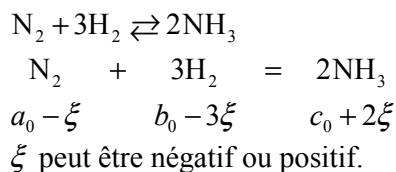


Chapitre 9 : Application des principes de la thermodynamique à l'étude des réactions chimiques

I Grandeurs relatives à la réaction chimique

A) Avancement de la réaction

1) Exemple



2) Définition

Pour une réaction $\lambda_1 A_1 + \dots + \lambda_n A_n = \lambda_{n+1} A_{n+1} + \dots + \lambda_p A_p$.

- Coefficients stoechiométriques :

$$v_i = -\lambda_i \text{ pour } i \leq n.$$

$$v_i = \lambda_i \text{ pour } p \geq i > n$$

$$v_i = 0 \text{ pour } i > p.$$

- Conservation de la matière :

$$n_i = n_{i_0} + v_i \xi, \text{ ou } \boxed{dn_i = v_i d\xi}.$$

3) Propriétés

- ξ est extensif, correspond à une quantité de matière et a pour unité la mole.
- ξ varie entre ξ_{\min} et ξ_{\max} :
 ξ_{\min} : consommation complète d'un produit (au moins)
 ξ_{\max} : consommation complète d'un réactif (au moins)
- ξ est formel : il dépend de l'écriture de la réaction :
Si on multiplie les v_i par k , ξ sera divisé par k .
- Si il y a deux réactions α et β simultanées, d'avancements ξ_α, ξ_β :
$$dn_i = v_{i,\alpha} d\xi_\alpha + v_{i,\beta} d\xi_\beta.$$

4) Description de l'évolution d'un système fermé

- Pour décrire l'état du système, il faut connaître T, P, n_1, \dots, n_p
- Pour décrire son évolution, il suffit de T, P et ξ .

B) Grandeurs de réaction

1) Définition

Pour une grandeur X extensive (par exemple $H, S, G, C_p \dots$), exprimée en fonction de T, P, ξ , on définit :

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

Attention : $\Delta_r X \neq \Delta X$.

On note parfois $\Delta_r = \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T,P}$: opérateur de Lewis.

2) Expression

$$dX = \frac{\partial X}{\partial T} dT + \frac{\partial X}{\partial P} dP + \Delta_r X d\xi.$$

Si on exprime X en fonction de T, P et des n_i :

$$dX = \frac{\partial X}{\partial T} dT + \frac{\partial X}{\partial P} dP + \sum_i \frac{\partial X}{\partial n_i} dn_i.$$

On a $\left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,\xi} = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,n_i}$ car si ξ est constant, les n_i aussi et vice-versa.

De même, $\left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,\xi} = \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,n_i}$.

$$\text{Donc } \Delta_r X d\xi = \sum_i \frac{\partial X}{\partial n_i} \nu_i d\xi.$$

On note $\left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = X_i$: grandeur molaire partielle relative à i .

$$\text{Ainsi, } \Delta_r X = \sum_i \nu_i X_i.$$

Exemple :

Pour $X = G$, on a $\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_i$ et $G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i$.

$$\text{Donc } \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i.$$

(Attention à ne pas confondre avec $G = \sum_i n_i \mu_i$)

3) Propriétés

- $\Delta_r X$ est un paramètre intensif
- $\Delta_r X$ dépend de T, P, ξ .
- $\frac{\partial X}{\partial \xi}$: comme ξ est formel, $\Delta_r X$ est aussi formel.

(Si les ν_i sont multipliés par k dans l'écriture de la réaction, $\Delta_r X$ aussi)

C) Grandeurs standard

1) Etat standard

- Pour les gaz, liquides, solides purs :
C'est leur état à $P = P^0 = 1\text{bar}$.
 - Pour les constituants d'un mélange :
C'est l'état des constituants s'ils étaient seuls à $P = P^0$
 - Pour les constituants d'une solution :
 - Pour le solvant, c'est l'état s'il était pur à $P = P^0$
 - Pour les solutés, c'est l'état à la concentration $c_i = c^0$ et à $P = P^0$
- Et dans tous les cas, à l'état standard, on a $\mu_i = \mu_i^0(T)$

2) Grandeurs molaires standard relatives au constituant i .

