



Préparation aux Olympiades Internationales de la Chimie 2021

Thermodynamique chimique

Applications des principes de la thermodynamique en chimie

Vincent WIECZNY

vincent.wieczny@ens-lyon.fr



Note. Le document en question a été conçu initialement pour la préparation des quatre candidats français aux Olympiades Internationales de la Chimie 2019 dans le cadre d'une séance en présentiel de trois heures.

Première partie

Application du premier principe de la thermodynamique en chimie

Pour tout système thermodynamique, il existe une **fonction d'état** extensive, appelée **énergie interne** et notée U , qui caractérise l'**énergie microscopique** propre au système : l'énergie interne recouvre ainsi toute énergie cinétique microscopique de translation, de vibration et de rotation ainsi que toute énergie potentielle d'interaction entre particules.

Premier principe de la thermodynamique. Pour un système thermodynamique fermé et macroscopiquement au repos, la variation d'énergie interne ΔU entre un état initial i et un état final f vérifie

$$\Delta U = U_f - U_i = Q + W \quad (1)$$

où Q et W désignent respectivement les transferts thermiques et les travaux échangés avec le milieu extérieur au cours de la transformation entre les états initial i et final f .

Le premier principe de la thermodynamique n'est autre qu'un **principe de conservation de l'énergie**.

Le premier principe peut également s'exprimer dans le cas d'une transformation infinitésimale sous la forme

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2)$$

On remarquera que la notation d est réservée à une différentielle de fonction d'état, dont les variations ne dépendent que des états initial et final, tandis que δ représente une variation infinitésimale dépendant du chemin parcouru entre les deux états.

Comment adapter le premier principe de la thermodynamique en chimie ?

- Les transformations chimiques sont étudiées, dans la plupart des cas, à pression constante. Or, U est une fonction d'état pertinente pour étudier les transformations isochores ou monochores pour lesquelles $\Delta U = Q$ en absence d'autres travaux que le travail des forces pressantes. En revanche, l'enthalpie H , définie par $H = U + PV$, qui décrit aisément les transformations isobares ou monobares, est la fonction d'état adaptée aux applications en chimie.
- Les transformations physico-chimiques, contrairement aux transformations physiques, mettent en jeu une réaction chimique ou un changement d'état qui se traduit par un système dont la composition est modifiée au cours du temps. Il est donc nécessaire de développer des outils pour décrire l'influence de la composition du système sur les grandeurs thermodynamiques.

I. Adaptation du premier principe de la thermodynamique à la chimie

A. Enthalpie d'un système physico-chimique

L'**enthalpie** $H = U + PV$ est une fonction d'état thermodynamique adaptée à l'étude de systèmes thermodynamiques en évolution isobare ou monobare : en effet, à pression P constante, on peut montrer que la variation d'enthalpie entre un état initial i et un état final correspond aux transferts thermiques Q mis en jeu avec le milieu extérieur, soit encore

$$\Delta H = H_f - H_i = Q \quad (3)$$

Perspective. Il serait de fait intéressant de pouvoir prédire le transfert thermique Q mis en jeu au cours d'une transformation physico-chimique. Ainsi, il est nécessaire de développer des outils pour déterminer les variations d'enthalpie au cours de la transformation physico-chimique.

En physique, on se limite à la description des corps purs. En revanche, en chimie, les systèmes thermodynamiques sont plus complexes puisque mettant en jeu un mélange de plusieurs espèces physico-chimiques différentes – parfois dans plusieurs phases différentes. Qui plus est, ces espèces sont susceptibles de réagir entre elles, c'est-à-dire que leur quantité de matière peut varier. Comment peut-on alors déterminer l'enthalpie H d'un système aussi complexe ?

Extensivité de l'enthalpie et enthalpie molaire. L'enthalpie du système H , en tant que fonction extensive, peut se décomposer, d'après l'identité d'EULER, en différentes contributions molaires :

$$H(T, P, n_i) = \sum_i n_i H_{m,i}(T, P, n_{j \neq i}) \quad (4)$$

où n_i et $H_{m,i}(T, P, x_i)$ désignent respectivement la quantité de matière de l'espèce i et l'enthalpie molaire partielle de l'espèce à la température T , à la pression P et pour une composition du système décrite par les quantités de matière $n_{j \neq i}$.

