

**4TBX202U**

**COURS**

**Thermodynamique et Cinétique  
Chimique**

**Année universitaire 2023-2024**

**Jean-Christophe Soetens (Université de Bordeaux / ISM)**  
([jean-christophe.soetens@u-bordeaux.fr](mailto:jean-christophe.soetens@u-bordeaux.fr))

# Thermodynamique et cinétique chimique

## Contenu

CHAP 1. LE SYSTEME ET SES VARIABLES .....	1
Contenant, contenu .....	1
TRANSFORMATION ET ECHANGE .....	1
LA PAROI.....	2
TRAVAIL, CHALEUR.....	2
ETAT DU SYSTEME : GRANDEURS D'ETAT, FONCTIONS ET VARIABLES D'ETAT .....	3
PRINCIPE DE CONSERVATION DE L'ENERGIE ( <i>1<sup>er</sup> Principe de la Thermodynamique</i> ) .....	4
CAPACITES CALORIFIQUES ET ENTHALPIE.....	4
TABLES ET BASES DE DONNEES THERMODYNAMIQUES .....	5
CHAP 2. REACTION CHIMIQUE / CONVENTIONS.....	6
SYMBOLISME.....	6
STOECHIOMETRIE .....	7
VARIABLE D'AVANCEMENT.....	7
TABLEAU D'AVANCEMENT .....	8
CHAP 3. GRANDEURS MOLAIRES .....	9
EXEMPLE : LE VOLUME MOLAIRE .....	9
VOLUME MOLAIRE : VARIATION AVEC $P$ ET $T$ .....	10
GRANDEUR MOLAIRE STANDARD DE REACTION.....	10
GRANDEURS MOLAIRES DE FORMATION .....	12
LOI DE HESS .....	13
GRANDEURS MOLAIRES DE REACTION : VARIATION AVEC $P$ ET $T$ .....	14
CHAP 4. L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	16
TRANSFORMATIONS SPONTANEEES (OU NATURELLES) .....	16
ANALYSE ET DISCUSSION .....	17
L'ENTROPIE, $S$ .....	19
LE POTENTIEL CHIMIQUE, $\mu$ .....	21
$G_{mol}$ , L'ENTHALPIE LIBRE MOLAIRE FONCTION DE $T$ ET $p$ .....	21
ANNEXE : Variation de $S$ avec $T$ .....	23
CHAP 5. EQUILIBRE ET AUTRES FONCTIONS THERMO.....	24
L'EQUILIBRE NATUREL D'UN SYSTEME NON ISOLE.....	24
DEFINITIONS ET ETAT D'UN MELANGE.....	26
GRANDEURS MOLAIRES DANS LES MELANGES.....	27
VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE DANS L'OPERATION DE MELANGE .....	27
Annexe 5A : entropie d'un gaz parfait sur réseau .....	31

Annexe 5B : Variation d'entropie lors du mélange de deux fluides compressibles.....	32
CHAP 6. EVOLUTION ET EQUILIBRE NATUREL D'UN SYSTEME REACTIF.....	34
EVOLUTION SPONTANEE .....	34
EQUILIBRE NATUREL .....	36
$K_T$ , VALEUR ET SIGNIFICATION .....	37
MODIFICATION DE L'ETAT D'EQUILIBRE NATUREL AVEC $P$ ET $T$ .....	38
CHAP 7. INTRODUCTION A LA CINETIQUE CHIMIQUE .....	43
GENERALITES.....	43
Réactions opposées et Equilibres .....	45
Constantes de vitesse et influence de la température .....	46
TABLEAU SYNOPTIQUE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES USUELLES.....	47

## Remerciements :

*Ce cours est une adaptation de celui préparé à l'origine par M. Gilles Sigaud et complété par la suite par MM. Claude Coulon, Cédric Crespos et Christian Naulin..*



## CHAP 1. LE SYSTEME ET SES VARIABLES

L'objet d'étude est un morceau de matière de taille mesurable que l'on qualifie de  **système** . La thermodynamique s'intéresse à ses  **transformations**  et aux  **échanges**  qui leurs sont associés. Dans une première approche on schématisera le système par une  **boîte à un compartiment**  constituant à lui seul tout le système. Cette boîte est délimitée par une  **paroi**  qui sépare son contenu du  **milieu extérieur** .

### CONTENANT, CONTENU

Le système se définit d'abord par son contenant, un  **volume** . Le volume du système est noté  $V$  (unité le mètre cube,  $m^3$ ).

Deuxième élément de définition indispensable, le contenu. La quantité de matière s'exprime par le  **nombre de moles**  noté  $n$ , unité la mole ( $mol$ ) – ou le nombre de particules, molécules ou atomes, noté  $N$ , sans unité.  $N = n\mathcal{N}_A$  où  $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$  est le nombre d'Avogadro.

Cette matière présente aussi un contenu d'énergie, l' **énergie interne** . Elle est notée  $U$ , son unité est le Joule ( $J = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$ ). A la différence de la quantité de matière le contenu d'énergie ne peut pas être mesuré.

$V$  et  $n$ , paramètres fondamentaux de la définition de la taille et donc de l' **état**  du système, ainsi que  $U$ , sont des  **grandeurs d'état** .

Le contenu du système peut être qualitativement précisé par la combinaison d'un des termes  **corps pur**  ou  **mélange**  avec l'un des adjectifs  **homogène**  ou  **inhomogène** . Bien que le langage courant permette de comprendre leur signification la définition précise de chacun de ces termes sera donnée plus loin.

Pour un début le système observé dans la boîte à un compartiment est un  **corps pur homogène** .

### TRANSFORMATION ET ECHANGE

Le système est toujours observé dans un  **état d'équilibre** .

Cet état d'équilibre peut être modifié par échange d'énergie...

- soit avec le milieu extérieur,
- soit à l'intérieur même du système (*mais dans ce cas la « boîte » comporte plus d'un compartiment*).

L'échange d'énergie se fait...

- ❖ soit sous forme d'une quantité de  **travail** , notée  $W$ ,
- ❖ soit sous forme d'une quantité de  **chaleur** , notée  $Q$ .

Le résultat de cet échange est toujours un nouvel état d'équilibre.

Entre l'état d'équilibre  **initial**  et le nouvel état d'équilibre  **final**  une  **transformation**  du système a eu lieu. Elle peut se symboliser par une flèche :

$$\text{Etat initial } (U_0) \longrightarrow \text{Etat final } (U_f)$$

L'échange respecte le  **principe de conservation de l'énergie**  :  $\Delta U = U_f - U_0$

et la  **convention de signe**  :

- si l'énergie est  **reçue**  par le système : son énergie interne  **augmente**   $\Rightarrow \Delta U > 0$  ;
- si l'énergie est  **cédée**  par le système : son énergie interne  **diminue**   $\Rightarrow \Delta U < 0$ .

## LA PAROI

Elle ne fait pas partie du système mais participe fondamentalement à sa définition et à son évolution : si elle rétrécit ou se dilate  $V$  est modifié, si elle est percée d'un orifice  $n$  peut varier. Elle contrôle les échanges pour lesquels elle représente une **contrainte**.

La paroi se caractérise en référence à deux propriétés :

- **Indéformabilité** ;
- **Imperméabilité** :
  - si la paroi du système est à la fois indéformable et imperméable à tout, aucun échange n'est possible :  
Le système est **isolé**.  
En particulier :  $U = cste$  et  $\Delta U = 0$  ;
  - si la paroi du système est déformable et/ou perméable à la chaleur (*proposition équivalente : si la paroi du système n'est imperméable qu'à la matière*) :  
Le système est **fermé**.  
En particulier :  $U_f - U_0 = W + Q$  ;
  - si la paroi du système est perméable à la matière :  
Le système est **ouvert**.

Le système observé dans la boîte à un compartiment est un **système fermé**.

*Attention : la paroi est un concept. Même si un récipient est toujours nécessaire en pratique pour contenir la matière étudiée la paroi de celui-ci ne représente pas rigoureusement la paroi thermodynamique.*

## TRAVAIL, CHALEUR

Un échange d'énergie sous forme d'une quantité de **travail mécanique** est associé à un échange de volume dû aux forces de pression uniquement.

Exemple : soit le cas d'une **compression** du système (*diminution* de volume), la paroi étant déformable mais par ailleurs imperméable à la chaleur.

<i>Etat initial</i>	→	<i>Etat final</i>
$V_0$	$\Delta V$ $\Delta U = W$	$V_f$

Le terme même de **compression** suggère qu'une autre grandeur, la pression, varie entre l'état initial et l'état final. La pression se note  $p$ , unité le *Pascal* ( $1 Pa = 1 kg m^{-1} s^{-2}$ ) ;  $p$  est une grandeur d'état mesurable. Noter qu'à la différence du volume ou de l'énergie, la pression **ne s'échange pas**.

Le travail échangé est lié au déplacement de la force extérieure :

$$W = \int F_{ext} dl = \int \frac{F_{ext}}{S} S dl = - \int P_{ext} dV_{syst}$$

Pour respecter la convention, un signe **moins** s'impose du fait que la variation de volume du système est toujours de signe opposé à celui du déplacement de la force extérieure ( $W > 0$  si  $dV_{syst} < 0$ ).

S'il n'y a pas de variation de volume il n'y a pas d'échange de travail et l'énergie n'est échangée que sous forme de chaleur.

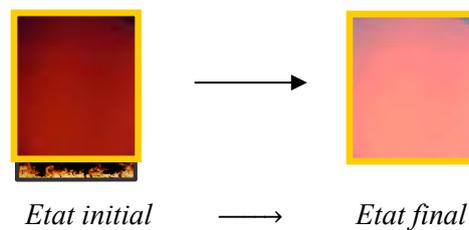
Exemple : le schéma ci-contre représente un chauffage à volume constant la paroi étant indéformable et perméable à la chaleur. La pression varie. Mais généralement on chauffe pour qu'une autre grandeur varie, la température.

La température se note  $T$ , unité le *Kelvin* (K) : c'est une grandeur d'état mesurable.

De même que la pression, la température *ne s'échange pas*.

Travail et chaleur ne sont pas des grandeurs d'état. Ce sont des grandeurs de transfert :

Elles ne *caractérisent pas* un *état* du système, mais un *échange* lors du passage d'un état à un autre (ou *transformation*).



$V_0$	$\Delta U=Q$ $\Delta V=0$	$V_0$
$p_0$	$\Delta p$	$p_f$
$T_0$	$\Delta T$	$T_f$

### ETAT DU SYSTEME : GRANDEURS D'ETAT, FONCTIONS ET VARIABLES D'ETAT

A ce stade, cinq grandeurs  $V, n, U, p$  et  $T$ , ont été définies comme *grandeurs d'état*, la question suivante se pose : « *Combien faut-il en fixer pour établir l'état du système de façon univoque ?* ».

Réponse en forme de principe : pour un système constitué d'un corps pur la donnée d'un jeu de *trois grandeurs d'état indépendantes* est nécessaire et suffisante.

Une justification simple peut être apportée en considérant une équation d'état du gaz parfait :

$$pV = nRT, \text{ et donc : } V = nRT/p.$$

Le volume est donc fonction de 3 variables :  $T, p$  et  $n$ .

Par permutation de la *fonction* et des *variables*, on peut écrire

$$p = nRT/V$$

La pression est aussi fonction de 3 variables  $T, V$  et  $n$ .

Une *grandeur d'état* (considérée alors comme *fonction d'état*) d'un système de corps pur dépend donc de *trois* autres *grandeurs d'état* (considérées alors comme *variables d'état*). Ainsi :

$$V = f(T, p, n)$$

*A partir d'ici une convention d'écriture supplémentaire est nécessaire. Pour indiquer qu'un système est constitué d'un corps pur toutes les grandeurs extensives seront alors affectées d'un exposant +.*

$$V^+ = f(T, p, n)$$

Mathématiquement la variation de la *fonction*  $V^+$ ,  $dV^+$  ou *différentielle* de  $V^+$ , comporte trois termes, chacun traduisant sa variation avec l'une des 3 *variables* (les 2 autres restant *constantes*) :

$$dV^+ = \left(\frac{\partial V^+}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V^+}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V^+}{\partial n}\right)_{T,p} dn$$

Connaître les coefficients

$$\left(\frac{\partial V^+}{\partial T}\right)_{p,n}, \left(\frac{\partial V^+}{\partial p}\right)_{T,n} \text{ et } \left(\frac{\partial V^+}{\partial n}\right)_{T,p}$$

ou *dérivées partielles* est donc essentiel pour le calcul des variations de la *fonction d'état*.

Lorsque ces coefficients ont été mesurés ils sont tabulés dans des ouvrages de référence (« *Handbooks* ») ou des bases de données en ligne (Cf. site du NIST : <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

La *capacité calorifique*, définie dans la section suivante, est un premier exemple important de ce type de coefficient.

## PRINCIPE DE CONSERVATION DE L'ENERGIE ( $1^{ER}$ PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE)

Toute transformation du système obéit au principe de conservation de l'énergie qui est un principe général en physique : « *L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite* ». L'énergie d'un système macroscopique est une grandeur conservative. Toute variation d'énergie d'un système correspond à un transfert d'énergie avec l'extérieur.

Par conséquent, *l'énergie d'un système isolé est constante et donc l'énergie de l'univers est constante.*

## CAPACITES CALORIFIQUES ET ENTHALPIE

Dans l'exemple du chauffage d'un système de corps pur à volume constant on a constaté que pression et température varient.

Or dans cette expérience deux variables d'état sont maintenues constantes : le volume et le nombre de moles.

En application de la proposition du paragraphe précédent toute autre grandeur d'état ne dépend donc plus que d'une seule variable soit  $p$ , soit  $T$ , soit ? ...

En particulier l'énergie interne ne dépend plus que de  $T$  et donc :

$$dU_{V,n}^+ = \left( \frac{\partial U^+}{\partial T} \right)_{V,n} dT$$

Par *définition* le coefficient  $\left( \frac{\partial U^+}{\partial T} \right)_{V,n}$  est appelé *capacité calorifique à volume constant* et noté  $C_V^+$ .

Il est mesurable puisque le volume du système est une variable que l'expérimentateur peut contrôler (de même que le nombre de moles) et que la variation d'énergie interne est elle aussi associée à une quantité mesurable, la *quantité de chaleur  $Q_V$  échangée*, ici *à volume constant* :

$$\Delta U_{V,n}^+ = Q_V = \int_{T_0}^{T_f} C_V^+ dT$$

et dans le cas particulier où  $C_V^+$  est constante :

$$\Delta U_{V,n}^+ = Q_V = C_V^+ (T_f - T_0) = C_V^+ \Delta T$$

On peut analyser de façon analogue le chauffage d'un système de corps pur à *pression constante*.

Dans ce cas volume et température varient. De la chaleur et du travail sont échangés :  $\Delta U^+ = W + Q$

A pression constante :  $\Delta U_p^+ = -p_0 \Delta V^+ + Q_p$ , soit encore :  $\Delta U_p^+ + p_0 \Delta V^+ = Q_p$

Grâce à la *définition* d'une nouvelle *grandeur d'état* appelée *enthalpie,  $H$*  telle que :  $H = U + pV$  on a à pression constante :

$$\Delta H_p^+ = \Delta U_p^+ + \Delta(p_0 V^+) = \Delta U_p^+ + p_0 \Delta V^+ = Q_p$$

Deux variables,  $p$  et  $n$ , étant constantes toute autre grandeur d'état ne dépend plus que d'une seule variable soit  $V$ , soit  $T$ , soit ? ...

En particulier l'enthalpie ne dépend plus que de  $T$  et donc :

$$dH_{p,n}^+ = \left( \frac{\partial H^+}{\partial T} \right)_{p,n} dT$$

Par *définition* le coefficient  $\left( \frac{\partial H^+}{\partial T} \right)_{p,n}$  est appelé *capacité calorifique à pression constante* et noté  $C_p^+$ .

Il est mesurable puisque la pression du système est une variable que l'expérimentateur peut contrôler (de même que le nombre de moles) et que la variation d'enthalpie est associée à une quantité mesurable, la **quantité de chaleur  $Q_p$  échangée**, ici à **pression constante**.

$$\Delta H_{p,n}^+ = Q_p = \int_{T_0}^{T_f} C_p^+ dT$$

et dans le cas particulier où  $C_p^+$  est constante :

$$\Delta H_{p,n}^+ = Q_p = C_p^+(T_f - T_0) = C_p^+ \Delta T$$

La détermination des capacités calorifiques, la **calorimétrie**, est une activité expérimentale historiquement fondamentale en thermodynamique et toujours très importante en pratique.

## TABLES ET BASES DE DONNEES THERMODYNAMIQUES

Les grandeurs molaires sont collectées dans des tables ou bases de données consultables en ligne. Ces grandeurs dépendent de la pression et de la température (Cf. : Chap. 3) et leurs valeurs n'ont de sens qu'associées à une valeur de pression et une valeur de température. Sauf indication contraire les données des tables correspondent à la pression de  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  dite **pression standard** et notée  $p^\circ$ , convention adoptée et appliquée par la majorité de la communauté scientifique depuis 1982. Il n'existe pas de convention de température standard et celle-ci doit toujours être indiquée.

La référence de pression antérieure, dite pression **atmosphérique**,

$$p_{atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \text{ (ou } 1013,25 \text{ hPa)}$$

est cependant loin d'être abandonnée par la communauté des sciences de la vie. En particulier de nombreuses données correspondent aux conditions dites normales, soit le couple  $(p_{atm}, 0^\circ\text{C})$  (norme ISO 10780, 1994), ou encore  $(p^\circ, 0^\circ\text{C})$  (norme IUPAC, 1982).

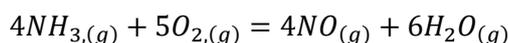
## CHAP 2. REACTION CHIMIQUE / CONVENTIONS

### SYMBOLISME

OBJECTIF : représenter sous forme symbolique une transformation chimique effectuée dans des conditions expérimentales données.

REGLE : utiliser le nombre de symboles juste nécessaire et suffisant.

Il n'existe pas de convention *universelle* d'écriture de la réaction chimique. Plusieurs modes de représentation peuvent être utilisés. Le formalisme usuel est le suivant (pour une *équation bilan*) :



Cette écriture comporte obligatoirement :

➤ Les coefficients **stœchiométriques**.

Ici :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , avec  
 $a = 4 ; b = 5 ; c = 4 ; d = 6$

Ce sont des nombres positifs sans dimension. Leurs valeurs sont imposées par la conservation des éléments *et des charges s'il y a des ions* (étymologiquement *stœchiométrie* signifie *mesure des éléments*). On peut aussi écrire l'équation stœchiométrique sous la forme :

$$0 = -4NH_{3,(g)} - 5O_{2,(g)} + 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

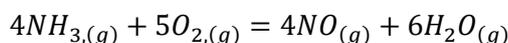
soit :  $0 = \nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D$  ; ou :  $0 = \sum \nu_J J$  (où J désigne une espèce chimique donnée).

Dans ce cas, les coefficients stœchiométriques sont **signés** :

- pour un *réactif* :  $\nu_J < 0$  : ainsi  $\nu_A = -4$ ,  $\nu_B = -5$
- pour un *produit* :  $\nu_J > 0$  : ainsi  $\nu_C = +4$ ,  $\nu_D = +6$

L'avantage de cette écriture est que l'on n'a plus besoin de spécifier si une espèce est un **réactif** ou un **produit**. L'information est contenue dans le coefficient stœchiométrique. On verra par la suite que cela simplifie l'écriture de bon nombre de relations, aussi bien en thermodynamique qu'en cinétique.

**Remarque importante** : on écrira **toujours** les équations bilan sous la forme usuelle :



Seulement, les coefficients stœchiométriques  $\nu_J$  seront notés en suivant cette convention de signe :

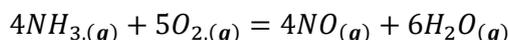
$$\nu_{NH_3} = -4, \nu_{O_2} = -5, \nu_{NO} = +4, \nu_{H_2O} = +6$$

➤ Les formules chimiques des espèces mises en jeu.

Dans notre exemple :  $NH_3$ ,  $O_2$ ,  $NO$  et  $H_2O$

Cette écriture repose sur le principe d'intégrité de la structure nucléaire des atomes d'où dérive la conservation des éléments : les  $N$  atomes d'oxygène des réactifs **ne sont pas transformés par la réaction** et se retrouvent intégralement dans les produits sous forme de  $N$  atomes d'oxygène.<sup>1</sup>

➤ Les indices affectés à chaque espèce.



Ils indiquent leur état physique dans les conditions expérimentales de pression et de température.

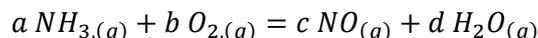
<sup>1</sup> Ceci implique une mesure des quantités de chaque espèce par nombre de particules et l'emploi d'une unité unique affectée à toutes les espèces, la mole (symbole *mol*,  $1 \text{ mol} = 6,02 \times 10^{23}$  particules).

## STOECHIOMETRIE

OBJECTIF : savoir déterminer les coefficients stœchiométriques.

REGLE : **conservation des éléments**.

