d'eux.

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 $\Delta_r S^\circ$ obtenues on peut exprimer l'**enthalpie libre standard 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 $\Delta_r S^\circ$ obtenues on peut exprimer l'**enthalpie libre standard 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 $\Delta_r S^\circ$ obtenues on peut exprimer l'**enthalpie libre standard 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 $\Delta_r S^\circ$ obtenues on peut exprimer l'**enthalpie libre standard de réaction** $\Delta_r G^\circ$ grâce à la définition de G

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

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



Les enthalpie libre, enthalpie et entropie standard 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, en dehors des changements d'état des constituants.



Souvent, en calculant les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à $298\,\text{K}$, 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 $\Delta_r S^\circ$ obtenues on peut exprimer l'**enthalpie libre standard de réaction** $\Delta_r G^\circ$ grâce à la définition de G

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

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



Les enthalpie libre, enthalpie et entropie standard 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, en dehors des changements d'état des constituants.



Souvent, en calculant les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à $298\,\text{K}$, 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 **transformation monobare** (sans travail autre que celui des forces de pression), la quantité de chaleur reçue par le système (par exemple la solution dans laquelle a lieu la réaction) peut être calculée à partir de la variation d'enthalpie

$$\Delta H = Q.$$

Le caractère thermique d'une réaction est défini par le signe de son enthalpie standard de réaction : 

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On a vu que dans le cas d'une **transformation monobare** (sans travail autre que celui des forces de pression), la quantité de chaleur reçue par le système (par exemple la solution dans laquelle a lieu la réaction) peut être calculée à partir de la variation d'enthalpie

$$\Delta H = Q.$$

Le caractère thermique d'une réaction est défini par le signe de son enthalpie standard de réaction : 

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est **endothermique** : lorsqu'elle a lieu dans le sens direct, le système reçoit de la chaleur de l'extérieur ($Q > 0$).

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On a vu que dans le cas d'une **transformation monobare** (sans travail autre que celui des forces de pression), la quantité de chaleur reçue par le système (par exemple la solution dans laquelle a lieu la réaction) peut être calculée à partir de la variation d'enthalpie

$$\Delta H = Q.$$

Le caractère thermique d'une réaction est défini par le signe de son enthalpie standard de réaction : 

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est **endothermique** : lorsqu'elle a lieu dans le sens direct, le système reçoit de la chaleur de l'extérieur ($Q > 0$).
- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est **exothermique** : lorsqu'elle a lieu dans le sens direct, le système fournit de la chaleur à l'extérieur ($Q < 0$). Si $\Delta_r H^\circ = 0$, elle est **athermique**.

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

En négligeant les enthalpies de mélange, l'enthalpie du système s'écrit $H \approx \sum_i n_i H^\circ_{m,i}(T)$. Pour une **transformation monobare et monotherme** d'avancement ξ (les n_i varient de $\nu_i \xi$ à T fixée), on obtient donc la chaleur échangée à partir de l'enthalpie standard de réaction

$$Q = \Delta H = \xi \, \Delta_r H^\circ(T).$$



Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

En négligeant les enthalpies de mélange, l'enthalpie du système s'écrit $H \approx \sum_i n_i H^\circ_{m,i}(T)$. Pour une **transformation monobare et monotherme** d'avancement ξ (les n_i varient de $\nu_i \xi$ à T fixée), on obtient donc la chaleur échangée à partir de l'enthalpie standard de réaction

$$Q = \Delta H = \xi \, \Delta_r H^\circ(T). \quad \heartsuit$$

Si la transformation est **monobare et adiabatique** ($Q = 0$), alors

$$\Delta H = 0,$$

mais on ne peut plus écrire $\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ$ car la température du système varie. Comme il n'y a pas 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 transformation monobare et adiabatique ?

Exemple : dissolution du nitrate d'ammonium (poche de froid)
$\mathrm{NH_4NO_{3(s)}} = \mathrm{{NH_4}^+_{(aq)}} + \mathrm{{NO_3}^-_{(aq)}}$ dans l'eau.

$$\mathrm{NH_4NO_{3(s)}} + \text{eau},\ T_i \xrightarrow{\Delta H = 0} \mathrm{{NH_4}^+_{(aq)}} + \mathrm{{NO_3}^-_{(aq)}} + \text{eau},\ T_f$$

H étant une fonction d'état, on calcule ΔH par un chemin fictif en **deux étapes** : 

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

Comment obtenir la valeur de la température finale d'une transformation monobare et adiabatique ?

