

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Nicolas CHIREUX

RÉSUMÉ THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Chapitre 1

Thermodynamique de la transformation chimique

1.1 Expressions différentielles des principes de la thermodynamique

1.1.1 Premier principe

Rappels

Premier principe : Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état U extensive appelée énergie interne dont la variation entre deux états est liée à l'énergie échangée par le système avec l'extérieur :

$$\Delta U + \Delta E_{macro} = Q + W \quad (1.1)$$

où U et E_{macro} sont des grandeurs d'état et Q et W sont des grandeurs d'échange

Pour un gaz $\delta W_{pression} = -p_{ext}.dV$ et $\delta W_{pression} = -p.dV$ si la transformation est réversible.

Si la transformation est monochore $\Delta U = Q_v$.

Si la transformation est monobare $\Delta H = Q_p$.

Expression différentielle

Le premier principe s'écrit sous forme élémentaire :

$$dU + dE_{macro} = \delta Q + \delta W \quad (1.2)$$

dU est une variation de grandeur d'état qu'on peut rendre aussi petite que l'on veut -i.e. nulle - : c'est du point de vue mathématique une différentielle totale exacte. On aura :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.3)$$

δQ et δW sont des grandeurs d'échange : on peut les rendre très petites mais non nulles.

Nous pourrions de même définir une forme infinitésimale pour $H = U + pV$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (1.4)$$

On a $H = H(T, p)$.

1.1.2 Deuxième principe

Rappel

Formulation d'Ilya Prigogine (Prix Nobel 1977 & 2003)

Deuxième principe : Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état S extensive appelée entropie dont la variation entre deux états peut s'écrire :

$$\Delta S = S_e + S_c \quad (1.5)$$

où $S_c \geq 0$ l'égalité étant réalisée pour une transformation réversible et

$$S_e = \int_{transf.} \frac{\delta Q_i}{T_{f_i}} \quad (1.6)$$

i désignant la frontière du système.

S est une grandeur d'état liée aux nombres de micro-états accessibles au système et S_e et S_c sont des grandeurs d'échange.

Formulation historique

Deuxième principe : Tout système thermodynamique fermé est caractérisé par une fonction d'état S extensive appelée entropie. Lorsqu'un système isolé est le siège de transformations spontanées - donc irréversibles -, son entropie ne peut que croître. lorsque le maximum est atteint, le système est en équilibre.

Formulation différentielle

Le second principe sous forme différentielle s'écrit :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_c \geq 0 \quad \text{et} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_f} \quad (1.7)$$

Conséquences

Le premier principe nous donne que $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$. Or $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$. On a alors pour un système fluide, que la transformation soit réversible ou non :

$$dU = TdS - pdV \quad (1.8)$$

De même sachant que $H = U + pV$ et donc que $dH = dU + pdV + Vdp$:

$$dH = TdS + Vdp \quad (1.9)$$

1.1.3 Troisième principe

Troisième principe : L'entropie d'un système quelconque peut toujours être prise égale à zéro à la température du zéro absolu.

1.1.4 Conséquences mathématiques

Critère de Schwarz

Sachant que dU est une différentielle totale exacte, elle obéit au critère de Schwarz à savoir

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \quad (1.10)$$

Or

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (1.11)$$

Alors

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (1.12)$$

De même on montre avec H que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad (1.13)$$

Relations induites par l'équation d'état

Supposons que le fluide étudié soit régi par une équation d'état de la forme $f(p, V, T) = 0$. Alors

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{V,T} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{p,T} dV + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V} dT = 0 \quad (1.14)$$

On en déduit immédiatement que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{V,T}}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{p,T}}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{V,T}}{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}} \quad (1.15)$$

D'où l'identité

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \quad (1.16)$$

1.2 Enthalpie libre

1.2.1 Définition

A partir du premier principe, nous avons défini les fonctions d'état U et H . A partir du deuxième principe, c'est la fonction S qui avait été introduite.

Les expressions différentielles étaient :

$$dU = TdS - pdV + Xdx \quad \text{et} \quad dH = TdS + Vdp + Xdx \quad (1.17)$$

où X est une grandeur intensive quelconque associée à la grandeur extensive x .

Rem : on rappelle qu'un système réagit à un déséquilibre de grandeur intensive X en faisant varier la grandeur extensive x associée pour faire disparaître l'inhomogénéité de X . Par exemple, un système réagit à un déséquilibre de pression entre compartiments en faisant varier les volumes de ces derniers. Un système réagira à un déséquilibre de potentiel en transférant des charges. Ainsi de suite.

Il est évident que l'énergie interne est bien adaptée aux paramètres (S, V, x) . On rappelle qu'une fonction d'état est bien adaptée à un paramètre si on peut simplifier directement sa forme différentielle quand ce paramètre est constant. Si la transformation est isochore, le terme $-pdV$ s'annule dans dU . Par contre si la transformation est isobare, on ne peut rien simplifier. U est adaptée pour V mais pas pour P .

De même H est adaptée pour (S, p, x) .

