

# THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

**Grandeurs molaires partielles ; grandeurs de réactions ; étude des équilibres chimiques et étude des déplacements de ces équilibres.**

## I. Généralités sur les grandeurs molaires partielles.

### Position du problème.

Imaginons que l'on mélange  $n_1$  moles d'un constituant  $A_1$  et  $n_2$  moles d'un constituant  $A_2$  de façon à obtenir un **système homogène**. On s'intéresse ici aux grandeurs extensives caractérisant ce système.

Commençons par le cas simple de la masse. Celle-ci se conserve au cours du mélange. On peut donc considérer la masse du système comme la somme des masses des deux constituants purs, tels qu'ils étaient avant le mélange. Si  $M_1$  et  $M_2$  désignent les deux masses molaires des constituants, la masse  $M$  du système peut écrire :

$$M = n_1.M_1 + n_2.M_2$$

La situation se complique pour la plupart des autres grandeurs extensives caractérisant le système : en fait elle se complique à chaque fois que le mélange provoque une variation de cette grandeur extensive.

Prenons l'exemple du volume. Imaginons une fiole contenant 152,95g d'éthanol soit  $n_1 = 3,325mol$  d'alcool de volume molaire :  $V_{1m} = 58,3016mL/mol$ . Le volume d'alcool dans la fiole est :  $V_1 = n_1.V_{1m} = 193,85mL$ . Imaginons une seconde fiole contenant 120,15g d'eau soit :  $n_2 = 6,675mol$  d'eau de volume molaire :  $V_{2m} = 18,0524mL/mol$ . Le volume d'eau dans la fiole est :  $V_2 = n_2.V_{2m} = 120,50mL$ . La somme des deux volumes est :  $V_1 + V_2 = 314,35mL$ .

Mélangions dans une grande fiole graduée les deux liquides : le volume du mélange vaut :  $V = 305,98mL$ . **le mélange a entraîné une diminution de volume d'environ 2,7%.**

Autre exemple : le mélange de deux liquides est souvent exothermique ou endothermique. Dans ces conditions, l'énergie interne et l'enthalpie ne sont pas les mêmes avant et après mélange. On peut donc écrire :

$$U \neq n_1.U_{1m} + n_2.U_{2m} \quad H \neq n_1.H_{1m} + n_2.H_{2m}$$

De même, le mélange est un processus irréversible qui augmente le désordre à l'échelle moléculaire. Le mélange des deux constituants s'effectue en général avec augmentation d'entropie et diminution d'enthalpie libre :

$$S > n_1.S_{1m} + n_2.S_{2m} \quad G < n_1.G_{1m} + n_2.G_{2m}$$

### Généralisation.

Considérons une grandeur extensive quelconque, notée  $X$ , fonction d'état extensive d'un système constitué d'un mélange homogène de deux constituants  $A_1$  et  $A_2$  en quantités  $n_1$  et  $n_2$ . Soient  $P$  et  $T$  la pression et la température absolue. Nous avons a priori :

$$X = f(P, T, n_1, n_2)$$

$X$  est une grandeur extensive : cela signifie que, si on multiplie chacune des quantités par un même nombre réel positif  $\lambda$ ,  $X$  est aussi multiplié par  $\lambda$ . On dit en mathématique que  $f$  est une fonction homogène de degré un :

$$\lambda.X = f(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2)$$

Dérivons l'expression précédente par rapport au réel  $\lambda$  :

$$X = \frac{\partial f(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2)}{\partial(\lambda n_1)} \cdot \frac{d(\lambda n_1)}{d\lambda} + \frac{\partial f(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2)}{\partial(\lambda n_2)} \cdot \frac{d(\lambda n_2)}{d\lambda} = n_1 \cdot \frac{\partial f(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2)}{\partial(\lambda n_1)} + n_2 \cdot \frac{\partial f(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2)}{\partial(\lambda n_2)}$$

Ce résultat est valide pour tout réel  $\lambda$ . Intéressons-nous au cas particulier  $\lambda = 1$ . Nous obtenons ainsi un résultat connu sous le nom d'identité d'Euler :

$$X = \frac{\partial X}{\partial n_1} \cdot n_1 + \frac{\partial X}{\partial n_2} \cdot n_2$$

Chaque dérivée partielle, le calcul étant effectué en considérant tous les autres paramètres comme constants, est appelée : **grandeur molaire partielle**.

Ainsi les volumes molaires partiels, de l'éthanol et de l'eau ont respectivement pour expressions :

$$\boxed{\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} \quad \bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1}}$$

L'identité d'Euler donne l'expression du volume V du mélange des deux liquides :

$$\boxed{V = n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2}$$

Soient  $x_1$  et  $x_2$  les fractions molaires en éthanol et en eau :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 1 - x_1$$

Définissons le volume molaire moyen du mélange :

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2}$$

En divisant tous les termes des deux expressions encadrées ci-dessus, on obtient aisément :

$$\boxed{V_m = x_1 \cdot \bar{V}_1 + x_2 \cdot \bar{V}_2 = x_1 \cdot \bar{V}_1 + (1 - x_1) \cdot \bar{V}_2 = x_1 \cdot (\bar{V}_1 - \bar{V}_2) + \bar{V}_2}$$

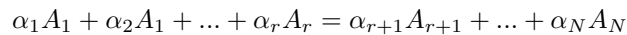
Il faut bien comprendre la différence entre une grandeur molaire et une grandeur molaire partielle. La grandeur molaire d'un constituant ne dépend que de la nature de ce constituant, de P et de T. La grandeur molaire partielle dépend de la nature du constituant, de P et de T mais elle dépend aussi de la nature de l'autre constituant avec lequel il est mélangé et des proportions du mélange. Ainsi, **les volumes molaires partiels dépendent de P, de T et de  $x_1$** .