L'enthalpie molaire partielle $H_{m,i}(T, P, n_{j \neq i})$ d'une espèce i est définie par

$$H_{m,i}(T, P, n_{j \neq i}) = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (5)$$

et traduit la contribution molaire de l'espèce i à l'enthalpie H du système, qui prend en compte toutes les espèces qui le constitue.

⚡ L'enthalpie molaire partielle $H_{m,i}$ de l'espèce i dépend de la température T , de la pression P et surtout de la composition du système, c'est-à-dire des différentes interactions avec les autres composants.

Enthalpie molaire d'un corps pur et enthalpie molaire partielle. Par analogie avec les enthalpies molaires partielles, on définit une enthalpie molaire pour tout corps pur i , vérifiant :

$$H(T, P, n_i) = n_i H_{m,i}^*(T, P) \quad (6)$$

où $H(T, P, n_i)$ désigne l'enthalpie du système formé par le corps pur i et l'astérisque $*$ dans $H_{m,i}^*$ traduit le fait qu'il s'agit d'un corps pur.

Dans la mesure où, dans un corps pur, on ne considère que des interactions entre des composés de nature identique $A_i \leftrightarrow A_i$ alors que, dans un mélange, on prend en compte les interactions $A_i \leftrightarrow A_i$ mais aussi les interactions $A_i \leftrightarrow A_{j \neq i}$, il en découle le fait que $H_{m,i}(T, P, n_{j \neq i}) \neq H_{m,i}^*(T, P)$. Pour autant, l'**approximation du mélange idéal**, c'est-à-dire dans lequel toutes les interactions sont considérées comme équivalentes – $A_i \leftrightarrow A_i$ est équivalent à $A_i \leftrightarrow A_{j \neq i}$ –, permet d'aboutir à

$$H_{m,i}(T, P, n_{j \neq i}) \approx H_{m,i}^*(T, P) \quad (7)$$

⚡ Dans le cas d'un gaz parfait, qui, par définition, néglige toute interaction entre entités gazeuses, on a $H_{m,i}(T, P, n_{j \neq i}) = H_{m,i}^*(T, P)$.

L'enthalpie $H(T, P, n_i)$ du système peut donc être approchée, dans l'approximation des mélanges idéaux, par

$$H(T, P, n_i) \approx \sum_i n_i H_{m,i}^*(T, P) \quad (8)$$


moyennant un accès aux enthalpies molaires $H_{m,i}^*(T, P)$ des corps purs à la température T et à la pression P . On met ainsi en évidence toute la **variabilité des grandeurs thermodynamiques** qui peuvent exister pour un seul constituant physico-chimique. Pour en réduire le nombre, on a alors choisi d'introduire un état particulier pour chaque constituant et chaque température, appelé **état standard**.

B. États et grandeurs standard

Pour limiter les grandeurs thermodynamiques tabulées, on définit pour chaque constituant physico-chimique un **état standard**, qui ne dépend que de la nature du constituant et de la température T .


État standard. L'état standard d'un constituant physico-chimique, considéré à la pression standard, notée $P^\circ = 1 \text{ bar}$, dépend son état physique :

- **Cas d'un constituant gazeux.** L'état standard correspond au constituant pur sous la pression standard P° à la température T et se comportant comme un gaz parfait.
Exemple. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ à 25°C sous $P = 10^{-3} \text{ bar} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ à 25°C sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ avec un comportement de gaz parfait.
- **Cas d'un constituant en phase condensé.** L'état standard correspond au constituant pur sous la pression standard P° à la température T et dans le même état physique.
Exemple. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ à -10°C sous $P = 10 \text{ bar} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ à -10°C sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
- **Cas d'un soluté en solution aqueuse.** L'état standard correspond à l'état hypothétique du soluté sous la pression standard P° à la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à la température T et avec un comportement de solution infiniment diluée, c'est-à-dire sans interaction entre composés du soluté.
Exemple. $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ de concentration $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 10°C sous $P = 2 \text{ bar} \rightarrow \text{NH}_3_{(\text{aq})}$ de concentration $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 10°C sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ avec un comportement de solution infiniment diluée.