Toujours sur l'exemple de la réaction entre l'ammoniac et le dioxygène on part d'une situation où les coefficients stœchiométriques ne sont pas connus :



La conservation des éléments impose des relations entre les coefficients inconnus  $a, b, c, d$  :

- conservation de l'élément azote :  $a = c$
- conservation de l'élément hydrogène :  $3a = 2d$
- conservation de l'élément oxygène :  $2b = c + d$

Il y a quatre inconnues pour trois équations. On a le choix de l'une d'elles : ce choix se fait en fonction de la commodité. Ici par exemple le choix de  $a$  permet d'obtenir très vite  $c$  et  $d$ , puis  $b$ .

Ainsi, on peut prendre  $a = 1$  ; d'où :  $a = c \Rightarrow c = 1$ , et  $3a = 2d \Rightarrow d = \frac{3}{2}a = \frac{3}{2}$ , et enfin :

$$2b = c + d \Rightarrow b = \frac{1 + \frac{3}{2}}{2} = \frac{5}{4}$$

La réaction s'écrit donc :  $\text{NH}_{3,(g)} + \frac{5}{4}\text{O}_{2,(g)} = \text{NO}_{(g)} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Bien que cette écriture paraisse différente de  $4\text{NH}_{3,(g)} + 5\text{O}_{2,(g)} = 4\text{NO}_{(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ , elle lui est équivalente car elle conserve les proportions des espèces les unes par rapport aux autres.

Cette écriture met aussi en évidence qu'il s'agit d'une représentation sur le papier du **bilan macroscopique** des processus élémentaires simples qui mettent en jeu des collisions entre deux, ou trois au maximum, molécules. Il est évident que les molécules ne se fractionnent pas et que des fractions de molécules ne peuvent être produites.

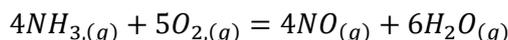
L'autre écriture de cette réaction  $4\text{NH}_{3,(g)} + 5\text{O}_{2,(g)} = 4\text{NO}_{(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  est aussi peu représentative de ce qui peut se passer réellement dans le réacteur car il est totalement improbable que quatre molécules d'ammoniac rencontrent *au hasard* 5 molécules de dioxygène pour se combiner dans un processus à 9 particules !

C'est à partir de cette expression que l'on peut établir un **bilan de matière ou d'énergie**.

Remarques :

- ❖ La conservation des éléments implique la conservation de la masse puisque d'un côté à l'autre un élément donné ne change pas de masse.
- ❖ ... *mais aussi* la conservation de la charge s'il y a des ions impliqués dans la réaction.

## VARIABLE D'AVANCEMENT



Cette représentation signifie que de l'ammoniac et du dioxygène seront consommés dans la proportion de 4 moles de l'un pour 5 moles de l'autre, pour former de l'oxyde nitreux et de l'eau dans la proportion de 4 moles de l'un pour 6 moles de l'autre si la réaction a lieu dans le sens direct (de gauche à droite).

On a vu qu'il était équivalent de l'exprimer ainsi :  $0 = \sum \nu_j J$

Connaître l'état du système c'est avoir la connaissance de sa composition c'est à dire du nombre de moles de chaque constituant. Il y a donc a priori autant de variables de composition que de constituants. Mais si le système est fermé une seule variable suffit pour définir la composition.

Soit par exemple un système réactionnel dont on fixe les conditions initiales sans exclure la possibilité qu'il soit constitué de *réactifs* et *produits* (autrement dit, on n'a pas nécessairement  $a_3 = a_4 = 0$  !)

	$a_1 A_1$	+	$a_2 A_2$	=	$a_3 A_3$	+	$a_4 A_4$
Etat initial	$n_1^0$		$n_2^0$		$n_3^0$		$n_4^0$
Etat final	$n_1^f$		$n_2^f$		$n_3^f$		$n_4^f$
Variation	$\Delta n_1 = n_1^f - n_1^0$		$\Delta n_2 = n_2^f - n_2^0$		$\Delta n_3 = n_3^f - n_3^0$		$\Delta n_4 = n_4^f - n_4^0$

En système fermé, les variations des quantités des différentes espèces sont liées par la stœchiométrie de la réaction : elles ne sont donc pas indépendantes. Ainsi, on aura :

$$-\frac{\Delta n_1}{a_1} = -\frac{\Delta n_2}{a_2} = \frac{\Delta n_3}{a_3} = \frac{\Delta n_4}{a_4} = \Delta \xi = \xi_f - \xi_0$$

On peut réécrire cette expression en notant que :  $\frac{\Delta n_1}{-a_1} = \frac{\Delta n_1}{\nu_1}$ ,  $\frac{\Delta n_2}{-a_2} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2}$ .

On obtient alors une expression similaire pour les réactifs comme pour les produits :  $\frac{\Delta n_J}{\nu_J} = \Delta \xi$

**La variable  $\xi$  (« ksi (xi) »)** désigne l'**avancement** de la réaction. Elle a la dimension d'une **quantité de matière**, et s'exprime en moles. Si on considère que  $\xi_0 = 0$  dans les conditions initiales, alors  $\xi > 0$ .

Ainsi, lorsqu'une réaction est décrite par une équation stœchiométrique, la composition du mélange réactionnel à tout moment ne dépend que d'une seule variable, l'avancement de la réaction.

La quantité  $n_J$  pour une espèce quelconque J est :  $n_J = n_J^0 + \nu_J \Delta \xi$ .

**NB :** pour un réactif,  $\nu_J$  est négatif : sa quantité décroît bien avec l'avancement de la réaction :  $\Delta n_J = \nu_J \Delta \xi < 0$ . C'est évidemment le contraire pour un produit.

### TABLEAU D'AVANCEMENT

On a ainsi établi un **tableau d'avancement** où l'on constate que la connaissance de  $\xi$  et des quantités initiales permet de connaître les quantités de toutes les espèces à tout moment, et en particulier l'état final (pour  $\xi = \xi_f$ , en supposant que l'avancement est nul en début de réaction :  $\xi_0 = 0$ ).

Du point de vue de l'exploitation et de la méthodologie ce tableau d'avancement va de pair avec le tableau qui décrit l'état des autres variables et tient compte en particulier des contraintes expérimentales.

Ainsi, pour l'exemple considéré ici, en supposant que la réaction est effectuée à volume et température constants :

	$4NH_{3,(g)}$	+	$5O_{2,(g)}$	=	$4NO_{(g)}$	+	$6H_2O_{(l)}$	<i>Total gaz</i>
$t=0$	$n_1^0 = 1$		$n_2^0 = 4$		$n_3^0 = 0$		$n_4^0 = 0$	$n^0 = \sum n_{J,(g)}^0 = 5$
$t$	$n_1 = n_1^0 - 4\xi$		$n_2 = n_2^0 - 5\xi$		$n_3 = n_3^0 + 4\xi$		$n_4 = n_4^0 + 6\xi$	$n_t = n^0 + \xi \sum \nu_{J,(g)} = 5 - \xi \times 5$

On aurait alors :  $n^0 = n_1^0 + n_2^0 + n_3^0 = 5 \text{ mol}$  (**mais sans compter  $H_2O$  qui est en phase liquide**), et  $n_t = 5 - 5\xi \text{ mol}$ .

Si la réaction est effectuée à *volume* et *température* constants, alors la pression va varier : on aura :

$$p_0 = n^0 \frac{RT}{V} \text{ à } t = 0 \text{ et } p_t = n_t \frac{RT}{V} = (5 - 5\xi) \frac{RT}{V} \forall t ; \text{ comme } \frac{RT}{V} = \frac{p_0}{n^0}, \text{ alors } p_t = p_0(1 - \{\xi/\text{mol}\})$$

## CHAP 3. GRANDEURS MOLAIRES

### EXEMPLE : LE VOLUME MOLAIRE

On considère un système constitué de  $n$  moles d'un gaz pur assimilé à un **gaz parfait**.

L'équation d'état du gaz parfait,  $V^+ = n \frac{RT}{p}$ , montre que le volume de ce système dépend de trois variables,  $T$ ,  $p$  et  $n$ , soit :  $V^+ = f(T, p, n)$ . Sa différentielle est donc (cf. p.3) :

$$dV^+ = \left( \frac{\partial V^+}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial V^+}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial V^+}{\partial n} \right)_{T,p} dn^+$$

A pression et température constantes, le volume est une grandeur extensive fonction d'une seule variable extensive, le nombre de moles  $n$  (Cf. figure ci-contre) ; il est donc *proportionnel* à  $n$ , et la pente de cette droite est :

$$\left( \frac{\partial V^+}{\partial n} \right)_{T,p} = \frac{V^+}{n}$$

où  $\frac{V^+}{n}$  est le volume molaire,  $V_{mol}^+$ .

Or :  $\frac{V^+}{n} = \frac{RT}{p}$  ; le volume molaire ne dépend donc que de deux variables,  $T$  et  $p$ , et n'est défini que si  $T$  et  $p$  sont fixés :  $V_{mol}^+ = f(T, p)$ , soit :

$$dV_{mol}^+ = \left( \frac{\partial V_{mol}^+}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V_{mol}^+}{\partial p} \right)_T dp$$

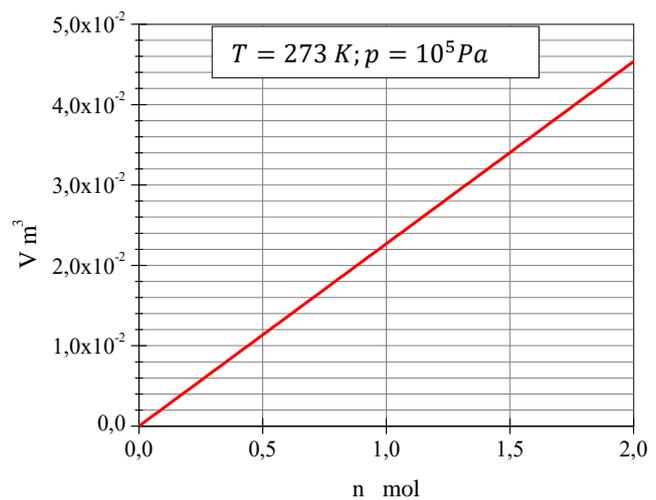
On généralise ces conclusions au volume molaire de n'importe quel corps pur dans les autres états physique, solide et liquide :

Le volume d'un système de corps pur A dans n'importe quel état physique dépend des trois variables,  $T$ ,  $p$  et  $n$ . Le volume molaire dépend de deux variables,  $T$  et  $p$ . Il est noté :  $V_{mol,A,T,p}^+$

#### DETERMINATION DU VOLUME MOLAIRE.

La masse molaire  $M_A$  d'un corps pur A étant constante on mesure à pression et température constantes la masse volumique  $\rho_{A,T,p}^+$  ; on en déduit :  $V_{mol,A,T,p}^+ = \frac{M_A}{\rho_{A,T,p}^+}$ .

La masse volumique peut être mesurée avec des densitomètres mettant en œuvre divers principes de fonctionnement (*pycnométrie*). Ces mesures ont été tabulées pour un grand nombre de corps.



### VOLUME MOLAIRE : VARIATION AVEC P ET T

Comme vu précédemment,  $V_{mol,A,T,p}^+$  dépend donc de deux variables,  $T$  et  $p$ , et donc :

$$dV_{mol}^+ = \left( \frac{\partial V_{mol}^+}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V_{mol}^+}{\partial p} \right)_T dp$$

Par **définition**,  $\frac{1}{V^+} \left( \frac{\partial V^+}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{1}{V_{mol}^+} \left( \frac{\partial V_{mol}^+}{\partial T} \right)_p = \alpha_p$  est le coefficient de dilatation à pression constante, de dimension  $\Theta^{-1}$  (unité :  $K^{-1}$ ).

Par **définition**,  $-\frac{1}{V^+} \left( \frac{\partial V^+}{\partial p} \right)_{T,n} = -\frac{1}{V_{mol}^+} \left( \frac{\partial V_{mol}^+}{\partial p} \right)_T = \kappa_T$  est le coefficient de compressibilité à température constante, de dimension  $[p]^{-1}$  (unité usuelle :  $bar^{-1}$ ).

**NB** :  $V$  diminue si  $p$  augmente, d'où le signe  $-$  pour que  $\kappa_T$  soit positif.

Ces coefficients ont été mesurés pour de nombreux composés et matériaux à l'état solide ou liquide et ces valeurs sont disponibles dans diverses tables (*Handbooks*, bases de données). Ces données permettent le calcul des variations du volume (ou du volume molaire) avec la température et/ou la pression pour ces matériaux et composés :

$$\frac{dV_{mol}^+}{V_{mol}^+} = \alpha_p dT - \kappa_T dp$$

### GRANDEUR MOLAIRE STANDARD DE REACTION

La connaissance des grandeurs molaires était un préalable nécessaire à la définition et à la connaissance des **grandeurs molaires standard de réaction**.

Pour établir la définition d'une grandeur standard de réaction, la grandeur d'état enthalpie ( $H$ ) va servir d'exemple (ce sera la plus utilisée par la suite). Soit la réaction suivante :

	$a_1 A_1$	+	$a_2 A_2$	=	$a_3 A_3$	+	$a_4 A_4$
Etat initial	$n_1^0$		$n_2^0$		$n_3^0$		$n_4^0$
Etat final	$n_1^0 - a_1 \xi$ ou : $n_1^0 + \nu_1 \xi$		$n_2^0 - a_2 \xi$ ou : $n_2^0 + \nu_2 \xi$		$n_3^0 + a_3 \xi$ ou : $n_3^0 + \nu_3 \xi$		$n_4^0 + a_4 \xi$ ou : $n_4^0 + \nu_4 \xi$

La variation d'enthalpie associée à la transformation est :  $\Delta H = H_f - H_i$ .

En supposant connues les enthalpies molaires :

$$H_i = n_1^0 H_{mol,A_1,T,p} + n_2^0 H_{mol,A_2,T,p} + n_3^0 H_{mol,A_3,T,p} + n_4^0 H_{mol,A_4,T,p}$$

et

$$H_f = (n_1^0 - a_1 \xi) H_{mol,A_1,T,p} + (n_2^0 - a_2 \xi) H_{mol,A_2,T,p} + (n_3^0 + a_3 \xi) H_{mol,A_3,T,p} + (n_4^0 + a_4 \xi) H_{mol,A_4,T,p}$$

soit :

$$\Delta H = H_f - H_i = -a_1 \xi H_{mol,A_1,T,p} - a_2 \xi H_{mol,A_2,T,p} + a_3 \xi H_{mol,A_3,T,p} + a_4 \xi H_{mol,A_4,T,p} = (-a_1 H_{mol,A_1,T,p} - a_2 H_{mol,A_2,T,p} + a_3 H_{mol,A_3,T,p} + a_4 H_{mol,A_4,T,p}) \xi$$

soit encore en utilisant les coefficients stœchiométriques signés,  $\nu_j$  :

$$\Delta H = (\nu_1 H_{mol,A_1,T,p} + \nu_2 H_{mol,A_2,T,p} + \nu_3 H_{mol,A_3,T,p} + \nu_4 H_{mol,A_4,T,p}) \xi = \left\{ \sum_J \nu_J H_{mol,J,T,p} \right\} \xi$$

Pour condenser l'écriture le terme entre parenthèses se note **par convention** :  $\Delta_r H_{T,p}$ , et on le nomme **enthalpie molaire de réaction** ; son unité SI est le  $J \text{ mol}^{-1}$  (mais son unité usuelle est le  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). La variation d'enthalpie pour un avancement donné,  $\xi$ , est donc :

$$\Delta H = \Delta_r H_{T,p} \times \xi$$

**Par définition :**

Pour une pression  $p = p^\circ$ , on définit l'**enthalpie molaire standard de réaction** :

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_J \nu_J H_{\text{mol},J,T,p=p^\circ} = \sum_J \nu_J H_{\text{mol},J,T}^\circ$$

Son unité SI est le  $J \text{ mol}^{-1}$  (mais son unité usuelle est aussi le  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

On notera la position définie par convention et donc impérative de l'indice  $r$  qui signifie ici « réaction ».

Note : dans le cas de l'enthalpie on applique l'approximation qui consiste à admettre que les enthalpies molaires des espèces sont additives (*mélange idéal* : Cf. Chap. 5, p.28).

GENERALISATIONS :

**Par définition :**

Pour toute grandeur d'état extensive  $Z$  et avec l'écriture générale de la réaction chimique  $0 = \sum_J \nu_J J$  on a :

$$\Delta_r Z_T = \sum_J \nu_J Z_{\text{mol},J,T,p}$$

soit pour une pression  $p = p^\circ$  :

$$\Delta_r Z_T^\circ = \sum_J \nu_J Z_{\text{mol},J,T}^\circ$$

**A ce stade  $Z$  peut être substitué par  $U, V, H, C_p$  <sup>2</sup>. Pour ces grandeurs on applique l'approximation qui consiste à admettre que les grandeurs molaires sont celles des corps purs : on peut éventuellement le préciser en les affectant de l'exposant  $\oplus$ . Toutefois cette notation n'est pas employée dans les tables de thermodynamique où l'on trouve  $\Delta_r H_T^\circ$  ou  $\Delta_r C_p^\circ(T)$ .**

➤ Cette définition peut être étendue à toute transformation d'un système.

En particulier les **changements d'état physique (fusion, vaporisation, sublimation)**.

Ainsi dans le cas de la fusion  $A_{(s)} \xrightarrow{p,T} A_{(l)}$ , appliquer la définition précédente conduit à :

$$\Delta_{fus} Z_T = Z_{\text{mol},A_{(l)},T,p} - Z_{\text{mol},A_{(s)},T,p}$$

et :

$$\Delta_{fus} Z_T^\circ = Z_{\text{mol},A_{(l)},T}^\circ - Z_{\text{mol},A_{(s)},T}^\circ$$

Noter dans ce cas que l'on caractérise la transformation par un indice spécifique puisqu'il ne s'agit plus d'une réaction chimique : fusion : (*fus*), vaporisation : (*vap*), sublimation : (*sub*)).

<sup>2</sup> ... et cela marche même pour  $n$  :  $\Delta_r n = \sum_J \nu_J n_{\text{mol},J,T,p}$  ; et comme  $n_{\text{mol},J,T,p} = 1 \text{ mol/mol} = 1$ , quel que soit le corps et ne dépend ni de  $p$  ni de  $T$  : on a :  $\Delta_r n = \sum_J \nu_J$ . L'écriture couramment utilisée pour cette grandeur molaire de réaction est :  $\Delta v = \sum_J \nu_J$ .

## GRANDEURS MOLAIRES DE FORMATION

Connaître  $\Delta_r H_T^o = \sum_J \nu_J H_{mol,J,T}^o$  suppose que l'on dispose de la valeur de chacun des termes  $H_{mol,J,T}^o$ . Or la valeur *absolue* de l'énergie interne  $U$  (et donc de l'enthalpie  $H = U + pV$ ) d'un corps ne peut être mesurée, puisque l'origine des énergies est arbitraire. Pour « contourner » cette difficulté, il faut passer par le biais des **grandeurs molaires standards de formation**, ici les enthalpies standards de formation.

**Définition :** La réaction de formation d'un composé représente la formation d'une mole de ce corps dans son état physique le plus stable, dit **état standard**, à la température et à la pression considérées à partir des **corps simples** formés des éléments constitutifs du composé également dans leur état physique et chimique le plus stable (état standard) à la température et à la pression considérées.

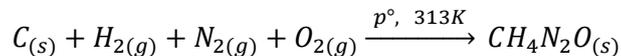
EXEMPLE : **Formation d'une mole d'urée dans son état physique le plus stable**

Quelle est la réaction de formation de l'urée  $CH_4N_2O$  (ou  $(NH_2)_2CO$ ) sous la pression standard et à la température de  $40^\circ C$  ?

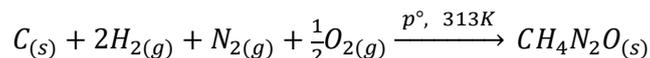
À  $p = p^o = 1\text{bar}$  et  $T = 313K$ , l'urée est un corps solide :



Les **éléments constitutifs** sont  $C, H, N$  et  $O$ . Les **corps simples** correspondants sont  $C, H_2, O_2$  et  $N_2$ . Leur **état physique** à  $p^o$  et  $313K$  est (s) pour  $C$ , (g) pour  $H_2, O_2$  et  $N_2$ , soit :



Reste à équilibrer pour obtenir la **réaction de formation** de l'urée à  $p = p^o$ , et  $T = 313K$  :



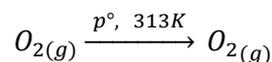
Les grandeurs molaires de réaction associées à ces réactions sont appelées naturellement **grandeurs molaires de formation** : compte tenu de leur importance pratique à venir, elles sont caractérisées par un indice  $f$  (pour *formation*) :  $\Delta_f Z_{T,p}$ .

Ainsi  $\Delta_f H_{313,CH_4N_2O}^\oplus$  se lit enthalpie molaire standard de formation de l'urée à  $313K$ .

