Thermochimie 2
Application du second principe à la réaction chimique : évolution et équilibre chimique

M.Tuloup

15 septembre 2025

- But : appliquer le second principe à un système évoluant suivant une réaction chimique pour déterminer l'évolution de ce système et les caractéristiques de l'équilibre final.

I Notion de potentiel thermodynamique

I.1°) Cas de la mécanique

- Évolution libre, potentiel V = fonction des paramètres décrivant le système qui ne peut que **diminuer** lors d'une évolution **spontanée** et **minimale** à l'équilibre.
- Évolution $<=> dV < 0$,
- Équilibre $<=> dV = 0$.
- En mécanique l'énergie potentielle est un potentiel.

I.2°) Cas d'une réaction isotherme, isobare : l'enthalpie libre

- **l'enthalpie libre G** d'un système par

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

- G **énergie, fonction d'état extensive**.
- Évolution isobare ($P = P_0$), isotherme ($T = T_0$) (que forces de pression) $\Delta G = Q - T_0 \Delta S$
- Second principe :

$$\Delta G = -T_0 S^c \leqslant 0$$

- Enthalpie libre système isobare, isotherme ne peut que diminuer.
- G **potentiel thermodynamique** pour transformations isothermes, isobares.

II Notion de potentiel chimique

II.1°) Expression différentielle de G. Définition du potentiel chimique

- Première identité thermodynamique pour corps pur :

$$\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S$$

-

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$$

-

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

- Système en évolution chimique : $G(T, P, n_1, \cdots, n_N)$
-

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j,j\neq i}} \mathrm{d}n_i$$

- **potentiel chimique du ième constituant physico chimique du système**

$$\mu_i(T, P, n_1, \cdots, n_N) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j,j\neq i}}$$

- $$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{N} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

- isobare isotherme :

$$\mathrm{d}G = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

II.2°) Expression de G à l'aide des potentiels chimiques

Euler.

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i$$

II.3°) Expression du potentiel chimique. Activité.

- $$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i,$$

  a_i étant l'activité du i^{e} constituant physico chimique du système.

- Expressions de l'activité **à connaître** :
  - Gaz parfait pur :

    $$a = \frac{P}{P^0},$$

    P étant la pression du gaz.

- i^{e} gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0},$$

P_i étant la pression partielle du i^{e} gaz.
Loi de Dalton donne $P_i = x_i P$, où $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ fraction molaire du i^{e} gaz et P la pression **totale**.

$$a_i = x_i \frac{P}{P^0}$$

- i^{e} soluté d'une solution :

$$a_i = \frac{c_i}{c^0}$$

- Solvant d'une solution (approximation) :

$$a_{\text{solvant}} = 1$$

- Phases condensées (solide ou liquide) pures :

$$a = 1$$

III Enthalpie libre de réaction

III.1°) Définition

- $$\sum_{i \in \text{constituants}} \nu_i A_i = 0.$$
- $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \Rightarrow G(T, P, \xi)$
- Enthalpie libre de réaction :

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

- Intreprétation graphique : $\Delta_r G(T, P, \xi)$ pente de la courbe représentative en un point d'abscisse ξ.
- Schéma.

III.2°) Enthalpie libre standard de réaction

- Enthalpie libre standard de réaction à la température T : enthalpie libre de réaction de la réaction étudiée dans laquelle tous les constituants physico-chimiques sont pris isolément, chacun dans son état standard à la température T (et donc à la pression standard P^0).
- notée

$$\Delta_r G^0(T),$$

  ne dépend **que de la température**.
- $\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i G^0_{m,i}(T)$ (enthalpie libre standard molaire du i^{e} constituant à la température T)
- relation inutilisable...

III.3°) Calcul d'une enthalpie libre standard de réaction

- Combinaison linéaire : si la réaction étudiée peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'autres réactions, $\Delta_r G^0(T)$ est égale à la même combinaison linéaire des $\Delta_r G^0(T)$ des autres réactions.
- Loi de Hess à partir des enthalpies libre standard de formation :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$$

- À partir de la relation $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$ ($\Delta_r S^0(T)$ définie un peu plus loin)

IV Entropie de réaction

IV.1°) Définitions et calcul

- $$\Delta_r S(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}.$$
- Entropie standard de réaction à la température T : entropie de réaction de la réaction étudiée dans laquelle tous les constituants physico-chimiques sont pris isolément, chacun dans son état standard à la température T (et donc à la pression standard P^0).
- Notée
$$\Delta_r S^0(T),$$
elle ne dépend **que de la température**.