Exemple : dissolution du nitrate d'ammonium (poche de froid)
$\mathrm{NH_4NO_{3(s)}} = \mathrm{{NH_4}^+_{(aq)}} + \mathrm{{NO_3}^-_{(aq)}}$ dans l'eau.

$$\mathrm{NH_4NO_{3(s)}} + \text{eau},\ T_i \xrightarrow{\Delta H = 0} \mathrm{{NH_4}^+_{(aq)}} + \mathrm{{NO_3}^-_{(aq)}} + \text{eau},\ T_f$$

$$\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ(T_i) \searrow$$

$$\mathrm{{NH_4}^+_{(aq)}} + \mathrm{{NO_3}^-_{(aq)}} + \text{eau},\ T_i$$

H étant une fonction d'état, on calcule ΔH par un chemin fictif en **deux étapes** : ❤

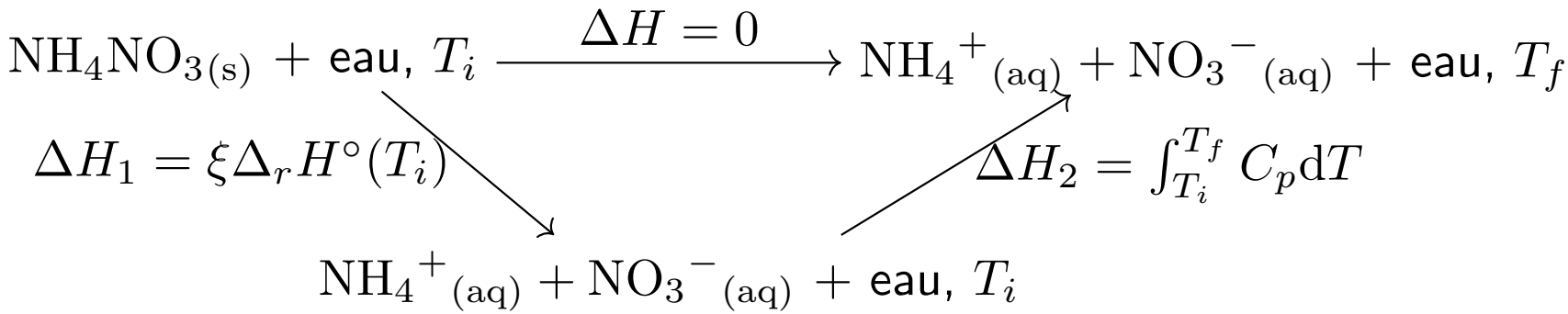
- dissolution monobare et monotherme à T_i : $\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ(T_i)$;

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

Comment obtenir la valeur de la température finale d'une transformation monobare et adiabatique ?

Exemple : dissolution du nitrate d'ammonium (poche de froid)
$\mathrm{NH_4NO_{3(s)}} = \mathrm{{NH_4}^+_{(aq)}} + \mathrm{{NO_3}^-_{(aq)}}$ dans l'eau.



H étant une fonction d'état, on calcule ΔH par un chemin fictif en **deux étapes** :

- dissolution monobare et monotherme à T_i : $\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ(T_i)$;
- chauffage de T_i à T_f du système *final* : $\Delta H_2 = \int_{T_i}^{T_f} C_p \mathrm{d}T$, C_p capacité thermique de **tout** le système final (produits, réactifs en excès, solvant).

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On peut donc égaliser la variation d'enthalpie pour la transformation réelle en une étape, et pour le chemin fictif en deux étapes, soit

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

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

On peut donc égaliser la variation d'enthalpie pour la transformation réelle en une étape, et pour le chemin fictif en deux étapes, soit

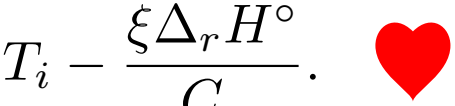
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{soit} \quad 0 = \xi \Delta_r H^\circ + \int_{T_i}^{T_f} C_p \mathrm{d}T.$$

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

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

On peut alors exprimer la température finale T_f

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



Il faut donc connaître ξ, $\Delta_r H^\circ$ et la capacité thermique du système final $C_p = \sum_i n_i C^\circ_{p,m,i}$.

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

Démarche inverse : la calorimétrie. En mesurant l'élévation de température $T_f - T_i$ dans un calorimètre (enceinte adiabatique, transformation monobare), la même relation permet de **déterminer expérimentalement une enthalpie standard de réaction**

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

Il faut alors connaître la capacité thermique du calorimètre et de son contenu (mesurée au préalable) et l'avancement ξ (réaction totale ou dosage).