- Définition :

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

X_i^0 : X_i lorsque i est dans l'état standard.

Exemple : $H \rightarrow H_i \rightarrow H_i^0$; $G \rightarrow \mu_i \rightarrow \mu_i^0 \dots$

- Corollaire :

Dans l'état standard, tout est fixé sauf T . Ainsi, $X_i^0 = X_i^0(T)$.

3) Grandeurs standard de réaction

- Définition :

Pour une réaction chimique donnée, avec des coefficients stoechiométriques

donnés ν_i : $\Delta_r X^0 = \sum \nu_i X_i^0$

Exemple : $C + CO_2 = 2CO$

$$\Delta_r H^0 = 2H_{CO}^0 - H_C^0 - H_{CO_2}^0$$

$$\Delta_r G^0 = 2\mu_{CO}^0 - \mu_C^0 - \mu_{CO_2}^0$$

- Propriétés :

$\Delta_r X^0$ dépend uniquement de T et de l'écriture de la réaction.

D) Récapitulatif

1) Les 5 familles

$$\begin{array}{lllll} X & X_i = \frac{\partial X}{\partial n_i} & X_i^0(T) & \Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P} & \Delta_r X^0 = \sum \nu_i X_i^0 \\ H & H_i & H_i^0(T) & \Delta_r H & \Delta_r H^0 \\ S & S_i & S_i^0(T) & \Delta_r S & \Delta_r S^0 \\ G & G_i = \mu_i & \mu_i^0(T) & \Delta_r G & \Delta_r G^0 \\ C_p & C_{p,i} & C_{p,i}^0(T) & \Delta_r C_p & \Delta_r C_p^0 \end{array}$$

2) Structure des relations

- $G = H - TS$
 $\left(\frac{\partial}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} : G_i = H_i - TS_i, \text{ d'où } G_i^0 = H_i^0 - TS_i^0$
 $\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T,P} : \Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S, \text{ et } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$
- $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$
 $\frac{\partial}{\partial n_i} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial n_i}$ et $\frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \xi}$ (Théorème de Schwarz)
Donc $\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -S_i, \frac{d\mu_i^0}{dT} = -S_i^0, \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = -\Delta_r S, \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0$
- $\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}$
Donc $\frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} = -\frac{H_i}{T^2}, \frac{d\frac{\mu_i^0}{T}}{dT} = -\frac{H_i^0}{T^2}, \frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H}{T^2}, \frac{d\frac{\Delta_r G^0}{T}}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$.
- $\frac{\partial H}{\partial T} = C_p \dots \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$
- $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T} \dots \frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$

II Application du 1^{er} principe : thermochimie

A) Enthalpie de réaction

1) Définition

Pour une réaction donnée :

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

2) Expression

$$\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

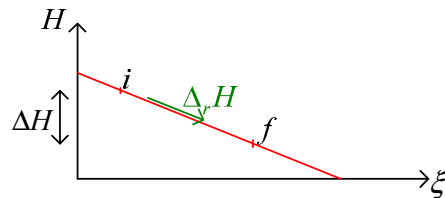
$$\text{Et } \left. \begin{array}{l} \Delta_r G = \sum v_i \mu_i \\ \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \end{array} \right\} \Delta_r G = \sum v_i \mu_i^0(T) + RT \sum v_i \ln a_i$$

$$\text{Donc } \Delta_r H = -T^2 \times \left(\underbrace{\frac{d \sum v_i \mu_i^0}{dT}}_{-\frac{\Delta_r H^0}{T^2}} + R \frac{\partial (\sum v_i \ln a_i)}{\partial T} \right)$$

Or, $a_i = 1; P_i / P^0; x_i; c_i / c^0$: indépendant de T (d'après les hypothèses simplificatrices)

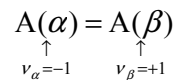
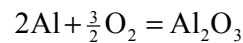
$$\text{Donc } \Delta_r H = \Delta_r H^0(T)$$

3) Variation de H au cours d'une réaction à T, P constantes



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

4) Changement de phase d'un corps pur



$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi}, \quad H = n_\alpha H_{m,\alpha} + n_\beta H_{m,\beta} \quad \text{à } T, P = P_e(T).$$

$H_{m,\alpha}$ et $H_{m,\beta}$ sont indépendants de ξ , donc :

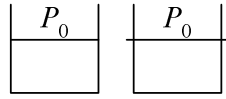
$$\Delta_r H = -1 \times H_{m,\alpha} + 1 \times H_{m,\beta} = H_{m,\beta} - H_{m,\alpha}$$

$$\text{On note } L(T) = \Delta_r H$$

B) Effet thermique dans une réaction chimique

On considère un système S fermé et thermoélastique : $W = -\int P_{\text{ext}} dV$

1) Réaction à P_{ext} constant.