En chimie, beaucoup de transformations se font à T et p constants. Or nous n'avons pas pour l'instant de fonction d'état qui soit adaptée à ce couple de paramètres. Nous allons donc en créer une en appliquant une transformation de Legendre à H . On pose :

$$G = H - TS \Rightarrow dG = Vdp - SdT + Xdx \quad (1.18)$$

On voit que G est bien adaptée pour (T, p, x) ce qui était le but recherché. De plus dG étant une différentielle totale exacte, on a Or

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,x} = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,x} = -S \quad (1.19)$$

Alors d'après Schwarz

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) \quad (1.20)$$

1.2.2 Évolution d'un système

Envisageons une transformation isotherme et isobare mais non nécessairement réversible.

On sait que $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$.

Or $dS = \delta S_e + \delta S_i$ avec $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$ et $\delta S_i \geq 0$.

Donc $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

L'expression de dG se réduit en sachant qu'on ne peut pas remplacer δQ par TdS puisque la transformation n'est pas nécessairement réversible :

$$dG_{T,p} = \delta Q - TdS - SdT + Vdp = \delta Q - TdS \Rightarrow dG_{T,p} \leq 0$$

L'enthalpie libre d'un système ne pouvant échanger que du travail dû aux forces de pression et de l'énergie thermique lors d'une transformation isotherme et isobare ne peut que diminuer. A l'équilibre $dG_{T,p} = 0$

Si le système échange un travail autre que celui relatif aux forces de pression noté $\delta W_a = Xdx$, on démontre de même qu'à T et p constants :

$$dG_{T,p} \leq \delta W_a \Leftrightarrow G_1 - G_2 \geq -W_a \quad (1.21)$$

Le **travail récupérable** est égal à la diminution de G d'où le nom de potentiel thermodynamique pour l'enthalpie libre.

1.3 Le potentiel chimique

1.3.1 Définition

Soit un système constitué de plusieurs constituants sous diverses phases éventuellement. Soient n_1, n_2, \dots les nombres de moles de ces constituants. Si on a un constituant sous plusieurs phases, il faut donner ses nombres de moles dans chacune des phases où il apparaît. Les divers n_i peuvent varier.

Par définition, le **potentiel chimique** du constituant i dans le mélange est :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (1.22)$$

Alors

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.23)$$

1.3.2 Grandeur molaire partielle

A toute grandeur extensive Y , on peut associer la grandeur molaire partielle y_i relative au constituant i par :

$$y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i} \quad (1.24)$$

Y étant une grandeur extensive, on a

$$Y(T,p,\lambda n_1 \dots \lambda n_i \dots) = \lambda Y(T,p,n_1 \dots n_i \dots) \quad (1.25)$$

1.3.3 Expressions du potentiel chimique - activité d'un constituant

Pour un mélange quelconque

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.26)$$

où a_i est l'activité du constituant i définie de la manière suivante :

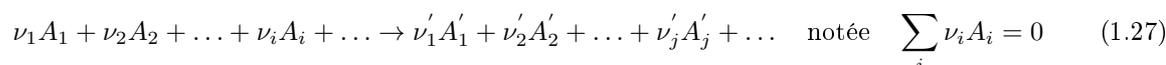
- $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ pour un gaz parfait
- $a_i = 1$ pour un solide ou liquide pur
- $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ pour un soluté
- $a_i = 1$ pour le solvant
- $a_i = x_i$ pour un solide ou liquide dans une solution idéale

μ_i° est le potentiel chimique dans l'état standard : cela correspond au constituant seul sous une pression $P^\circ = 1\text{bar}$ ou sous une concentration $c^\circ = 1\text{mol.L}^{-1}$. Il y a un état standard par température.

1.4 Grandeurs de réaction

1.4.1 Avancement

Soit un système fermé siège d'une réaction chimique :



Dans la forme compacte, les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques comptés positivement pour les produits et négativement pour les réactifs.

On note $n_i(t)$ la quantité de A_i à t . Les évolutions des divers $n_i(t)$ sont liées par les coefficients stœchiométriques intervenant dans 1.54.

Définition : on appelle avancement ξ de la réaction la quantité telle que

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1.28)$$

ξ s'exprime en mol.

1.4.2 Définition d'une grandeur de réaction

Soit $X = X(T, p, \xi)$ une grandeur extensive. On appelle grandeur de réaction $\Delta_r X(T, p, \xi)$ la grandeur

$$\Delta_r X(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial X(T, p, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad (1.29)$$

1.4.3 Grandeur standard de réaction

Définition

État standard : Dans l'état standard, les réactifs et les produits sont **purs et séparés**, chacun d'eux étant pris dans son état physique de référence à la température T sous la pression $p^\circ = 1\text{bar}$.

La température n'intervient pas directement : il y a un état standard par température.

Lorsque les constituants sont dans leur état standard, la grandeur de réaction $\Delta_r X$ devient la grandeur standard de réaction $\Delta_r X^\circ(T)$. On a

$$\Delta_r X^\circ(T) = \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i x_i^\circ(T) \quad (1.30)$$

$\Delta_r X^\circ(T)$ ne dépend plus de ξ puisque tous les constituants sont pris dans leur état standard.