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

Retour au cas introductif : poche de froid contenant $m = 40\,\text{g}$ de $\text{NH}_4\text{NO}_{3\,(\text{s})}$ ($M = 80\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et $150\,\text{g}$ d'eau, initialement à $T_i = 25\,^\circ\text{C}$.
Données à $298\,\text{K}$: $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_{3\,(\text{s})}) = -365{,}6$,
$\Delta_f H^\circ({\text{NH}_4}^+_{(\text{aq})}) = -132{,}5$, $\Delta_f H^\circ({\text{NO}_3}^-_{(\text{aq})}) = -207{,}4\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
$c_{\text{eau}} = 4{,}18\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

- Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = -132{,}5 - 207{,}4 + 365{,}6 = 25{,}7\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$: dissolution **endothermique**.
- Le nitrate d'ammonium est très soluble : dissolution totale, $\xi = n = m/M = 0{,}50\,\text{mol}$.

Grandeurs de réaction chimique

Effets thermiques en conditions monobares

Retour au cas introductif : poche de froid contenant $m = 40\,\text{g}$ de $\text{NH}_4\text{NO}_{3\,(\text{s})}$ ($M = 80\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et $150\,\text{g}$ d'eau, initialement à $T_i = 25\,^\circ\text{C}$.
Données à $298\,\text{K}$: $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_{3\,(\text{s})}) = -365{,}6$, $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4{}^+{}_{(\text{aq})}) = -132{,}5$, $\Delta_f H^\circ(\text{NO}_3{}^-{}_{(\text{aq})}) = -207{,}4\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $c_{\text{eau}} = 4{,}18\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

- Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = -132{,}5 - 207{,}4 + 365{,}6 = 25{,}7\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$: dissolution **endothermique**.
- Le nitrate d'ammonium est très soluble : dissolution totale, $\xi = n = m/M = 0{,}50\,\text{mol}$.
- Capacité thermique du système final, assimilée à celle de l'eau : $C_p \approx 150\,\text{g} \times 4{,}18\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} = 627\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.
- $T_f = T_i - \dfrac{\xi \Delta_r H^\circ}{C_p} = 25\,^\circ\text{C} - \dfrac{0{,}50 \times 25{,}7 \times 10^3}{627} \approx 5\,^\circ\text{C}$: la poche refroidit jusqu'à quelques degrés.

Remarque : la dissolution de CaCl_2 ($\Delta_r H^\circ < 0$) sert au contraire dans les poches de *chaud*.

Plan

1. Introduction
2. Principes thermodynamiques et fonctions d'état
   - Premier principe
   - Transformations particulières
   - Second principe
   - Autres fonctions d'état
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
   - Optimisation d'un procédé chimique

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 et du dihydrogène H_2 ; Carl Bosch l'industrialisa en 1913. On nomme ce procédé **le procédé 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 et du dihydrogène H_2 ; Carl Bosch l'industrialisa en 1913. On nomme ce procédé **le procédé 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

Appliquons le critère $\Delta G \leq 0$ à une réaction chimique. Pour une transformation isotherme et isobare, les quantités de matière varient de $\mathrm{d}n_i = \nu_i \mathrm{d}\xi$, donc

$$\mathrm{d}G = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) \mathrm{d}\xi = \Delta_r G \, \mathrm{d}\xi$$

en définissant l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ telle que

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

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Appliquons le critère $\Delta G \leq 0$ à une réaction chimique. Pour une transformation isotherme et isobare, les quantités de matière varient de $\mathrm{d}n_i = \nu_i \mathrm{d}\xi$, donc

$$\mathrm{d}G = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) \mathrm{d}\xi = \Delta_r G \, \mathrm{d}\xi$$

en définissant l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ telle que

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

avec $G_{m,i}$ l'enthalpie libre molaire partielle de i $(= \mu_i)$. Le critère $\mathrm{d}G = \Delta_r G \, \mathrm{d}\xi \leq 0$ montre que **le signe de $\Delta_r G$ fixe le sens d'évolution** : $\Delta_r G < 0 \Rightarrow \mathrm{d}\xi > 0$ (sens direct), $\Delta_r G > 0 \Rightarrow \mathrm{d}\xi < 0$ (sens indirect) ; **équilibre chimique : $\Delta_r G = 0$, minimum de $G(\xi)$**. Une réaction spontanée $(\Delta_r G \neq 0)$ est irréversible ; réversible seulement si maintenue à $\Delta_r G \approx 0$ (pile en circuit quasi ouvert).