La pression du système n'est pas nécessairement définie pendant la réaction.

- Relation fondamentale :

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{le système est fermé})$$

$$= Q - P_{\text{ext}} \Delta V$$

$$= Q - P_f V_f + P_i V_i$$

Donc $\Delta H = Q$.

- Cas où $T_i = T_f$:

- Expression de Q :

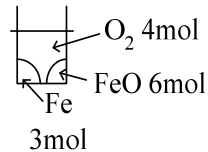
$$\text{Trajet fictif} \begin{cases} P = P_{\text{ext}} = \text{cte} \\ T = T_{\text{ext}} = \text{cte} \end{cases}$$

$$\text{Ainsi, } \Delta H = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}}_{=\Delta_r H = \Delta_r H^0} d\xi = \Delta_r H^0 \times \Delta \xi$$

Donc $Q = \Delta_r H^0 \times \Delta \xi$

- Exemple :

Etat initial :



Etat final : $n_{O_2} = 6 \text{ mol}$.

On cherche la chaleur dégagée par la réaction :

$\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{FeO}$; pour cette réaction, $\Delta_r H^0 = -260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C .

$$\begin{array}{cccc} 3 & 4 & 6 & (\xi_i = 0) \\ 3 - \xi & 4 - \xi/2 & 6 + \xi & \\ & 6 & & \rightarrow \xi_f = -4 \text{ mol} \end{array}$$

Ainsi, $Q = 1040 \text{ kJ}$ (le système a reçu de la chaleur)

$$\begin{array}{cccc} \text{On aurait pu écrire } 2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{O}_2 & & & \\ 3 & 4 & 6 & (\xi_i = 0) \\ 3 - \xi & 4 - \xi/2 & 6 + \xi & \\ & 6 & & \rightarrow \xi_f = 2 \text{ mol} \end{array}$$

Et l'enthalpie de réaction devient $\Delta_r H^0 = 520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

On a toujours $Q = 1040 \text{ kJ}$

- Cas où $T_i \neq T_f$:

- Expression de Q :

On considère une transformation isobare : $\Delta H = H(T_f, P, \xi_f) - H(T_i, P, \xi_i)$

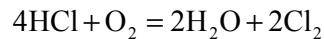
$$\begin{array}{ccc}
 T_i, P, \xi_i & \xrightarrow{T=T_i} & T_i, P, \xi_f \\
 \downarrow \xi = \xi_i & & \downarrow \xi = \xi_f \\
 T_f, P, \xi_i & \xrightarrow{T=T_f} & T_f, P, \xi_f
 \end{array}$$

$$\text{Ainsi, } \Delta H = \Delta_r H^0(T_i) \times \Delta \xi + \int_{T_i}^{T_f} C_p(T, P, \xi_f) dT$$

$$\text{Ou } \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T, P, \xi_i) dT + \Delta_r H^0(T_f) \times \Delta \xi$$

- Exemple :

Avec $T_i = 298\text{K}$, on considère la réaction :



$$6 \quad 2 \quad 3 \quad 1$$

$$4 \quad 1,5 \quad 4 \quad 2$$

On a $\xi_i = 0$, $\xi_f = 0,5\text{mol}$

$$\text{Donc } \Delta H = \Delta_r H^0(T_i) \times 0,5 + \int_{T_i}^{T_f} 4C_{p,\text{HCl}} + 1,5C_{p,\text{O}_2} + 4C_{p,\text{H}_2\text{O}} + 2C_{p,\text{Cl}_2} dT$$

$$\text{Ou } \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} 6C_{p,\text{HCl}} + 2C_{p,\text{O}_2} + 3C_{p,\text{H}_2\text{O}} + 1C_{p,\text{Cl}_2} dT + \Delta_r H^0(T_f) \times 0,5$$

• Réaction adiabatique :

On a $T_i \neq T_f$, $Q = 0$

On veut calculer T_f :

$$\text{On a } \Delta H = 0 = \Delta_r H^0(T_i) \Delta \xi + \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

(L'autre écriture ne convient pas ici car il faudrait connaître $\Delta_r H^0(T_f)$ alors qu'on cherche à calculer T_f ...)

