

Introduction à la thermodynamique chimique

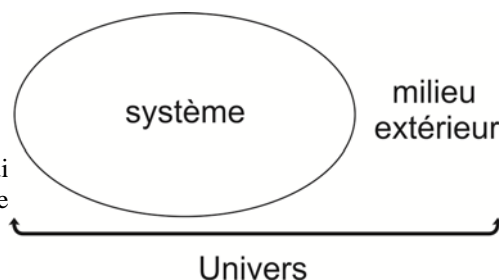
La thermodynamique s'intéresse aux transferts thermiques et de travail. Pour compléter les notions vues au lycée à propos des chaleurs de combustion, de dissolution ou de changement d'états, il est nécessaire de définir un certain nombre de termes.

I - Notion de système

1. Définition

Un **système** est un ensemble d'objets ou de substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**.

L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'**univers**.



2. Etat du système

L'état d'un système est défini à un instant donné ; on peut imaginer que cet état puisse être fixé par une photographie instantanée. On le décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que : T, P, n quantité de matière, V... Toutes ces grandeurs sont des variables d'état. Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être reliées par une ou plusieurs équations d'état.

Exemple : l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$

R Cste des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 P Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa)
 avec V Volume du système en m^3
 T Température du système en Kelvin (K)
 n nombre de moles de gaz du système en moles (mol)

Rq : Conditions normales de température et pression (CNTP) : $P = 1,013.10^5 \text{ Pa}$ à 0°C

, on peut calculer $V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ L}$

3. Grandeurs extensives et intensives.

- Grandeur extensive : Une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière. Elle est définie pour l'ensemble du système.

Exemples : V, masse, quantité de matière, charge électrique...

- Grandeur intensive

Une grandeur intensive est définie en chaque point d'un système et est indépendante de la quantité de matière.

Elle est définie en chaque point du système.

Exemples : T, P...

4. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

- Différents types de transferts

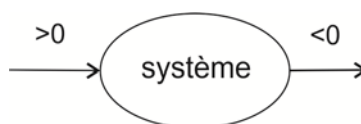
Il peut y avoir **transfert d'énergie** sous forme de chaleur notée **Q** ou sous forme de travail mécanique noté **W** ou de travail électrique noté **W'**. Q, W et W' sont des grandeurs d'échange. Elles s'expriment en joule (J).

Il peut y avoir aussi **transfert de matière**.

- Convention

Les quantités (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.

Les quantités cédées au milieu extérieur sont comptées **négativement**.



5. Différents types de systèmes.

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes :

- système **fermé** : il n'échange pas de matière avec l'extérieur ; exemple : réacteur clos.
- système **isolé** : aucun transfert avec l'extérieur (ni d'énergie, ni de matière) exemple : ampoule scellée (isolée thermiquement), univers
- système **ouvert** : il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur ; exemple : une cellule vivante.
- système **adiabatique** : pas de transfert thermique avec l'extérieur ; exemple : système dans un vase Dewar.

II - La réaction chimique

1. Equation-bilan

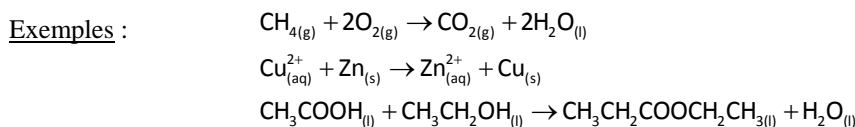


Une équation-bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques.

Les nombres ν_i et ν_k sont les coefficients stœchiométriques.

Si les proportions des réactifs correspondent aux coefficients ν_i , on dit que la réaction est dans les proportions stœchiométriques.

Il est souhaitable de préciser l'état physique des espèces mises en jeu: solide (s), liquide (l), gaz(g), solution aqueuse (aq).



2. Avancement d'une réaction

$$\xi = [n(A_k) - n_o(A_k)] / \nu_k = -[n(A_i) - n_o(A_i)] / \nu_i$$

$$d\xi = dn_{A_k} / \nu_k = -dn_{A_i} / \nu_i$$

ξ s'exprime en mole(s) et dépend de l'équation-bilan.

Il est calculé par rapport au réactif limitant. Par définition, le taux d'avancement noté τ est égal au rapport de la quantité du réactif limitant ayant réagi à sa quantité initiale :

$$\tau = n_B(\xi) / n_B(0)$$

- $\tau = 0$ au début de la réaction
- $\tau = 1$ à la fin d'une réaction totale
- $\tau < 1$ à la fin d'une réaction limitée.

3. Taux d'avancement

Il est calculé par rapport au réactif limitant. Par définition, le taux d'avancement noté τ est égal au rapport de la quantité du réactif limitant ayant réagi à sa quantité initiale :

$$\tau = n_B(\xi) / n_B(0)$$

- $\tau = 0$ au début de la réaction
- $\tau = 1$ à la fin d'une réaction totale
- $\tau < 1$ à la fin d'une réaction limitée.

III - Aspects énergétiques d'une réaction chimique

Les réactions chimiques mettent en jeu de l'énergie sous forme de chaleur Q , de travail mécanique de la pression extérieur W ou autre W' (électrique/ exemple).

1. La chaleur (énergie thermique)

Un système en évolution chimique est le siège de phénomènes thermiques et peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur.

Effets physiques de la chaleur

- Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.
- Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.

Expression des quantités de chaleur

Pour une petite transformation δQ quantité de chaleur reçue par le système, que ce soit un échauffement ou un refroidissement :

$$\delta Q = C \cdot dT$$

où dT représente l'accroissement de température et C la capacité calorifique en J.K^{-1} , δQ est appelé chaleur élémentaire.

Rq : parfois C capacité calorifique molaire $\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ alors $\delta Q = nC \cdot dT$.

Si c 'est un changement d'état, $\delta Q = nL$

où L représente la chaleur de changement d'état en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et n le nombre de moles transformées.

Signe de Q

$Q < 0$ le système libère de la chaleur ; la réaction est dite **exothermique** (ex : NaOH dans l'eau).

$Q > 0$ le système gagne de la chaleur ; la réaction est dite **endothermique** (ex : KNO_3 dans l'eau).

$Q = 0$ pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est dite **athermique** (équilibre d'estérification).