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

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

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

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

$$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}} \quad ; \quad 0 = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}} - \mathrm{N_{2(g)}} - 3\,\mathrm{H_{2(g)}}\,.$$

L'enthalpie libre de réaction est

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

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

$$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}} \quad ; \quad 0 = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}} - \mathrm{N_{2(g)}} - 3\,\mathrm{H_{2(g)}}\,.$$

L'enthalpie libre de réaction est

$$\Delta_r G = 2\mu(\mathrm{NH_{3(g)}}) - \mu(\mathrm{N_{2(g)}}) - 3\mu(\mathrm{H_{2(g)}}).$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Mais comme on l'a vu, on n'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 n'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 $\Delta_r G$

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

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Mais comme on l'a vu, on n'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 $\Delta_r G$

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

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

Mais comme on l'a vu, on n'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 $\Delta_r G$

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

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 n'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 $\Delta_r G$

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

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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r. \quad ❤$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

À l'équilibre, l'enthalpie libre de réaction est nulle $\Delta_r G = 0$, donc le quotient de réaction Q_r prend la valeur $\mathrm{e}^{-\Delta_r G^\circ / RT}$ qui ne dépend que de T :

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

À l'équilibre, l'enthalpie libre de réaction est nulle $\Delta_r G = 0$, donc le quotient de réaction Q_r prend la valeur $\mathrm{e}^{-\Delta_r G^\circ / RT}$ qui ne dépend que de T : c'est **la constante thermodynamique d'équilibre** $K^\circ(T)$, dont la valeur était toujours fournie en première année. On retrouve **la loi d'action des masses** et on obtient l'expression de K°

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

$$\Delta_r G = 0 \quad ; \quad 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ \quad ; \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$K^\circ = \mathrm{e}^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}.$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

À l'équilibre, l'enthalpie libre de réaction est nulle $\Delta_r G = 0$, donc le quotient de réaction Q_r prend la valeur $\mathrm{e}^{-\Delta_r G^\circ / RT}$ qui ne dépend que de T : c'est **la constante thermodynamique d'équilibre** $K^\circ(T)$, dont la valeur était toujours fournie en première année. On retrouve **la loi d'action des masses** et on obtient l'expression de K°

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

$$\Delta_r G = 0 \quad ; \quad 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ \quad ; \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$K^\circ = \mathrm{e}^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}.$$

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

$$\mathrm{N_{2\,(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2\,(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3\,(g)}}\,.$$

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

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

$$K^\circ(298\,\mathrm{K}) =$$

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

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

$$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}\,.$$

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

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

$$K^\circ(298\,\mathrm{K}) = \mathrm{e}^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = \mathrm{e}^{-\frac{-33\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8{,}314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times 298\,\mathrm{K}}} = 6\times10^5.$$

Comme la constante d'équilibre K° est très grande devant 1 (critère usuel $K^\circ > 10^4$, règle empirique qui dépend de la stœchiométrie et des conditions initiales), on peut dire qu'à $T = 298\,\mathrm{K}$ **la réaction est quasi totale** du point de vue thermodynamique. Pourtant, à cette température, elle est **infiniment lente** (blocage cinétique) : c'est ce qui a imposé à Haber de chauffer et de chercher un catalyseur (voir plus loin).

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°

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$
$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q_r$$
$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right).$$



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°

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$
$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q_r$$
$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right).$$

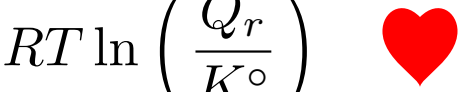


On retrouve les règles de prédiction d'évolution d'une réaction chimique.

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

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

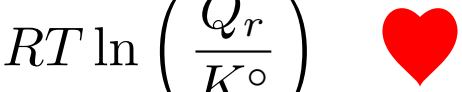


$\Delta_r G < 0$		
$\Delta_r G > 0$		
$\Delta_r G = 0$		

Équilibres chimiques

Enthalpie libre standard de réaction

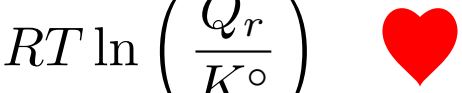
$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$$