Enthalpie standard de réaction

Définition Soit h_i l'enthalpie molaire partielle du constituant i alors

$$\Delta_r H(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i h_i \quad \text{en } kJ.mol^{-1} \quad (1.31)$$

Dans l'état standard

$$\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i h_i^\circ(T) \quad \text{en } kJ.mol^{-1} \quad (1.32)$$

- $\Delta_r H^\circ(T) > 0$ si la réaction est **endothermique**
- $\Delta_r H^\circ(T) < 0$ si la réaction est **exothermique**

Influence de la température Dérivons l'enthalpie standard de réaction par rapport à la température

On peut définir la capacité calorifique standard de réaction à T en reprenant les notations précédentes

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i c_{p_i}^\circ(T) \quad (1.33)$$

où les ν_i sont algébriques.

Nous obtenons finalement la loi de Kirchhoff

$$\left(\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} \right)_p = \Delta_r C_p^\circ(T) \quad (1.34)$$

Si on cherche $\Delta_r H^\circ(T_2)$ en fonction de $\Delta_r H^\circ(T_1)$, on écrira

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ(T) \cdot dT \quad (1.35)$$

Chaleur de réaction Au cours de la réaction chimique, il y a formation et rupture de liaisons chimiques et réorganisations des atomes. Le système réaction est donc le siège de phénomènes thermiques. S'il y a globalement plus de ruptures de liaisons que de formations, la réaction sera endothermique. Sinon elle sera exothermique.

Comme les réactions ont souvent lieu à T et p constants, on pourra écrire que $\Delta H = Q_p$.

Or nous avons vu au paragraphe 1.4.2 que $dH = \Delta_r H \cdot d\xi$. Nous pourrions donc définir la chaleur de réaction par

$$Q_p = \Delta H = \xi \cdot \Delta_r H \quad (1.36)$$

Entropie standard de réaction

Définition Soit s_i l'entropie molaire partielle du constituant i alors

$$\Delta_r S(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i s_i \quad \text{en } J.K^{-1}.mol^{-1} \quad (1.37)$$

Dans l'état standard

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i s_i^\circ(T) \quad \text{en } J.K^{-1}.mol^{-1} \quad (1.38)$$

Le signe de $\Delta_r S^\circ(T)$ traduit l'évolution du désordre du système :

- $\Delta_r S^\circ(T) > 0$ si $\Delta \nu_{gaz} > 0$
- $\Delta_r S^\circ(T) < 0$ si $\Delta \nu_{gaz} < 0$
- $\Delta_r S^\circ(T) \simeq 0$ si $\Delta \nu_{gaz} = 0$

où $\Delta \nu_{gaz}$ représente la variation du nombre de moles gazeuses au cours de la réaction :

$$\Delta \nu_{gaz} = \sum_{\text{produits gazeux}} \nu_j - \sum_{\text{reactifs gazeux}} \nu_i \quad (1.39)$$

Influence de la température Dérivons l'entropie standard de réaction par rapport à la température

Nous obtenons la deuxième loi de Kirchhoff

$$\left(\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} \quad (1.40)$$

Si on cherche $\Delta_r S^\circ(T_2)$ en fonction de $\Delta_r S^\circ(T_1)$, on écrira

$$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} .dT \quad (1.41)$$

Enthalpie libre standard de réaction

Définition Soit $g_i = \mu_i$ l'enthalpie libre molaire partielle du constituant i alors

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{en } kJ.mol^{-1} \quad (1.42)$$

Dans l'état standard

$$\Delta_r G^\circ(T) = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \quad \text{en } kJ.mol^{-1} \quad (1.43)$$

Influence de la température Dérivons l'enthalpie libre standard de réaction par rapport à la température

Nous obtenons finalement :

$$\left(\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT}\right)_p = -\Delta_r S^\circ(T) \quad (1.44)$$

Méthodes de calcul

- si $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont connus, il suffit alors de calculer $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$
- si $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r G^\circ(T_0)$ sont connus, il faut calculer

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} = \frac{\Delta_r G^\circ(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2} dT \quad (1.45)$$

- si $\Delta_r S^\circ(T)$ et $\Delta_r G^\circ(T_0)$ sont connus, il faut calculer

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T_0) - \int_{T_0}^T \Delta_r S^\circ(T) dT \quad (1.46)$$

Valeurs des grandeurs thermodynamiques standards

Parmi tous les états standards, on va en choisir un qui servira de référence pour les tables de données : il s'agit de l'**état standard à $T = 298K$** .

On considèrera par ailleurs que pour tout corps simple sous forme stable à $298K$ $H^\circ = 0$.

Enfin S° se calcule de façon absolue grâce au principe de Nernst à savoir $S^\circ \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$ par

$$S^\circ(T) = 0 + \int_0^{T_{fus}} C_p^\circ(sol) \frac{dT}{T} + \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} C_p^\circ(liq) \frac{dT}{T} + \frac{L_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T C_p^\circ(vap) \frac{dT}{T} \quad (1.47)$$

1.5 Grandeur standard de formation

1.5.1 Définition

Réaction standard de formation : La réaction standard de formation d'une espèce chimique à une température T dans un état physique donné est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps dans son état standard est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température T .