Mesure de quantité de chaleur : la calorimétrie

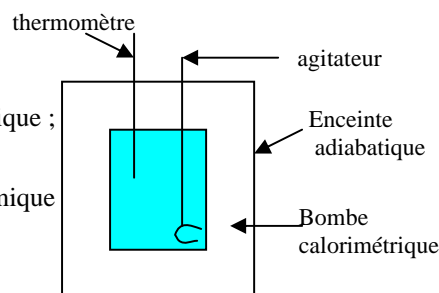
Il faut au préalable l'étalonner (mélange eau chaude /eau froide ou autre réaction qui sera vue en travaux pratiques dissolution de chlorure d'ammonium dans l'eau)

On met un réactif dans le calorimètre ; on attend l'équilibre thermique ; on note T_1

On met le deuxième réactif à la température T_2 ; on attend l'équilibre thermique et on note T_3 .

Les conditions adiabatiques : Σ quantités de chaleur échangées = 0.

On en déduit après calcul la capacité calorifique du calorimètre ou sa masse équivalente en eau.



2. Le travail mécanique de la pression extérieure

Les réactions se produisent la plupart du temps à la pression atmosphérique.

Pression atmosphérique (normale) $P = 101300 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

Très souvent, $P_{\text{ext}} =$ pression atmosphérique.

Expression du travail reçu par le système

Pour une petite transformation $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ en Joule,

si P_{ext} est en Pa et dV en m^3 , δW est appelé travail élémentaire

.Il n'y a échange de travail entre le système et le milieu extérieur que si le volume du système varie : $\Delta V \neq 0$

Ce travail est à prendre en considération dans le cas des gaz ; il peut être négligé pour les solides ou les liquides.

Exemples de calculs

On calcule le travail reçu par un système entre un état initial (P_i, V_i) et un état final (P_f, V_f) états d'équilibres où $P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}} = \text{Cste}$.

On parle de transformation **isobare** si à chaque instant, $P = P_{\text{ext}} = \text{Cste}$.

On parle de transformation **monobare** si pression finale = pression initiale = pression extérieure.

Si une **transformation** se fait à **pression extérieure constante**, le travail s'exprime par :

$$W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

Cas général d'une transformation quelconque: $W = -\int P \cdot dV$

Le résultat dépend de la variation de la pression.

Le premier principe de la thermodynamique

I. Propriétés des grandeurs d'état

On a vu dans le cours précédent qu'un système est décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que T , P , n , V ... Toutes ces variables sont des grandeurs d'état.

Une équation d'état relie plusieurs grandeurs d'état. Ex : $PV = nRT$.

- Si X est une grandeur d'état quelconque, sa variation ΔX au cours d'une transformation est indépendante du processus. Elle ne dépend que des états initial et final.
- Toute combinaison de grandeurs d'état est une grandeur d'état.

II. Premier principe de la thermodynamique. Energie interne et enthalpie.

1. Conservation de l'énergie

L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours de ses transformations.

$$\Delta E_t = 0$$

2. Energie interne

Définition

L'énergie totale d'un système est : $E_t = E_c + E_p + U$

où E_c représente l'énergie cinétique macroscopique, E_p représente l'énergie potentielle associée aux forces extérieures (pesanteur) et U représente l'**énergie interne** liée à la nature propre du système.

Quelle est la nature physique de cette énergie ?

U regroupe deux formes énergétiques trouvant leur origine au sein du système (interne) :

- l'énergie cinétique microscopique (due à l'agitation thermique des particules)
- l'énergie potentielle issue de toutes les forces internes au système : interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

U est une grandeur d'état extensive (proportionnelle à la quantité de matière). Elle s'exprime en Joule.

Cette énergie n'est pas mesurable ; seule la variation d'énergie interne ΔU peut être déterminée.

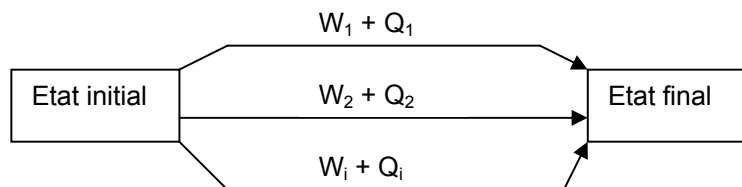
Expression de la variation d'énergie interne

La variation d'énergie interne peut résulter de transferts de travail, de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur. Lorsqu'un système échange les transferts thermique Q et de travail W avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de ΔU telle que :

$$\Delta U = W + Q$$

(ou notation différentielle pour une transformation infinitésimale: $dU = \delta W + \delta Q$)

$$U_f - U_i = \Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \dots = W_i + Q_i$$



L'énergie interne est une fonction d'état: sa variation sur une transformation est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état 1 à un état 2.

Il n'en est pas de même pour les échanges énergétiques W et Q .

L'énergie interne peut être définie en chaque point d'une transformation dès qu'il existe un ensemble de variables permettant de décrire l'état du système. Ce n'est le cas ni de W , ni de Q : parler d'échange énergétique en un point d'une transformation n'a pas de signification.

Pour une transformation élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q$

Conséquences

- Pour un système isolé, E_c et E_p sont constantes et par conséquent l'énergie interne d'un système isolé est constante au cours de ses transformations d'où :

$$\Delta U = 0$$

- Pour un système quelconque en transformation chimique : $\Delta U = Q + W + W'$
- Pour un système adiabatique : $\Delta U = W$ car $Q = 0$.

L'énergie interne n'est pas la seule fonction d'état qui joue un rôle important en thermodynamique. On peut être amené à introduire une autre fonction : l'enthalpie.

3. Enthalpie

L'enthalpie est définie par : $H = U + PV$ Elle s'exprime en Joule.

A l'énergie interne s'ajoute l'énergie PV dont les variations correspondent à l'énergie d'expansion ou de compression du système ; H est toujours supérieure à U.

C'est aussi une fonction d'état.

Si U joue un rôle particulier dans les transformations isochores, H en joue un dans les transformations isobares très utile en chimie.

III. Energie interne et enthalpie d'un gaz parfait

1. Définition d'un gaz parfait

Gaz constitué de particules de dimensions nulles, sans interactions moléculaires.