UNE CONSEQUENCE **ESSENTIELLE** DE CES DEFINITIONS :

**Toute grandeur molaire de formation d'un corps simple est nulle !**

En effet si l'on applique la définition par exemple au dioxygène à  $p^o, 313K$  la réaction de formation s'écrit :



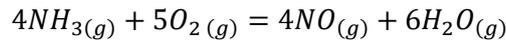
Et, l'état final  $O_{2(g)}$  étant identique à l'état initial  $O_{2(g)}$  les grandeurs d'état sont inchangées donc :

$$\Delta_f Z_T^o = 0 !$$

**Cela revient à fixer l'origine des énergies à l'énergie du corps simple dans son état standard.**

## LOI DE HESS

L'importance pratique des réactions de formation et des grandeurs molaires associées est mise en évidence par la loi de Hess que l'on va établir sur l'exemple suivant :

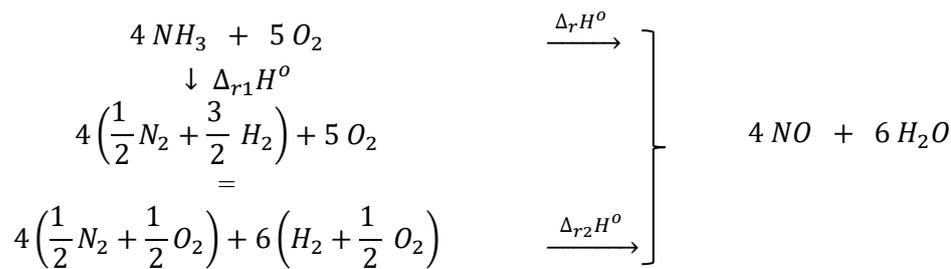


On désire connaître  $\Delta_r H_{298K}^o$  pour cette réaction. Par définition :

$$\Delta_r H_{298K}^o = 4H_{mol,NO_{(g)},298}^o + 6H_{mol,H_2O_{(g)},298}^o - 4H_{mol,NH_{3(g)},298}^o - 5H_{mol,O_{2(g)},298}^o$$

... *sauf que l'on ne connaît aucune des enthalpies molaires !*

La difficulté est surmontée en suivant un autre trajet possible pour aboutir au même état final (*pour simplifier l'écriture, on omettra la phase, puisque tous les réactifs sont gazeux, et la température qui est définie :  $T=298K$* ) :



L'enthalpie est une grandeur d'état et sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final :

$$\Delta H^o = \Delta_r H^o \times \Delta \xi = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (\Delta_{r1} H^o + \Delta_{r2} H^o) \times \Delta \xi$$

- Dans l'étape 1 le réactif  $NH_{3(g)}$  est décomposé en corps simples :

$$\Delta_{r1} H^o = 2\Delta_f H_{N_2(g)}^o + 6\Delta_f H_{H_2(g)}^o - 4\Delta_f H_{NH_3(g)}^o$$

- Dans l'étape 2 les corps simples ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) se combinent pour former les produits voulus :

$$\Delta_{r2} H^o = 4\Delta_f H_{NO_{(g)}}^o + 6\Delta_f H_{H_2O_{(g)}}^o - 2\Delta_f H_{N_2(g)}^o - 6\Delta_f H_{H_2(g)}^o - 5\Delta_f H_{O_2(g)}^o$$

Et donc :

$$\Delta_r H^o = \Delta_{r1} H^o + \Delta_{r2} H^o = 4\Delta_f H_{NO_{(g)}}^o + 6\Delta_f H_{H_2O_{(g)}}^o - 4\Delta_f H_{NH_3(g)}^o - 5\Delta_f H_{O_2(g)}^o$$

soit :

$$\Delta_r H^o = \sum_J \nu_J \Delta_f H_J^o$$

Comme le réactif  $O_2$  est un corps simple,  $\Delta_f H_{O_2(g)}^o = 0$  ; il vient :

$$\Delta_r H^o = 4\Delta_f H_{NO_{(g)}}^o + 6\Delta_f H_{H_2O_{(g)}}^o - 4\Delta_f H_{NH_3(g)}^o$$

Des tables d'enthalpies molaires standards de formation à 298K existent desquelles on obtient :

$$\Delta_f H_{NO_{(g)}}^o = 90,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H_{H_2O_{(g)}}^o = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_f H_{NH_3(g)}^o = -45,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit la valeur de l'enthalpie molaire standard de cette réaction à 298 K :

$$\Delta_r H_{298}^o = 4 \times 90,3 + 6 \times (-241,8) - 4 \times (-45,9) = -906 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La généralisation de cette démarche constitue la **loi de Hess** applicable aux grandeurs d'état extensives  $Z$  dont on ne connaît pas la valeur absolue ( $H$ ,  $U$  et d'autres encore à venir...).

Pour la réaction d'équation-bilan  $0 = \sum \nu_J J$ , on a

à  $T$  et  $p$  quelconques :

$$\Delta_r Z_{T,p} = \sum_J \nu_J \Delta_f Z_{J,T,p}$$

à  $T$  et  $p = p^\circ$  (état standard):

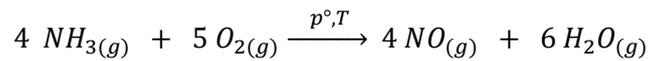
$$\Delta_r Z_T^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_f Z_{J,T}^\circ$$

### GRANDEURS MOLAIRES DE REACTION : VARIATION AVEC $P$ ET $T$

Comme l'indiquent les indices dans  $\Delta_r Z_{T,p}$  une grandeur molaire de réaction dépend de  $T$  et de  $p$  et compte-tenu de la définition il faut être capable de calculer les variations des grandeurs molaires concernées pour chacun des produits et chacun des réactifs (ce que l'on a appris à faire pour certaines) pour pouvoir déterminer la grandeur de réaction à toute température et toute pression connaissant sa valeur à une température et une pression prises comme références.

#### ➤ VARIATION AVEC $T$

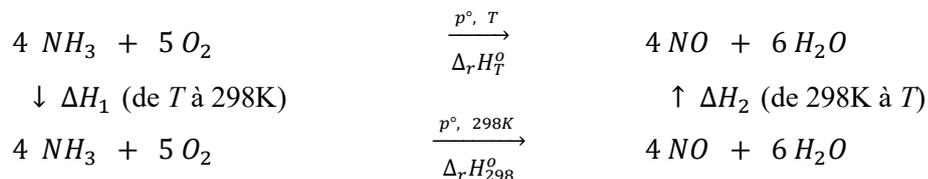
La démarche en ce qui concerne la dépendance avec la température est encore illustrée sur la grandeur enthalpie et avec la réaction effectuée à  $p^\circ$ ,  $T$  :



On connaît (Cf. paragraphe précédent) :

$$\Delta_r H_{298K}^\circ = 4H_{mol,NO(g),298}^\circ + 6H_{mol,H_2O(g),298}^\circ - 4H_{mol,NH_3(g),298}^\circ - 5H_{mol,O_2(g),298}^\circ$$

Il nous faut l'enthalpie molaire standard de réaction à une autre température,  $\Delta_r H_T^\circ$ . L'objectif est atteint en suivant un autre trajet possible pour aboutir au même état final :



L'enthalpie est une grandeur d'état et sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta H_1 + \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta H_2$$

Les étapes (1) et (2) correspondent à un changement de température des réactifs et des produits. La variation d'enthalpie en fonction de la température dépend de la capacité calorifique à pression constante, vue précédemment (Chap. I, p 5) :

$$\Delta H_1 = 4 \int_{298}^T C_{p,mol,T}^\circ(\text{NH}_3) dT + 5 \int_{298}^T C_{p,mol,T}^\circ(\text{O}_2) dT$$

et

$$\Delta H_2 = 4 \int_{298}^T C_{p,mol,T}^\circ(\text{NO}) dT + 6 \int_{298}^T C_{p,mol,T}^\circ(\text{H}_2\text{O}) dT$$

On en déduit :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \int_{298}^T \Delta_r C_{p,T}^o dT$$

où le terme  $\Delta_r C_{p,T}^o$  désigne la variation de capacité calorifique molaire de réaction (Cf. Chap. 3, p.11) :

$$\Delta_r C_{p,T}^o = \sum_j \nu_j C_{p,mol,T}^o (J)$$

et finalement :

$$\Delta_r H_T^o = \Delta_r H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta_r C_{p,T}^o dT$$

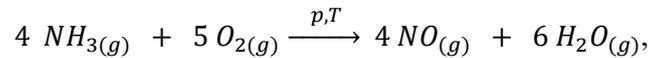
*Expression connue sous le nom de loi de Kirchhoff.*

Si l'on obtient à partir des tables les capacités calorifiques des participants à la réaction et leurs variations avec la température on peut calculer l'enthalpie molaire de réaction à une autre température.

Le trajet de  $T$  à  $298K$  et retour à  $T$  peut être compliqué par la présence d'un ou plusieurs changements d'état physique des participants à la réaction. Cette difficulté est abordée en TD (exercices 15 et 16).

➤ VARIATION AVEC  $p$  :

Pour la réaction :

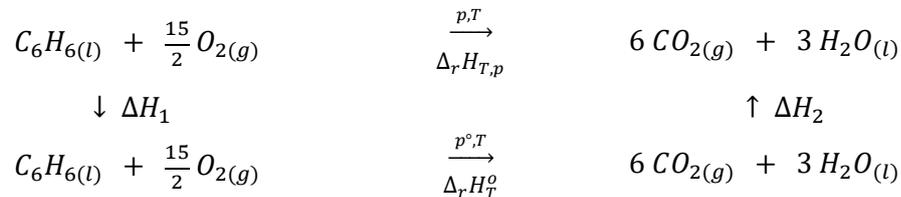


si l'on considère les quatre gaz comme parfaits, leurs enthalpies **ne dépendent que de  $T$**  (loi de Joule), mais **pas de la pression** et donc :

$$\Delta_r H_{T,p} = \Delta_r H_T^o$$

à toute température, et ce  $\forall p$ .

Si l'on considère une réaction impliquant des composés qui ne sont pas tous gazeux il faut reprendre une démarche analogue à celle employée pour la dépendance avec la température :



...et savoir calculer les variations d'enthalpies molaires avec la pression pour un liquide ou un solide !

On verra (Chap. 4) que  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} = V$ , soit pour  $n = 1$  mol :  $\left(\frac{\partial H_{mol,T}}{\partial p}\right)_T = V_{mol,T}$ . Pour un liquide, la compressibilité est généralement négligeable, et donc  $V_{mol,T}$  varie très peu. Dans ce cas :

$$\Delta H_{mol,T} = \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial H_{mol,T}}{\partial p}\right)_T dp \approx V_{mol,T} \Delta p$$

avec  $\Delta p = p_f - p_i$ . Le volume molaire du benzène est de  $8.9 \times 10^{-5} m^3 mol^{-1}$  et celui de l'eau  $1.8 \times 10^{-5} m^3 mol^{-1}$ . La variation d'enthalpie sera de l'ordre de :  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = (8.9 \times 10^{-5} - 3 \times 1.8 \times 10^{-5}) \times \Delta p$  (le coefficient stœchiométrique de  $H_2O(l)$  est 3).

Pour  $\Delta p = 10 \text{ bars} = 10^6 \text{ Pa}$ ,  $\Delta H_1 + \Delta H_2 \approx 35 \text{ J mol}^{-1}$

Sachant que  $\Delta_r H_{298}^o = -3264 \text{ kJ mol}^{-1}$ , une variation de 10 bars n'entraînera qu'une variation de 10 ppm (soit  $10^{-3} \%$ ) de l'enthalpie de réaction ! On voit donc que l'influence de la pression sur l'enthalpie molaire de réaction pourra être le plus souvent négligée, mais **seulement pour l'enthalpie**.

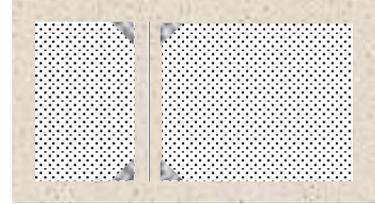
## CHAP 4. L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Avec le système constitué d'une boîte à un compartiment, les transformations qui ont été décrites étaient toutes imposées par un expérimentateur extérieur : action sur le piston, mise en contact avec une source de chaleur. Les échanges d'énergie qui accompagnaient les transformations se faisaient avec le milieu extérieur. Cette partie s'intéresse à un système qui évolue sans intervention extérieure, *spontanément*.

### LA BOITE A DEUX COMPARTIMENTS

La boîte constitue globalement un système isolé.

Une paroi interne qui appartient au système définit les deux compartiments. Elle est maintenue en place par des cales qui appartiennent aussi au système. Cette paroi indéformable est aussi initialement un isolant thermique parfait.



#### TRANSFORMATIONS SPONTANÉES (OU NATURELLES)

Le compartiment de gauche contient du diazote « chaud ».

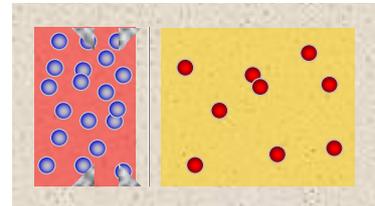
Le compartiment de droite contient du dioxygène « froid » (*donc*  $T_G > T_D$ ). On peut remarquer que pour la première fois le système n'est pas un corps pur et qu'il est *hétérogène*.

L'état du système est tel que les grandeurs d'état des deux compartiments sont toutes différentes.

Le système est à l'équilibre.

Cet équilibre est *contraint*, imposé par la paroi et les cales qui symbolisent les *contraintes internes*.

On peut remarquer que chaque compartiment est lui-même à l'équilibre mais que celui-ci n'est pas contraint car considéré individuellement un compartiment ne possède pas de contrainte interne.



Compartiment gauche		Compartiment droit
$V_G$	$\neq$	$V_D$
$T_G$	$>$	$T_D$
$n_G = n_{N_2}$	$\neq$	$n_D = n_{O_2}$
$P_G$	$\neq$	$P_D$

#### TRANSFORMATION NATURELLE N°1.

On supprime l'isolation thermique de la paroi. Les cales restent en place.

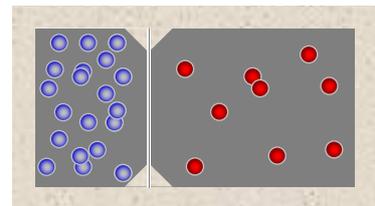
Le système se transforme (ou évolue) *spontanément* (ou *naturellement*).

Comme pour toute transformation il y a échange d'énergie mais celui-ci est interne au système : de la chaleur est transférée du compartiment « chaud » vers le compartiment « froid ».

Un nouvel état d'équilibre est atteint lorsque les températures  $T_G$  et  $T_D$  sont égales.

La température est *homogène* dans tout le système : il est à *l'équilibre thermique*.

Le système est *moins* contraint mais il demeure contraint : les cales demeurent et la paroi empêche l'échange de matière.



Compartiment gauche		Compartiment droit
$V_G$	$\neq$	$V_D$
$T_G$	$=$	$T_D = T_{eq}$
$n_G = n_{N_2}$	$\neq$	$n_D = n_{O_2}$
$P_G$	$\neq$	$P_D$

TRANSFORMATION NATURELLE N°2.

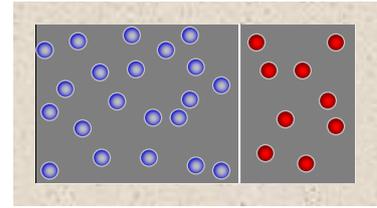
On supprime les cales.

Le système évolue *naturellement*. La paroi se déplace (ici vers la droite ce qui indique qu'initialement  $P_G > P_D$ ).

Il y a échange interne d'énergie associé à un échange de volume, le compartiment droit cédant du volume au compartiment gauche : du travail est transféré du compartiment qui augmente de volume vers le compartiment qui diminue de volume.

Un nouvel état d'équilibre est atteint lorsque les pressions  $P_G$  et  $P_D$  sont égales. La pression est **homogène** dans tout le système : déjà à l'équilibre thermique le système a atteint l'**équilibre mécanique**.

Le système est *encore moins* contraint mais il demeure contraint car la paroi demeure, empêchant tout échange de matière.



Compartiment gauche		Compartiment droit
$V_G$	$\neq$	$V_D$
$T_G$	$=$	$T_D = T_{eq}$
$n_G = n_{N_2}$	$\neq$	$n_D = n_{O_2}$
$P_G$	$=$	$P_{eq} = P_D$

TRANSFORMATION NATURELLE N°3.

On perfore la paroi.

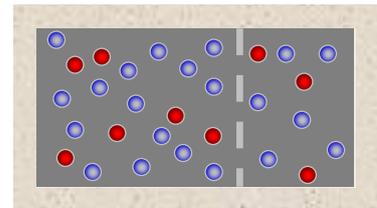
Le système évolue naturellement.

De la matière s'échange. Le « compartiment gauche » donne du diazote et reçoit du dioxygène et vice-versa : cet échange de matière équivaut à un échange interne d'énergie.

Un nouvel état d'équilibre est atteint lorsque les **fractions molaires**  $x_{N_2}$  et  $x_{O_2}$  des deux constituants, sont homogènes dans tout le système.

Déjà à l'équilibre thermique et à l'équilibre mécanique le système a atteint l'**équilibre osmotique**.

Le système **n'est plus contraint**. Il ne peut plus évoluer spontanément. Il a atteint l'état d'**équilibre naturel**.



$V$
$T_{eq}$
$\{x_{N_2,eq}\}$ $\{x_{O_2,eq}\}$
$P_{eq}$

ANALYSE ET DISCUSSION

Ces observations conduisent à faire les propositions suivantes :

1. *Equilibre(s) contraint(s)*
  - 1.a. Un système peut exister dans plusieurs états d'équilibre contraints.
  - 1.b. Il existe un seul état d'équilibre non contraint ou naturel.
2. *Evolution  $\Rightarrow$  transformation*
  - 2.a. Une évolution spontanée d'un système implique une transformation depuis un état d'équilibre contraint vers un état d'équilibre moins contraint.
  - 2.b. A l'état d'équilibre naturel non contraint le système ne peut plus évoluer spontanément.
3. *Equilibre naturel*  
L'état d'équilibre naturel implique simultanément l'équilibre thermique, l'équilibre mécanique et l'équilibre osmotique.
4. *Transformation : échange d'une grandeur extensive et homogénéisation d'une grandeur intensive*
  - 4.a. L'évolution naturelle implique l'échange d'une variable extensive entre les deux compartiments et un échange d'énergie qui lui correspond.
  - 4.b. L'indicateur de l'équilibre atteint est l'homogénéité d'une variable intensive entre les deux compartiments. La variable extensive d'échange et la variable intensive qui s'homogénéise sont couplées dans l'expression de la variation d'énergie associée.

Si de 1 à 3 le bon sens suffit à justifier les propositions faites, l'ensemble des propositions 4 demande à être déchiffré.

Ces hypothèses sont fondées sur le seul cas de la **transformation n°2** qui conduit à l'équilibre mécanique où elles sont toutes vérifiées ensembles comme l'illustre le tableau synthétique suivant :

	Intensive : <i>Homogénéisée</i>	Extensive : <i>Echangée</i>	Echange d'énergie : $dU_G$
Transformation n°1	$T$	$X?$	$T_G dX$
Transformation n°2	$p$	$V$	$-p_G dV_G$
Transformation n°3	$Y_{N_2}?, Y_{O_2}?$	$n_{N_2}, n_{O_2}$	$Y_{N_2} \times dn_{N_2} + Y_{O_2} \times dn_{O_2}$

Dans la **transformation n°1** seule l'hypothèse d'homogénéisation d'une variable intensive est vérifiée mais aucun échange d'une grandeur extensive n'est directement observable.

Dans la **transformation n°3** seule l'hypothèse d'échange d'une variable extensive est vérifiée. En effet bien que la fraction molaire, variable intensive, s'homogénéise, **sans unité** elle ne peut être couplée à la variation du nombre de moles pour représenter une **variation d'énergie**.

Admettre ces hypothèses c'est donc imaginer qu'il existe deux grandeurs d'état l'une extensive, l'autre intensive dont les variations ne sont pas directement observables. On symbolisera :

- la première ( $X$ ) par la majuscule  $S$  : (nom : *entropie*) = grandeur *extensive* associée à  $T$  ;
- et la deuxième ( $Y$ ) par la lettre grecque  $\mu$  (« mu ») = (nom : *potentiel chimique*) = grandeur *intensive* associée à  $n$ .

Si la cohérence de la démarche bâtie sur ces hypothèses n'est pas remise en cause on les validera.

Sur cette base si l'on considère la succession des transformations naturelles qui ont conduit le système à deux constituants d'un état initial – **contraint** au maximum – à l'état final d'équilibre naturel – **non contraint** – la variation totale de l'énergie interne d'un compartiment, par exemple celui de gauche ( $G$ ), est la somme de quatre termes :

$$dU_G = T_G dS_G - p_G dV_G + \mu_{N_2} dn_{N_2} + \mu_{O_2} dn_{O_2}$$

Cette équation exprime que l'énergie interne de ce système à deux constituants dépend des quatre variables *naturelles*,  $S$ ,  $V$ ,  $n_{N_2}$  et  $n_{O_2}$ .