 Les états standard ne sont pas nécessairement réels, comme l'illustre le cas d'un soluté en solution aqueuse que l'on suppose à la concentration $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un comportement infiniment dilué.

Enthalpie molaire standard et enthalpie molaire partielle. En pratique, la pression n'intervient pas dans l'expression de l'enthalpie molaire du gaz parfait et son influence reste négligeable sur les phases condensées, si bien que

$$H_{\text{m},i}(T, P, n_{j \neq i}) \approx H_{\text{m},i}^\circ(T) \quad (9)$$

 On notera le fait que les grandeurs standard, dont l'enthalpie molaire standard $H_{\text{m},i}^\circ$, ne dépendent que de la température T .

Ainsi, l'enthalpie $H(T, P, n_i)$ d'un mélange peut alors s'exprimer sous la forme

$$H(T, P, n_i) \approx \sum_i n_i H_{\text{m},i}^\circ \quad (10)$$

On met ainsi en évidence tout l'intérêt des grandeurs molaires standard, telles que l'enthalpie molaire standard, pour déterminer l'enthalpie d'un système physico-chimique complexe de composition fixée. Or, lors d'une réaction chimique ou d'un changement d'état, la modification de la composition du système est continue. Il est alors plus pertinent de chercher à décrire la variation de l'enthalpie du système en utilisant l'avancement ξ comme paramètre clé.

C. Grandeurs de réactions

On considère un système physico-chimique soumis à une réaction d'équation-bilan

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots = \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2 \quad (11)$$

que l'on peut réécrire sous la forme

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (12)$$

avec ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique, qui vérifie $\nu_i = \alpha'_i$ pour un produit et $\nu_i = -\alpha_i$ pour un réactif.

Moyennant l'introduction des coefficients stœchiométriques algébriques, on peut donc exprimer la quantité de matière n_i de chaque espèce i en fonction de l'avancement ξ et de la quantité de matière initiale $n_{0,i}$:

$$n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi \quad (13)$$

De fait, l'enthalpie du système $H(T, P, \xi)$ peut donc s'exprimer comme une fonction de l'avancement, ne dépendant donc plus que d'un unique paramètre composition,

$$H(T, P, \xi) = \sum_i n_i H_{m,i} \approx \sum_i (n_{0,i} + \nu_i \xi) H_{m,i}^\circ \quad (14)$$

Ainsi, au regard de la détermination du transfert thermique mis en jeu au cours de la réaction d'avancement ξ , les enthalpies molaires standard permettent de répondre à cet objectif : en effet,

$$\Delta H = H(T, P, \xi) - H(T, P, \xi = 0) = \xi \left(\sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ \right) = Q \quad (15)$$

Exemple. Étude de la combustion du méthane $\text{CH}_4(\text{g})$

→ Ce résultat nous invite à définir les grandeurs de réaction et en particulier l'enthalpie de réaction.

Introduction de l'enthalpie de réaction. On définit l'enthalpie de réaction, notée $\Delta_r H$, par

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i} \quad (16)$$

On remarquera que l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ dépend de l'écriture et notamment de la stœchiométrie de l'équation de la réaction considérée, c'est pourquoi on spécifiera toujours l'équation de la réaction qui est associée à chaque grandeur thermodynamique de réaction. De plus, il convient de signaler que l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ est une grandeur intensive, qui traduit la variation de l'enthalpie du système en fonction de l'avancement ξ , dans la mesure où, pour une transformation à T et P constants,

$$\Delta H = H(T, P, \xi) - H(T, P, \xi = 0) = \xi \Delta_r H \quad (17)$$

Enthalpie standard de réaction. On définit l'enthalpie standard de réaction comme suit

$$\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T) \quad (18)$$

Dans la mesure où on approxime l'enthalpie molaire partielle $H_{m,i}$ par l'enthalpie molaire standard $H_{m,i}^\circ$, on en déduit donc que

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ(T) \quad (19)$$

si bien que le transfert thermique Q associé à une transformation chimique d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et d'avancement ξ vaut

$$Q = \Delta H \approx \xi \Delta_r H^\circ \quad (20)$$

Caractère endothermique ou exothermique d'une réaction. Compte tenu du lien entre le transfert thermique Q et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, on distingue donc trois cas :