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

Équilibres chimiques

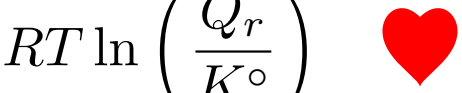
Enthalpie libre standard de réaction

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

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

Équilibres chimiques

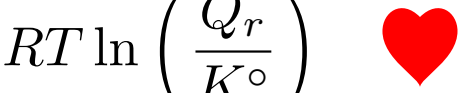
Enthalpie libre standard de réaction

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

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

Équilibres chimiques

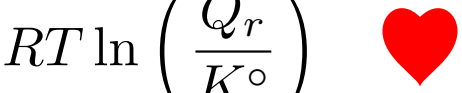
Enthalpie libre standard de réaction

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

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

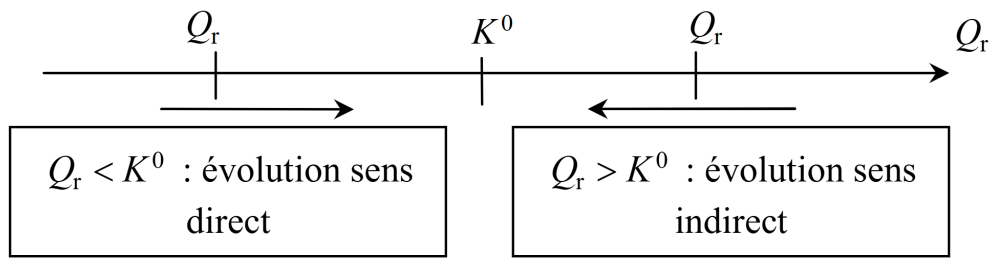
$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$$ 

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

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



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

$$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}\,.$$

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

$$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}\,.$$

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

$$\begin{aligned}
\Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \\
&= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a^2(\mathrm{NH_{3(g)}})}{a(\mathrm{N_{2(g)}}) \times a^3(\mathrm{H_{2(g)}})} \right) \\
&= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\frac{P^2_{\mathrm{NH_3}}}{(P^\circ)^2}}{\frac{P_{\mathrm{N_2}}}{P^\circ} \times \frac{P^3_{\mathrm{H_2}}}{(P^\circ)^3}} \right) \\
&= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{P^2_{\mathrm{NH_3}} \times (P^\circ)^2}{P_{\mathrm{N_2}} \times P^3_{\mathrm{H_2}}} \right).
\end{aligned}$$

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

Dans l'approximation d'Ellingham, on a

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} =$$

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

Dans l'approximation d'Ellingham, on a

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

ce qui permet de **calculer K° à toute température** à partir des tables à $298\,\mathrm{K}$. En dérivant par rapport à T, on obtient **la relation de van 't Hoff** (fournie dans les énoncés ; il faut savoir l'exploiter)

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

Dans l'approximation d'Ellingham, on a

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

ce qui permet de **calculer K° à toute température** à partir des tables à $298\,\mathrm{K}$. En dérivant par rapport à T, on obtient **la relation de van 't Hoff** (fournie dans les énoncés ; il faut savoir l'exploiter)

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

dont la forme intégrée, entre deux températures T_1 et T_2, s'écrit

$$\ln \frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \quad \heartsuit$$

Elle donne $K^\circ(T_2)$ à partir de $K^\circ(T_1)$ et $\Delta_r H^\circ$, ou $\Delta_r H^\circ$ à partir de deux valeurs de K°.

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

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

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

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

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

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

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, dans une transformation monobare et monotherme dans le sens direct, le transfert thermique est

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

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

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

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, dans une transformation monobare et monotherme dans le sens direct, le transfert thermique est positif car $Q = \xi \Delta_r H^\circ > 0$, le système reçoit de la chaleur : la réaction est **endothermique**.
  D'après la relation de van 't Hoff la dérivée est positive $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} > 0$:

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

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

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

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, dans une transformation monobare et monotherme dans le sens direct, le transfert thermique est positif car $Q = \xi \Delta_r H^\circ > 0$, le système reçoit de la chaleur : la réaction est **endothermique**.
  D'après la relation de van 't Hoff la dérivée est positive $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} > 0$: 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 **relation de van 't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction est modifiée par la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, dans une transformation monobare et monotherme dans le sens direct, le transfert thermique est

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

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

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

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, dans une transformation monobare et monotherme dans le sens direct, le transfert thermique est négatif car $Q = \xi \Delta_r H^\circ < 0$, le système cède de la chaleur : la réaction est **exothermique**.
  D'après la relation de van 't Hoff la dérivée est négative $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} < 0$:

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

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

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

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, dans une transformation monobare et monotherme dans le sens direct, le transfert thermique est négatif car $Q = \xi \Delta_r H^\circ < 0$, le système cède de la chaleur : la réaction est **exothermique**.
  D'après la relation de van 't Hoff la dérivée est négative $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} < 0$: 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 **relation de van 't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction est modifiée par la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ = 0$, dans une transformation monobare et monotherme le transfert thermique est

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

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

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

- Si $\Delta_r H^\circ = 0$, dans une transformation monobare et monotherme le transfert thermique est nul car $Q = \xi \Delta_r H^\circ = 0$: la réaction est **athermique** (à ne pas confondre avec *adiabatique*, propriété des parois). D'après la relation de van 't Hoff la dérivée est nulle $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = 0$:

Équilibres chimiques

Relation de van 't Hoff

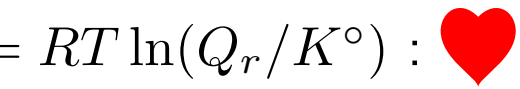
La **relation de van 't Hoff** permet, en connaissant le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, de prévoir qualitativement comment la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction est modifiée par la température T

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

- Si $\Delta_r H^\circ = 0$, dans une transformation monobare et monotherme le transfert thermique est nul car $Q = \xi \Delta_r H^\circ = 0$: la réaction est **athermique** (à ne pas confondre avec *adiabatique*, propriété des parois).
  D'après la relation de van 't Hoff la dérivée est nulle $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = 0$: la constante d'équilibre K° ne dépend pas de T.
  Les réactions athermiques ne sont pas influencées par un changement de température. ❤

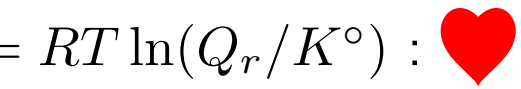
Équilibres chimiques

Optimisation d'un procédé chimique

Pour **optimiser une synthèse** (déplacer l'équilibre dans le sens direct), on peut agir sur le système de deux façons, puisque le sens d'évolution est donné par le signe de $\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ)$: 

Équilibres chimiques

Optimisation d'un procédé chimique

Pour **optimiser une synthèse** (déplacer l'équilibre dans le sens direct), on peut agir sur le système de deux façons, puisque le sens d'évolution est donné par le signe de $\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ)$: 

- **modifier la valeur de** K° : seule la température agit sur K° (relation de van 't Hoff) ;

Équilibres chimiques

Optimisation d'un procédé chimique

Pour **optimiser une synthèse** (déplacer l'équilibre dans le sens direct), on peut agir sur le système de deux façons, puisque le sens d'évolution est donné par le signe de $\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ)$: ❤

- **modifier la valeur de** K° : seule la température agit sur K° (relation de van 't Hoff) ;
- **modifier la valeur de** Q_r à K° fixée (température fixée) : par la pression, ou par la composition (ajout ou retrait d'un constituant). Si Q_r devient inférieur à K°, le système évolue dans le sens direct jusqu'à un nouvel état d'équilibre.

Équilibres chimiques

Optimisation d'un procédé chimique

Influence de la pression (à T fixée, pour une réaction faisant intervenir des gaz parfaits) : avec $a_i = P_i/P^\circ = x_i P/P^\circ$,

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

Équilibres chimiques

Optimisation d'un procédé chimique

Influence de la pression (à T fixée, pour une réaction faisant intervenir des gaz parfaits) : avec $a_i = P_i/P^\circ = x_i P/P^\circ$,

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i x_i^{\nu_i} \times \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta\nu_{\text{gaz}}} \quad \text{avec} \quad \Delta\nu_{\text{gaz}} = \sum_{i\ \text{gaz}} \nu_i.$$

Équilibres chimiques

Optimisation d'un procédé chimique

Influence de la pression (à T fixée, pour une réaction faisant intervenir des gaz parfaits) : avec $a_i = P_i/P^\circ = x_i P/P^\circ$,

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i x_i^{\nu_i} \times \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta\nu_{\text{gaz}}} \quad \text{avec} \quad \Delta\nu_{\text{gaz}} = \sum_{i\ \text{gaz}} \nu_i.$$

Partant d'un état d'équilibre ($Q_r = K^\circ$), une augmentation de P à composition momentanément inchangée :

- si $\Delta\nu_{\text{gaz}} < 0$: Q_r diminue, $Q_r < K^\circ$, $\Delta_r G < 0$: évolution dans le **sens direct** ;
- si $\Delta\nu_{\text{gaz}} > 0$: Q_r augmente, évolution dans le sens indirect ;
- si $\Delta\nu_{\text{gaz}} = 0$: pas d'effet.

Une augmentation de pression favorise le sens qui diminue la quantité de matière gazeuse. ❤

Influence de la composition (à T et V fixés, gaz parfaits ou solutés) :

Influence de la composition (à T et V fixés, gaz parfaits ou solutés) :

- l'**ajout d'un réactif** (ou le **retrait d'un produit**) fait diminuer Q_r : le système évolue dans le **sens direct**, qui consomme ce réactif. Exemple industriel : on retire l'ammoniac au fur et à mesure (liquéfaction) pour déplacer la synthèse.
- l'**ajout d'un produit** fait augmenter Q_r : évolution dans le sens indirect.