Par la suite on peut se contenter de considérer à nouveau un système constitué d'un corps pur pour lequel il a été déclaré qu'un jeu de trois grandeurs d'état indépendantes est nécessaire et suffisant pour définir son état de façon univoque. Pour un tel système,  $S$ ,  $V$ , et  $n$  constituent le jeu des trois **variables naturelles** de la fonction **énergie interne**  $U(S, V, n)$  :

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

**NB1** : le signe – affecté au terme  $pdV$  est lié à la convention de signe des échanges d'énergie :

- signe + : le système gagne de l'énergie (processus ENDO)
- signe – : le système perd (donne) de l'énergie (processus EXO)

**NB2** : Cette relation de base est la seule à retenir !

Nous verrons que les différentielles de la plupart des autres fonctions thermodynamiques peuvent en être déduites...

## L'ENTROPIE, S

Au symbole  $S$ , on associe un nom : ce sera l'**entropie**<sup>3</sup>. La différentielle  $dU = TdS - pdV + \mu dn$  est facilement réarrangée en

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$$

**Ainsi l'entropie apparaît comme fonction des variables naturelles  $U$ ,  $V$  et  $n$  : c'est une grandeur d'état extensive dont l'unité est le  $J.K^{-1}$  (identique à celle de la capacité calorifique).**

A priori on a déclaré que l'entropie n'est pas directement mesurable. Or l'expression ci-dessus indique aussi que ses variations sont liées à des grandeurs mesurables,  $T$  et  $U$ , ou  $p$ ,  $T$  et  $V$ .

Sous ce nouvel angle on considère à nouveau la même boîte mais les deux compartiments contiennent le même corps pur (par exemple du diazote). Pour simplifier l'écriture, l'exposant <sup>+</sup> est omis.

**On laisse le système évoluer spontanément vers l'équilibre thermique (Cf. transformation n°1 : suppression de l'isolation thermique de la paroi).**

On exprime la variation de l'entropie du système :  $dS = dS_G + dS_D$ , avec :

$$dS_G = \frac{1}{T_G}dU_G + \frac{p_G}{T_G}dV_G - \frac{\mu_G}{T_G}dn_G \text{ et}$$

$$dS_D = \frac{1}{T_D}dU_D + \frac{p_D}{T_D}dV_D - \frac{\mu_D}{T_D}dn_D$$

Dans cette transformation, seules  $T$  et  $S$  varient, et donc :

$$V_G = cste, V_D = cste, n_G = cste \text{ et } n_D = cste, \text{ d'où :}$$

$$dS_G = \frac{1}{T_G}dU_G \text{ et } dS_D = \frac{1}{T_D}dU_D,$$

$$\text{soit : } dS = \frac{1}{T_G}dU_G + \frac{1}{T_D}dU_D$$

Or le système étant isolé :

$$dU = 0 = dU_G + dU_D \Rightarrow dU_D = -dU_G,$$

et donc :

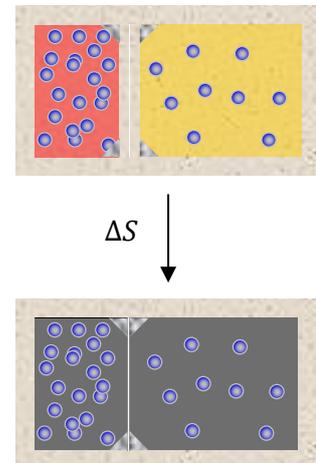
$$dS = \left( \frac{1}{T_G} - \frac{1}{T_D} \right) dU_G$$

Si  $T_G > T_D$ , alors  $\left( \frac{1}{T_G} - \frac{1}{T_D} \right) < 0$  : l'énergie est cédée par le compartiment « chaud » (gauche) au compartiment froid (droite), ce qui implique que  $dU_G < 0$  ; il en résulte que :

$$dS > 0$$

**Bien que le système soit isolé,  $dS \neq 0$  ! L'entropie n'est pas une grandeur conservative.**

Il s'agit de la **première grandeur d'état** du corps pur qui présente cette propriété.



<sup>3</sup> du grec *entropé* = action de se transformer.

Le système étant à l'équilibre thermique on le laisse maintenant évoluer spontanément vers l'équilibre mécanique (cf. transformation n°2).

On exprime la variation de l'entropie du système :  $dS = dS_G + dS_D$ , avec :

$$dS_G = \frac{1}{T_{eq}} dU_G + \frac{p_G}{T_{eq}} dV_G - \frac{\mu_G}{T_{eq}} dn_G \text{ et}$$

$$dS_D = \frac{1}{T_{eq}} dU_D + \frac{p_D}{T_{eq}} dV_D - \frac{\mu_D}{T_{eq}} dn_D$$

On a :  $n_G = cste$  et  $n_D = cste$ , d'où :

$$dS_G = \frac{1}{T_{eq}} dU_G + \frac{p_G}{T_{eq}} dV_G \text{ et } dS_D = \frac{1}{T_{eq}} dU_D + \frac{p_D}{T_{eq}} dV_D$$

$$\text{Et donc : } dS = \frac{1}{T_{eq}} dU_G + \frac{p_G}{T_{eq}} dV_G + \frac{1}{T_{eq}} dU_D + \frac{p_D}{T_{eq}} dV_D$$

Là encore, le système est isolé :  $dU = 0 = dU_G + dU_D \Rightarrow dU_D = -dU_G$

De même, le volume total est constant, d'où :  $dV = 0 = dV_G + dV_D \Rightarrow dV_D = -dV_G$

Comme le système est à l'équilibre thermique :

$$\frac{1}{T_{eq}} dU_G + \frac{1}{T_{eq}} dU_D = \frac{1}{T_{eq}} (dU_G + dU_D) = 0.$$

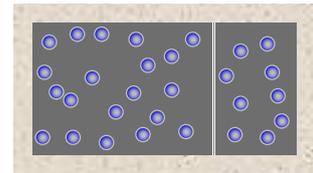
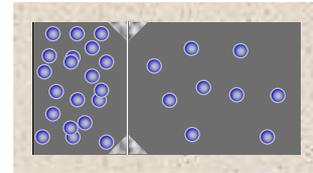
La variation d'entropie du système est donc :  $dS = +\frac{p_G}{T_{eq}} dV_G + \frac{p_D}{T_{eq}} dV_D = \frac{(p_G - p_D)}{T_{eq}} dV_G$ .

Si  $p_G > p_D$ ,

1) le volume est « cédé » par le compartiment droit au compartiment gauche :  $dV_G > 0$

2)  $p_G - p_D > 0$

ce qui entraîne là-encore



$$dS > 0$$

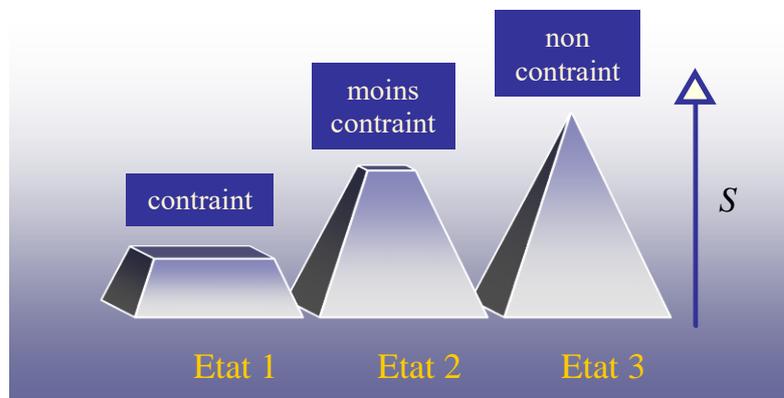
Cette nouvelle augmentation d'entropie confirme que cette grandeur n'est pas conservative.

Mais une autre conclusion s'impose : l'équilibre mécanique atteint il n'y a plus de contrainte. Oter la paroi n'entraîne aucune nouvelle transformation du système. Il se trouve donc à son état d'équilibre naturel. Or l'entropie de ce système a augmenté à chaque relâchement de contrainte. Elle a donc atteint un maximum puisque le système ne peut plus évoluer.

On conclura donc :

**a.** Que toute transformation naturelle (spontanée) d'un système isolé s'accompagne d'une **augmentation** de l'entropie.

**b.** Par conséquent l'entropie d'un système isolé est **maximale** à l'état d'équilibre naturel



Un des énoncés les plus courants du « **second principe de la thermodynamique** » correspond à la **proposition b.**

On constatera aussi que, comme dans d'autres domaines de la physique, l'état d'équilibre de ce système est caractérisé par un **extremum** d'une grandeur (ici un **maximum**).

## LE POTENTIEL CHIMIQUE, $\mu$

L'expression de  $dU = TdS - pdV + \mu dn$  (introduite p. 18) nous fournit l'unité de  $\mu$  :  $\mu dn$  est une énergie (en  $J$ ) et  $dn$  est une quantité de matière en moles :  $\mu$  s'exprime donc en  $J mol^{-1}$ . C'est une **grandeur molaire**, et plus précisément une **énergie molaire**.

Pour un corps pur, une grandeur molaire ne dépend pas de  $n$ , et ne dépend donc que de 2 variables. Si le couple  $(p, T)$  est fixé, alors cette grandeur molaire est constante. On a vu au Chap. 3 que la grandeur extensive associée, que l'on notera  $Z^t$ , doit être fonction de  $p$ ,  $T$  et  $n$  : comme sa seule variable extensive est  $n$ , elle est nécessairement proportionnelle à  $n$  et :  $\left(\frac{\partial Z}{\partial n}\right)_{T,p} = \frac{Z}{n} = Z_{mol}$ . On cherche donc la fonction (énergie)  $Z(T, p, n)$  telle que  $\left(\frac{\partial Z}{\partial n}\right)_{T,p} = \frac{Z}{n} = \mu$ .

Jusqu'à présent, nous n'avons défini que deux grandeurs d'état qui représentent de l'énergie : l'énergie interne,  $U$ , et l'enthalpie,  $H$ , telles que :

$$U(S, V, n), \text{ de différentielle: } dU = TdS - pdV + \mu dn$$

$$H(?, ?, n) : \text{ nous savons (Cf. p. 4) que } H = U + pV, \text{ et donc}$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + \mu dn + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dn$$

On voit ainsi que les variables naturelles de  $H$  sont  $S$ ,  $p$  et  $n$ . Ainsi, ni  $U$  ni  $H$  ne peuvent être la grandeur  $Z$  recherchée. Or, on a vu qu'en retirant le terme  $-pV$  de  $U(S, V, n)$ , on obtenait  $H(S, p, n)$  : on « *permutait* » ainsi les variables  $p$  et  $V$ . On va faire la même chose avec  $H$  : on veut « *permuter* » les variables  $S$  et  $T$  pour obtenir notre fonction  $Z$ . Posons :  $Z = H - TS$  ; il vient :

$$dZ = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp + \mu dn - TdS - SdT = -SdT + Vdp + \mu dn$$

On obtient bien le résultat escompté : notre nouvelle fonction a bien pour variables naturelles  $T$ ,  $p$  et  $n$  !

Cette nouvelle fonction est appelée **enthalpie libre**,  $G(T, p, n)$ . On a donc (*pour un corps pur*) :

$$\left(\frac{\partial G^+}{\partial n}\right)_{T,p} = \frac{G^+}{n} = \mu^+ = G_{mol}^+$$

La grandeur d'état notée  $G$  définie par  $G = H - TS$  est nommée **enthalpie libre**. C'est une énergie, son unité est le Joule (mais son unité usuelle est le kJ). **L'enthalpie libre molaire  $G_{mol}^+$**  s'identifie à la grandeur intensive  $\mu^+$  :  $\mu^+$  est le « **potentiel chimique** ».

## $G_{MOL}$ , L'ENTHALPIE LIBRE MOLAIRE FONCTION DE $T$ ET $P$

L'enthalpie libre molaire, ou potentiel chimique, d'un corps pur dépend des deux variables  $T$  et  $p$ . Connaissant la différentielle de l'enthalpie libre  $G(T, p, n)$  :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

On peut aisément en déduire la différentielle de  $G_{mol}$  :

$$dG_{mol} = d\mu = -S_{mol}dT + V_{mol}dp$$

**Démonstration** : calculer la différentielle  $dG_{mol} = d\left(\frac{G}{n}\right) = \frac{dG}{n} - \frac{Gdn}{n^2} \Rightarrow \frac{dG}{n} = dG_{mol} + \frac{G_{mol}}{n} dn$  (1)

Mais  $\frac{dG}{n} = -S_{mol}dT + V_{mol}dp + \frac{G_{mol}}{n} dn$  (2) ; en substituant (2) dans (1) on obtient bien (*pour un corps pur*) :

$$dG_{mol}^+ = d\mu^+ = -S_{mol}^+dT + V_{mol}^+dp$$

<sup>4</sup> Là-encore, pour simplifier, l'exposant + (*corps pur*) est omis.

Pour obtenir la fonction  $\mu^+ = f(T, p)$ , il faut intégrer cette équation différentielle. On le fait indépendamment par rapport à chacune des deux variables  $p$  et  $T$ .

**A. On fixe la température  $T = cste \Rightarrow dT = 0$  et  $d\mu_T^+ = V_{mol,T}^+ dp \Rightarrow \mu_{T,p}^+ = \int_{p_i}^{p_f} V_{mol,T}^+ dp$**

La pression standard est choisie comme pression de référence et la pression finale peut être quelconque :

$$\mu_{T,p}^+ - \mu_T^\ominus = \int_{p^\ominus}^{p_f} V_{mol,T}^+ dp$$

**Cas d'un liquide ou d'un solide :** la plupart des corps liquides (ou solides) sont peu compressibles. Dans ce cas, on peut considérer que le volume molaire varie très peu avec la pression :  $V_{mol,T}^+ \approx cste$ .

L'intégration est immédiate :

$$\mu_{T,p}^+ = \mu_T^\ominus + V_{mol,T}^+ (p_f - p^\ominus)$$

Pour un liquide (ou un solide) **incompressible** le potentiel chimique est une **fonction linéaire de la pression**.

**Cas d'un gaz :** un corps gazeux est compressible. Pour un gaz parfait :  $V_{mol,T,g}^+ = \frac{RT}{p}$ .

L'intégration est immédiate (rappel : la primitive de  $dp/p$  est  $\ln(p)$ ) :

$$\mu_{T,p}^+ - \mu_T^\ominus = RT \int_{p^\ominus}^{p_f} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_f}{p^\ominus}$$

d'où :

$$\mu_{T,p}^+ = \mu_T^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

Pour un gaz **parfait** le potentiel chimique est une **fonction logarithme de la pression**

**B. On fixe la pression  $p = cste \Rightarrow dp = 0$  et  $d\mu_p^+ = -S_{mol}^+ dT \Rightarrow \int_{T_0}^{T_f} d\mu_p^+ = - \int_{T_0}^{T_f} S_{mol}^+ dT$ .**

La pression est choisie égale à la pression standard, la température initiale est notée  $T_0$  et la température finale est libre :

$$\int_{T_0}^T d\mu^\ominus = - \int_{T_0}^T S_{mol}^\ominus dT$$

On montre que  $S_{mol,T}^\ominus = S_{mol,T_0}^\ominus + C_{p,mol}^\ominus \ln \frac{T}{T_0}$  dans le cas où  $C_{p,mol}^\ominus$  ne dépend pas (ou peu) de  $T$  (Cf. Annexe en fin de chapitre).

En notant que  $\int \ln x dx = x \ln x - x + C^{ste}$ , on obtient :

$$\mu_T^\ominus - \mu_{T_0}^\ominus = -S_{mol,T_0}^\ominus (T - T_0) - C_{p,mol}^\ominus T_0 \int_{T_0}^T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) d \left( \frac{T}{T_0} \right)$$

L'intégration du second terme donne :  $C_{p,mol}^\ominus T_0 \left\{ \left( \frac{T}{T_0} \right) \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - \left( \frac{T}{T_0} \right) + 1 \right\}$ ; il vient :

$$\mu_T^\ominus - \mu_{T_0}^\ominus = -S_{mol,T_0}^\ominus (T - T_0) - C_{p,mol}^\ominus \left\{ T_0 - T + T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right\}$$

Des simplifications sont possibles mais il faut être attentif aux approximations qu'elles impliquent.

**Variation avec la pression :**

Dans le cas d'un liquide (ou d'un solide),  $\mu_{T,p(l)}^+ = \mu_T^+ + V_{mol,T(l)}^+(p - p^\circ)$

Pour un volume molaire de  $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , une variation de pression de 10 bars ( $10^6$  Pa), entraîne une variation du potentiel chimique de  $V_{mol,T(l)}^+(p - p^\circ) = 10 \text{ J mol}^{-1}$  ce qui est le plus souvent négligeable. Par comparaison, pour un gaz parfait,  $RT \ln \frac{p}{p^\circ} = RT \ln 10 = 5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour la même variation de pression à 300K, ce qui n'est évidemment pas négligeable !!

On pourra donc le plus souvent (*mais pas toujours*) décider de **négliger** ce terme, ce qui revient à dire que le potentiel chimique **ne dépend plus de p** :  $\mu_{T,p(l)}^+ = \mu_T^+$

**Variation avec la température :**

On a :

$$\mu_T^\oplus - \mu_{T_0}^\oplus = -S_{mol,T_0}^\oplus (T - T_0) - C_{p,mol}^\oplus \left\{ T_0 - T + T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right\}$$

Pour un gaz (valeurs typiques), on a avec  $T = 400\text{K}$ ,  $T_0 = 300\text{K}$ ,  $S_{mol,T_0}^\oplus = 200 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $C_{p,mol}^\oplus = 30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  :

$$S_{mol,T_0}^\oplus (T - T_0) = 20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ et } C_{p,mol}^\oplus \left\{ T_0 - T + T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right\} = 452 \text{ J mol}^{-1} \ll S_{mol,T_0}^\oplus (T - T_0)$$

On pourra le plus souvent négliger le deuxième terme devant le premier, ce qui revient à considérer que le potentiel chimique est une *fonction linéaire de la température* :

$$\mu_T^\oplus - \mu_{T_0}^\oplus = -S_{mol,T_0}^\oplus (T - T_0)$$

## ANNEXE : VARIATION DE S AVEC T

On veut calculer  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n}$ . On sait que  $G = H - TS$  ; on dérive  $G$  par rapport à  $T$  à  $p$  et  $n$  constants :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} - S - T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n}$$

Or :  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -S$  (c'est la 1<sup>ère</sup> équation d'état de  $G$ ) et  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} = C_p$ , par définition. On a donc :

$$-S = C_p - S - T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{C_p}{T}$$

Il ne reste plus qu'à intégrer :

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Si dans le domaine de températures considéré la variation de  $C_p$  peut être négligée, on a :  $\int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT = C_p \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = C_p \ln \left\{ \frac{T}{T_0} \right\}$ , d'où (à  $p$  quelconque) :  $S(T) = S(T_0) + C_p \ln \left\{ \frac{T}{T_0} \right\}$

soit, en grandeurs standard ( $p = p^\circ$ ) :

$$S^\circ(T) = S^\circ(T_0) + C_p \ln \left\{ \frac{T}{T_0} \right\}$$

## CHAP 5. EQUILIBRE ET AUTRES FONCTIONS THERMO

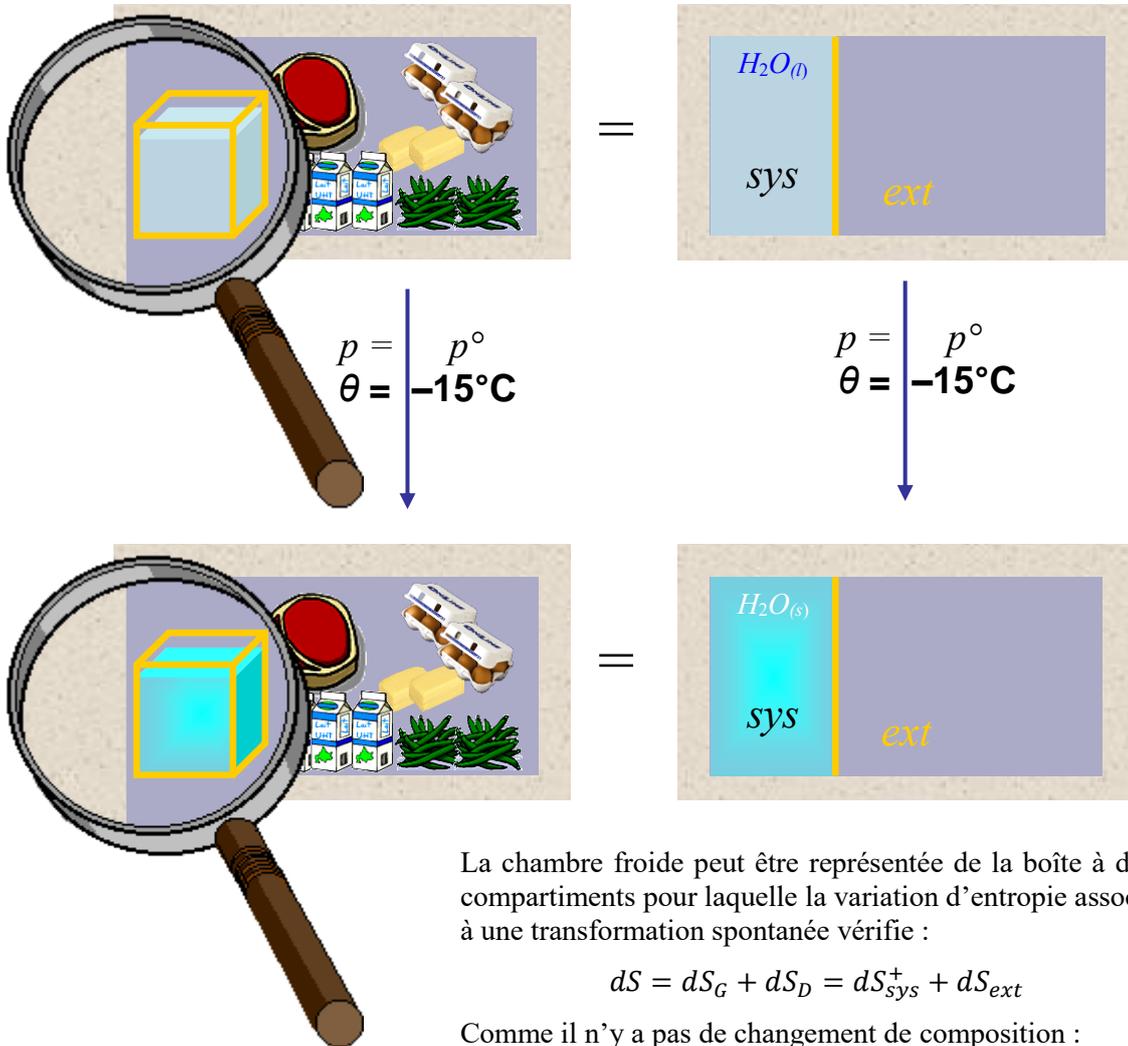
### L'EQUILIBRE NATUREL D'UN SYSTEME NON ISOLE

L'expérience suivante peut être réalisée :

Une petite quantité d'eau pure liquide (le *système*) est placée dans une très grande chambre froide maintenue à la pression standard ( $p = p^\circ = cste$ ) et à température contrôlée ( $\theta = -15^\circ\text{C} = cste$ ), et totalement isolée de son environnement.