- $\Delta_r H^\circ > 0 \rightarrow Q > 0 \rightarrow$ réaction endothermique ;
- $\Delta_r H^\circ < 0 \rightarrow Q < 0 \rightarrow$ réaction exothermique ;
- $\Delta_r H^\circ = 0 \rightarrow Q = 0 \rightarrow$ réaction athermique ;

Considérons une réaction exothermique par exemple. Au cours de la réaction, le milieu réactionnel s'échauffe. Or, $\Delta_r H^\circ$ dépend de la température. Faut-il prendre en compte l'influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction ou est-ce légitime au contraire de ne pas la prendre en compte ?

Approximation d'Ellingham. En pratique, l'influence de la température sur les grandeurs de réactions, telles que l'enthalpie standard de réaction est négligeable – excepté sur des grandes plages de température –, si bien qu'on considère uniquement les grandeurs thermodynamiques standard tabulées à une température donnée T_0 – généralement $T_0 = 298\text{ K}$ et ce, quelle que soit la température de travail : on parle d'**approximation d'Ellingham**, qui se résume sous la forme :

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(T_0) \quad (21)$$

Tout l'enjeu réside donc dans la détermination de l'enthalpie standard de réaction associée à une transformation physico-chimique pour faire le lien avec le transfert thermique mis en jeu au cours de la dite réaction.

II. Détermination et applications des grandeurs de réactions : recours aux cycles thermodynamiques

A. Recours aux grandeurs tabulées et à la loi de HESS

Par définition de l'enthalpie standard de réaction,

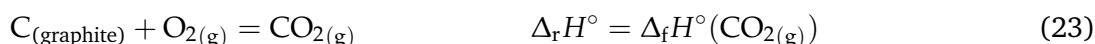
$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T) \quad (22)$$

Aussi, il suffit de disposer des enthalpies molaires standard de chaque espèce mise en jeu dans le système pour en déduire l'enthalpie standard de réaction. Néanmoins, ces grandeurs sont difficilement accessibles expérimentalement en l'état.

Le chimiste préfère se focaliser sur des systèmes de référence pour lesquels on peut tabuler des grandeurs thermodynamiques. Connaissant les enthalpies de réaction (déterminées expérimentalement) propres à certaines réactions et en utilisant la propriété de fonction d'état de l'enthalpie, il est possible de remonter à des enthalpies de réactions d'autres réactions, en particulier des réactions de formation d'une espèce physico-chimique.

Enthalpie standard de formation. On appelle **enthalpie standard de formation**, notée $\Delta_f H_i^\circ$ d'une espèce i , l'enthalpie standard de réaction de formation de cette espèce i à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur **état standard de référence**.

Exemple. Enthalpie standard de formation du dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_{2(g)}$ à la température $T = 25^\circ\text{C}$



Le carbone graphite $\text{C}_{(\text{graphite})}$ et le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$ sont les états standard de référence de l'élément carbone et oxygène à la température considérée. Par définition, l'**état standard de référence** correspond à l'état le plus stable de l'élément à la température considérée et à la pression standard $P^\circ = 1\text{ bar}$.

Exemples. État standard de référence pour différentes espèces

Conséquence. L'enthalpie standard de formation d'une espèce dans son état standard de référence est, par définition, nulle. Pour une espèce i dans son état standard de référence,

$$\Delta_f H_i^\circ(T) = 0 \quad (24)$$

En quoi est-ce intéressant de définir des enthalpies standard de formation ?

Loi de HESS. La loi de HESS permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à la température T en exploitant le fait que l'enthalpie H est une fonction d'état, c'est-à-dire ne dépendant pas du chemin suivi.

Pour une réaction chimique donnée

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (25)$$


l'enthalpie standard de réaction associée peut s'exprimer à partir des enthalpies standard de formation des espèces mises en jeu dans l'équation de réaction selon

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (26)$$

Ce résultat découle de la dissociation des réactifs en leurs corps simples constitutifs dans leur état standard de référence puis de les réassocier sous forme de produits, tel qu'on peut le mettre en évidence sur l'exemple de la combustion du méthane $\text{CH}_{4(g)}$.

Données. Enthalpie standard de formation à $T = 298 \text{ K}$.