- $$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S^0_{m,i}(T),$$

  (entropie standard molaire du i^e constituant à la température T)
- Relation **utilisable !** pour calculer $\Delta_r S^0(T)$,
- Troisième principe de la thermodynamique (principe de Nernst)
- Les $S^0_{m,i}(T)$ sont définies de manière absolue : on parle même **d'entropie standard molaire absolue**.
- Méthode la plus courante.
- combinaison linéaire (moins fréquent).
- loi de Hess à partir des entropies standard de formation (rare) :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f S^0_i(T)$$

- Calcul $\Delta_r G^0(T)$ par

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

IV.2°) Prévision du signe d'une entropie standard de réaction

- Entropie mesure le manque d'information ou « désordre » .
- Hiérarchie qualitative entre les différentes phases :

$$S^0_{m,\text{solide}} < S^0_{m,\text{liquide}} \ll S^0_{m,\text{gaz}}$$

- Molécules pas trop complexes à l'état gazeux

$$S^0_{m,\text{gaz}} \simeq 100 \text{ à } 200 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

(à savoir)

- Si $\Delta n_{\text{gaz}} = \sum_{i \in gaz} \nu_i \neq 0$,

$$\Delta_r S^0 = \Delta n_{\text{gaz}} \times 100 \text{ à } 200 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

- Pourquoi tout ça ?
  - Relier la variation d'enthalpie libre du système **réel** aux grandeurs de réaction et à l'avancement,

- Tirer profit du fait que G est un potentiel thermodynamique pour les réactions isobares isothermes,
- Prédire comment le système va évoluer ainsi que la condition d'équilibre du système en évolution chimique !

V Évolution d'un système chimique

V.1°) À l'aide de l'enthalpie libre de réaction

- Évolution chimique isobare isotherme : $\mathrm{d}G < 0$.
- Équilibre : $\mathrm{d}G = 0$.
- $\mathrm{d}G = \Delta_r G \mathrm{d}\xi$.
- Évolution : $\mathrm{d}\xi$ et $\Delta_r G$ de signes opposés.
- En conclusion :
  - Si $\Delta_r G < 0$, alors $\mathrm{d}\xi > 0$, et le système évolue dans le sens direct (sens 1) ;
  - Si $\Delta_r G > 0$, alors $\mathrm{d}\xi < 0$, et le système évolue dans le sens indirect (sens 2) ;
  - Si $\Delta_r G = 0$, alors le système est en équilibre chimique.

Remarque : ancien programme **affinité chimique** :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G.$$

Conclusions inversées : $\mathcal{A} > 0$, <=> sens direct (sens 1), $\mathcal{A} < 0$ <=> sens indirect (sens 2), et $\mathcal{A} = 0$ <=> équilibre.

V.2°) À l'aide du quotient réactionnel

- Évolution isobare isotherme : $\mathrm{d}G = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) \mathrm{d}\xi$ =>

$$\Delta_r G(T) = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \left(\mu_i^0 + RT \ln a_i\right)$$

- Réaction standard, $a_i = 1$ =>

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0$$

- **Quotient réactionnel :**

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i},$$

-

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

-

- Si $\Delta_r G^0(T) + RT \ln Q < 0$, alors le système évolue dans le sens direct (sens 1) ;
- Si $\Delta_r G^0(T) + RT \ln Q > 0$, alors le système évolue dans le sens indirect (sens 2) ;
- Si $\Delta_r G^0(T) + RT \ln Q = 0$, alors le système est en équilibre chimique.

V.3°) À l'aide du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre

- Définition : constante d'équilibre = valeur particulière du quotient réactionnel à l'équilibre $K^0 = Q_{eq}$.
- $$\Delta_r G^0(T) + RT \ln K^0 = 0$$

  ou

  $$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$$
- $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = -RT \ln K^0(T) + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^0}$.
- - Si $Q < K^0(T)$ alors le système évolue dans le sens direct (sens 1) ;
  - Si $Q > K^0(T)$ alors le système évolue dans le sens indirect (sens 2) ;
  - Si $Q = K^0(T)$, alors le système est en équilibre chimique.

V.4°) Variation de la constante d'équilibre avec la température. Relation de Van't Hoff

- Approximation d'Ellingham : **l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température.**
- Approximation du programme.
- $$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0.$$

  fonction affine
- $\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT}$
- $$\frac{\mathrm{d}\ln K^0(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}.$$
- Relation de Van't Hoff
- Calcul constante d'équilibre à température T_2, la connaissant à la température T_1 et $\Delta_r H^0$.

- Conséquence à connaître : réaction **endothermique** $=>$ $\Delta_r H^0 > 0$, $=>$ $\ln K^0$ et K^0 **fonctions croissantes de la température**.
- **endothermique** $=>$ favorisée thermodynamiquement à haute température.

VI Création d'entropie lors de la réaction chimique

- isobare isotherme, $\mathrm{d}G = \Delta_r G \times \mathrm{d}\xi = -T_0 \delta S^c$ d'où
- $$\delta S^c = -\frac{\Delta_r G}{T_0}\mathrm{d}\xi$$