Le *système* n'est pas isolé du reste de la chambre froide : il est donc à l'équilibre thermique et à l'équilibre mécanique avec la chambre froide qui représente son milieu extérieur. Avec un peu de patience on pourra observer que le système ne reste pas éternellement dans cet état. Inévitablement il se produira sans qu'aucune intervention ne soit nécessaire une solidification (on fait de la glace !!).

Une transformation spontanée a eu lieu : le système n'était donc pas dans son état d'équilibre naturel.



La chambre froide peut être représentée de la boîte à deux compartiments pour laquelle la variation d'entropie associée à une transformation spontanée vérifie :

$$dS = dS_G + dS_D = dS_{sys}^+ + dS_{ext}$$

Comme il n'y a pas de changement de composition :

$$dn_{ext} = 0 \text{ et } dS_{ext} = \frac{1}{T} dU_{ext} + \frac{p^\circ}{T} dV_{ext}$$

La conservation de l'énergie et du volume entraînent que:

$$dU_{ext} = -dU_{sys} \text{ et } dV_{ext} = -dV_{sys}$$

soit en remplaçant dans l'expression de  $dS_{ext}$  :

$$dS_{ext} = -\frac{1}{T}(dU_{sys}^+ + p^\circ dV_{sys}^+)$$

Or  $H_{sys}^+ = U_{sys}^+ + pV_{sys}^+$ . Comme la pression est constante ( $p = p^\circ$ ) :  $dH_{sys}^+ = dU_{sys}^+ + p^\circ dV_{sys}^+$ .

On en déduit que :

$$dS_{ext} = -dH_{sys}^+/T$$

On a vu que :  $dS > 0$ , et donc  $dS_{sys}^+ + dS_{ext} > 0$ . Il s'en suit que  $dS_{sys}^+ - dH_{sys}^+/T > 0$ , soit :

$$TdS_{sys}^+ > dH_{sys}^+$$

Or,  $G_{sys}^+ = H_{sys}^+ - TS_{sys}^+$ . A température constante :  $dG_{sys}^+ = dH_{sys}^+ - TdS_{sys}^+$ .

Comme  $TdS_{sys}^+ > dH_{sys}^+$ , on en déduit que

$$dG_{sys}^+ = dH_{sys}^+ - TdS_{sys}^+ < 0$$

CONCLUSIONS :

- A. L'enthalpie libre  $G$  **diminue** pour un système de corps pur, dont la pression et la température sont constantes et égales à celles du milieu extérieur, et qui évolue spontanément vers son équilibre naturel.
- B. A l'équilibre naturel d'un système de corps pur dont la pression et la température sont constantes et égales à celles du milieu extérieur, **l'enthalpie libre  $G$  est minimale**.
- C. Le système étant un corps pur :  $G_{p,T}^+ = n\mu_{p,T}^+$ . Il est équivalent à la proposition précédente de conclure qu'à l'équilibre naturel d'un système de corps pur dont la pression et la température sont constantes et égales à celles du milieu extérieur le **potentiel chimique  $\mu_{p,T}^+$  est minimal**.

Les propositions A et B **conviennent** à un système qui **n'est pas un corps pur**.  
Mais la proposition C **ne convient pas** à un système qui **n'est pas un corps pur**.

## DEFINITIONS ET ETAT D'UN MELANGE

Un mélange est un système à plusieurs constituants répartis dans une ou plusieurs phases.

Par conséquent la définition de l'état d'un mélange nécessite de connaître le nombre de phases et la **composition** de chacune d'elles.

Une *discontinuité*, ou une *interface*, signale la séparation entre deux phases. Un mélange **polyphasé** (qui comprend plusieurs phases) est dit **hétérogène**. Un mélange **monophasé** est dit **homogène**.

La composition (d'une phase) est définie par les nombres de moles,  $n_1, n_2, \dots, n_i$ , des divers constituants (de cette phase),  $A_1, A_2, \dots, A_i$ .

Pour un système de corps pur, la donnée d'un jeu de trois grandeurs d'état indépendantes est nécessaire et suffisante pour en définir l'état (Cf. : Chap. 1-Etat du système). Cette proposition peut être étendue sous la forme suivante : **pour un mélange homogène à  $i$  constituants indépendants les uns des autres** la donnée de  **$2+i$**  grandeurs d'état **indépendantes** est nécessaire et suffisante pour établir l'état du système de façon univoque. Cela veut dire en particulier que toute grandeur d'état peut alors être considérée comme fonction de  $(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i)$ .

D'autres types de *variables de composition* sont utilisées. En fonction de leur commodité pour l'analyse du système on choisira entre :

La **fraction molaire**  $x_i = \frac{n_i}{n_t}$  où  $n_t = \sum_i n_i$  représente le nombre total de moles.

On notera que

$$\sum_i x_i = \frac{\sum_i n_i}{n_t} = 1$$

Cette propriété qui s'applique évidemment **à toutes les fractions**.

La **fraction massique** :  $w_i = \frac{m_i}{m_t}$  où  $m_t$  représente la masse totale.

La **fraction volumique** :  $\varphi_i = \frac{V_i}{V_t}$  où  $V_t$  représente le volume total, surtout utile dans le cas où le volume demeure constant.

La **pression partielle** :  $p_i = x_i p_t$  où  $p_t$  est la pression totale. C'est la **relation de Dalton**, qui est particulièrement importante. Dans le cas d'un mélange de **gaz tous parfaits** :  $p_i = \frac{n_i RT}{V_t}$ . en multipliant haut et bas par  $n_t$ , on retrouve la relation de Dalton :

$$p_i = \frac{n_i n_t RT}{n_t V_t} = \frac{n_i}{n_t} \times \frac{n_t RT}{V_t} = x_i p_t$$

Les changements de variables s'opèrent par les relations de passage telle que :

$$w_i = \frac{m_i}{m_t} = \frac{n_i M_i}{n_t} \bigg/ \frac{\sum_i n_i M_i}{n_t} = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i}$$

Un mélange homogène à l'état liquide est usuellement nommé **solution**. D'autres variables de composition peuvent être utilisées pour ces systèmes qui seront définies lorsqu'ils seront plus particulièrement étudiés (UE de 3<sup>ème</sup> semestre).

Aucun nom particulier n'est attribué à un mélange homogène à l'état gazeux.

Dans la suite, un mélange, *homogène* ou *hétérogène*, sera considéré à l'état d'équilibre **thermique** et **mécanique** (donc avec les variables d'état  $p$  et  $T$  **homogènes** dans tout le système).

## GRANDEURS MOLAIRES DANS LES MELANGES

Le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire. Il est donc utile de préciser ce qu'est une grandeur molaire dans un mélange.

En posant qu'une grandeur d'état extensive d'un mélange est la somme de contributions associées à chaque constituant  $i$  :

$$Z_{T,p} = \sum_i n_i Z_{mol,i,T,p}$$

on définit pour chacun d'eux une **grandeur molaire partielle**  $Z_{mol,i,T,p}$  qui comme toute grandeur molaire dépend de  $T$  et de  $p$  **et aussi de la composition** (c'est-à-dire de la présence et des quantités des autres constituants du mélange).

Autrement dit cette *grandeur molaire partielle*, notée  $Z_{mol,i,T,p}$ , n'est a priori pas égale à celle du *constituant pur*, notée  $Z_{mol,T,p}^+$  **avec l'exposant  $+$** . On pose plus loin les conditions dans lesquelles cette grandeur molaire peut être égale à celle du constituant pur.

Exemples d'application :

Le volume :  $V_{T,p} = \sum_i n_i V_{mol,i,T,p}$

L'enthalpie :  $H_{T,p} = \sum_i n_i H_{mol,i,T,p}$

L'enthalpie libre :  $G_{T,p} = \sum_i n_i G_{mol,i,T,p} = \sum_i n_i \mu_{i,T,p}$

Cette dernière expression de  $G$  introduit le *potentiel chimique d'un constituant* d'un mélange.

## VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE DANS L'OPERATION DE MELANGE

OBJECTIF : partant d'un système de deux corps purs pris comme référence le potentiel chimique de ces corps dans leur mélange va être déduit de l'expression de la variation d'enthalpie libre lors du mélange.

Deux liquides initialement purs  $A$  et  $B$  contenus dans deux récipients séparés sont transvasés dans un troisième récipient où l'on constate un état final correspondant à un état homogène liquide. La pression et la température sont constantes.

Le système est constitué par les deux liquides. Sa variation d'enthalpie libre entre l'état initial et l'état final,  $\Delta G = G_f - G_i$ , peut se décomposer en deux termes :

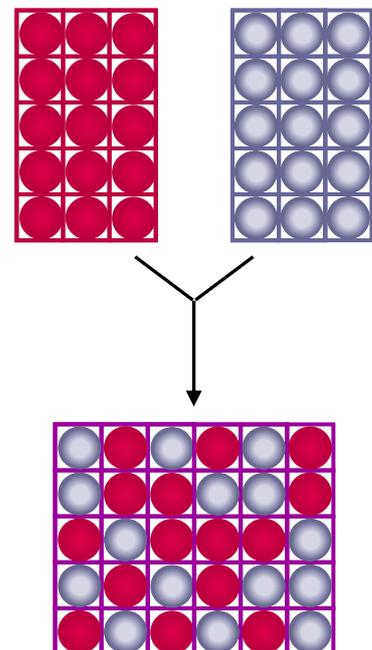
$$\Delta G = (H_f - H_i) - T(S_f - S_i)$$

Pour progresser il faut attribuer par hypothèse des propriétés particulières au système qui devient un **modèle** :

La solution est **athermique**, autrement dit l'opération de mélange ne s'accompagne d'aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur soit  $Q_p = 0$ .

Par conséquent  $\Delta H = Q_p = 0$  et donc  $\Delta G = -T(S_f - S_i)$

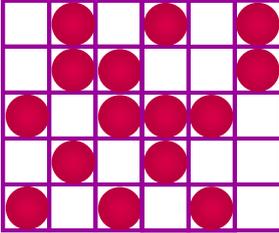
Pour exprimer le terme de variation d'entropie  $S_f - S_i$ , on utilise le modèle de réseau (Cf. Annexe 5A page 31) en considérant qu'un liquide, milieu dense, peut être représenté par un réseau entièrement peuplé : ceci revient à considérer que ces liquides sont incompressibles (on peut employer un remplissage moins compact plus réaliste qui conviendrait à des liquides compressibles mais aussi et surtout à un mélange de gaz : **le résultat serait le même** sans accroître la difficulté mathématique mais au prix d'expressions plus lourdes (cf. Annexe 5B page 32).



On remarquera sur le schéma ci-contre qu'une hypothèse supplémentaire est introduite : les particules de  $A$  et  $B$  ont même taille. La solution athermique est aussi **simple**, et **incompressible**.

Un tel mélange liquide modèle à la fois **simple, athermique et incompressible**, est une **solution idéale**.

A l'état initial, les deux liquides sont séparés : ils sont donc purs. Les particules étant indiscernables, il n'existe qu'une seule configuration possible pour le remplissage du réseau pour chacun d'eux :  $\Omega_{A,i} = \Omega_{B,i} = 1$  ; l'entropie du système est :  $S_i = S_{A,i} + S_{B,i} = k_B \ln(\Omega_{A,i}) + k_B \ln(\Omega_{B,i}) = 0$ .



A l'état final on procède d'abord au remplissage par les particules  $A$ . La situation est dans ce cas analogue à celle décrite pour le calcul du nombre de configurations d'un gaz sur un réseau (Cf. annexe page 31) et :

$$\Omega_A = \frac{N_0!}{(N_0 - N_A)! N_A!}$$

Puis pour chaque configuration ainsi obtenue on complète le remplissage avec les particules de  $B$  ... pour lesquelles il ne reste plus que le nombre de cases juste nécessaire et suffisant, donc :  $\Omega_B = 1$ .

Le nombre total de configurations possibles n'est donc pas modifié et

$$\Omega_f = \Omega_A \times \Omega_B = \Omega_A = \frac{N_0!}{(N_0 - N_A)! N_A!} = \frac{N_0!}{(N_B)! N_A!}$$

en notant que  $N_B = N_0 - N_A$  (car il n'y a pas de « cases vides »).

On peut calculer  $\Omega_f$  en appliquant l'approximation de Stirling à l'expression (le détail des calculs est donné en Annexe A1 page 31) :

$$\ln \Omega_f = \ln N_0! - \ln N_B! - \ln N_A!$$

L'entropie à l'état final est donc :

$$S_f = k_B \ln(\Omega_f) = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

A l'état initial (molécules séparées), il n'y a qu'une seule configuration possible :  $\Omega_f = 1$ , et donc  $S_i = 0$ . La variation d'enthalpie libre associée au mélange est ainsi reliée à la température et aux seules fractions molaires et nombres de moles des constituants :

$$\Delta G = -T(S_f - S_i) = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

Par ailleurs cette variation d'enthalpie libre peut s'exprimer en fonction des potentiels chimiques à l'état initial et final :  $\Delta G = G_f - G_i$  avec  $G_f = n_A G_{mol,A,f} + n_B G_{mol,B,f}$  et  $G_i = n_A G_{mol,A,i}^+ + n_B G_{mol,B,i}^+$ .

En notant que les enthalpies libres molaires ne sont rien d'autre que les potentiels chimiques :  $G_{mol,J,i}^+ = \mu_{J,T,p}^+$  à l'état initial (corps purs) et  $G_{mol,J,f} = \mu_{J,T,p}$  à l'état final (mélange), on obtient :

$$\Delta G = n_A(\mu_{A,T,p} - \mu_{A,T,p}^+) + n_B(\mu_{B,T,p} - \mu_{B,T,p}^+)$$

Or, on a vu que  $\Delta G = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$ . Par comparaison, on en déduit :

$$\mu_{A,T,p} - \mu_{A,T,p}^+ = RT \ln x_A, \text{ et : } \mu_{B,T,p} - \mu_{B,T,p}^+ = RT \ln x_B.$$

Le potentiel chimique d'une espèce  $J$  dans un mélange s'exprime donc :  $\mu_{J,T,p} = \mu_{J,T,p}^+ + RT \ln x_J$  où  $\mu_{J,T,p}^+$  est le potentiel chimique du corps pur dans les mêmes conditions de  $T$  et de  $p$ .

Cette relation est aussi valable pour un mélange de gaz parfaits. La différence essentielle concerne l'influence de la pression.

Pour un liquide idéal *incompressible*, on peut considérer que :  $\mu_{J,(l),T,p}^+ \approx \mu_{J,(l),T,p^\circ}^+ = \mu_{J,(l),T}^\oplus$ .

On peut alors écrire :  $\mu_{J,T,p} = \mu_{J,(l),T}^{\oplus} + RT \ln x_J$ .

Pour un gaz parfait, qui est bien sûr *compressible*, on a vu que :  $\mu_{J,(g),T,p}^+ = \mu_{J,(g),T}^{\oplus} + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$  (Cf. p. **Cas d'un gaz 22**).

Le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange de gaz parfaits est donc :

$$\mu_{J,(g),T,p} = \mu_{J,(g),T,p}^+ = \mu_{J,(g),T}^{\oplus} + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_J = \mu_{J,(g),T}^{\oplus} + RT \ln \frac{x_J p}{p^\circ}$$

soit en notant que  $x_J p = p_J$  est la pression partielle de ce constituant J :  $\mu_{J,(g),T,p} = \mu_{J,(g),T}^{\oplus} + RT \ln \frac{p_J}{p^\circ}$ .

### CONCLUSION :

Le modèle employé pour décrire un mélange a permis d'exprimer le potentiel chimique d'un constituant d'un mélange en fonction de son potentiel chimique standard :

- pour un gaz parfait :

$$\mu_{J,(g),T,p} = \mu_{J,(g),T}^{\oplus} + RT \ln \frac{p_J}{p^\circ}$$

- pour une solution liquide idéale :

$$\mu_{J,(l),T,p} = \mu_{J,(l),T}^{\oplus} + RT \ln x_J$$

- pour un solide : dans un mélange, **un constituant solide est toujours associé en tant que corps pur**. En négligeant l'influence de la pression (solide *incompressible*) :

$$\mu_{J,(s),T,p} = \mu_{J,(s),T}^{\oplus}$$

### GRANDEURS MOLAIRES DANS LES SOLUTIONS IDEALES ET LES MELANGES DE GAZ PARFAITS.

Les résultats ci-dessus montrent que pour un système en mélange, liquide aussi bien que gazeux, l'enthalpie libre molaire partielle d'un constituant **n'est jamais égale** à l'enthalpie libre molaire du corps pur :

$$\mu_{J,T,p} \neq \mu_{J,T,p}^+ \Leftrightarrow G_{mol,J,T,p} \neq G_{mol,J,T,p}^+$$

Il en est de même de l'entropie molaire partielle :

$$S_{mol,J,T,p} \neq S_{mol,J,T,p}^+$$

En revanche :

○ Une **solution idéale** est **athermique** :  $\Delta H = Q_p = 0$  et donc  $H_f = H_i$ . L'enthalpie molaire partielle d'un constituant dans le mélange est donc égale à son enthalpie molaire du corps pur :

$$H_{mol,J,(l),T,p} = H_{mol,J,(l),T,p}^+$$

Si en plus on peut négliger l'influence de la pression, l'enthalpie molaire partielle dans le mélange est égale à l'enthalpie molaire standard du corps pur :

$$H_{mol,J,(l),T,p} = H_{mol,J,(l),T}^{\oplus}$$

○ L'**énergie interne** et l'**enthalpie** d'un gaz parfait **ne dépendent que de la température**. L'enthalpie molaire partielle dans le mélange de gaz parfaits ne dépend pas de la présence d'autres constituants et est égale à l'enthalpie molaire standard du corps pur :

$$H_{mol,J,(g),T,p} = H_{mol,J,(g),T}^{\oplus}$$

○ Dans le modèle de solution idéale le volume des particules ne subit pas de variation et le liquide est incompressible. Le volume molaire partiel d'un constituant du mélange est égal au volume molaire standard du corps pur :

$$V_{mol,J,(l),T,p} = V_{mol,J,(l),T}^{\oplus}$$

○ Dans le modèle de gaz parfait la taille des particules n'est pas pertinente mais le système n'est pas incompressible :

$$V_{mol,J,(g),T,p} = V_{mol,J,(g),T,p}^+$$

Au stade atteint, qu'il s'agisse d'un corps pur ou d'un constituant d'un mélange, le potentiel chimique peut **toujours s'écrire** sous la forme :

$$\mu_{J,(\varphi)T,p} = \mu_{J,(\varphi),T}^{\oplus} + RT \ln a_J$$

qui **se lit** :

« Le potentiel chimique du constituant J dans la phase  $\varphi$  (phi) d'un système à la pression  $p$  et à la température  $T$  est égal au potentiel chimique de ce même corps à l'état pur dans la même phase sous la pression standard et à la même température (pris comme **référence**) plus «  $RT$  » que multiplie le logarithme népérien de **l'activité**  $a_J$  de ce constituant dans le système considéré ».