	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-393,5	-74,5	-241,8

 En combinant les enthalpies de réaction déterminées expérimentalement, on peut ainsi remonter aux enthalpies standard de formation et ainsi en déduire des grandeurs tabulées.

On met ainsi en évidence la propriété du cycle thermodynamique pour déterminer des grandeurs thermodynamiques à partir d'autres grandeurs. Ce résultat découle du fait qu'on travaille avec des fonctions d'état, telles que l'enthalpie. Il est donc généralisable dans une optique de rupture et de formation de liaison, qui sont d'ailleurs la source énergétique majeure dans le cas des réactions chimiques.

Enthalpie standard de dissociation de liaison. L'enthalpie standard de liaison est l'enthalpie standard de la réaction

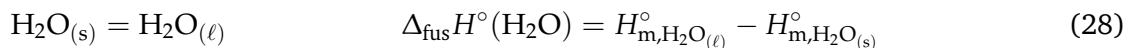
$$\text{A} - \text{B}_{(g)} = \text{A}_{(g)} + \text{B}_{(g)} \quad \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{A} - \text{B}) = D(\text{A} - \text{B}) \quad (27)$$

où A et B désignent des atomes ou des groupes d'atomes et où tous les constituants sont en phase gazeuse.

Dans le cas des molécules possédant plusieurs liaisons *a priori* de même nature, la littérature indique une valeur moyenne de l'enthalpie standard de dissociation, appelée **enthalpie standard de liaison moyenne**.

Enthalpies standard de changement d'état. Par analogie avec les enthalpies standard de réaction, on définit des enthalpies standard de changement d'état associés au passage d'une espèce d'un état à un autre.

Exemple. Enthalpie standard de fusion de l'eau associée à la transformation



Illustrons l'intérêt des enthalpies standard de liaison et des enthalpies de changement d'état pour calculer l'enthalpie de formation du méthane gazeux $\text{CH}_{4(\text{g})}$.

Données.

- Enthalpie standard de dissociation de liaison

	C – H	H – H
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	418	435

- Enthalpie standard de sublimation du carbone $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) = 719 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le recours aux cycles thermodynamique dépasse le seul objectif de remonter à des grandeurs thermodynamiques puisqu'ils permettent d'accéder à des paramètres d'état du système comme la température atteinte en fin de réaction en évolution isobare.

B. Application à la détermination d'une température de flamme

→ Quelle température peut-on légitimement atteindre lors de la combustion du méthane ?

Température de flamme. On appelle **température de flamme** la température maximale pouvant être atteinte lors d'une combustion à pression P constante. Pour déterminer la température de flamme, on suppose que l'évolution du système est adiabatique et à pression constante : le transfert thermique dû à la réaction est ainsi totalement transféré aux produits de la réaction (et éventuellement aux réactifs en excès qui n'ont pas réagi) pour les faire monter en température.

Exemple. Température de flamme atteinte par du méthane qui brûle dans l'air dans des proportions stoechiométriques à pression standard.

Données. Capacité calorifique molaire standard

	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
$c_{\text{p,m}}^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	30,0	44,2	27,9	30,0

Deuxième partie

Application du second principe de la thermodynamique en chimie

Le second principe de la thermodynamique est un principe d'évolution, qui rend compte de l'évolution des systèmes thermodynamiques vers un état d'équilibre.

Second principe de la thermodynamique. Pour un système isolé, il existe une fonction d'état extensive, appelée entropie et notée S , qui ne peut que croître.

Aussi, pour un système fermé en contact avec l'extérieur, la variation d'entropie ΔS du système entre deux états vérifie

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} \quad (29)$$

où l'entropie d'échange $S_{\text{échangée}}$ est due à l'existence de transferts thermiques Q avec le milieu extérieur de température T_{ext} :

$$S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \quad (30)$$

et où l'entropie créée $S_{\text{créée}} \geq 0$ traduit le caractère irréversible (inégalité stricte) ou réversible de la transformation (égalité).

Le second principe peut également s'exprimer dans le cas d'une transformation infinitésimale sous la forme

$$dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \delta S_{\text{créée}} \geq 0 \quad (31)$$

Comment adapter le second principe à la détermination de la position de l'équilibre en chimie ?