Définition : la grandeur standard de formation $\Delta_f X^\circ$ d'un corps A est celle de la réaction standard de formation de ce corps à la température considérée. Dans ce cas $\Delta_f X^\circ = \Delta_r X^\circ$.

$\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ et $\Delta_f G^\circ$ sont respectivement l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre standard de formation.

|| **Convention :** Les grandeurs standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence sont nulles à toutes températures.

1.5.2 Lien avec les grandeurs de réaction

Prenons un exemple. Soit la réaction (1) $Fe_3O_4(cr) + CO(g) \rightleftharpoons 3FeO(cr) + CO_2(g)$ d'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$.

Combinons les réactions de formation :

En généralisant, nous obtenons alors les formules suivantes

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) \quad \Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T) \quad \Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T) \quad (1.48)$$

$$\left\| \begin{array}{l} \text{Convention : pour } H_{aq}^+ \text{ - soit } H_3O^+ \text{ à toutes températures, on a} \\ \Delta_r H^\circ(H_{aq}^+) = 0 = \Delta_r G^\circ(H_{aq}^+) \quad S^\circ(H_{aq}^+) = 0 \quad C_p^\circ(H_{aq}^+) = 0 \end{array} \right. \quad (1.49)$$

1.6 Température de flamme - Pression d'explosion

1.6.1 Température de flamme

Un certain nombre de problèmes s'intéressent à la température atteinte lors d'une combustion **isobare**. Le point commun de ces réactions est d'une part leur rapidité qui va assurer l'adiabaticité globale du processus, et d'autre part le fait qu'elles soient quasi totales. En gros, l'énergie libérée par la combustion sert à échauffer les **produits** de la réaction - les réactifs ayant disparu lors de la combustion -.

Rem : on prendra garde à bien faire la différence entre une combustion à l'oxygène ou une combustion à l'air. En effet, l'air contient de 80% d'azote : ce dernier n'interviendra pas dans la combustion mais par contre absorbera une part de l'énergie libérée.

Intéressons nous à la combustion du gaz de ville constitué essentiellement de méthane dans l'air (20% d' O_2 , 80% de N_2). On donne :

Corps	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$N_2(g)$	$H_2O(g)$	$H_2O(l)$
C_p° en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	30	44	28	30	75

(1.50)

L'enthalpie de vaporisation de l'eau à 373K vaut $L_v = 43.84kJ.mol^{-1}$.

L'enthalpie standard de combustion du méthane est $\Delta_c H^\circ(CH_4) = -890.4kJ.mol^{-1}$.

En utilisant le fait que H est une fonction d'état, nous construisons le cycle suivant :

1.6.2 Bombe calorimétrique

L'étude d'une bombe calorimétrique est sensiblement différente de ce qui précède puisque la réaction se déroule ici à volume constant. Étudions en les conséquences sur l'exemple suivant.

Une bombe calorimétrique contient 500cm^3 d'air et 100cm^3 de CO sous 1bar à $20^\circ C$. On fait passer une étincelle ($W = 30J$). Cherchons la température maximale atteinte et la pression finale.

On donne : pour $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$, l'enthalpie standard de réaction à $298K$ $\Delta_r H^\circ = -282\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Corps	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$
C_p° en $J\cdot K^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$27.2 + 4.2\cdot 10^{-3}T$	$34.6 + 10.5\cdot 10^{-3}T$	$30.5 + 20\cdot 10^{-3}T$	$44.1 + 9\cdot 10^{-3}T$

(1.51)

Pour résoudre ce type de problème, il va falloir utiliser l'énergie interne de réaction

$$\Delta U = \xi \cdot \Delta_r U = Q_v \quad (1.52)$$

Or $H = U + PV$ soit $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta_r(PV)$.

Le volume de la bombe est occupé par les composants gazeux (s'il y a des solides ou liquides, leur volume est négligeable). En supposant que les gaz sont parfaits :

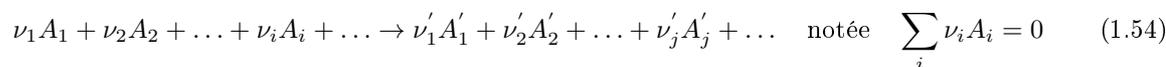
$$d(PV) = d\left(\sum_i n_i RT\right) = \sum_i dn_i \cdot RT = \sum_i \nu_i d\xi \cdot RT = \Delta\nu_{gaz} RT d\xi \Rightarrow \Delta_r(PV) = \Delta\nu_{gaz} RT \quad (1.53)$$

D'où $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta\nu_{gaz} RT$.