Cette expression **définit l'activité**  $a_J$ , grandeur sans dimension, dont l'expression est indissociable du potentiel chimique pris comme référence et dépend des **modèles choisis et/ou des approximations retenues**.

**Compte-tenu des choix accomplis auparavant** rappelés en bas de tableau on peut résumer les écritures correspondant aux divers cas décrits :

	ETAT ( $\varphi$ )	REFERENCE.	ACTIVITE.
Corps pur J $\mu_{J,(\varphi),T,p}^{\oplus}$	(s)	$\mu_{J,(\varphi),T}^{\oplus}$	1 (a)
	(l)		1 (a)
	(g)		$p/p^{\circ}$ (b)
Constituant J d'un mélange $\mu_{J,(\varphi)T,p}$	(s)		1 (a et c)
	(l)		$x_J$ (a et d)
	(g)		$\frac{x_J p}{p^{\circ}} = \frac{p_J}{p^{\circ}}$ (b)

Notes :

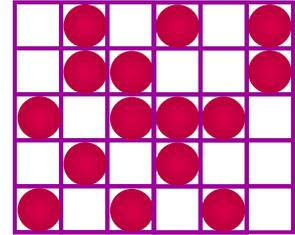
- (a) L'influence de la pression est négligeable (solide incompressible).
- (b) Pour un gaz parfait à la pression  $p$  (pur) ou pression partielle  $p_J$  (mélange).
- (c) Un solide est toujours considéré comme un corps pur même dans un mélange.
- (d) La solution est idéale et les liquides sont incompressibles.

**Remarque Importante :** une **augmentation** de la quantité du constituant J dans un mélange homogène se traduit par une **augmentation** de son activité (et vice-versa...).

**ANNEXE 5A : ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT SUR RESEAU**

**Modèle du gaz sur réseau :**

D'après Boltzmann, l'entropie dépend du nombre de configurations  $\Omega$  qu'un système peut adopter. En simplifiant à l'extrême, on peut diviser le volume  $V$  offert à un gaz en cellules de volume équivalent à celui d'un atome (ou d'une molécule) de ce gaz,  $v_0$ . Il y aura donc  $N_0 = V/v_0$  cellules. Si le système est un gaz, toutes ces cellules ne seront pas occupées, mais seulement un nombre  $N$ , généralement petit devant  $N_0$ , correspondant au nombre de particules de gaz (atomes ou molécules).



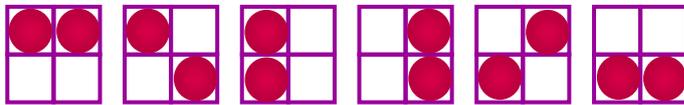
L'algèbre combinatoire nous dit que le nombre  $\Omega$  de combinaisons possibles pour des particules indiscernables<sup>5</sup> est donné par  $\Omega = C_{N_0}^N$ , avec :  $C_{N_0}^N = \frac{N_0!}{(N_0-N)!N!}$   
 où  $N! = \text{factorielle } N = N \times (N - 1) \times (N - 2) \times \dots \times 1$  (NB :  $0! = 1$ ).

La loi de Boltzmann permet de relier l'entropie à ce nombre de configurations :  $S = k_B \ln \Omega$   
 où  $k_B$  est la constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .

On notera que  $N_{Av} \times k_B = R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

**Exemple :** avec  $N_0 = 4$  et  $N = 2$  :  $\Omega = \frac{4 \times 3 \times 2 \times 1}{(2 \times 1) \times 2 \times 1} = \frac{24}{4} = 6$ .

Vérification : il n'y a effectivement que 6 combinaisons différentes possibles.



Cependant, pour les grands nombres, il n'est plus possible de calculer directement ( $100! \sim 4 \times 10^{156}$ ). Or, dans un échantillon macroscopique, le nombre de particules est un multiple du nombre d'Avogadro,  $N_{Av} = 6,02 \times 10^{23}$  ! Il ne reste qu'une solution pour traiter des grands nombres : passer en logarithme ! Pour ce faire, on utilise l'approximation de Stirling :  $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$ .

On aura ainsi :

$$\begin{aligned} \ln(N_0!) &= N_0 \ln(N_0) - N_0 \\ \ln((N_0 - N)!) &= (N_0 - N) \ln(N_0 - N) - (N_0 - N) \\ \ln(N!) &= N \ln(N) - N \end{aligned}$$

et :  $\ln(\Omega) = N_0(\ln(N_0) - \ln(N_0 - N)) + N(\ln(N_0 - N) - \ln(N)) - N_0 + (N_0 - N) + N$   
 d'où :  $\ln(\Omega) = N_0 \ln\left(\frac{N_0}{N_0 - N}\right) - N \ln\left(\frac{N}{N_0 - N}\right)$ .

Notons  $x = N/N_0$  (= fraction de sites occupés), il vient :

$$\ln(\Omega) = N_0 \left\{ \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) - x \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \right\}$$

et donc :  $S = k_B \ln(\Omega) = -k_B N_0 \{ x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \}$

**NB :** ce résultat peut être utilisé pour décrire un mélange de 2 composants en phase condensée, A et B. Dans ce cas, si les molécules A occupent  $N$  cellules du réseau, toutes les autres  $(N_0 - N)$  sont occupées par les molécules B. On a alors :  $N_A = N$  et  $N_B = N_0 - N$ , et donc  $x_A = N_A/N_0$  et  $x_B = 1 - x_A$ , et bien-sûr  $N_A = x_A N_0$  et  $N_B = (1 - x_A) N_0$ . Il n'y a en effet plus aucune case vide. L'entropie résultante, traduisant le mélange des 2 espèces, est appelée entropie de mélange, et s'exprime :

$$S_{mel} = k_B \ln(\Omega) = -k_B (N_A \ln x_A + N_B \ln x_B)$$

soit encore, en notant que  $N_j = N_{Av} \times n_j$  si  $n_j$  est le nombre de moles de l'espèce J :

$$S_{mel} = k_B \ln(\Omega) = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

<sup>5</sup> Si on échange les positions de 2 atomes, cela ne change pas la configuration car on ne peut pas les distinguer.

### ANNEXE 5B : VARIATION D'ENTROPIE LORS DU MELANGE DE DEUX FLUIDES COMPRESSIBLES.

Etat initial.

$$\Omega_A = \frac{N_0!}{(N_0 - N_A)! N_A!} \quad \Omega_B = \frac{N'_0!}{(N'_0 - N_B)! N_B!}$$

La pression étant constante on doit respecter :

$$\frac{N_A}{N_0} = \frac{N_B}{N'_0} = \frac{N_A + N_B}{N_0 + N'_0}$$

Etat final.

$$\begin{aligned} \Omega_{AB} &= \frac{(N_0 + N'_0)!}{(N_0 + N'_0 - N_A)! N_A!} \frac{(N_0 + N'_0 - N_A)!}{(N_0 + N'_0 - N_A - N_B)! N_B!} \\ &= \frac{(N_0 + N'_0)!}{(N_0 + N'_0 - N_A)! N_A! N_B!} \end{aligned}$$

Etat initial.

$$\ln \Omega_A = N_0 \ln N_0 - (N_0 - N_A) \ln(N_0 - N_A) - N_A \ln N_A$$

$$\ln \Omega_B = N'_0 \ln N'_0 - (N'_0 - N_B) \ln(N'_0 - N_B) - N_B \ln N_B$$

Etat final.

$$\ln \Omega_{AB} = (N_0 + N'_0) \ln(N_0 + N'_0)$$

$$- (N_0 + N'_0 - N_A - N_B) \ln(N_0 + N'_0 - N_A - N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B$$

$$\ln \Omega_{AB} - \ln \Omega_A - \ln \Omega_B = (N_0 + N'_0) \ln(N_0 + N'_0) - N_0 \ln N_0 - N'_0 \ln N'_0$$

$$- (N_0 + N'_0 - N_A - N_B) \ln(N_0 + N'_0 - N_A - N_B) + (N_0 - N_A) \ln(N_0 - N_A) + (N'_0 - N_B) \ln(N'_0 - N_B)$$

$$- (N_0 + N'_0 - N_A - N_B) \ln(N_0 + N'_0 - N_A - N_B) = - (N_0 - N_A) \ln(N_0 + N'_0 - N_A - N_B)$$

$$- (N'_0 - N_B) \ln(N_0 + N'_0 - N_A - N_B)$$

$$\text{Avec } N_0 + N'_0 = \frac{N_0(N_A + N_B)}{N_A} = \frac{N'_0(N_A + N_B)}{N_B} :$$

$$- (N_0 + N'_0 - N_A - N_B) \ln(N_0 + N'_0 - N_A - N_B) =$$

$$- (N_0 - N_A) \ln \left( \frac{N_0(N_A + N_B)}{N_A} - N_A - N_B \right)$$

$$- (N'_0 - N_B) \ln \left( \frac{N'_0(N_A + N_B)}{N_B} - N_A - N_B \right)$$

$$- (N_0 + N'_0 - N_A - N_B) \ln(N_0 + N'_0 - N_A - N_B) =$$

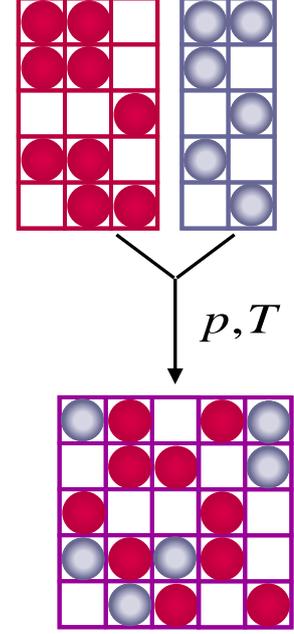
$$- (N_0 - N_A) \ln(N_A + N_B) - (N_0 - N_A) \ln(N_0 - N_A) + (N_0 - N_A) \ln N_A$$

$$- (N'_0 - N_B) \ln(N_A + N_B) - (N'_0 - N_B) \ln(N'_0 - N_B) + (N'_0 - N_B) \ln N_B$$

$$\ln \Omega_{AB} - \ln \Omega_A - \ln \Omega_B = (N_0 + N'_0) \ln(N_0 + N'_0) - N_0 \ln N_0 - N'_0 \ln N'_0$$

$$- (N_0 - N_A) \ln(N_A + N_B) + (N_0 - N_A) \ln N_A$$

$$- (N'_0 - N_B) \ln(N_A + N_B) + (N'_0 - N_B) \ln N_B$$



$$(N_0 + N'_0) \ln(N_0 + N'_0) - N_0 \ln N_0 - N'_0 \ln N'_0 = N_0 \ln(N_0 + N'_0) + N'_0 \ln(N_0 + N'_0) - N_0 \ln N_0 - N'_0 \ln N'_0$$

$$\text{Avec à nouveau } N_0 + N'_0 = \frac{N_0(N_A + N_B)}{N_A} = \frac{N'_0(N_A + N_B)}{N_B} :$$

$$(N_0 + N'_0) \ln(N_0 + N'_0) - N_0 \ln N_0 - N'_0 \ln N'_0 = N_0 \ln \left( \frac{N_0(N_A + N_B)}{N_A} \right) + N'_0 \ln \left( \frac{N'_0(N_A + N_B)}{N_B} \right) - N_0 \ln N_0 - N'_0 \ln N'_0$$

$$(N_0 + N'_0) \ln(N_0 + N'_0) - N_0 \ln N_0 - N'_0 \ln N'_0 = N_0 \ln N_0 + N_0 \ln(N_A + N_B) - N_0 \ln N_A + N'_0 \ln N'_0 + N'_0 \ln(N_A + N_B) - N'_0 \ln N_B - N_0 \ln N_0 - N'_0 \ln N'_0$$

**Etat final – Etat initial.**

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{AB} - \ln \Omega_A - \ln \Omega_B &= N_0 \ln(N_A + N_B) - N_0 \ln N_A + N'_0 \ln(N_A + N_B) - N'_0 \ln N_B \\ &\quad - (N_0 - N_A) \ln(N_A + N_B) + (N_0 - N_A) \ln N_A \\ &\quad - (N'_0 - N_B) \ln(N_A + N_B) + (N'_0 - N_B) \ln N_B \end{aligned}$$

$$\ln \Omega_{AB} - \ln \Omega_A - \ln \Omega_B = N_A \ln(N_A + N_B) - N_A \ln N_A + N_B \ln(N_A + N_B) - N_B \ln N_B$$

**D'où la variation d'entropie :**

$$S_f - S_i = -k_B N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - k_B N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

$$S_f - S_i = -R n_A \ln x_A - R n_B \ln x_B$$

Cette expression est bien analogue à celle obtenue avec un mélange de deux liquides *incompressibles*.

## CHAP 6. EVOLUTION ET EQUILIBRE NATUREL D'UN SYSTEME REACTIF

Le système considéré est contenu dans un réacteur fermé. Il est formé de plusieurs (= deux au minimum) constituants, il est homogène ou hétérogène, et se transforme spontanément par réaction chimique. Ainsi dans le schéma ci-contre deux réactifs liquides, A et B, se combinent dans un réacteur pour donner un produit liquide C au cours d'une réaction « en phase homogène liquide ».

Le système est (**toujours**) maintenu à température constante par un thermostat. Dans la suite la pression est aussi maintenue constante.

En revanche entre l'état initial et l'état final correspondant à l'état d'équilibre naturel, la nature des composants bien sûr, mais aussi leur état physique et le nombre de moles du système sont susceptibles de varier. Toutes ces variations sont prises en compte dans la représentation de la transformation sous forme d'un tableau d'avancement.

	$A_{(l)}$	+	$2B_{(l)}$	$\xrightleftharpoons{T,p}$	$C_{(l)}$
<i>Etat initial</i>	$n_{0,A}$		$n_{0,B}$		0
<i>Etat final : équilibre naturel</i>	$n_{eq,A}$		$n_{eq,B}$		$n_{eq,C}$

A noter : l'utilisation d'une double flèche qui signifie que l'état final auquel on s'intéresse est l'état d'équilibre naturel (la flèche de gauche à droite fixe toujours le sens positif de l'avancement).

Pour simplifier, on a pris  $n_{0,C} = 0$ ... mais ce n'est évidemment pas obligatoire !

Ce système est à l'équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur ( $T$  et  $p$  sont contrôlées par l'expérimentateur) : l'évolution spontanée se caractérise donc par une décroissance de l'enthalpie libre  $G$ . On se propose donc d'analyser le comportement de ce système par l'étude de la fonction  $G$ .

### EVOLUTION SPONTANEE

Dans ce qui suit, nous utiliserons le cas simple dont le tableau d'avancement est donné ci-dessous et nous généraliserons ensuite pour un système quelconque.

<i>Cas général</i>	<i>Exemple</i>
$0 = \sum_J \nu_J J$	$(CH_3COOH)_{2,(g)} \rightleftharpoons 2 CH_3COOH_{(g)}$
avec un nombre $k$ d'actifs (réactifs et produits).	(conditions : $T=385K$ et $p=p^\circ$ )
Pour un nombre $k$ d'actifs, $G$ doit être fonction de $k+2$ variables d'état : $(T, p, n_{J_1}, n_{J_2}, \dots, n_{J_k})$ .	ou pour simplifier l'écriture :
On aura donc :	$(A)_{2,(g)} \rightleftharpoons 2 A_{(g)}$
	Ici $k = 2$ et $G(T, p, n_{A_2}, n_A)$
	Soit :
$dG = -SdT + Vdp + \sum_J \mu_{J,T,p} dn_J$	$dG = -SdT + Vdp + \mu_{A_2,T,p} dn_{A_2} + \mu_{A,T,p} dn_A$

Or les constituants qui participent à une réaction ne sont pas indépendants : quand le nombre de moles d'un réactif diminue le nombre de moles de tous les autres réactifs diminuent et les nombres de moles de tous les produits augmentent. En système fermé on a montré que ces variations ne dépendent que d'une seule variable, l'avancement  $\xi$ .

**NB :** la réaction considérée ici n'est décrite que par **une seule équation stœchiométrique**. S'il y en avait plusieurs, il y aurait autant de variables d'avancement de d'équations bilan (Cf. exo 22).

<p><math>n_j = n_{j,0} + \nu_j \xi</math> et <math>dn_j = \nu_j d\xi</math></p> <p><math>G</math> ne dépend donc que de 3 variables, <math>T</math>, <math>p</math> et <math>\xi</math>. Si on fixe <math>T</math> et <math>p</math>, on a alors : <math>G_{T,p} = f(\xi)</math> seulement, d'où :</p> $dG_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi = \left\{ \sum_J \nu_J \mu_{J,T,p} \right\} d\xi$ <p>On en déduit que :</p> $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_J \nu_J \mu_{J,T,p} = \Delta_r G_{T,p}$ <p>où <math>\Delta_r G_{T,p}</math> est l'enthalpie libre molaire de réaction à <math>T</math> et <math>p</math> fixés.</p>	<p><math>n_{A_2} = n_{A_2,0} - \xi</math> et <math>dn_{A_2} = -d\xi</math> et :</p> <p><math>n_A = n_{A,0} + 2\xi</math> et <math>dn_A = 2d\xi</math> ;</p> <p>Si on part du réactif seul : <math>n_{A,0} = 0</math>, (alors <math>n_{A_2,0} = n_0</math>) et donc <math>n_A = +2\xi</math>. Le nombre total de moles en phase gazeuse sera : <math>n_t = n_0 + \xi</math>.</p> <p>Dans ce cas, on a :</p> $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = (2\mu_{A,T,p} - \mu_{A_2,T,p}) = \Delta_r G_{T,p}$ <p>et :</p> $\Delta_r G_{T,p=p^\circ} = \Delta_r G_T^\circ$
---	---

Pour aller plus loin, il est nécessaire de connaître les *enthalpies libres molaires*, c'est-à-dire les *potentiels chimiques* de toutes les espèces impliquées (ce que nous avons appelé les *actifs*) :

$$\mu_{J,T,p} = \mu_{J,T}^\oplus + RT \ln a_J \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_J \nu_J \mu_{J,T}^\oplus + RT \sum_J \nu_J \ln a_J$$

Par définition, le premier terme est l'enthalpie libre standard de réaction,  $\Delta_r G_T^\oplus$ <sup>6</sup> :

$\Delta_r G_T^\oplus = \sum_J \nu_J \mu_{J,T}^\oplus$	<p>Soit ici :</p> $\Delta_r G_T^\oplus = 2\mu_{A,T}^\oplus - \mu_{A_2,T}^\oplus$
---	--

Le second terme peut s'écrire en mettant à profit les propriétés de la fonction logarithme :

$$\ln(x^m \times y^n) = m \ln x + n \ln y :$$

$RT \sum_J \nu_J \ln a_J = RT \ln \left\{ \prod_J (a_J)^{\nu_J} \right\}$	<p>Soit ici :</p> $RT \sum_J \nu_J \ln a_J = RT \ln \left\{ \frac{(a_A)^2}{a_{A_2}} \right\}$
---	---

Le terme  $\prod_J (a_J)^{\nu_J}$  est noté  $Q$  et nommé **quotient de réaction**. Finalement, on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_T^\oplus + RT \ln Q$$

<sup>6</sup> On notera l'utilité de l'exposant  $^\oplus$ , puisque les potentiels standards de référence correspondent effectivement aux corps purs, ce qui ne sera pas toujours le cas. Toutefois il a été déjà souligné que cette notation n'est pas employée dans les tables de données où l'on trouve  $\Delta_r G_T^\circ$ .

On peut maintenant déterminer le signe de la dérivée  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$  et conclure sur le sens d'évolution spontanée d'un système fermé réactif maintenu à température et pression constantes :

Un quotient de réaction tel que $\Delta_r G_{T,p} \dots$	...et une évolution telle que $d\xi \dots$	...conduisent à une variation de $G$ $dG_{T,p} = \Delta_r G_{T,p} d\xi \dots$
$< 0$	$> 0$	$< 0$
$< 0$	$< 0$	$> 0$
$> 0$	$> 0$	$> 0$
$> 0$	$< 0$	$< 0$

Dans les deux cas où  $dG < 0$ , la réaction est *spontanée* :

de gauche à droite si  $\Delta_r G_{T,p} < 0$

de droite à gauche si  $\Delta_r G_{T,p} > 0$

Dans les deux autres cas,  $dG > 0$ , la réaction *ne peut pas avoir lieu* dans les conditions expérimentales choisies.