2) Réactions à volume constant

• Relation générale :

$$\Delta U = Q + W$$

• Cas où $T_i = T_f$:

- Pour une phase condensée, $U \approx H$

- Pour une phase gazeuse : $U = H - PV = H - n_g RT$ (n_g : nombre de moles de gaz)

$$\text{Ainsi, } \Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT, \text{ et } Q = \underbrace{\Delta_r H^0 \Delta \xi}_{\sim 200\text{kJ}} - \underbrace{\Delta n_g}_{1 \rightarrow 10\text{mol}} \times \underbrace{RT}_{2,5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

La part de $\Delta n_g RT$ n'est donc pas négligeable.

3) Processus endo/exothermiques

- Définition :

Une *transformation* est dite endothermique si $Q > 0$ (c'est-à-dire si le système reçoit de la chaleur), exothermique si $Q < 0$

- Cas d'une réaction à pression extérieure constante et $T_i = T_f$:

Pour une réaction $A = B$, d'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$:

On a $Q = \Delta_r H^0 \Delta \xi$

Si $\Delta_r H^0 > 0$ et $\Delta \xi > 0$, on a $Q > 0$

Si $\Delta_r H^0 < 0$ et $\Delta \xi > 0$, on a $Q < 0$

Réaction endo/exothermique :

Equation bilan pour laquelle $\Delta_r H^0 > 0 / \Delta_r H^0 < 0$

(C'est-à-dire que si la transformation correspondant à la réaction se fait dans le sens direct, on aura $Q > 0 / Q < 0$)

III Application du 2nd principe : évolution et équilibre

A) Condition d'évolution et d'équilibre d'un système chimique

1) Affinité chimique

- Définition :

Pour une réaction chimique dans un système donné, on définit :

$$A = -\sum \nu_i \mu_i$$

- Propriétés :

L'affinité chimique a un caractère formel, c'est une grandeur intensive. A dépend de la température, de la pression et de l'avancement. Elle n'est définie que pour une transformation quasi-statique.

(Attention, il n'y a aucun rapport entre l'affinité chimique et l'affinité électronique)

- Variation élémentaire des fonctions d'état au cours d'une réaction chimique : on a $dn_i = \nu_i d\xi$; ainsi :

$$- dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i = TdS - PdV - Ad\xi$$

Donc $A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V}$, A apparaît comme l'intensif conjugué de ξ .

$$- dH = TdS + VdP - Ad\xi ; A = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P}$$

$$- dF = -SdT - PdV - Ad\xi ; A = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$

$$- dG = -SdT + VdP - Ad\xi ; A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

- Affinité et enthalpie libre de réaction :

On a $A = -\Delta_r G$

2) Expression de l'évolution et de l'équilibre

- Création d'entropie au cours d'une réaction chimique :

Pour un système fermé :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\delta_e S}{dt} + \frac{\delta_i S}{dt}$$

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV - Ad\xi \\ dU &= \delta Q + \delta W \\ \delta W &= -PdV \end{aligned} \right\} \delta Q = TdS - Ad\xi \text{ ou } dS = \underbrace{\frac{\delta Q}{T}}_{\frac{\delta_e S}{dt}} + \frac{A}{T} d\xi$$

Ainsi, $\delta_i S = \frac{A}{T} d\xi$, soit $\frac{\delta_i S}{dt} = \frac{A}{T} \dot{\xi}$

(Rappel : les seules forces exerçant un travail sont les forces de pression)

Remarque :

On a $x = \frac{\delta \xi}{\delta \tau}$ (vitesse de réaction)

Donc $\sigma_s = \frac{A}{T} \dot{x}$

- Pour une évolution irréversible :

- Critère :

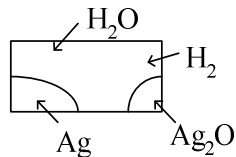
$\frac{\delta_i S}{dt} > 0$, donc $A \dot{\xi} > 0$

Ainsi, si $A > 0$, alors $d\xi > 0$, et la réaction se fait dans le sens direct

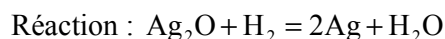
Et si $A < 0$, alors $d\xi < 0$, et la réaction se fait dans le sens indirect.