1.7 Équilibre chimique

1.7.1 Évolution et équilibre d'un système

Soit un système fermé siège d'une réaction chimique :



On peut donc écrire

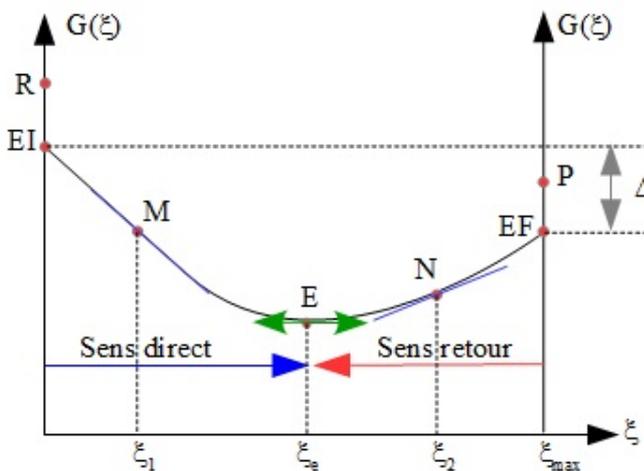
$$dG = Vdp - SdT + \Delta_r G(T, P, \xi)d\xi \quad (1.55)$$

Or nous avons déjà vu au paragraphe 1.2.2 que l'enthalpie libre d'un système ne pouvant échanger que du travail dû aux forces de pression et de l'énergie thermique lors d'une transformation isotherme et isobare ne peut que diminuer. A l'équilibre $dG_{T,p} = 0$

Évolution : on doit avoir

$$\Delta_r G(T, P, \xi)d\xi \leq 0 \quad (1.56)$$

- si $\Delta_r G(T, P, \xi) < 0$, le système évolue dans le sens $d\xi > 0$ soit le sens direct. En effet comme $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, et comme pour un produit $\nu_i > 0$, $d\xi > 0 \Rightarrow dn_i > 0$: il se forme des produits ce qui correspond bien au sens direct pour la réaction chimique
- si $\Delta_r G(T, P, \xi) > 0$, le système évolue dans le sens $d\xi < 0$ soit le sens retour.
- le système évolue tant que la condition $\Delta_r G(T, P, \xi)d\xi \leq 0$ peut être satisfaite. Il cesse d'évoluer si :
 1. $\Delta_r G(T, P, \xi) = 0$: le système est alors en équilibre physique et chimique
 2. $d\xi = 0$: le réactif limitant a été entièrement consommé. Le système est en équilibre physique mais pas chimique



- R : réactifs dans l'état standard.
 $G^\circ(R) = \sum n_i(0)\mu_i^\circ$
- EI : réactifs mélangés à T et p .
 $G(EI) = \sum n_i(0)\mu_i$
- M : système à l'avancement ξ_1 . $\Delta_r G < 0$ donc évolution dans le sens direct.
 $G(M) = \sum n_i(\xi_1)\mu_i(T, p, \xi_1)$
- E : système à l'équilibre.
 $G(E) = \sum n_i(\xi_e)\mu_i(T, p, \xi_e)$
- N : système à l'avancement ξ_2 . $\Delta_r G > 0$ donc évolution dans le sens retour.
 $G(N) = \sum n_i(\xi_2)\mu_i(T, p, \xi_2)$
- EF : réactifs et produits mélangés à T et p .
 $G(EF) = \sum n_i(\xi_{max})\mu_i(T, p, \xi_{max})$
- P : réactifs et produits dans l'état standard.
 $G^\circ(P) = \sum n_i(\xi_{max})\mu_i^\circ$

1.7.2 Expression de l'enthalpie libre de réaction

Nous avons

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i \mu_i(T, p, \xi) \quad \text{en } kJ.mol^{-1} \quad (1.57)$$

Or

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.58)$$

où a_i est l'activité du constituant i définie de la manière suivante :

- $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ pour un gaz parfait
- $a_i = 1$ pour un solide ou liquide pur
- $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ pour un soluté
- $a_i = 1$ pour le solvant
- $a_i = x_i$ pour un solide ou liquide dans une solution idéale

Donc

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (1.59)$$

Définition : on appelle **quotient de réaction** ou produit des activités la quantité

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (1.60)$$

Nous pourrions donc écrire

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q \quad (1.61)$$

1.7.3 Loi d'action des masses

Nous avons vu qu'un système fermé siège d'une réaction chimique est en équilibre chimique si son enthalpie libre de réaction est nulle : $\Delta_r G(T, p, \xi) = 0$.

S'il y a plusieurs réactions chimiques dans le système, l'équilibre ne sera atteint que lorsque toutes les enthalpies libres de réaction de toutes les réactions seront nulles.

On a $\Delta_r G(T, p, \xi) = 0 \Rightarrow RT \ln Q_{eq} = -\Delta_r G^\circ(T)$.

Définition : on appelle **constante d'équilibre de la réaction** la quantité

$$K^\circ(T) = \prod_i a_{ieq}^{\nu_i} \quad (1.62)$$

Nous pourrions alors écrire la **loi d'action de masse** appelée aussi **loi de Guldberg et Waage** (1864)

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0 \quad (1.63)$$

$K^\circ(T)$ ne dépend que de T pour une réaction donnée et est sans dimension.