- L'enthalpie H était une fonction d'état pertinente pour décrire les transferts thermiques mis en jeu lors d'une transformation en évolution isobare ou monobare. De même, existe-il une fonction d'état pour prédire l'évolution et la position de l'équilibre d'un système physico-chimique à pression P et température T constantes ?
- Les équilibres chimiques sont décrits à partir de la relation d'équilibre liant le quotient réactionnel Q_r à la constante d'équilibre K° . Existe-il un lien entre les grandeurs thermodynamiques et la constante d'équilibre ?

I. De l'enthalpie libre à la relation de GULDBERG et WAAGE

A. L'enthalpie libre, un potentiel thermodynamique

On cherche une fonction d'état susceptible de décrire l'évolution d'un système physico-chimique. De fait, une telle fonction doit nécessairement intégrer l'entropie S .

Enthalpie libre. On appelle enthalpie libre, notée G , et définie par

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (32)$$

Potentiel thermodynamique. L'enthalpie libre G est un potentiel thermodynamique, dans le sens où l'enthalpie libre G est minimale à l'équilibre physico-chimique, à l'image du bille au fond d'un puits de potentiel. En absence de travaux autres que le travail des forces de pression, la différentielle de G donne en effet

$$dG = dU + VdP + PdV - TdS - SdT \quad (33)$$

$$= \delta Q - PdV + PdV + VdP - T \left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}} \right) - SdT \quad (34)$$

$$= VdP - SdT - T\delta S_{\text{créée}} \quad (35)$$

Ainsi, à température T et pression P constante,

$$dG = -T\delta S_{\text{créée}} \leq 0 \quad (36)$$

G diminue donc jusqu'à atteindre l'état d'équilibre pour lequel $\delta S_{\text{créée}} = 0$ soit encore $dG = 0$.

En décrivant l'évolution de G en fonction de la composition du milieu réactionnel – c'est-à-dire avec l'avancement ξ , on peut donc déterminer la position de l'équilibre.

B. Enthalpie libre de réaction et évolution d'un système physico-chimique

Par analogie avec l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ qui permet de relier la variation d'enthalpie d'un système évoluant à P constant avec l'avancement, on définit l'enthalpie libre de réaction, notée $\Delta_r G$, définie par

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (37)$$

et qui vérifie, à pression P et température T constantes,


$$dG = \Delta_r G d\xi \quad (38)$$

si bien que, compte tenu de la condition d'équilibre $dG = -T\delta S_{\text{créée}}$, il vient :

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_{\text{créée}} \leq 0 \quad (39)$$

Ainsi,

- la réaction évolue dans le sens direct ($d\xi > 0$) si et seulement si $\Delta_r G < 0$;
- la réaction évolue dans le sens inverse ($d\xi < 0$) si et seulement si $\Delta_r G > 0$;
- à l'équilibre, l'enthalpie libre de réaction vérifie $\Delta_r G = 0$.

 On notera bien que le fait que $\Delta_r G$ dépend de la composition du système et notamment de l'avancement ξ .

Reste à établir le lien explicite entre l'enthalpie libre de la réaction et la composition du système pour pouvoir décrire explicitement l'équilibre.

C. Constante d'équilibre et relation du GULDBERG et WAAGE

Constante d'équilibre. Pour un système soumis à une réaction chimique dont la composition est décrite par un quotient réactionnel Q_r , on peut montrer que

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \quad (40)$$

où $\Delta_r G^\circ$ désigne l'enthalpie libre standard de réaction définie par

$$\Delta_r G^\circ = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_T \quad (41)$$

Or, à l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ soit encore, en introduisant la constante d'équilibre K° ,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln Q_{r,\text{éq}} = -RT \ln K^\circ \quad (42)$$

On en déduit donc le lien entre la constante d'équilibre K° et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$:

$$K^\circ(T) = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) \quad (43)$$

de sorte que

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad (44)$$

Critère d'évolution spontanée. On retrouve bien le critère d'évolution spontanée déjà rencontré.

- si $\Delta_r G < 0$, alors $Q_r < K^\circ$ et la réaction évolue en sens direct ;
- si $\Delta_r G > 0$, alors $Q_r > K^\circ$ et la réaction évolue en sens inverse ;
- si $\Delta_r G = 0$, alors $Q_r = K^\circ$ et l'équilibre thermodynamique est atteint.