(D'où le nom d'affinité)

- Exemple :



$\mu_{Ag} = 0$, $\mu_{Ag_2O} = -3$, $\mu_{H_2} = 7$, $\mu_{H_2O} = 10$ (kJ.mol⁻¹)



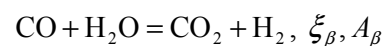
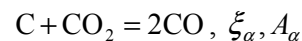
Donc $A = -(-1 \times (-3) - 1 \times 7 + 2 \times 0 + 1 \times 10) = -6$ kJ.mol⁻¹

La réaction se fait donc dans le sens indirect.

- Discussion :

C'est un critère très puissant : il donne l'évolution du système indépendamment des paramètres qu'on maintient constants.

Si on a deux réactions simultanées :



$\delta_i S = \frac{A_\alpha}{T} d\xi_\alpha + \frac{A_\beta}{T} d\xi_\beta$

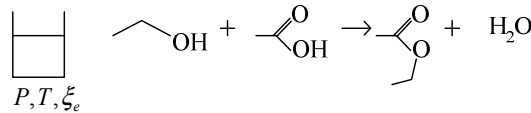
Donc $A_\alpha d\xi_\alpha + A_\beta d\xi_\beta > 0$

- Equilibre chimique :
 - Critère d'équilibre chimique :
- Le système est à l'équilibre chimique si $\forall d\xi, \delta_i S = 0$

C'est-à-dire si $\forall d\xi, \frac{A}{T} d\xi = 0$, ou $A = 0$.

- Discussion :
- (1) ξ doit pouvoir varier sur un petit domaine, donc $\xi \neq \xi_{\min}$ et $\xi \neq \xi_{\max}$.
Ainsi, tous les produits et les réactifs de la réaction coexistent à l'équilibre.
 - (2) Pour la condition d'évolution on avait A de signe donné, et on obtenait le signe de $d\xi$. Là, on a une égalité $\forall d\xi$, et on obtient A .
 - (3) C'est une condition nécessaire et suffisante d'équilibre chimique.

- Déplacement d'équilibre :



On augmente progressivement la température

→ $P, T + dT, \xi_e + d\xi_e$

Transformation d'équilibre : c'est une transformation telle que à tout moment l'équilibre chimique est réalisé.

$$dU = TdS - PdV - Ad\xi = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{A}{T} d\xi = \frac{\delta Q}{T}$$

C'est donc la même écriture que si il n'y avait pas de réaction chimique.

$$\text{Mais } \delta Q = C_p dT + hdP + \underbrace{\Delta_r H^0}_{\neq 0} d\xi$$

B) Variation de A et $\Delta_r G$ au cours d'une réaction chimique

On a $A = -\Delta_r G$. On peut donc travailler indifféremment avec A ou $\Delta_r G$.

1) Expression en fonction des activités

- Expression fondamentale :

$$\text{On a } \Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i, \text{ et } \mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

$$\text{Donc } \Delta_r G = \underbrace{\sum \nu_i \mu_i^0(T)}_{\Delta_r G^0} + RT \ln \prod a_i^{\nu_i}$$

Soit, en posant $Q = \prod a_i^{\nu_i}$: quotient de réaction

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q.$$

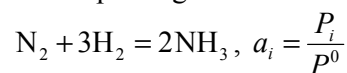
- Comparaison entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r G$:

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0(T)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q = \Delta_r G(T, P, \xi)$$

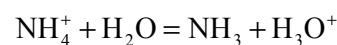
2) Expression du quotient de réaction

- En phase gazeuse :



$$\text{Donc } Q = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}\right)^3}$$

- En solution :



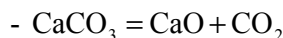
$$\text{Solvant : } a_i = 1 ; \text{ solutés : } a_i = \frac{c_i}{c^0}$$

$$Q = \frac{\frac{c_{\text{NH}_3}}{c^0} \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c^0}}{\frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c^0} \times 1}$$