Définition : on appelle **température d'inversion** T_i de l'équilibre chimique la température telle que

$$\Delta_r G^\circ(T_i) = 0 \Rightarrow K^\circ(T_i) = 1 \quad (1.64)$$

1.7.4 Loi de Van't Hoff

Relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (1.65)$$

- si la réaction est endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$ alors $K^\circ(T)$ croît avec T
- si la réaction est exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$ alors $K^\circ(T)$ décroît avec T

En intégrant la relation de Van't Hoff, on obtient

$$\ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \quad (1.66)$$

Définition : L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de T soit

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T^\circ) \quad (1.67)$$

La relation 1.66 se simplifie alors

$$\ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.68)$$

1.7.5 Expression de K° selon la nature du système

Système monophasé gazeux

- expression à l'aide des pressions partielles :

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

$$K^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{P_{ieq}}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (1.69)$$

- expression à l'aide des quantités de matière :

On a $p_i = \frac{n_i}{n}P$ où n est le nombre total de moles et P est la pression totale. Alors

$$K^\circ(T) = \left(\prod_i n_{ieq}^{\nu_i} \right) \cdot \left(\frac{P}{nP^\circ} \right)^{\Delta\nu_{gaz}} \quad \text{avec} \quad \Delta\nu_{gaz} = \sum_{i \in gaz} \nu_i \quad (1.70)$$

Les gaz étant parfaits, on notera que $\frac{P}{n} = \frac{RT}{V}$ d'où

$$K^\circ(T) = \left(\prod_i n_{ieq}^{\nu_i} \right) \cdot \left(\frac{RT}{VP^\circ} \right)^{\Delta\nu_{gaz}} \quad \text{avec} \quad \Delta\nu_{gaz} = \sum_{i \in gaz} \nu_i \quad (1.71)$$

- expression à l'aide des fractions molaires :

Sachant que $x_i = \frac{n_i}{n}$, nous obtenons l'expression la plus couramment utilisée en chimie

$$K^\circ(T) = \left(\prod_i x_{ieq}^{\nu_i} \right) \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta\nu_{gaz}} \quad \text{avec} \quad \Delta\nu_{gaz} = \sum_{i \in gaz} \nu_i \quad (1.72)$$

Systèmes hétérogènes

Pour les corps condensés purs, l'activité vaut 1. ils n'apparaissent donc pas dans l'expression de $K^\circ(T)$.

Exemple : $FeO(cr) + CO(g) \rightarrow Fe(cr) + CO_2(g)$

Nous aurons $K^\circ(T) = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$

Solutions idéales diluées

L'activité du solvant eau vaut 1, celles des solutés vaut $\frac{c_i}{c^\circ}$ avec $c^\circ = 1\text{mol.L}^{-1}$. On a alors

$$K^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{c_{ieq}}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (1.73)$$

Exemple : $CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$

Nous aurons $K^\circ(T) = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = K_a$

Solutions idéales condensées

L'activité a_i vaut dans ce cas x_i fraction molaire du corps i dans le mélange donc

$$K^\circ(T) = \prod_i x_{ieq}^{\nu_i} \quad (1.74)$$

Un même système peut réunir les divers cas envisagés (solutions diluées + gaz + solides) : on remplacera alors les activités par les expressions valides pour chacune des espèces présentes.

1.7.6 Relation entre constantes d'équilibre

Soit un équilibre (3) dont l'équation bilan est la combinaison linéaire des équations bilans de deux autres équilibres (1) et (2) : (3) = $q(1) + r(2)$.

L'enthalpie libre de réaction étant additive, nous aurons

$$\Delta_r G_3^\circ = q\Delta_r G_1^\circ + r\Delta_r G_2^\circ \Leftrightarrow -RT \ln K_3^\circ(T) = -qRT \ln K_1^\circ(T) - rRT \ln K_2^\circ(T) \quad (1.75)$$

D'où

$$K_3^\circ(T) = (K_1^\circ(T))^q \cdot (K_2^\circ(T))^r \quad (1.76)$$

Exemple :

1.7.7 Description de l'état d'équilibre d'un système

Taux d'avancement

Nous avons défini l'avancement ξ par $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ soit $\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$.

Définition : Le **taux d'avancement** τ est défini si on note j le **réactif limitant** de la réaction, par :

$$\tau = \frac{n_j(0) - n_j(t)}{n_j(0)} \quad (1.77)$$

On a $\tau = -\frac{\nu_i \cdot \xi}{n_i(0)}$

Exemple :

Coefficient de dissociation α

Définition : Lorsque le **réactif** A_i se dissocie, on peut définir le coefficient de dissociation α par :

$$\alpha = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)} \quad (1.78)$$

Ici A_i n'est pas nécessairement le réactif limitant. Quand il l'est on a bien sûr $\alpha = \tau$.