**NB** : on peut expliciter  $\Delta_r G_{T,p}$  pour l'exemple donné :

$$\Delta_r G_{T,p} = 2\mu_{A,T} - \mu_{A_2,T}$$

$$\text{soit : } \Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_T^\oplus + RT \ln Q$$

$$\text{avec : } Q = \frac{(a_A)^2}{a_{A_2}} = \frac{(x_A p/p^\circ)^2}{x_{A_2} p/p^\circ} = \frac{(x_A)^2 p}{x_{A_2} p^\circ}$$

$$\text{Or : } x_{A_2} = \frac{n_{A_2}}{n_t} = \frac{n_0 - \xi}{n_0 + \xi} \text{ et } x_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{2\xi}{n_0 + \xi}$$

$$\text{D'où : } Q = \frac{\left\{\frac{2\xi}{n_0 + \xi}\right\}^2 \left\{\frac{n_0 + \xi}{n_0 - \xi}\right\} p}{p^\circ} = \frac{(2\xi)^2 p}{(n_0 + \xi)(n_0 - \xi) p^\circ}$$

$$\text{ou } Q = \frac{4\xi^2 p}{(n_0^2 - \xi^2) p^\circ}$$

## EQUILIBRE NATUREL

Que  $\Delta_r G_{T,p}$  soit positif ou négatif,  $G$  peut décroître en évoluant soit dans un sens soit dans l'autre. Dans les deux cas le système va atteindre le minimum de  $G$  où il ne peut plus évoluer spontanément. Il est alors dans son état d'équilibre naturel à la pression et à la température considérées.

Le minimum de la fonction  $G$  est caractérisé par une dérivée nulle et la condition d'état d'équilibre naturel en découle :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_{T,p} = 0$$

Ou encore :

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_T^\oplus + RT \ln Q_{eq} = 0$$

Cette valeur du quotient de réaction à l'équilibre est appelée constante d'équilibre :  $K_T = Q_{eq}$ . Soit :

$$K_T = Q_{eq} = \prod_J (a_{J,eq})^{\nu_J}$$

Cette relation est appelée « **loi d'action de masse** ».

La valeur de la **constante d'équilibre de la réaction** est donné par l'équation  $\Delta_r G_T^\oplus + RT \ln K_T = 0$  soit  $K_T = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_T^\oplus}{RT}\right\}$ . Cette constante est sans unité (les activités n'ont pas d'unité) et ne dépend que de la température : en effet,  $\Delta_r G_T^\oplus$  est une grandeur standard. Elle est donc définie pour une pression égale à  $p^\circ$  ; il en est de même du terme  $\frac{\Delta_r G_T^\oplus}{RT}$ .

L'équilibre naturel est caractérisé par la valeur particulière de l'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$ , solution de l'équation  $\prod_J (a_{J,eq})^{\nu_J} = f(\xi_{eq})$ , qui fixe la composition à l'équilibre (pourvu que les quantités initiales des divers constituants soient connues).

### **$K_T$ , VALEUR ET SIGNIFICATION**

Pour certaines classes importantes de réaction les valeurs de  $K_T$  sont directement disponibles dans des tables. Il en est ainsi, entre autres, pour :

- les **constantes d'acidité** (« dissociation constants » en anglais)  $K_a$ ,
- les **produits de solubilité**,  $K_s$
- les **constantes de formation de complexes**,  $\beta_i$ ,

dont les valeurs sont généralement données à 298K et souvent trouvées sous la forme  $pK_a = -\log_{10} K_a$ ,  $pK_s = -\log_{10} K_s$ , ou  $\log_{10} \beta_i$  (quelques exemples sont donnés plus bas dans cette section).

Toutefois dans les cas, nombreux, où les valeurs ne sont pas tabulées il faut en passer par le calcul.

Pour calculer  $K_T = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_T^\oplus}{RT}\right\}$ , il faut connaître l'enthalpie libre molaire standard de réaction  $\Delta_r G_T^\oplus$ .

On peut y parvenir de deux manières.

- Soit à partir des enthalpies libres molaires standards de formation  $\Delta_f G_T^\circ$ , obtenues dans les tables ou bases de données thermodynamiques et appliquer l'analogie de la loi d'Hess (utilisée pour calculer une enthalpie molaire standard de réaction,  $\Delta_r H_T^\circ$ ). On a alors :

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_f G_{J,T}^\circ$$

On notera cependant que  $G (=H-TS)$  dépend explicitement de la température. Il est généralement plus simple d'utiliser la méthode suivante.

- Soit à partir de l'enthalpie molaire standard de réaction,  $\Delta_r H_T^\circ$ , et de l'entropie molaire standard de réaction,  $\Delta_r S_T^\circ$ , en appliquant :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

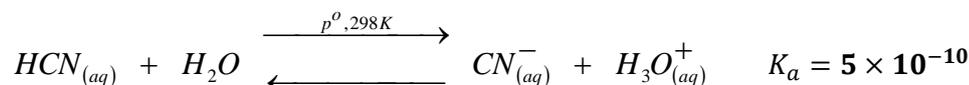
expression directement dérivée de la définition de  $G = H - TS$ <sup>7</sup>. Dans celle-ci,  $\Delta_r H_T^\circ$  se calcule par les enthalpies molaires standards de formation et la loi d'Hess,  $\Delta_r S_T^\circ$  à partir des entropies molaires standards absolues obtenues dans les tables de données thermodynamiques.

Quelle que soit la manière choisie, les données sont généralement disponibles à **la seule température de 298 K** et le calcul fournit la constante à cette température  $K_{298} = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_{298}^\oplus}{R \times 298}\right\}$ . La manière de calculer la valeur de cette constante à toute température est traitée dans la section suivante.

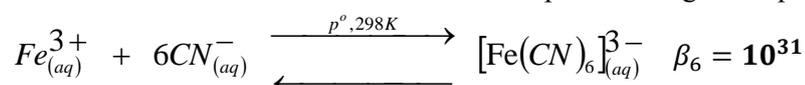
<sup>7</sup>  $\Delta_r G_T^\circ = \sum_J \nu_J G_{mol,J,T}^\circ = \sum_J \nu_J (H_{mol,J,T}^\circ - T S_{mol,J,T}^\circ) = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$

La valeur de  $\Delta_r G_T^0$  n'ayant ni limite inférieure ni limite supérieure ( $[-\infty, +\infty]$ ),  $T$  variant de 0 à  $+\infty$ , l'exponentielle peut prendre une valeur, **toujours positive**, aussi grande ou aussi petite que possible en fonction de ces deux paramètres.

Ainsi on pourra avoir à manipuler une constante d'acidité aussi faible que :



ou encore une constante de formation de complexe aussi grande que :



Pour ces deux exemples on trouvera dans les tables respectivement  $pK_a = 9,3 = -\log_{10}(5 \times 10^{-10})$  et  $\log_{10}\beta_6 = 31 = \log_{10}(10^{31})$  : l'emploi du logarithme permet de balayer dans une même table des plages de valeurs de constantes s'étendant sur plusieurs décades (ainsi, un domaine de  $[1 - 10^{10}]$  en échelle linéaire devient en échelle  $\log_{10} [0 - 10]$ ).

On peut discuter de la signification de la valeur de la constante en considérant  $K_T = Q_{eq} = \prod_J (a_{J,eq})^{\nu_J}$ , particulièrement dans le cas où elle est très grande.

Reprenons notre exemple :

$$K_T = Q_{eq} = \frac{(a_A)^2}{a_{A_2}} = \frac{(x_A p/p^\circ)^2}{x_{A_2} p/p^\circ} = \frac{(x_A)^2 p}{x_{A_2} p^\circ}$$

Une constante très grande (*qui nécessite*  $\Delta_r G_T^0 < 0$ ), implique un numérateur très grand (activités des produits, avec  $\nu_J > 0$ ) et/ou un dénominateur très petit (activités des réactifs, avec  $\nu_J < 0$ ). Cela signifie donc qu'à l'équilibre la réaction a évolué très fortement dans le sens de la **formation des produits** ( $K_T$  très grand) ou de la consommation des réactifs. Pour des valeurs telles que  $K_T \geq 10^5$ , on qualifie la réaction de **quantitative**, ce qui signifie que la quantité restante d'au moins un des réactifs est négligeable (ou de tous les réactifs s'ils sont en proportions stœchiométriques). Ainsi, en présence d'un équilibre, la concentration d'un réactif peut tendre vers 0 ( $K_T$  très grand), mais n'est pas nulle. Pour qu'elle soit nulle, il faut qu'il y ait rupture d'équilibre (ce qui peut se produire dans un système hétérogène, c'est-à-dire lorsqu'il y a plusieurs phases). Dans ce cas, on parle **réaction totale**.

Une **réaction quantitative** est l'outil indispensable à un **dosage** d'un réactif par un autre.

A l'opposé, une constante très petite (*qui nécessite*  $\Delta_r G_T^0 > 0$ ), signifie qu'à l'équilibre la réaction a très peu évolué dans le sens de la formation des produits. Le système est donc très peu réactif.

Enfin, si  $\Delta_r G_T^0 = 0$ ,  $K_T = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right\} = 1$ , numérateur et dénominateur sont égaux. La réaction est a priori 'équilibrée' ... mais, attention à la stœchiométrie ! Il se peut cependant que réactifs (ou produits) soient largement majoritaires ! Ceci se produit lorsque  $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T_i \Delta_r S_T^0 = 0$ , soit à une température  $T_i = \frac{\Delta_r H_T^0}{\Delta_r S_T^0}$  ; on notera que ce n'est possible que si  $\Delta_r H_T^0$  et  $\Delta_r S_T^0$  sont de même signe (*dans le cas contraire, on aurait*  $T_i < 0$ ) ! Cette température est nommée « *température d'inversion* ». (Cf. Figure dans la section suivante).

## MODIFICATION DE L'ETAT D'EQUILIBRE NATUREL AVEC P ET T

Objectif : déterminer dans quel « sens » (= *augmentation des quantités de produits ou diminution des quantités de produits*) varie la composition du système avec une *augmentation* (alt. *diminution*) de température ou de pression.

**Rappel** : une *augmentation* de la quantité du constituant  $J$  dans un mélange homogène se traduit par une *augmentation* de son activité (et vice-versa...).

## VARIATION AVEC LA TEMPERATURE.

Compte tenu du rappel ci-dessus, une augmentation de  $K_T = \prod_J (a_{J,eq})^{\nu_J}$ , implique une augmentation du numérateur (espèces ayant un coefficient stœchiométrique  $\nu_J > 0$ ,  $\Rightarrow$  produits) et/ou une diminution du dénominateur ( $\nu_J < 0 \Rightarrow$  réactifs), va de pair avec l'augmentation des activités des produits, donc de  $\xi_{eq}$ , et une diminution simultanée des activités des réactifs (et *vice-versa* ...). Autrement dit : une **augmentation** de  $K_T$  « **déplace l'équilibre** » **vers la droite**, (et une diminution « déplace l'équilibre » vers la gauche).

Reste à préciser l'influence de la température sur la constante d'équilibre  $K_T$ .

Nous savons que  $K_T = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right\}$ , d'où :  $\ln K_T^0 = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$ . On aura donc :

$$\frac{d \ln K_T}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R}$$

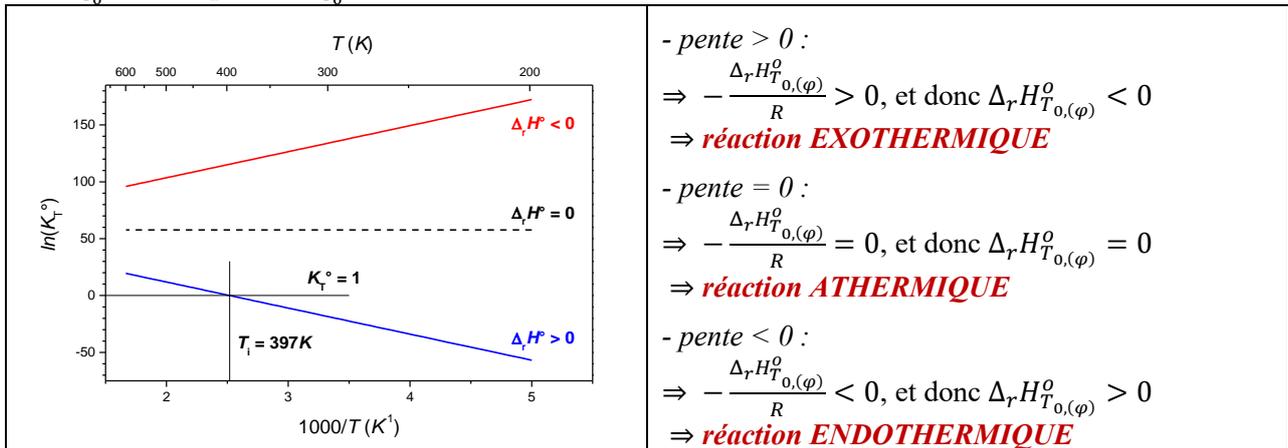
Cette dernière relation est connue sous le nom de **relation de Van t'Hoff**.

Si la température varie dans un domaine restreint, on peut considérer que les variations de  $\Delta_r H_T^0$  et  $\Delta_r S_T^0$  se compensent, ce qui revient à supposer que leurs valeurs varient suffisamment peu pour qu'on puisse les considérer comme constantes. On peut alors écrire :  $\Delta_r G_{T_0,(\varphi)}^0 = \Delta_r H_{T_0,(\varphi)}^0 - T \Delta_r S_{T_0,(\varphi)}^0$ , avec, par exemple,  $T_0 = 298K$ . C'est **l'approximation d'Ellingham**, qui est valable quel que soit l'état physique,  $\varphi$ <sup>8</sup>. Dans ce cas particulier :

$$\ln K_T^0 = \frac{-\Delta_r G_{T_0,(\varphi)}^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H_{T_0,(\varphi)}^0}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_r S_{T_0,(\varphi)}^0}{R}$$

On voit que, dans cette approximation,  $\ln K_T^0$  est une fonction affine de  $\left(\frac{1}{T}\right)$ , d'ordonnée à l'origine  $\frac{\Delta_r S_{T_0,(\varphi)}^0}{R}$ , et de pente  $\frac{d \ln K_T}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H_{T_0,(\varphi)}^0}{R}$ .

La mesure expérimentale des concentrations à l'équilibre pour une réaction donnée en fonction de la température permet de déterminer la variation de la constante d'équilibre ainsi d'en déduire les enthalpies ( $\Delta_r H_{T_0}^0$ ) et entropies ( $\Delta_r S_{T_0}^0$ ) de réaction.



Ces courbes ont été calculées pour  $\Delta_r S_{298}^0 = 181,5 J mol^{-1} K^{-1}$ , et pour  $\Delta_r H_{298}^0 = -77,1 kJ mol^{-1}$  (courbe du haut), 0 (courbe du milieu) et  $+77,1 kJ mol^{-1}$  : la courbe du bas correspond à l'équilibre pris en exemple :  $(CH_3COOH)_{2,(g)} \rightleftharpoons 2 CH_3COOH_{(g)}$  ; cette réaction est endothermique, car il faut casser les 2 liaisons hydrogènes liant les 2 monomères ; en outre, la rupture de ces liaisons confère aux 2 monomères une plus grande liberté de mouvement, donc une plus grande entropie : on a bien  $\Delta_r S_{298}^0 > 0$ .

On notera que c'est seulement pour la courbe du bas, pour laquelle  $\Delta_r H_T^0$  et  $\Delta_r S_T^0$  sont de **même signe**, qu'il peut y avoir inversion :  $K_{T_i} = 1$  (pour la température  $T_i = 397K$ ).

<sup>8</sup> Il s'agit d'une (très bonne) approximation pourvu que l'intervalle de température ne soit pas excessif.

**Cas particulier on l'on n'a mesuré  $K_T$  à seulement 2 températures.**

On peut alors évaluer la *dérivée* de la courbe  $\ln K_T = f(1/T)$  comme une *différence finie* :

$$\frac{d \ln K_T}{d(1/T)} = \frac{\Delta \ln K_T}{\Delta(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^0}{R}$$

où  $\Delta_r H^0$  est la valeur (supposée constante) de l'enthalpie de réaction dans ce domaine de température.

En notant que  $\ln(a) - \ln(b) = \ln(a/b)$ , cette relation devient :

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

ce qui permet de déterminer la valeur de  $\Delta_r H^0$  dans ce domaine de température :

$$\Delta_r H^0 = -R \frac{\ln\{K_{T_2}/K_{T_1}\}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

On peut évidemment en déduire la valeur de  $\Delta_r S^0 = R \ln K_T^0 + \frac{\Delta_r H^0}{T}$  (pour  $T = T_1$  ou  $T_2$ ).

**En bref :**

On peut résumer ainsi dans un tableau les conséquences de l'effet d'une augmentation de température :

$T_2 > T_1$	$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} < 0$	$\Delta_r H_{T_1}^0 > 0$ (endo)	$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} > 0$	$K_{T_2} > K_{T_1}$	Le déplacement se fait vers la droite <b>(T ↗ favorise le sens endo)</b>
		$\Delta_r H_{T_1}^0 < 0$ (exo)	$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} < 0$	$K_{T_2} < K_{T_1}$	Le déplacement se fait vers la gauche <b>(T ↗ défavorise le sens exo)</b>

On voit que l'augmentation de température favorise le sens endothermique, ce qui modère l'effet de cette augmentation. La réaction réagit ainsi de manière à réduire l'effet de la perturbation.

On peut sans difficulté compléter le tableau résumant les conséquences de l'effet d'une diminution de température :

$T_2 < T_1$	$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \dots$				Le déplacement se fait vers .....
					Le déplacement se fait vers .....

VARIATION AVEC LA PRESSION.

**Remarque 1 :** comme l'influence de la pression sur les potentiels chimiques des liquides et des solides a été partout négligée celle-ci n'a éventuellement d'effet que sur les systèmes dont au moins un des constituants est gazeux.

L'expression générale de la constante d'équilibre est :  $K_T = Q_{eq} = \prod_J (a_{J,eq})^{\nu_J}$

Pour simplifier la discussion, on va reprendre notre exemple de décomposition en phase gazeuse du dimère de  $CH_3COOH$  : C'est un système gazeux homogène (tous les constituants étant gazeux). On a vu que la constante d'équilibre s'exprime :

$$K_T = Q_{eq} = \frac{(a_A)^2}{a_{A_2}} = \frac{(x_A p/p^\circ)^2}{x_{A_2} p/p^\circ} = \frac{(x_A)^2 p}{x_{A_2} p^\circ}$$

**Remarque 2 :** la constante  $K_T$  ne dépend que de la température !

Cela entraîne que le terme de droite doit rester constant si la pression varie !

Notons :  $K_x = \frac{(x_A)^2}{x_{A_2}}$ , ce qui correspond à une constante relative aux fractions molaires qui dépend de **T et de p**<sup>9</sup>. On peut donc écrire :  $K_T = K_x \frac{p}{p^\circ}$ .

Une augmentation de  $K_x$  représentant une augmentation des fractions molaires des produits (au numérateur) et une diminution des fractions molaires des réactifs (au dénominateur) entraîne un « déplacement de l'équilibre » vers la droite ; au contraire, une diminution de  $K_x$  entraîne un « déplacement de l'équilibre » vers la gauche.

Dans notre exemple, pour que le terme  $K_x \frac{p}{p^\circ}$  reste constant, si la pression diminue, il faut que  $K_x$  augmente : cela correspond à un déplacement de l'équilibre vers la droite, donc à une augmentation du nombre de molécules en phase gazeuse. Ainsi, **l'équilibre se déplace dans le sens qui s'oppose à la variation de pression.**

On peut généraliser pour une réaction quelconque. Soit  $\Delta \nu_g = \sum_J \nu_{J,(g)}$  la somme des coefficients stœchiométriques des espèces en phase gazeuse : si  $\Delta \nu_g > 0$ , le nombre de molécules en phase gazeuse augmente si l'équilibre se déplace vers les produits (ce sera évidemment le contraire si  $\Delta \nu_g < 0$ ).

La constante d'équilibre peut alors s'écrire :  $K_T = K_x \left\{ \frac{p}{p^\circ} \right\}^{\Delta \nu_g}$ .

On peut alors directement discuter dans un tableau les conséquences de l'effet d'une augmentation de pression à température constante à partir de cette expression :

$p_2 > p_1$	$\frac{p_2}{p_1} > 1$	$\Delta \nu_g > 0$	$\left\{ \frac{p_2}{p_1} \right\}^{\Delta \nu_g} > 1$	$K_x \searrow$	Le déplacement se fait vers la gauche.
		$\Delta \nu_g < 0$	$\left\{ \frac{p_2}{p_1} \right\}^{\Delta \nu_g} < 1$	$K_x \nearrow$	Le déplacement se fait vers la droite.

On peut sans difficulté compléter le tableau résumant les conséquences de l'effet d'une diminution de pression :

$p_2 < p_1$	$\frac{p_2}{p_1} \dots$				Le déplacement se fait vers .....
					Le déplacement se fait vers .....

<sup>9</sup> Ne pas oublier que ceci n'est vrai que si ces fractions molaires sont celles de gaz.

SYNTHESE : **LOI DE MODERATION** DE LE CHÂTELIER.

Il existe une manière élégante et très intuitive de résumer qualitativement en une phrase ces conclusions :

« Tout système tend à s'opposer à une modification des conditions qu'il subit (qu'on lui impose) ».

La véracité de cette affirmation dans les cas ci-dessus ne saute cependant pas aux yeux et demande à être discutée.