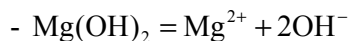
$$\text{Si on pose } [A_i] = \frac{c_i}{c^0}, Q = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

- En phase hétérogène :

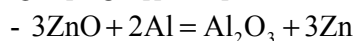
$a_i = 1$ pour un solide/liquide pur.



$$Q = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$$



$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$



$$Q = 1$$



$$\text{Si C est pur, } a_c = 1, \text{ et } Q = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P^0 P_{\text{CO}_2}}$$

$$\text{Si C est dans un alliage, } a_c = x_c, \text{ et } Q = \frac{P_{\text{CO}}^2}{x_c P^0 P_{\text{CO}_2}}$$

3) Variation de G au cours d'une réaction chimique

Pour l'enthalpie on a une variation affine en fonction de ξ .

Qu'en est-il pour G ?

• Exemple 1 :

Réaction en phase gazeuse à pression et température constantes :



$$n_0 \quad 0$$

$$n_0 - \xi \quad \xi$$

Ainsi, $\xi \in [0, n_0]$.

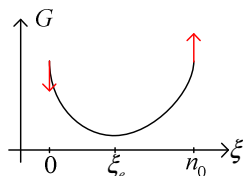
- Etude de $G(\xi)$:

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

On a $P_A V = n_A RT$, $P_B V = n_B RT$.

$$\text{Donc } \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\xi}{n_0 - \xi}$$

ξ	0	ξ_e	n_0
$\Delta_r G$	$-\infty$	0	$+\infty$
G			



- Interprétation :

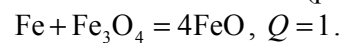
Sens d'évolution : si l'état initial est entre 0 et ξ_e , $\Delta_r G < 0$, donc $A > 0$ et donc $d\xi > 0$

Si l'état initial est entre ξ_e et n_0 , on a $d\xi < 0$.

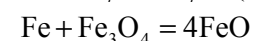
A l'équilibre, on a $A = 0$, donc $\Delta_r G = 0$, soit $\xi = \xi_e$.

• Exemple 2 :

Réaction entre solides à (pression et) température constantes



Donc $\Delta_r G = \Delta_r G^0(T)$: on a une variation affine

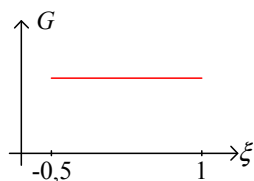


$$1 \quad 2 \quad 2$$

$$1 - \xi \quad 2 - \xi \quad 2 + 4\xi$$

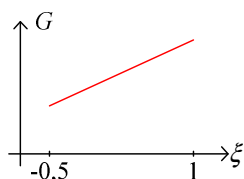
$$\xi_{\max} = 1 \text{ mol}, \xi_{\min} = -0,5 \text{ mol}$$

- A $T = 570^\circ\text{C} = T_i$, on a $\Delta_r G^0(T_i) = 0$



Equilibre indifférent.

- Pour $T < T_i$, $\Delta_r G^0 > 0$



On a donc une évolution jusqu'à ξ_{\min} . Il n'y a pas d'équilibre chimique (car $A \neq 0$), mais on a un équilibre physique.

- Analogue pour $T > T_i$ ($\Delta_r G^0 < 0$)

T_i s'appelle température d'inversion.

IV Les grandeurs standard de réaction

A) Relation entre les grandeurs standard de réaction

Relations de Kirchhoff :

$$\bullet \quad \frac{\partial H}{\partial T} = C_p, \text{ donc } \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} = \Delta_r C_p, \text{ d'où } \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0.$$

$$(\Delta_r C_p^0 = \sum \nu_i C_p^0(T))$$

$$\bullet \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T}, \text{ donc } \frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}.$$

$$G = H - TS, \text{ donc } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0.$$

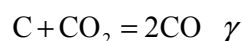
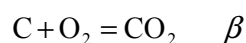
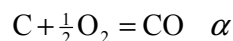
Relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}, \text{ donc } \frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}.$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \text{ donc } \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0.$$