Densité d'un mélange gazeux

La densité d'un mélange gazeux ne se mesure pas par rapport à l'eau liquide comme une densité classique mais par rapport à l'air. Nous pourrions écrire :

$$d = \frac{\text{masse } m(T, P) \text{ du volume } V \text{ de gaz considéré}}{\text{masse } m_{\text{air}}(T, P) \text{ du volume } V \text{ d'air}} \quad (1.79)$$

La densité du mélange gazeux est alors :

$$d = \frac{M}{29} \quad \text{avec} \quad M = \sum_i x_i M_i \quad (1.80)$$

où M est la masse molaire moyenne du gaz en g, M_i la masse molaire des constituants du mélange gazeux et x_i leurs fractions molaires.

Exemple :

1.8 Variance

1.8.1 Facteurs d'équilibre

Définition : Un facteur d'équilibre est un paramètre intensif du système physico-chimique considéré dont la variation entraîne une modification de l'état d'équilibre du système.

Parmi les facteurs d'équilibre, il y a la température T , la pression P -sauf dans le cas de phases condensées -. On trouve les fractions molaires - ou pressions partielles si le système est gazeux - de chaque constituant dans chaque phase.

Rem : Attention la pression totale P ne sera un facteur d'équilibre pour un système gazeux si $\Delta\nu_{gaz} \neq 0$.

1.8.2 Variance

Définition : la variance v d'un système est le nombre de degrés de liberté du système : c'est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il faut et qu'il suffit de fixer pour déterminer totalement l'état thermodynamique du système.

Exemple :

1.9 Déplacement d'équilibre

1.9.1 Généralités

La modification d'un paramètre intensif ou extensif pour un système initialement à l'équilibre provoque en général l'évolution du système vers un autre état d'équilibre : c'est le cas si la variance de l'équilibre est supérieure à 2. Par contre si la variance vaut 0 ou 1, on observera une rupture d'équilibre. En effet, pour faire varier un paramètre en maintenant les autres constants, il faut nécessairement une variance de 2 au minimum.

En résumé, en modifiant un paramètre intensif ou extensif de l'équilibre :

- si $v \geq 2$ on observe un déplacement d'équilibre
- si $v = 0$ ou $v = 1$ on observe une rupture d'équilibre

1.9.2 Influence de la température

Reprenons la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (1.81)$$

- si la réaction est endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$ alors $K^\circ(T)$ croît avec T
- si la réaction est exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$ alors $K^\circ(T)$ décroît avec T

|| **Loi de modération** : Une augmentation de température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique, c'est à dire dans le sens qui s'oppose à l'augmentation de température.

Exemple :

1.9.3 Influence de la pression

Nous avons vu qu'un système fermé siège d'une réaction chimique, son enthalpie libre de réaction peut s'écrire :

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q \quad \text{avec} \quad Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (1.82)$$

Or la loi d'action de masse appelée aussi loi de Guldberg et Waage donne

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0 \quad \text{avec} \quad K^\circ(T) = \prod_i a_{ieq}^{\nu_i} \quad (1.83)$$

D'où

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)} \quad (1.84)$$

Différentions à T constant : $d\Delta_r G(T, p, \xi) = RT \frac{dQ}{Q}$.

En supposant que l'indice j porte sur les phases gazeuses et l'indice k sur les phases condensées, on peut écrire le quotient de réaction sous la forme

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_j a_j^{\nu_j} \cdot \prod_k a_k^{\nu_k} \quad (1.85)$$

Or les a_k ne dépendent pas de P et les a_j sont de la forme $a_i = \frac{P_j}{P^\circ} = x_j \frac{P}{P^\circ}$ alors le quotient de réaction devient :

$$Q = \underbrace{\left(\prod_j x_j^{\nu_j} \cdot \prod_k a_k^{\nu_k} \right)}_{\text{indépendant de } p} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta \nu_{gaz}} \quad (1.86)$$

On a $\frac{dQ}{Q} = d \ln Q = \Delta \nu_{gaz} \frac{dP}{P}$ et

$$d\Delta_r G(T, p, \xi) = RT \Delta \nu_{gaz} \frac{dP}{P} \quad (1.87)$$

- Si la réaction s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles gazeuses soit $\Delta \nu_{gaz} > 0$ alors :
 - si P augmente - soit $dp > 0$ - alors $d\Delta_r G(T, p, \xi) > 0$ donc la réaction évolue dans le sens retour (n'oublions pas que $\Delta_r G < 0$)

- si P diminue - soit $dp < 0$ - alors $d\Delta_r G(T, p, \xi) < 0$ donc la réaction évolue dans le sens direct
- Si la réaction s'accompagne d'une diminution du nombre de moles gazeuses soit $\Delta\nu_{gaz} < 0$ alors :
 - si P augmente - soit $dp > 0$ - alors $d\Delta_r G(T, p, \xi) < 0$ donc la réaction évolue dans le sens direct
 - si P diminue - soit $dp < 0$ - alors $d\Delta_r G(T, p, \xi) > 0$ donc la réaction évolue dans le sens retour
- Si la réaction ne s'accompagne pas d'un changement du nombre de moles gazeuses soit $\Delta\nu_{gaz} = 0$ alors la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

|| **Loi de Le Châtelier** : Une augmentation isotherme de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de nombre de moles gazeuses, c'est à dire dans le sens qui s'oppose à l'augmentation de pression. C'est aussi une loi de modération

1.9.4 Introduction d'un constituant inactif

Comme l'activité d'un solide ou liquide pur vaut 1, l'introduction d'un constituant solide ou liquide pur n'aura aucune influence sur l'équilibre. Nous nous intéresserons donc ici à l'introduction d'un constituant gazeux.