C'est un état hypothétique et limite vers lequel tendent les gaz réels aux basses pressions et hautes températures. L'équation d'état $PV = nRT$ regroupe les trois lois auxquelles obéissent les GP :

- $PV = \text{cste}$ loi de compressibilité isotherme (loi de Boyle Mariotte) à T et n fixés
- $V/T = \text{cste}$ loi de dilatation isobare (loi de Gay-Lussac) à P et n fixés
- $V/n = \text{cste}$ loi d'Avogadro- Ampère ; dans des conditions fixées de température et de pression, le volume molaire d'un gaz est indépendant de la nature de ce gaz.

Dans toutes les applications, les gaz seront considérés comme parfaits.

2. Propriété

L'énergie interne et l'enthalpie d'une quantité donnée de gaz parfait ne dépendent que de sa température :

$$U = U(T) \text{ et } H = H(T).$$

Elles sont indépendantes de sa pression (donc du volume occupé).

Une petite variation de température dT modifie U et H en l'absence de transformation de matière.

- A volume constant : $dU = C_v dT$ où C_v est la capacité calorifique à volume constant.
- A pression constante : $dH = C_p dT$ où C_p est la capacité calorifique à pression constante.

C_p et C_v s'expriment en $J.K^{-1}$.

La capacité calorifique d'un gaz est une grandeur d'état extensive.

Rq : si C capacité calorifique molaire ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) : $dU = nC_v dT$; $dH = nC_p dT$; $C_p - C_v = nR$.

IV. Application aux transformations de matière ; chaleur de réaction

Pour un changement d'état physique ou une réaction chimique, on suppose $T_i = T_f$. De plus, $W' = 0$.

1. Transformation isochore (V cste)

A volume constant, $W = 0$ ou $\Delta U = W + Q$ donc $\Delta U = Q_v$

Lorsqu'un système évolue à volume constant, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne.

Exemples :
 réaction en phase condensée : $Fe + S \rightarrow FeS$
 réaction en phase gazeuse : $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ (même nombre de moles de gaz)

2. Transformation isobare (P cste)

A **pression constante** : $P = P_{\text{ext}} = \text{Cste}$ $\Delta H = Q_p$

C'est le cas le plus fréquent en chimie. Lorsqu'un système évolue à pression constante, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.

Exemples :

combustion dans l'air	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
dissolution d'un sel dans l'eau	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

3. Chaleur de réaction

Dans le cas d'une réaction chimique, à la variation d'énergie interne ou d'enthalpie, correspond une variation de l'état d'avancement de la réaction chimique : Q_v ou Q_p respectivement. Rapporté à une mole d'avancement, on les nomme « chaleur de réaction » à volume constant ou pression constante respectivement.

On note : $\Delta U = Q_v$ et $\Delta H = Q_p$

4. Relation entre ΔU et ΔH (entre Q_p et Q_v)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT \quad \text{avec } \Delta n : \text{variation du nombre de moles de gaz}$$

On observe que lorsque $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$, les deux grandeurs s'identifient.

Les applications de cette relation sont fréquentes pour les réactions totales et plus particulièrement pour les réactions de combustion.

Exemple : Ecrire la réaction de combustion du monoxyde de carbone ($\Delta H = -565,68 \text{ kJ/mol}$ à 298K)

Calculer ΔU

$$\text{CO}_{(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{\text{g}} RT \quad \Delta n_{\text{g}} = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

$$\Delta U = -565,68 \cdot 10^3 - (-\frac{1}{2}) \times 8,314 \times 298 = -563,48 \text{ kJ/mol}$$

Sur cet exemple, on remarque que l'écart entre les chaleurs de réactions à pression constante ou à volume constant est relativement faible. Comme en outre, il est plus facile de déterminer expérimentalement ΔH que ΔU , les chaleurs de réactions à volume constant ne sont que rarement évoquées.

V. Aspect expérimental . Calorimétrie.

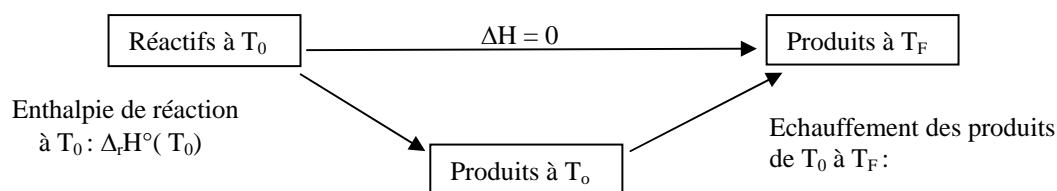
On réalise la réaction chimique dans un calorimètre adiabatique à pression constante. La réaction met en jeu de la chaleur $Q_p = \Delta H$ qui chauffe ou refroidit le système de capacité calorifique C.

- Condition adiabatique : $\Delta H + C \Delta T = 0$
- ΔT représente l'accroissement de température que l'on mesure avec un thermomètre.
- C est déterminée après étalonnage (cf TP)

Connaissant C, on calcule ΔH .

VI . Température de flamme et température d'explosion

Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température. Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique. On peut alors définir deux températures particulières : la température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante et la température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant. Pour les calculer, on utilise le cycle thermochimique suivant :



$$T_F \text{ est donnée par la relation : } \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_F} \sum_k \nu_k \cdot C_{p,k} \cdot dT = 0$$

Pour une température d'explosion, on raisonne de la même façon mais avec la variation d'énergie interne et les capacités calorifiques à volume constant.

Grandeurs molaires, état standard et grandeurs de réactions

I. Grandeurs molaires

1. Définition

Soit X une grandeur extensive (masse, volume...), $dX = X_m dn$ où dn représente la variation de la quantité de matière et X_m est appelée grandeur molaire.

$$X = \int X_m \cdot dn$$

Dans le cas d'une phase uniforme, X_m est constante en tous points.

$$X = n \cdot X_m$$

Remarque : si le système comporte plusieurs phases, on définit les grandeurs molaires de chacune des phases. La notation X_m peut aussi être écrite X .

2. Exemples usuels

Le volume molaire : $V_m = \frac{V}{n}$ en L/mol La masse molaire : $M = \frac{m}{n}$ en g/mol

Remarque : la concentration molaire par exception ne correspond pas à cette définition.

3. Propriété

Une grandeur molaire est une grandeur intensive puisque c'est le rapport de deux grandeurs extensives.

II. Etat standard

L'état standard est un état de référence conventionnel (presque toujours hypothétique).

1. Pression de référence ou pression standard

On fait jouer un rôle privilégié à une pression de référence particulière appelée pression standard P^0 dont la valeur vaut $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Remarque : les réactions chimiques ont presque toujours lieu à la pression atmosphérique, valeur proche de P^0 .