B) Cas de réactions chimiques non indépendantes

1) Exemple



On a « $2\alpha - \beta = \gamma$ », ou plus rigoureusement $\nu_{i,\gamma} = 2\nu_{i,\alpha} - \nu_{i,\beta}$

$$\text{Donc } \Delta_{r,\gamma} S^0 = \sum \nu_{i,\gamma} S_i^0 = \sum (2\nu_{i,\alpha} - \nu_{i,\beta}) S_i^0 = 2\Delta_{r,\alpha} S^0 - \Delta_{r,\beta} S^0$$

2) Généralisation

Si $v_i = a v_{i,\alpha} + b v_{i,\beta} + \dots$, alors $\Delta_r X^0 = a \Delta_{r,\alpha} X^0 + b \Delta_{r,\beta} X^0 + \dots$

Dans le cas particulier où $X = H$, cette relation est le théorème de Hess.

C) Enthalpie standard de réaction

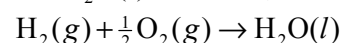
1) Enthalpie standard de formation d'un composé i .

- Définition :

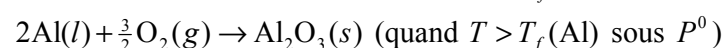
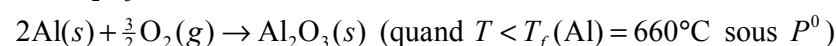
$\Delta_f H_i^0(T) = \Delta_r H^0(T)$ pour la réaction de formation d'une mole de i à partir des corps purs simples dans leur état standard à T .

- Exemples :

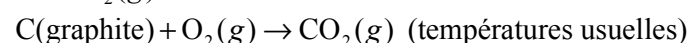
- $\text{H}_2\text{O}(l)$: à 40°C ,



- $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$:



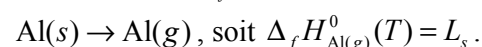
- $\text{CO}_2(g)$:



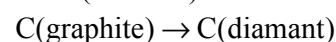
- $\text{O}_2(g)$:



- $\text{Al}(g)$ ($T < T_f$)



- $\text{C}(\text{diamant})$:



- Pour des corps simples dans l'état standard à la température T :

Pour un composé $X_a Y_b$: les corps simples les plus stables sont de la forme

X_m, Y_n .

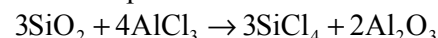
Exceptions :

Le carbone graphite est *toujours* l'état standard (même s'il est moins stable)

Le dihydrogène et le dioxygène ont aussi *toujours* leur état standard gazeux (même si la phase liquide est plus stable)

2) Enthalpie standard de réaction

- Exemple :

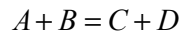


- Généralisation :

Théorème de Hess : $\Delta_r H^0 = \sum v_i \Delta_f H_i^0$.

3) Interprétation du signe de $\Delta_r H^0$.

- Thermicité de la réaction :



$$\Delta_r H^0 \leq 0$$

Si $\Delta_r H^0 > 0$, la réaction est endothermique

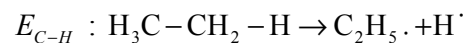
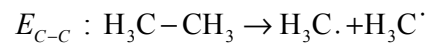
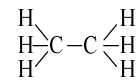
Si $\Delta_r H^0 < 0$, la réaction est exothermique.

- Energie de liaison :

- Définition :

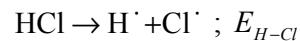
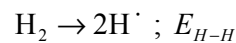
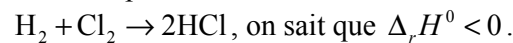
E_{A-B} : énergie à fournir pour réaliser la réaction $A-B \rightarrow A \cdot + \cdot B$ (pour une mole de réactifs)

Exemple :



- On a $E_{A-B} = \Delta_r H^0$ pour la réaction $A-B \rightarrow A \cdot + \cdot B$.

- Exemple :



$$\text{Donc } \underbrace{\Delta_r H^0}_{<0} = E_{H-H} + E_{Cl-Cl} - 2E_{HCl}$$

$$\text{Donc } \frac{1}{2}(E_{H-H} + E_{Cl-Cl}) < E_{HCl}.$$

- Généralisation :

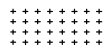
Si $\Delta_r H^0 < 0$, les liaisons formées sont plus stables que les liaisons rompues.

Si $\Delta_r H^0 > 0$, les liaisons formées sont moins stables que les liaisons rompues.