Introduction isotherme et isochoire

Si le composé inactif est gazeux alors la pression P va varier de dP et le nombre total de moles n_t va varier de dn_t . Avec les mêmes notations qu'au paragraphe précédent et sachant que $x_j = \frac{n_j}{n_t}$, nous pouvons écrire le quotient de réaction sous la forme :

$$Q = \underbrace{\left(\prod_j n_j^{\nu_j} \cdot \prod_k a_k^{\nu_k} \right)}_{\text{indépendant de } p, n_t} \cdot \left(\frac{P}{n_t \cdot P^\circ} \right)^{\Delta\nu_{gaz}} \quad (1.88)$$

D'où $\frac{dQ}{Q} = d \ln Q = \Delta\nu_{gaz} \left(\frac{dP}{P} - \frac{dn_t}{n_t} \right)$ et

$$d\Delta_r G(T, p, \xi) = RT \Delta\nu_{gaz} \left(\frac{dP}{P} - \frac{dn_t}{n_t} \right) \quad (1.89)$$

Or $PV = n_t RT$ donc en prenant la différentielle logarithmique à $T = cte$, on a $\frac{dP}{P} = \frac{dn_t}{n_t}$ donc $d\Delta_r G(T, p, \xi) = 0$.

|| L'addition isotherme et isochoire d'un corps inerte gazeux ne déplace pas l'équilibre. On observe juste une augmentation de la pression totale

Introduction isotherme et isobare

Avec le même raisonnement que précédemment, on obtient :

$$d\Delta_r G(T, p, \xi) = -RT \Delta\nu_{gaz} \frac{dn_t}{n_t} \quad (1.90)$$

- si $\Delta\nu_{gaz} > 0$, alors l'addition d'un composant inerte $dn_t > 0$ provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens direct.
- si $\Delta\nu_{gaz} < 0$, alors l'addition d'un composant inerte $dn_t > 0$ provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens retour.

|| L'addition isotherme et isobare d'un corps inerte gazeux déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeuses.

1.9.5 Introduction d'un constituant actif

Comme l'activité d'un solide ou liquide pur vaut 1, l'introduction d'un constituant solide ou liquide pur n'aura aucune influence sur l'équilibre. Nous nous intéresserons donc ici à l'introduction d'un constituant gazeux.

Introduction isochore et isotherme

On a toujours $d\Delta_r G(T, p, \xi) = RT \frac{dQ}{Q}$ et

$$Q = \underbrace{\prod_k a_k^{\nu_k}}_{\text{condensés}} \cdot \prod_j n_j^{\nu_j} \left(\frac{P}{n_t \cdot P^\circ} \right)^{\Delta\nu_{\text{gaz}}} = \underbrace{\prod_k a_k^{\nu_k}}_{\text{condensés}} \cdot \prod_j n_j^{\nu_j} \left(\frac{RT}{V \cdot P^\circ} \right)^{\Delta\nu_{\text{gaz}}} \quad (1.91)$$

Supposons qu'on ajoute le constituant i : seul n_i varie et les $n_{j \neq i}$ restent constants. Alors $\frac{dQ}{Q} = d \ln Q = \nu_i \frac{dn_i}{n_i}$ et

$$d\Delta_r G(T, p, \xi) = RT \nu_i \frac{dn_i}{n_i} \quad (1.92)$$

Le sens d'évolution dépend du signe de ν_i . Pour un réactif, l'équilibre sera déplacé dans le sens direct puisque $\nu_i < 0$, pour un produit ce sera dans le sens retour.

|| L'addition isotherme et isochore d'un corps actif gazeux déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de celui-ci.

Introduction isobare et isotherme

On a toujours $d\Delta_r G(T, p, \xi) = RT \frac{dQ}{Q}$ et

$$Q = \underbrace{\prod_k a_k^{\nu_k}}_{\text{condensés}} \cdot \prod_j n_j^{\nu_j} \left(\frac{P}{n_t \cdot P^\circ} \right)^{\Delta\nu_{\text{gaz}}} \quad (1.93)$$

Supposons toujours qu'on ajoute le constituant i : seul n_i varie et les $n_{j \neq i}$ restent constants. Alors $\frac{dQ}{Q} = d \ln Q = \nu_i \frac{dn_i}{n_i} - \Delta\nu_{\text{gaz}} \frac{dn_t}{n_t}$ et

$$d\Delta_r G(T, p, \xi) = RT \left(\nu_i \frac{dn_i}{n_i} - \Delta\nu_{\text{gaz}} \frac{dn_t}{n_t} \right) \quad (1.94)$$

On ne peut rien conclure dans le cas général ici.