- *Modération dans le cas d'augmentation de température : l'expérimentateur augmente la température du système en lui fournissant une certaine quantité de chaleur à pression constante,  $Q_p$ . Le système réagit en « déplaçant l'équilibre » dans le sens endothermique (c'est à dire le sens où  $\Delta_r H^\circ$  est positif). Cette transformation des constituants du système consomme une partie de la chaleur pour un autre usage que l'augmentation de température ce qui a pour effet d'en modérer l'amplitude<sup>10</sup>.*
- *Modération dans le cas d'augmentation de pression : l'expérimentateur augmente la pression du système en diminuant son volume. Le système réagit en « déplaçant l'équilibre » dans le sens qui diminue le nombre de moles à l'état gazeux (c'est à dire le sens où  $\Delta v_g$  est négatif). Cette transformation des constituants du système consomme une partie de la diminution de volume pour un autre usage que l'augmentation de pression ce qui a pour effet d'en modérer l'amplitude<sup>11</sup>.*

<sup>10</sup> En se rappelant que  $Q_p = \Delta H_p$  et en notant aussi que, puisque  $p$  est fixée, la variation d'enthalpie n'est plus fonction que de deux variables,  $T$  et  $\xi$ , on a  $Q_p = \Delta H_p = C_p^\circ \Delta T + \Delta_r H^\circ \Delta \xi$  où le terme  $\Delta_r H^\circ \Delta \xi$  représente la quantité de chaleur **consommée** par une variation d'avancement positive ... **à condition que** l'enthalpie molaire standard de réaction,  $\Delta_r H^\circ$ , soit positive dans ce sens.

<sup>11</sup> On montre sans grande difficulté que  $\Delta p = n_0 \frac{RT_0 \Delta V}{V_0 V} + \frac{RT_0}{V} \Delta v_g \Delta \xi$  où  $\frac{RT_0}{V} \Delta v_g \Delta \xi$  représente le terme modérateur.

## CHAP 7. INTRODUCTION A LA CINETIQUE CHIMIQUE

La Cinétique est l'étude du temps mis pour qu'un système réactif atteigne l'équilibre chimique. C'est donc l'étude de la vitesse des réactions chimiques.

### GENERALITES

#### VITESSE DE REACTION

Toutes les réactions chimiques sont des équilibres qui impliquent deux cinétiques à étudier (sens direct : *gauche-droite* et sens inverse : *droite-gauche*). On débute la discussion en prenant le cas d'une réaction quantitative :  $\sum_i a_{A_i} A_i \rightarrow \sum_j a'_{A'_j} A'_j$

- Vitesse de disparition des réactifs ( $\text{mol. s}^{-1}$ ) : 
$$V_{A_i} = \frac{dn_{A_i}}{dt} = -a_{A_i} \frac{d\xi}{dt}$$

- Vitesse de formation des produits ( $\text{mol. s}^{-1}$ ) : 
$$V_{A'_j} = \frac{dn_{A'_j}}{dt} = +a'_{A'_j} \frac{d\xi}{dt}$$

- Vitesse globale de réaction : 
$$V_G = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a_{A_i}} \frac{dn_{A_i}}{dt} \text{ ou } = +\frac{1}{a'_{A'_j}} \frac{dn_{A'_j}}{dt}$$

En utilisant les coefficients *signés*,  $\nu_j$ , il n'y a plus qu'une seule expression pour la vitesse :

$$V_G = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt}$$

Pour un réactif,  $\nu_j < 0$  ; comme  $\frac{dn_j}{dt} < 0$ , on a donc bien  $V_G > 0$ . Pour un produit,  $\nu_j$  et  $\frac{dn_j}{dt}$  sont positifs.

**La vitesse de réaction  $V_G$  est toujours positive.**

En phase homogène, on normalise à l'unité de volume, d'où l'expression de la vitesse :

$$v_G = \frac{V_G}{V} = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[n_j/V]}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[]}{dt}, \text{ en notant } [] = n_j/V \text{ la concentration de l'espèce } J.$$

**NB** : cette expression n'est valable que dans le cas d'un réacteur de composition uniforme (« parfaitement agité ») et de volume constant.

#### LOI DE VITESSE ET ORDRE DE REACTION

On appelle **LOI DE VITESSE** la relation entre la vitesse de réaction et la composition du mélange réactionnel :  $v = f([A_i])$

Dans certains cas, notamment pour des réactions « simples » (ou élémentaires), la loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}$$

où  $k$  = constante de vitesse de la réaction  
 $\alpha_i$  = ordres partiels de la réaction  
 $\sum \alpha_i$  = ordre global de la réaction

L'ordre de réaction indique l'influence de la molarité des réactifs dans la cinétique de la réaction.

#### REACTION D'ORDRE 1 : $AB \rightarrow A + B$

La loi de vitesse est alors : 
$$v = k[AB] = \frac{1}{\nu_{AB}} \frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[AB]}{dt}$$

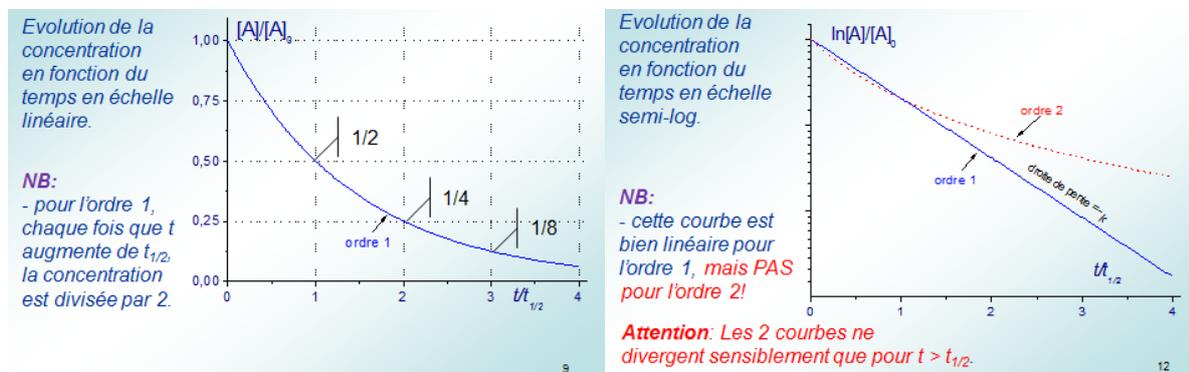
L'intégration par rapport au temps de cette relation nous donne une évolution de la concentration du réactif  $AB$  ( $[AB]_0$  étant la concentration initiale de  $AB$  au temps  $t=0$ ) :

$$\ln\{[AB]/[AB]_0\} = -kt, \quad \text{soit encore : } [AB] = [AB]_0 e^{-kt}$$

Dans le cas présent, la molarité du réactif diminue exponentiellement et on appelle **temps de demi-réaction**  $t_{1/2}$ , le temps au bout duquel la moitié du réactif a réagi, soit :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \approx \frac{0,69}{k}$$

**NB** :  $k$  a la dimension de l'inverse d'un temps pour une réaction d'ordre 1. Unité usuelle :  $s^{-1}$ .



REACTION D'ORDRE 2 :  $A + B \rightarrow AB$

**1<sup>ER</sup> CAS : CONDITIONS STœCHIOMETRIQUES :**  $[A]_0 = [B]_0$  ( $[A]_0$  et  $[B]_0$  étant les concentrations initiales de A et B au temps  $t=0$ )

La loi de vitesse d'ordre 2 est :  $v = k[A][B] = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$  ou  $= \frac{d[AB]}{dt}$

L'intégration par rapport au temps de cette relation nous donne les lois d'évolution des réactifs et des produits ( $[A]_0$  étant la concentration initiale de A au temps  $t=0$ ) :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt, \text{ soit encore: } [A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}, \text{ avec bien-sûr } [A] = [B].$$

On a :  $[A] + [AB] = \text{constante} = [A]_0$ , d'où :

$$\begin{aligned} [AB] &= [A]_0 - [A] \\ &= \frac{[A]_0^2 kt}{1 + [A]_0 kt} \end{aligned}$$

Dans ce cas, le **temps de demi-réaction**  $t_{1/2}$  est donné par :  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

**NB1** :  $k$  a la dimension de  $1/(t \times \text{concentration})$  pour une réaction d'ordre 2. Unités usuelles : phases condensées :  $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ; phase gazeuse :  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**NB2** : dans le cas d'une réaction d'ordre 2 par rapport à **1 seul** réactif, comme  $2A \rightarrow A_2$ , on a :

$$v = k[A]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt}; \text{ la loi de vitesse intégrée est alors: } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt, \text{ et: } t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}.$$

**2<sup>EME</sup> CAS : CONDITIONS NON STœCHIOMETRIQUES :**  $[A]_0 \neq [B]_0$

Dans ce cas, on a :

$$\ln \left\{ \frac{[B]}{[B]_0} \right\} - \ln \left\{ \frac{[A]}{[A]_0} \right\} = -k\{[A]_0 - [B]_0\}t, \quad \text{soit: } \frac{[B]}{[B]_0} \frac{[A]_0}{[A]} = e^{+k\{[B]_0 - [A]_0\}t}$$

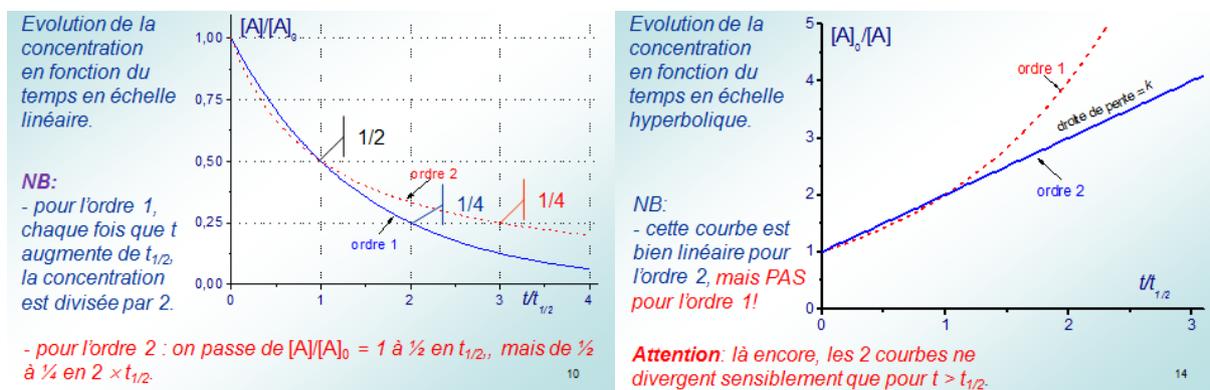
En notant que :  $\xi = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$ , on peut en déduire les expressions suivantes :

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{([B]_0 - [A]_0)}{[B]_0 e^{+k([B]_0 - [A]_0)t} - [A]_0} \text{ et } \frac{[B]}{[B]_0} = \frac{([B]_0 - [A]_0)e^{k([B]_0 - [A]_0)t}}{[B]_0 e^{k([B]_0 - [A]_0)t} - [A]_0}$$

et pour le produit :  $[AB] = \frac{[A]_0[B]_0(e^{k([B]_0 - [A]_0)t} - 1)}{[B]_0 e^{k([B]_0 - [A]_0)t} - [A]_0}$

**NB :** si  $[B]_0 \gg [A]_0$ , alors  $[B] \approx [B]_0 = cste$  et la loi de vitesse intégrée devient :

$$\ln \left\{ \frac{[A]}{[A]_0} \right\} = -k\{[B]_0\}t \dots \text{ ce qui correspond au cas suivant !}$$



**3<sup>EME</sup> CAS :** UN DES REACTIFS EST EN LARGE EXCES :  $[A]_0 \neq [B]_0$  et  $[B]_0 \gg [A]_0$

Dans ce cas, le réactif en excès est très peu consommé, et sa concentration varie très peu, soit :  $[B] \approx [B]_0 = cste$ . La loi de vitesse devient :  $v = k[A][B] \approx k[B]_0 \times [A] = k^{1st}[A]$

On retrouve une loi de vitesse d'ordre 1 ; on dit alors que la réaction est de **pseudo-ordre 1**, avec une **constante de vitesse de pseudo-ordre 1** :  $k^{1st} = k[B]_0$ .

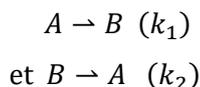
On retrouve une expression identique au cas d'ordre 1 :

$$\ln\{[A]/[A]_0\} \approx -k^{1st}t, \text{ soit : } [A] \approx [A]_0 e^{-k^{1st}t} \text{ et } [AB] \approx [A]_0(1 - e^{-k^{1st}t})$$

**REACTIONS OPPOSEES ET EQUILIBRES**

Soit l'équilibre chimique (par exemple l'équilibre entre deux isomères) :  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$

On suppose donc qu'une réaction est à la fois possible de gauche à droite (sens 1) et de droite à gauche (sens 2). Il est alors nécessaire de considérer simultanément 2 réactions opposées donc 2 cinétiques :



La loi de vitesse s'écrit :  $v = -\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B]$

L'évolution des molarités après intégration de la loi de vitesse est :

$$[A] = \frac{k_2([A]_0 + [B]_0)}{k_1 + k_2} + \frac{k_1[A]_0 - k_2[B]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$[B] = \frac{k_1([A]_0 + [B]_0)}{k_1 + k_2} - \frac{k_1[A]_0 - k_2[B]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

Les deux molarités évoluent exponentiellement vers l'équilibre avec la constante de vitesse  $k = k_1 + k_2$ . Lorsque cet équilibre est atteint (quand  $t$  tend vers l'infini), le rapport des deux molarités est :  $\frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_2}$ . Ce résultat était prévisible, car, à l'équilibre,  $v = k_1[A]_{\text{éq}} - k_2[B]_{\text{éq}} = 0$ .

Ceci donne une signification simple au rapport des deux constantes de vitesse:  $K_C(T) = \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_2}$

Le rapport des deux constantes de vitesse est égal à la constante d'équilibre  $K_C$ .

**Mais attention, ceci n'est vrai que lorsque les coefficients stœchiométriques sont égaux aux ordres partiels.**

En effet, la constante d'équilibre s'écrit :  $K_C(T) = \frac{[B]_{\text{éq}}^b}{[A]_{\text{éq}}^a}$  où  $a$  et  $b$  désignent les coefficients stœchiométriques. Par contre, l'égalité des vitesses de réaction à l'équilibre implique que :  $v = k_1[A]_{\text{éq}}^a - k_2[B]_{\text{éq}}^b = 0$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les ordres partiels. On a donc :  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]_{\text{éq}}^b}{[A]_{\text{éq}}^a}$ . Si  $a = \alpha$  et  $b = \beta$ , on retrouve évidemment  $K_C(T) = \frac{k_1}{k_2}$ .

## CONSTANTES DE VITESSE ET INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

### LOI D'ARRHENIUS

La vitesse des réactions augmente en général très vite avec la température. On rappelle que la constante d'équilibre varie comme  $\exp(-\frac{\Delta_R G^0}{RT})$ . Or, nous venons de voir que cette constante d'équilibre est aussi le rapport de deux constantes de vitesse.

En étudiant un grand nombre de réactions, Arrhénius<sup>12</sup> a proposé une relation simple qui implique une variation exponentielle des constantes de vitesse en fonction de la température :

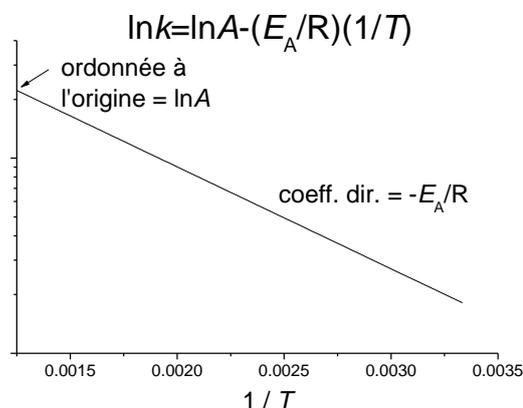
$$k = f(T) = A e^{-E_a/RT}, \text{ soit : } \ln k = \ln A - E_a/RT$$

$A$  est appelé **facteur pré-exponentiel**, et  $E_a$  **énergie d'activation** de la réaction ( $R$  est la constante des gaz parfaits,  $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Soit une réaction chimique quelconque, le passage des réactifs vers les produits correspond en général à une variation d'énergie. Le point important est que, pour aller de l'état initial à l'état final, le système visite un certain nombre de configurations intermédiaires énergétiquement moins favorables (c'est-à-dire plus hautes en énergie que l'énergie des produits et des réactifs). On parle de « **complexe activé** » ou « **état de transition** » pour qualifier la configuration intermédiaire correspondant au maximum de l'énergie le long du chemin de réaction.

Au cours de la cinétique, le système doit donc **franchir une barrière énergétique**, la hauteur de cette barrière correspondant à l'énergie dite d'activation  $E_a$ .

**NB :** ce maximum sur le chemin réactionnel est comparable à un col de montagne : c'est bien un maximum sur le chemin, mais c'est l'endroit le plus bas qui permet de passer d'une vallée à une autre.



<sup>12</sup> Svante August Arrhenius, chimiste suédois (1859–1927). Outre la théorie de l'activation thermique, il a été pionnier dans de nombreux domaines, comme la dissociation électrolytique pour laquelle il obtient le prix Nobel de chimie en 1903. Il a aussi élaboré la 1<sup>ère</sup> théorie reliant l'effet de serre à l'augmentation de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère, et ce dès 1896.

## TABLEAU SYNOPTIQUE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES USUELLES

<p><b>Energie interne : <math>U(S, V, N)</math></b>  <math>dU = TdS - pdV + \mu dN</math>            avec :  <math>T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}</math> ; <math>-p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}</math> ; <math>\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}</math>            Variables conjuguées :  <math>\{T, S\} - \{-p, V\} - \{\mu, N\}</math></p>	<p><b>Transformation <math>V \rightarrow -p</math></b>  <math>U(S, V, N) \rightarrow H(S, p, N) = U(S, V, N) - (-p)V</math> soit :  <math>H(S, p, N) = U(S, V, N) + pV</math>  <math>dH = dU + d(pV)</math>  <math>dH = TdS - pdV + \mu dN + pdV + Vdp</math>, soit :  <math>dH = TdS + Vdp + \mu dN</math></p>	<p><b>Enthalpie : <math>H(S, p, N) = U(S, V, N) + pV</math></b>  <math>dH = TdS + Vdp + \mu dN</math>            avec :  <math>T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N}</math> ; <math>V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N}</math> ; <math>\mu = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, p}</math>            Variables conjuguées :  <math>\{T, S\} - \{V, p\} - \{\mu, N\}</math></p>
<p><b>Entropie : <math>S(U, V, N)</math></b>  <math>dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN</math>  <math>\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}</math> ; <math>\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}</math> ; <math>-\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}</math>            Variables conjuguées :  <math>\{1/T, U\} - \{p/T, V\} - \{-\mu/T, N\}</math></p>	<p><b>Transformation <math>V \rightarrow -p</math></b>  <math>F(T, V, N) \rightarrow G(T, p, N) = F(T, V, N) - (-p)V</math> soit :  <math>G(T, p, N) = F(T, V, N) + pV</math>  <math>dG = dF + d(pV)</math>  <math>dG = -SdT - pdV + \mu dN + pdV + Vdp</math>  <math>dG = -SdT + Vdp + \mu dN</math></p>	<p><b>Transformation <math>S \rightarrow T</math></b>  <math>H(S, p, N) \rightarrow G(T, p, N) = H(S, p, N) - TS</math>  <math>dG = dH - d(TS)</math>  <math>dG = TdS + Vdp + \mu dN - SdT - TdS</math>  <math>dG = -SdT + Vdp + \mu dN</math></p>
<p><b>Energie libre : <math>F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS</math></b>  <math>dF = -SdT - pdV + \mu dN</math>            avec :  <math>-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}</math> ; <math>-p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}</math> ; <math>\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}</math>            Variables conjuguées :  <math>\{-S, T\} - \{-p, V\} - \{\mu, N\}</math></p>	<p><b>Enthalpie libre :</b>  <math>G(T, p, N) = H(S, p, N) - TS = F(T, V, N) + pV</math>  <math>dG = -SdT + Vdp + \mu dN</math>            avec :  <math>-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N}</math> ; <math>V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N}</math> ; <math>\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}</math>            Variables conjuguées :  <math>\{-S, T\} - \{V, p\} - \{\mu, N\}</math></p>	<p><b>Enthalpie libre :</b>  <math>G(T, p, N) = H(S, p, N) - TS = F(T, V, N) + pV</math>  <math>dG = -SdT + Vdp + \mu dN</math>            avec :  <math>-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N}</math> ; <math>V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N}</math> ; <math>\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}</math>            Variables conjuguées :  <math>\{-S, T\} - \{V, p\} - \{\mu, N\}</math></p>
<p><b>Coefficients calorimétriques :</b>            - à volume constant : <math>C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N}</math>            - à pression constante : <math>C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, N} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, N}</math></p>	<p><b>Coefficients thermoélastiques :</b>            - dilatation isobare : <math>\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N}</math>            - compressibilité isotherme : <math>\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N}</math>            - variation de pression isochore : <math>\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N}</math></p>	<p><b>Coefficients thermoélastiques :</b>  <math>\alpha = \beta \cdot \chi_T \cdot p</math></p>