D) Entropie standard de réaction

1) Entropie molaire standard du constituant i .

- Principe de Nernst : $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ pour un corps pur parfaitement cristallisé.



Justification : lorsque la température atteint le 0 absolu, les particules n'ont plus de mouvement, et toutes les positions sont alors parfaitement déterminées ; on est ainsi en accord avec la thermodynamique statistique ($S = k_B \ln \underbrace{W}_{=1}$)

- Pour un solide parfaitement cristallisé, $\frac{dS_i^0}{dT} = \frac{C_{p,i}^0(T)}{T}$.

Donc $S_i^0(T) - \underbrace{S_i^0(T=0)}_{=0} = \int_0^T \frac{C_{p,i}^0(T')}{T'} dT'$.

- Pour un liquide ou un gaz, $S_i^0(T) = S_i^0(T_f) + \int_{T_f}^T \frac{C_{p,i}^0(T')}{T'} dT'$

(T_f : température de fusion ; on peut calculer $S_i^0(T_f)$ à partir du solide)

$S_i^0(T)$ est donc déterminé de façon absolue (et $S_i^0 > 0$)

2) Interprétation du signe de $\Delta_r S^0$.

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_i S_i^0 \leq 0$$

- Etat physique des constituants :

Gaz à 25°C : $S_i^0 \sim 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Liquide, solide : $S_i^0 \ll 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

	C(s)	Al(s)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)	CO(g)	N ₂ (g)	NH ₃ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(l)
$S_i^0(298\text{K})$	5,7	28	189	213	198	191	192	250	70

(Mais : $S_{\text{H}_2}^0(298\text{K}) = 131 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$; $\Delta_r S^0 \sim 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

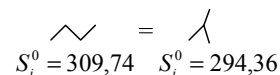
$2\text{Al} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$; $\Delta_r S^0 \sim -300 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_i S_i^0 \sim (\sum_{i \text{ gaz}} \nu_i) S_{\text{gaz}}^0$$

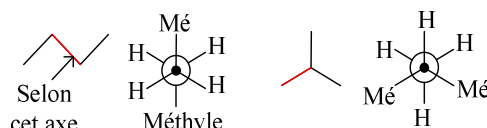
Ainsi, $\Delta_r S^0$ correspond en quelque sorte à une mesure de la variation de moles de gaz.

Remarque : quand il n'y a pas de variation de moles de gaz, on ne peut pas faire la même interprétation.

- Structure des constituants :



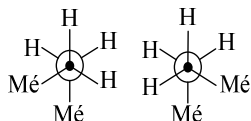
Représentation de Newman :



○ carbone à l'arrière • carbone à l'avant

Pour le premier :

On a plusieurs représentations (conformation) possibles : en plus de la précédente, on a aussi :



Pour le deuxième, il n'y en a qu'une seule.

Ainsi, S_i^0 est plus grand quand il y a plusieurs conformations (plus de « désordre »)

E) Calcul des grandeurs standard de réaction

Pour une réaction donnée, on veut calculer $\Delta_r H^0(T), \Delta_r G^0(T)$

1) Données thermodynamiques

Dans les tables, pour un constituant i dans un état donné :

- $C_{p,i}^0(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots$ (développement limité)

- $\Delta_f H_i^0(T_0 = 298\text{K})$ (positif ou négatif)

- $S_i^0(T_0 = 298\text{K})$ (positif)

(Ces grandeurs peuvent être calculées par calorimétrie)

2) Calcul des grandeurs

- $\Delta_r C_p^0(T) = \sum \nu_i C_{p,i}^0(T)$

- $\Delta_r H^0(T)$:

$$\Delta_r H^0(T_0) = \sum \nu_i \Delta_f H_i^0(T_0)$$

Puis $\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0(T)$

D'où $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(T) dT$

- $\Delta_r S^0(T)$:

$$\Delta_r S^0(T_0) = \sum \nu_i S_i^0(T_0)$$

$$\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}, \text{ d'où } \Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT$$

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

Ou $\Delta_r G^0(T_0) = \Delta_r H^0(T_0) - T_0\Delta_r S^0(T_0)$,

$$\text{Puis } \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}, \text{ soit } \frac{\Delta_r G^0}{T} = \frac{\Delta_r G^0(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} dT$$

Ou $\frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0(T) \dots$