2. Etat standard d'un gaz

C'est le gaz parfait associé (de même formule chimique) pur et sous la pression de référence P^0 .

3. Etat standard d'un solide ou d'un liquide

Corps pur solide ou liquide

L'état standard correspond à l'état physique le plus stable du corps pur sous la pression de référence $P^0 = 1 \text{ bar}$. Il faut naturellement préciser la température.

Exemples dans tables : $C_{\text{graphite}}, N_2, H_2, \dots$

Solutions

L'état standard d'un composé dans une solution solide ou liquide diffère selon la nature, soluté ou solvant, de ce composé.

→ Le composé est le solvant : l'état standard correspond alors au composé pur à l'état solide ou liquide.

→ Dans une solution diluée, le composé joue le rôle de soluté : son état standard est défini comme l'état de ce composé dans une solution supposée infiniment diluée sous P^0 avec la concentration $c^0 = 1 \text{ mol/L}$.

Résumé :

	Etat standard
Gaz	Gaz parfait sous $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Liquide ou solide seul dans sa phase	Corps pur correspondant à l'état physique le plus stable sous P^0
Solution liquide ou solide → Cas du solvant → Cas du soluté	→ Corps pur liquide ou solide correspondant sous P^0 → solution infiniment diluée de concentration $c^0 = 1 \text{ mol/L}$

Remarque importante : il n'y a pas de température standard mais il y a des états standard à chaque température

III. Grandeurs molaires standard

1. Définition

On appelle grandeur molaire standard d'un constituant la valeur de la grandeur molaire de ce constituant pris à l'état standard c'est-à-dire sous P^0 .

2. Exemples

Capacité calorifique molaire standard

- Définition : $C_p^0 = nC_{p,m}^0$ et $C_v^0 = nC_{v,m}^0$
où $C_{p,m}^0$ et $C_{v,m}^0$ représentent les capacités calorifiques molaires standard en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

- Propriétés :

Elles dépendent de la nature du corps. Leur valeur est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

- Cas des gaz parfaits : $C_p - C_v = R$ (constante des gaz parfaits). Le rapport C_p / C_v dépend de l'atomicité des gaz.
- Cas de corps à l'état condensé : $C_p \approx C_v$ car la pression a peu d'influence sur le volume.

C_p et C_v varient peu avec la température.

- Tables :

Les tables fournissent les valeurs de $C_{p,298}^0$ pour les corps purs et pour les ions à 298K en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Convention spéciale pour les ions: $C_p^0(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 0$; toutes les caractéristiques standard de H_{aq}^+ sont nulles.

Pour un corps donné, $C_{p,298}^0$ (table) $\approx C_{p,298}^* \approx C_{p,T}^* \approx C_p$ (si T n'est pas trop différent de 298K).

Enthalpie molaire standard

- Définition :

Grandeur molaire où $X = H^0$; grandeur molaire standard notée : H^0 , Elle s'exprime en J.mol^{-1} .

- Propriétés :

Les enthalpies molaires sont peu influencées par la présence d'autres corps.

Les enthalpies molaires varient (peu) avec la température :

$$\text{on peut calculer leur variation avec la loi de Kirchhoff : } \frac{dH}{dT} = C_p$$

L'influence de la pression est négligeable : $H^0 = H^*$

- Tables et convention :

Les enthalpies molaires standard sont données dans les tables à 298K.

Convention prise: à l'état standard et pour $T = 298\text{K}$: $H_{298}^0 = 0$ pour tous les corps purs simples; de même pour

l'ion H_{aq}^+ . Ex : $\text{C}_g, \text{O}_2, \dots$

Une correction de température est possible grâce à la relation de Kirchhoff qui donne par intégration :

$$H_T^0 = H_{298}^0 + C_p(T - 298)$$

- Calcul de l'enthalpie d'un système comportant différents corps dans des conditions de T et P :

Pour n moles de corps pur : $H = n_1 \cdot H_1^* \approx n_1 \cdot H_1^0$

Pour un système formé de différents corps purs, les enthalpies s'ajoutent : $H = \sum_i n_i \cdot H_i^*$

Si les corps sont mélangés, l'enthalpie est peu différente :

$$H = \sum_i n_i \cdot H_i \approx \sum_i n_i \cdot H_i^* \approx \sum_i n_i \cdot H_i^0$$

IV. Grandeurs de réaction

1. Définition

Soit un système en réaction chimique : $\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons \sum_k \nu_k A_k$ et une grandeur d'état extensive X , la grandeur de réaction notée $\Delta_r X$ est la variation de X du système lorsque la réaction progresse de 1 mole.

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

$\Delta_r X$ exprimée en joule par mole d'avancement ou plus simplement en joule par mole est une grandeur intensive.

2. Energie interne de réaction et enthalpie de réaction

Par analogie : $\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ et de même : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ en $J \cdot mol^{-1}$

3. Relation entre grandeur molaire et grandeur de réaction

$$\Delta_r X = \sum_k \nu_k X_k - \sum_i \nu_i X_i$$

Exemple : $\Delta_r H = \sum_k \nu_k H_k - \sum_i \nu_i H_i$

Exemple : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$ avec $\Delta_r H = 2H_{NH_3} - H_{N_2} - 3H_{H_2}$

L'enthalpie de réaction est la différence entre les enthalpies molaires des produits et de celles des réactifs, affectés des coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan.

4. Grandeurs standard de réaction

Lorsque toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont dans leur état standard, on peut définir une énergie interne standard de réaction notée $\Delta_r U^0$ et une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$.

Exemple : $\Delta_r H^0 = \sum_k \nu_k H_k^0 - \sum_i \nu_i H_i^0$

On calcule $\Delta_r H^0$ avec les valeurs de H^0 prises dans les tables.

5. Influence de la température sur les grandeurs de réactions

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H(298) + \Delta_r C_p \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T - 298)$$

$\Delta_r C_p^0$ se calcule à partir des tables thermodynamiques.

Remarque : Si C_p est fonction de T , $\Delta_r H(T) = \Delta_r H(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$

6. Application au calcul des quantités de chaleur

Calcul de Q_p

Pour la réaction $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_k \nu_k A_k$ à T et P constants, $Q_p = \Delta H = \int \Delta_r H \cdot d\xi$

Or $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$ indépendant de ξ (éventuellement corrigée selon T) : $Q_p = \Delta H \approx \Delta_r H^0 \cdot \xi_f$

On écrit l'équation bilan. On calcule $\Delta_r H^0$ à partir des tables éventuellement on fait une correction de température.