Influence de la composition (à T et V fixés, gaz parfaits ou solutés) :

- l'**ajout d'un réactif** (ou le **retrait d'un produit**) fait diminuer Q_r : le système évolue dans le **sens direct**, qui consomme ce réactif. Exemple industriel : on retire l'ammoniac au fur et à mesure (liquéfaction) pour déplacer la synthèse.
- l'**ajout d'un produit** fait augmenter Q_r : évolution dans le sens indirect.
- l'**ajout d'un constituant inerte** (ne figurant pas dans l'équation) à T et V fixés ne modifie ni les pressions partielles ni les concentrations : **aucun effet**. (À T et P fixées, il dilue le mélange gazeux : même effet qu'une diminution de pression.) 

Retour au cas introductif : le procédé Haber-Bosch

$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}$, avec $\Delta_r H^\circ = -92\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_r S^\circ = -198\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

- Réaction **exothermique** : K° diminue quand T augmente ; la thermodynamique recommande une **basse température**. . . mais la réaction est alors beaucoup trop lente (blocage cinétique). Compromis industriel : $T \approx 400$ à $500\,^\circ\mathrm{C}$ et un **catalyseur** (fer) qui accélère la réaction sans modifier K°.

Retour au cas introductif : le procédé Haber-Bosch

$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}$, avec $\Delta_r H^\circ = -92\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_r S^\circ = -198\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

- Réaction **exothermique** : K° diminue quand T augmente ; la thermodynamique recommande une **basse température**. . . mais la réaction est alors beaucoup trop lente (blocage cinétique). Compromis industriel : $T \approx 400$ à $500\,^\circ\mathrm{C}$ et un **catalyseur** (fer) qui accélère la réaction sans modifier K°.
- $\Delta\nu_{\mathrm{gaz}} = 2 - 1 - 3 = -2 < 0$: une **haute pression** favorise la formation d'ammoniac ; industriellement $P \approx 150$ à $300\,\mathrm{bar}$ (limitée par le coût des installations).
- L'ammoniac est retiré du mélange par liquéfaction et les réactifs non convertis sont recyclés.

Équilibres chimiques

Optimisation d'un procédé chimique : capacité numérique

Taux d'avancement à l'équilibre $\tau = \xi_{\text{éq}}/\xi_{\max}$ pour un mélange initial stœchiométrique ($1\,\text{mol}$ de N_2, $3\,\text{mol}$ de H_2), en fonction de T à P fixée : on résout $Q_r(\tau) = K^\circ(T)$ par dichotomie.

```
import numpy as np
from scipy.optimize import brentq
R, P0 = 8.314, 1.0          # J/K/mol ; bar
DrH, DrS = -91.8e3, -198.1  # J/mol ; J/K/mol (Ellingham)
def K0(T):                  # constante d'equilibre
    return np.exp(-(DrH - T*DrS)/(R*T))
def tau_eq(T, P):           # taux d'avancement a l'equilibre
    def f(tau):             # N2 + 3H2 = 2NH3, xi_max = 1 mol
        xNH3 = 2*tau/(4-2*tau); xN2 = (1-tau)/(4-2*tau); xH2 = 3*xN2
        return xNH3**2/(xN2*xH2**3)*(P0/P)**2 - K0(T)
    return brentq(f, 1e-9, 1-1e-9)
T = np.linspace(400, 900, 200)
for P in (1, 100, 300):
    plt.plot(T, [tau_eq(t, P) for t in T], label=f"P = {P} bar")
```

Résultats : à $700\,\text{K}$, $\tau \approx 0{,}01$ sous $1\,\text{bar}$, $0{,}45$ sous $100\,\text{bar}$, $0{,}65$ sous $300\,\text{bar}$; τ décroît avec T (exothermique) et croît avec P ($\Delta\nu_{\text{gaz}} < 0$).

Résumé

- Définitions de l'**enthalpie libre** d'un système fermé de composition variable : $G = H - TS = U + PV - TS$; et $G = \sum_i \mu_i n_i$. G est un **potentiel thermodynamique** pour les transformations monothermes et monobares : $\Delta G = -T_{ext} S_c \leq 0$ ($\Delta G = 0$: transformation réversible) ; l'état d'équilibre est le minimum de G, soit $\Delta_r G = 0$ pour une réaction chimique.
- Définition du **potentiel chimique** d'un composé i : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ avec μ_i° le potentiel chimique standard et a_i l'activité chimique du composé ; et $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{(T,P,n_{j \neq i})}$.