Pour déterminer la constante d'équilibre K° , il est nécessaire d'accéder à l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$.

D. Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction

Par analogie avec la définition de l'enthalpie libre G , on peut déterminer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à partir de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ selon :

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

où $\Delta_r S^\circ$ est déterminé, comme pour $\Delta_r H^\circ$, à partir des entropies molaires standard tabulées notées $S_{m,i}^\circ$

$$\Delta_r S^\circ = \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ \quad (46)$$

Les entropies standard décrivent à quel point un constituant contribue à l'entropie du système, c'est-à-dire au *désordre du système*. Ainsi, si $\Delta_r S^\circ > 0$, la réaction chimique est à l'origine d'une augmentation d'entropie du système, ce qui va souvent de pair avec l'augmentation de la quantité totale de gaz par rapport à l'état initial.

⚠ On remarquera que les entropies molaires standard sont absolues, c'est pourquoi on les note $S_{m,i}^\circ$ et non $\Delta_f S_{m,i}^\circ$, dans le sens où le troisième principe de la thermodynamique impose une entropie molaire nulle à $T = 0 \text{ K}$, soit $S_{m,i}^\circ(T = 0 \text{ K}) = 0$. Au contraire, les enthalpies standard de formation sont relatives à des enthalpies standard de formation associées aux constituants dans leur état standard de référence, qui sont fixées par convention à $\Delta_f H_i = 0$.

Approximation d'Ellingham. Dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction sont supposées indépendantes de la température (en absence de changement d'état). Il en résulte que l'enthalpie standard de réaction est une fonction affine de la température.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0 = 298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(T_0 = 298 \text{ K}) \quad (47)$$

Exemple. Synthèse de l'urée

L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, largement utilisé en tant qu'engrais. L'urée est produite à partir d'ammoniac NH_3 et de dioxyde de carbone CO_2 à haute pression et à une température relativement élevée.

1. Proposer l'équation de la réaction de synthèse de l'urée, sachant que de l'eau liquide $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ est produite.
2. Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction à 298 K. Commenter les signes des grandeurs de réaction.

Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température compris entre 280 K et 350 K.

3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante. Commenter le signe de $\Delta_r G^\circ$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 323 K. Déterminer la température d'inversion T_i , c'est-à-dire la température pour laquelle $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.

On part d'un mélange contenant initialement $n_{\text{NH}_3} = 5$ mol d'ammoniac et $n_{\text{CO}_2} = 2$ mol de dioxyde de carbone à 323 K.

4. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction ξ_e et de la pression totale P à l'équilibre. En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement $\eta = 90\%$ où le rendement est défini par le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité maximale de produit possible.

Données. Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K.

Composé	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	urée(s)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-46,1	-393,5	-285,8	-333,2
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	192,3	213,6	69,9	104,6

II. Déplacement d'équilibre

Dès lors que l'on peut accéder à la position d'un équilibre, compte tenu des grandeurs thermodynamiques et de l'état initial du système, il peut être intéressant de déterminer les paramètres, appelés **facteurs d'équilibre**, qui peuvent influencer la position de l'équilibre. En l'occurrence, les paramètres en question sont la température T , la pression P et les proportions des réactifs et produits principalement.

A. Principe de modération de LE CHÂTELIER

Principe de modération de LE CHÂTELIER. Toute modification d'un facteur d'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, c'est-à-dire en modère les effets.

Le principe de LE CHÂTELIER est un principe dit de modération dans le sens où la réponse du système est telle qu'elle réduit l'effet de la cause à l'origine de l'écart à l'équilibre.

Exemple. Si l'équilibre d'une réaction exothermique est déplacé par élévation en température du système, la réaction va évoluer dans le sens endothermique pour réduire la température du milieu réactionnel.

B. Illustration sur la réaction de synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac $\text{NH}_{3(g)}$ est synthétisé à partir du diazote $\text{N}_{2(g)}$ et du dihydrogène $\text{H}_{2(g)}$ selon la réaction d'équation :



Données. Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_{3(g)}) = -46,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.