Compte-tenu des quantités de réactifs et éventuellement du taux de conversion, on calcule ξ_f . On en déduit Q_p .



Calcul de Q_v

On effectue la correction selon : $\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT\Delta_r n$ où $\Delta_r n$ est la variation du nombre de moles gazeuses dans l'équation bilan.

On en déduit $Q_v = \Delta_r U^0 \cdot \xi_f$

Exemples d'enthalpies standard

Un certain nombre de grandeurs sont caractéristiques d'un composé et il faut connaître les réactions qui les définissent.

I. Enthalpie standard de formation

Notée $\Delta_f H^\circ$; elle correspond à l'enthalpie standard de formation d'un corps composé par la réaction de formation de ce corps à partir des éléments pris dans leur état standard.

Par convention, $\Delta_f H^\circ$ corps pur simple dans l'état standard = 0 J.mol⁻¹ quelque soit T.

1. Choix du corps pur simple

Exemple : pour l'élément oxygène, on prend O₂.

Pour le fer, il existe deux variétés cristallines. A l'état standard, l'élément fer est constitué par le fer α .

Elément	Br	I	H	S	P	C	Na	N	O
Corps pur simple	Br ₂	I ₂	H ₂	S ₈	P ₄	C _{graphite}	Na	N ₂	O ₂
Etat physique sous p°	(l)	(s)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(g)

Rq : à chaque fois dans les tables que $\Delta_f H^\circ = 0$ corps de référence.

2. Exemples d'équations bilans et d'enthalpies de formation

- O₂ pour toute température, O₂ gaz = référence cependant si on veut calculer $\Delta_f H^\circ$ (O₂ liquide)
 $O_2(g) = O_2(liq)\Delta_f H^\circ(O_{2liq}) = H^\circ(O_{2l}) - H^\circ(O_{2g})$ or $H^\circ(O_{2g}) = 0$ donc $\Delta_f H^\circ(O_{2liq}) \neq 0$
 Il faut donc faire attention à l'état physique !!!
- Formation de l'éthanol : $2C_{graphite(s)} + 3H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(l)}$ $\Delta_f H^\circ = -277$ kJ/mol
- Formation de l'oxyde de fer III : $2FeS_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)}$ $\Delta_f H^\circ = -823.5$ kJ/mol

II. Enthalpie standard de réaction - Loi de Hess

Notée $\Delta_r H^\circ$

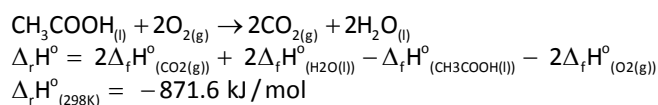
Pour une réaction quelconque symbolisée par: $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_k \nu_k A_k$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H^\circ(A_k) - \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$$

Cette relation est vraie quelle que soit T.

On peut calculer une grandeur standard de réaction en connaissant les grandeurs standard de formations des produits et des réactifs.

Exemple : écrire la réaction de combustion de l'acide éthanóïque et calculer la variation d'enthalpie de la réaction :



III. Enthalpie standard de changement d'état

1. Changement d'état

Il s'agit d'une transformation physique.

Fusion : passage de l'état solide à l'état liquide ; Ex : H₂O(s) → H₂O(l)

L'inverse de cette transformation étant la **solidification**.

Vaporisation : passage de l'état liquide à l'état gazeux ; Ex : H₂O(l) → H₂O(g)

L'inverse de cette transformation étant la **liquéfaction**.

Sublimation : passage de l'état solide à l'état gazeux ; Ex : I₂(s) → I₂(g)

L'inverse de cette transformation étant la **condensation**.

Il peut s'agir aussi d'un **changement de structure cristalline** ; Ex : C(g) → C(d)

On dit que ce sont des variétés allotropiques.

2. Notation de enthalpies de changement d'état

Elles sont notées $\Delta_{\text{fus}}H$ où L_f , $\Delta_{\text{vap}}H$ où L_{vap} . encore appelées **chaleurs latentes de changement d'état**.

Si la $\Delta_{\text{fus}}H$ où L_f vaut -248 kJ/mol par exemple, l'enthalpie de la transformation inverse vaut +248kJ/mol.

IV. Enthalpie standard d'ionisation

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'ionisation d'un atome gazeux en ion positif (gazeux) : $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$ $\Delta_{\text{ion}}H^\circ > 0$ (il faut fournir de l'énergie pour arracher un électron).

Il s'agit en toute rigueur de l'énergie interne à 0K de cette réaction.

V. Enthalpie standard d'attachement électronique (AE)

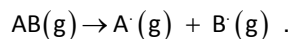
Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'addition d'un électron à l'atome gazeux pour former un ion négatif gazeux : $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$, c'est en fait l'opposé de l'énergie interne à 0K.

$E_{\text{att}} = E_x^- - E_x$ si $E_{\text{att}} > 0$ $E_x^- > E_x$ donc X^- est moins stable que X et inversement si $E_{\text{att}} < 0$ $E_x^- < E_x$ donc X^- est plus stable que X . On définit l'affinité électronique A_e comme l'opposé de l'enthalpie d'attachement électronique. A_e est d'autant plus grande que l'anion X^- est stable. Valeur élevée pour les halogènes (ion halogénure $X^-(g)$ ns²np⁶ [Gaz rare]).

VI. Energie de liaison

1. Définition

L'énergie de liaison de la liaison A-B est l'énergie interne à 0K de la réaction :

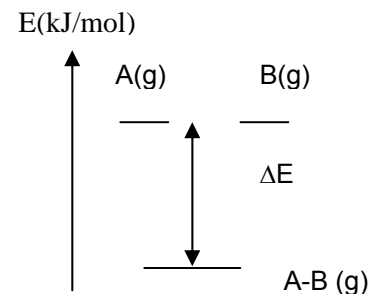


On l'assimile à l'enthalpie de réaction. Elle est caractéristique d'une liaison chimique. Elle est positive car il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison. On la note E_l . En pratique, il n'est pas possible d'isoler les atomes et une telle réaction est purement hypothétique. La réaction inverse est la réaction de dissociation.