Résumé

- Définition de l'**état standard** : état conventionnel de référence, à la température T et sous $P^\circ = 1\,\text{bar}$: gaz parfait pur, phase condensée pure, ou soluté à $c^\circ = 1\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec le comportement de la dilution infinie. Les grandeurs molaires y sont dites standard et tabulées (à $298\,\text{K}$).
- 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 standard entre les produits et les réactifs $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H^\circ_{m,i}$ avec ν_i le coefficient stœchiométriques 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 : $\mathrm{O}_{2(\mathrm{g})}$ à $298\,\mathrm{K}$).
- Définition de l'**enthalpie standard de formation** : enthalpie standard de la réaction de formation, $\Delta_f H^\circ$. L'enthalpie standard de formation d'un corps simple *dans son état standard de référence* est nulle (mais $\Delta_f H^\circ(\mathrm{O}_{3(\mathrm{g})}) \neq 0$, $\Delta_f H^\circ(\mathrm{C}_{\mathrm{diamant}}) \neq 0$).
- Usage de **la loi de Hess** : une enthalpie standard de réaction peut s'écrire comme la différence entre les enthalpies standard 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 standard $H_{m,i}^\circ$.

Résumé

- Définition de l'**enthalpie standard de changement d'état** : différence d'enthalpies standard de formation d'un composé entre les états physiques final et initial. Ex : enthalpie standard de vaporisation de l'eau $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) \approx 44\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \approx 2{,}4\,\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$.
- Définition de l'**entropie standard de réaction** : différence d'entropies molaires standard absolues entre les produits et les réactifs $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ_{m,i}$ avec ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique des composés. L'entropie molaire d'un solide est plus faible que celle d'un liquide, elle-même très inférieure à celle d'un gaz : le signe de $\Delta_r S^\circ$ est celui de $\Delta\nu_{\text{gaz}} = \sum_{i\ \text{gaz}} \nu_i$; si $\Delta\nu_{\text{gaz}} = 0$ on ne peut pas conclure sans les tables.

Résumé

- 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 sont considérées indépendantes de la température (en dehors des changements d'état) :
  $\Delta_r G^\circ(T) \simeq \Delta_r H^\circ(298\,\mathrm{K}) - T\Delta_r S^\circ(298\,\mathrm{K})$. On peut donc utiliser les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ calculées à $298\,\mathrm{K}$ pour obtenir $\Delta_r G^\circ(T)$ et $K^\circ(T)$ à n'importe quelle température.

Résumé

- Définition d'une **réaction exothermique** : $\Delta_r H^\circ < 0$; dans une transformation monobare et monotherme dans le sens direct, le système fournit de la chaleur à l'extérieur, $Q = \xi \Delta_r H^\circ < 0$.
- Définition d'une **réaction endothermique** : $\Delta_r H^\circ > 0$; le système reçoit alors de la chaleur de l'extérieur, $Q = \xi \Delta_r H^\circ > 0$.
- Définition d'une **réaction athermique** : $\Delta_r H^\circ = 0$ (à ne pas confondre avec une transformation *adiabatique*, $Q = 0$, imposée par les parois).
- Définition de la **température de flamme** : température atteinte à la fin d'une transformation monobare et adiabatique (combustion) ; on la calcule par un chemin fictif en deux étapes : $0 = \xi \Delta_r H^\circ + C_p(T_f - T_i)$.

Résumé

- 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 $K^\circ(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$.
- 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 $\Delta_r G = 0$, le système est à l'équilibre. Critère sous-jacent : $\mathrm{d}G = \Delta_r G \, \mathrm{d}\xi \leq 0$ à T et P fixées.

Résumé

- Emploi de **la relation de van 't Hoff** : $\mathrm{d}\ln K^\circ/\mathrm{d}T = \Delta_r H^\circ/RT^2$, soit, dans l'approximation d'Ellingham, $\ln[K^\circ(T_2)/K^\circ(T_1)] = -(\Delta_r H^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)$. Le signe de $\Delta_r H^\circ$ (caractère exothermique, endothermique ou athermique) nous permet de déterminer comment évolue la constante d'équilibre avec la température : les constantes d'équilibre des réactions exothermiques diminuent avec la température, celles des réactions endothermiques augmentent avec la température, celles des réactions athermiques ne dépendent pas de la température.
- **Optimisation d'un procédé** : on déplace l'équilibre en modifiant K° (température, van 't Hoff) ou Q_r à T fixée : une augmentation de pression favorise le sens qui diminue la quantité de matière gazeuse ($\Delta\nu_{\mathrm{gaz}}$) ; l'ajout d'un réactif ou le retrait d'un produit favorise le sens direct ; un inerte ajouté à T et V fixés n'a aucun effet. La thermodynamique ne dit rien de la vitesse : le choix industriel (Haber-Bosch : $450\,^\circ$C, 200 bar, catalyseur) est un compromis avec la cinétique.