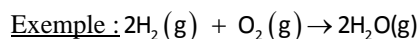
2. Distinction liaison faible/liaison forte

Suivant la valeur de $\Delta E = E_{\text{liaison}}$ on distingue les liaisons fortes des liaisons faibles.

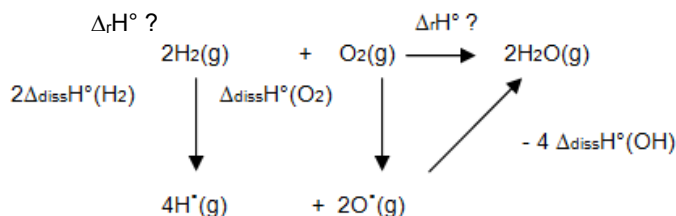
- Liaison forte : plusieurs centaines de kJ/mol (exemple : la liaison covalente, ionique)
- Liaison faible : quelques dizaines de kJ/mol (exemple: liaison hydrogène, de Van Der Waals).



1. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison



Il y a rupture de deux liaisons H-H et O=O pour donner des atomes isolés 4H et 2O puis formation de 4 nouvelles liaisons H-O (2 H₂O). Données : $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) = 428$ kJ/mol ; $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) = 436$ kJ/mol ; $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = 495$ kJ/mol

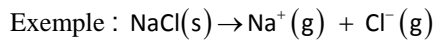


$$\Delta_r H^\circ = -4\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) + 2\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) + \Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = -345 \text{ kJ/mol}$$

VII. Energie réticulaire: cas des composés ioniques

1. Définition

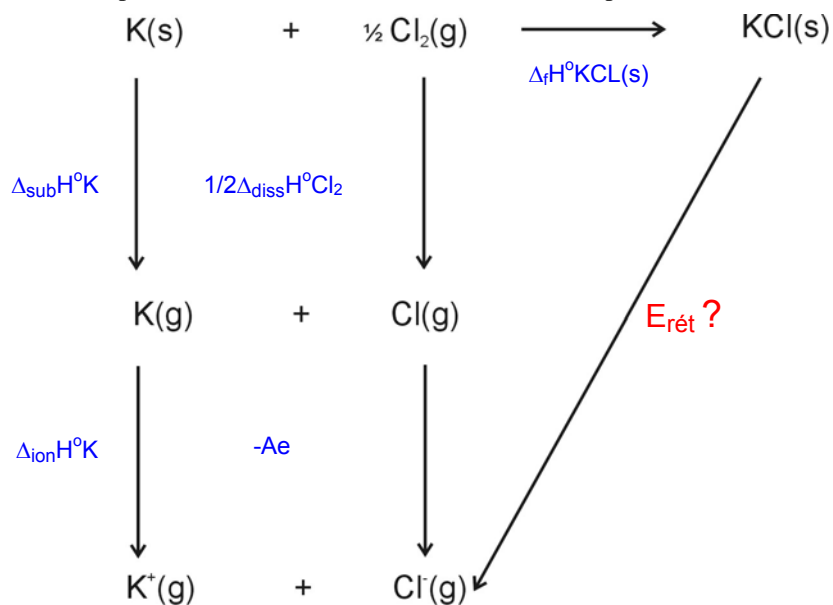
L'énergie réticulaire est l'énergie interne à 0K de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux supposés immobiles et séparés.



2. Détermination expérimentale: cycle de Born Haber

Sur l'exemple de KCl :

On construit deux chemins différents menant du même état initial $\text{K}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$ au même état final $\text{KCl}(s)$. Le premier direct correspond à l'enthalpie de formation ; le deuxième indirect correspond à différentes enthalpies mesurables.



Données :

$$\Delta_f H^\circ_{\text{KCl}(s)} = -453 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{K}} = 89 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_{\text{ion}} H^\circ_{\text{K}} = 418 \text{ kJ/mol} ; ;$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{Cl}_2} = 244 \text{ kJ/mol} \quad Ae = 349 \text{ kJ/mol} ;$$

$$E_{\text{rét}} = \Delta_f H^\circ_{\text{KCl}(s)} + \Delta_{\text{sub}} H^\circ_{\text{K}} + \Delta_{\text{ion}} H^\circ_{\text{K}} + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{Cl}_2} - Ae = 715 \text{ kJ/mol}$$

Le deuxième principe et l'entropie

Le premier principe traduit le très général principe de conservation de l'énergie dans un système mais l'expérience montre que certaines transformations qui satisferaient le premier principe ne se produisent pas en réalité.

Exemple : l'énergie thermique n'est pas transférée d'un corps froid à un corps chaud ; le transfert se fait toujours spontanément du chaud vers le froid.

Le premier principe est donc insuffisant pour rendre compte de tous les phénomènes thermodynamiques.

I. L'entropie

1. Définition

Il existe une grandeur d'état extensive appelée **entropie notée S qui caractérise l'état de désordre du système.**

2. Cas d'un système monophasé formé d'un corps pur.

L'entropie est proportionnelle à la quantité de matière. $S = nS_i^*$ entropie molaire.

L'entropie molaire est une caractéristique d'un corps pur dans des conditions données.

Sous $P = P^\circ = 1 \text{ Bar}$: **S_i° entropie molaire standard.**

Les tables thermodynamiques donnent les entropies molaires standard à 298K.

Unité : $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

3. Principe de Nernst (3^{ème} principe de la thermodynamique)

L'entropie molaire de tous les corps purs cristallisés tend vers 0 lorsque la température tend vers 0K.

$$\boxed{T = 0\text{K} \quad S_{0\text{K}}^0 = 0}$$

Rq : ceci découle de la signification statistique de l'entropie. L'état cristallisé constitue l'état le plus ordonné d'un système. L'agitation de la matière diminue lorsque la température diminue.

4. Influence de la température.

- Aspect qualitatif : S augmente quand T augmente. Passage de solide à liquide puis gaz, S augmente.
- Aspect quantitatif : à P constante et en l'absence de transformation de matière $dS = C_p.dT / T$

Soit pour une mole de corps pur $dS_i^* = C_{p,i}.dT/T$

$$\text{Par intégration : } S_i^*(T) = S_i^*(298\text{K}) + C_{p,i} \ln T / 298$$

$$\text{à } P = P^\circ \quad S_i^0(T) = S_i^0(298\text{K}) + C_{p,i} \ln T / 298$$

5. Cas d'un système formé de plusieurs corps purs mélangés dans une phase

L'entropie d'un système est toujours supérieure à la somme des entropies des corps purs car le mélange introduit du désordre.

Conséquence : difficulté pour calculer la variation d'entropie accompagnant une réaction chimique.

II. Le second principe de la thermodynamique

1. Enoncé général

L'entropie de l'Univers (système + milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution. L'Univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps.

2. Enoncé « pratique »

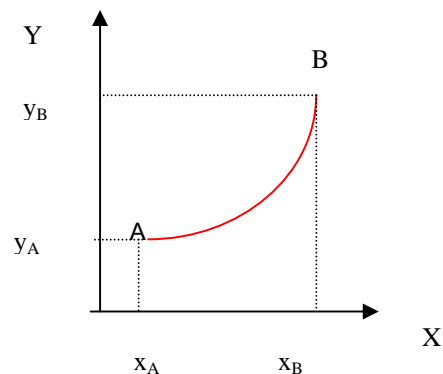
Au cours d'une transformation de matière, la variation d'entropie ΔS est : $\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_c$

- ΔS_e : variation d'entropie d'échange qui est due aux transferts d'énergie thermique (échanges de chaleur avec le milieu extérieur).
- ΔS_c : variation d'entropie de création due aux transformations internes liées à des évolutions microscopiques du système. $\Delta S_c \geq 0$.

3. Transformations réversible/ irréversible.

Transformation réversible : Les variables d'état ont à tout instant des valeurs connues de sorte que la transformation de A vers B peut-être représentée par une courbe. Par une évolution en sens inverse des variables d'état, il serait possible de revenir de B en A. $\Delta S_c = 0$ donc $\Delta S = \Delta S_e$

Transformation irréversible : on ne peut pas retourner de B vers A. C'est le cas de toute transformation thermodynamique spontanée d'un système abandonnée à lui-même. $\Delta S_c > 0$.



Conséquences immédiates :

- Calcul d'une variation d'entropie à partir des échanges de chaleur avec le milieu extérieur en considérant une transformation réversible : $\Delta S = \Delta S_e = \delta Q_r / T$.
- On peut définir la température à partir de cette expression.

4. Exemple de calcul de variation d'entropie :

mélange eau chaude (\sum_1) / eau froide (\sum_2)

III. Entropie d'un gaz parfait

En raisonnant sur un chemin réversible : $dS = \delta Q_r / T = n C_p / T dT + n R dV / V$

IV. Variation d'entropie dans une transformation de matière

1. Entropie de réaction

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} \text{ en } J.K^{-1}.mol^{-1} \text{ grandeur intensive}$$

2. Entropie standard de réaction

ΔS^0 correspond à tous les corps, réactifs et produits purs et seuls dans leur phase sous la pression de référence 1 Bar.

Pour une réaction chimique d'équation-bilan : $\sum_k \nu_k A_k = \sum_i \nu_i A_i$

$$\Delta_r S^0(298K) = \sum_k \nu_k S^0(298K).(A_k) - \sum_i \nu_i S^0(298K).(A_i)$$

Pour la calculer à une température différente:

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298K) + \Delta_r C_p^0 \ln T / 298 \quad (\text{si pas de changement d'état})$$

3. Signe d'une entropie standard de réaction

On peut évaluer de façon qualitative le signe d'une entropie standard de réaction sachant que le désordre augmente lors du passage d'un solide à un liquide puis à un gaz.

Exemple : $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$ 4 moles de gaz \rightarrow 2 moles de gaz, le désordre diminue $\Delta S^0 > 0$

4. Détermination de l'entropie molaire standard d'un corps à une température T.

Changement d'état physique à T_e (température de changement d'état)

$$\text{A } T_e, \text{ le changement d'état est réversible} \quad \Delta_r S = \Delta_r H / T_e$$

Enthalpie libre ; évolution et équilibre

I. Enthalpie libre

1. Définition

$$G = H - TS$$

G fonction d'état extensive s'exprime en joule.

Rq : elle se calcule à l'aide des potentiels chimiques μ (sera vu en licence).

2. Influence de la température

Toutes autres variables étant maintenues constantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

relation de Gibbs-Helmholtz

3. Enthalpie libre et réaction chimique

Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_P$$

en J.mol^{-1} grandeur intensive.

Enthalpie libre standard

$\Delta_r G^0$ est calculée :

- soit à partir des $\Delta_r G^0$ enthalpie libre de formation données dans les tables thermodynamiques (remarque : même convention que pour $\Delta_r H^0$ c'est-à-dire $\Delta_r G^0 = 0$ pour les corps purs simples)
- soit à partir de la relation :

$$\Delta_r G^0(298) = \Delta_r H^0(298) - T \cdot \Delta_r S^0(298)$$

Pour une température différente de 298K, on calcule

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 / T \cdot dT$$

On en déduit $\Delta_r G^0(T)$.

- Si $\Delta_r H^0(T)$ connue, on applique Gibbs-Helmoltz $\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$ puis on intègre pour accéder à la variation d'enthalpie libre standard.
- Si $\Delta_r S^0(T)$ connue, on applique $\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} = -\Delta_r S^0$

Aspect expérimental

Mesure directe d'une enthalpie libre de réaction : construction d'une pile fonctionnant réversiblement ; mesure de la fem ΔE .

$$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

Exemple : pile Daniell

Etude de ΔE en fonction de T d'où accès à $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$.

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = -nF \cdot \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{\Delta_r H}{-nF} + \frac{T\Delta_r S}{nF}$$

En traçant, $\Delta E = f(T)$, l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à $\Delta_r H$ et la pente à $\Delta_r S$.

II. Evolution et équilibre

Soit un système chimique fermé dont la composition varie en raison de l'existence de la réaction chimique :

$$\sum_k \nu_k A_k = \sum_i \nu_i A_i$$

Lorsqu'on part d'un état initial quelconque, le système évolue irréversiblement dans le sens 1 (gauche vers droite) ou 2 (droite vers gauche) de façon à diminuer son enthalpie libre.

Lorsque l'état final est atteint, l'équilibre thermique et mécanique est réalisé (T et P sont les mêmes en tout point du système) et la composition ne varie plus : **état d'équilibre chimique du système.**

L'équilibre atteint, toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement dans un sens ou dans l'autre vers un nouvel état d'équilibre.

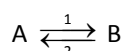
III. Condition d'évolution et condition d'équilibre.

Toute évolution spontanée se fait avec création d'entropie donc diminution d'enthalpie libre $\Delta_r G \leq 0$.

$$\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$$

Lorsque le système ne peut plus évoluer, il est à l'**équilibre** $\Delta_r G \cdot d\xi = 0$ soit $\Delta_r G = 0$.

Condition d'évolution :



$\Delta_r G$	$d\xi$	Sens d'évolution
< 0	> 0	1
> 0	< 0	2
$= 0$	$= 0$	équilibre

IV. Constante d'équilibre et quotient de réaction

1. Définition de la constante d'équilibre

Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre thermodynamique notée K° est définie par la relation :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \cdot \ln K^\circ(T)$$

Et

K° est sans dimension et ne dépend que de la température

$$K^\circ = \left[\prod_k a_k^{\nu_k} / \prod_i a_i^{\nu_i} \right]_{\text{éq}}$$

Exemple d'application:

Calculer à 298K la constante d'équilibre thermodynamique de l'équilibre suivant: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{graphite}) = 2\text{CO}(\text{g})$

Données :

Espèces	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_r G^\circ(298)$ kJ/mol	-137,1	-393,5

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_r G^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_r G^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_r G^\circ(\text{C}, \text{graphite}) = 119,3 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = \exp(-119,3 \cdot 10^3 / 8,314 \cdot 298) = 1,2 \cdot 10^{-21}$$

valeur très faible qui indique un équilibre très peu favorable à la formation de CO.

2. Définition du quotient de réaction

$$Q_r = \frac{\prod_k a_k^{\nu_k}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \quad \text{hors équilibre}$$

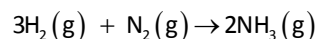
$$Q_r = K^\circ \quad \text{à l'équilibre} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln Q_r = RT \cdot \ln(Q_r / K^\circ)$$

La comparaison de Q_r et K° permet de trouver le signe de la variation d'enthalpie libre de la réaction et de connaître l'évolution.

Exemple d'application : Soit un système à 298K contenant du diazote, du dihydrogène et de l'ammoniac avec les pressions partielles respectives : 2 bar, 1 bar et 3 bar. Ce système est-il en équilibre ? Sinon comment doit-il évoluer ?

Donnée : $\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3\text{g}) = -16,6 \text{ kJ/mol}$

- Calcul de K° :



$$\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ = 2\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) - 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2) = -33,2 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 6,6 \cdot 10^5$$

- Calcul de Q_r :

$$Q_r = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{H}_2)^3 \cdot a(\text{N}_2)} = \frac{\frac{P(\text{NH}_3)^2}{p^\circ 2}}{\frac{P(\text{H}_2)^3}{p^\circ 3} \cdot \frac{P(\text{N}_2)}{p^\circ}} = \frac{P(\text{NH}_3)^2 p^\circ 2}{P(\text{H}_2)^3 \cdot P(\text{N}_2)} = \frac{3^2 \cdot 1^2}{1^3 \cdot 2} = 4,5$$

$Q_r \neq K^\circ$ le système n'est donc pas à l'équilibre. Il doit évoluer tel que $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$.

$$\Delta_r G = RT \cdot \ln \frac{Q_r}{K^\circ} = -29500 \text{ kJ/mol} < 0 \quad \text{donc évolution dans le sens de la formation de } \text{NH}_3 \text{ (gauche vers droite).}$$

V. Notion d'affinité

On peut aussi raisonner avec l'affinité définie par :

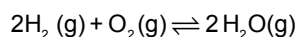
$$A = -\Delta_r G$$

$$d\xi > 0 \quad \text{évolution}$$

$$A = 0 \quad \text{équilibre}$$

Exemple d'application :

Soit l'équilibre en phase gazeuse :



L'affinité standard de cette réaction est donnée par la relation :

$$A^\circ = 495000 - 7,80 T \cdot \ln T - 33T - 0,01T^2$$

A la température T , sous la pression totale $P = 1 \text{ bar}$ des quantités n_1 de dihydrogène, n_2 de dioxygène et n_3 d'eau sont mélangées.

Calculer l'affinité de ce mélange dans les trois cas suivants :

a) $n_1 = n_2 = n_3 = 0,333 \text{ mol}$ et $T = 1500\text{K}$.

b) $n_1 = n_2 = 0,050 \text{ mol}$, $n_3 = 0,900 \text{ mol}$ et $T = 1500\text{K}$.

c) $n_1 = 0,066 \text{ mol}$, $n_2 = 0,033 \text{ mol}$, $n_3 = 0,900 \text{ mol}$ et $T = 3000\text{K}$

$$A = A^\circ - RT \cdot \ln Q_r \quad \text{avec} \quad Q_r = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P^\circ}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{n_3^2 \cdot n_{\text{total}} \cdot P^\circ}{n_1^2 \cdot n_2^2 \cdot P}$$

Evolution spontanée si $A \cdot d\xi > 0$. Il faut donc regarder le signe de $d\xi$.

	T(K)	A°	A	dξ	Sens d'évolution
a)	1500	337,4	323,7	> 0	→
b)	1500	337,4	227,95	> 0	→
c)	3000	118,6	-96,05	< 0	←

VI. Variation de la constante d'équilibre et évolution de l'équilibre avec la température.

1. Relation de Van't Hoff

Compte tenu de la relation $\frac{\partial \frac{\Delta_r G^\circ}{T}}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$ et de la définition de la constante d'équilibre, il en résulte la relation suivante appelée relation de Van't Hoff :

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

Lorsque T augmente :

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique), $d(\ln K^\circ(T)) < 0$, K° diminue.
- Si $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction endothermique), $d(\ln K^\circ(T)) > 0$, K° augmente.

Connaissant la constante d'équilibre à une température T_1 , il faut connaître la variation d'enthalpie standard de réaction à une température quelconque pour déterminer la constante d'équilibre à une température T_2 .

2. Evolution de l'équilibre avec la température

Une augmentation de température tend à faire évoluer le système réactionnel dans le sens endothermique de la réaction.

Ceci découle directement de la relation de Van't Hoff.

Remarque : Les effets de la pression, de l'ajout de constituants actifs ou inertes sur un système en équilibre seront vus en 2^{ème} année.