*Remarque : dans le cas des liquides, les variations de pression restent d'influence négligeable, sauf en cas de pressions très élevées. J'ai cependant tenu à écrire les relations précédentes en la faisant intervenir de façon que les résultats obtenus puissent s'appliquer aussi aux mélanges de gaz.*

## II. Application à la thermodynamique chimique.

### II.1. Généralités.

Nous nous intéressons à un système contenant N constituants : r réactifs et (N-r) produits, présents sous un nombre  $\varphi$  de phases, dont les quantités  $n_1, n_2, \dots, n_N$  peuvent varier grâce à l'existence d'une réaction chimique d'équation bilan :



Le tableau d'avancement est le suivant :

Constituants	$A_1$	$A_2$	$A_r$	$A_{r+1}$	$A_N$
Quantités initiales	$n_{01}$	$n_{02}$	$n_{0r}$	$n_{r+1}$	$n_{0N}$
Quantités en cours	$n_{01} - \xi \cdot \alpha_1$	$n_{02} - \xi \cdot \alpha_2$	$n_{0r} - \xi \cdot \alpha_r$	$n_{01} + \xi \cdot \alpha_{r+1}$	$n_{01} + \xi \cdot \alpha_N$
Quantités finales	$n_{01} - \xi_f \cdot \alpha_1$	$n_{02} - \xi_f \cdot \alpha_2$	$n_{0r} - \xi_f \cdot \alpha_r$	$n_{01} + \xi_f \cdot \alpha_{r+1}$	$n_{01} + \xi_f \cdot \alpha_N$

avec :  $\xi$  : avancement mesuré en moles et  $\xi_f$  : avancement final mesuré en moles. Pour un constituant quelconque  $A_i$ , on définit le coefficient stœchiométrique algébrique  $\nu_i$  de la façon suivante :

$\nu_i = -\alpha_i$  si le constituant  $A_i$  est un réactif ;  $\nu_i = \alpha_i$  si le constituant  $A_i$  est un produit.

Dans ces conditions, la quantité en cours du constituant  $A_i$  peut s'écrire :

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \cdot \xi$$

Lors d'une évolution élémentaire du système, la variation élémentaire de la quantité du constituant  $A_i$  s'écrit :

$$dn_i = \nu_i \cdot d\xi$$

Soit X, une fonction d'état extensive du système :

$$X = f(P, T, n_1, \dots, n_i, \dots, n_N)$$

Les résultats acquis précédemment peuvent se généraliser. La grandeur molaire partielle du constituant n° i s'exprime de la façon suivante :

$$\overline{X}_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Cette grandeur correspond à la dérivée partielle de X par rapport à n<sub>i</sub>, toutes les autres quantités ainsi que la température et la pression étant considérées comme fixes dans le calcul de la dérivée. L'identité d'Euler conduit à :

$$X = \sum_{i=1}^N n_i \cdot \overline{X}_i$$

Exprimons dans le cas général la variation élémentaire de X :

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} \cdot dP + \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} \cdot dT + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$

Les différentes quantités ne sont pas indépendantes. Compte tenu de l'existence d'une réaction chimique, pour un état initial connu, elles peuvent toutes s'exprimer en fonction de l'avancement. En fait, la fonction d'état extensive ne dépend que de trois paramètres d'état :

$$X = g(P, T, \xi)$$

La différentielle dX peut s'écrire de façon simplifiée :

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, \xi} \cdot dP + \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, \xi} \cdot dT + \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \overline{X}_i \right) \cdot d\xi$$

**La somme des  $\nu_i \cdot \overline{X}_i$  est appelée "grandeur de réaction" et notée :  $\Delta_r X$ .** En tenant compte de l'expression différentielle précédente, on peut écrire :

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, \xi} \cdot dP + \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, \xi} \cdot dT + \Delta_r X \cdot d\xi$$

et :

$$\Delta_r X = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{P, T} \quad \Delta_r X = \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \overline{X}_i \right)$$

**Remarque importante :** comme nous l'avons déjà indiqué à propos du volume molaire partiel, chaque grandeur molaire partielle dépend de P, de T, de la nature des divers constituants et des proportions dans lesquelles ils sont mélangés. Contrairement à ce que pourrait laisser penser l'expression "grandeur de réaction",  $\Delta_r X$  ne dépend pas uniquement de l'équation bilan de la réaction. **La grandeur de réaction  $\Delta_r X$ , comme la grandeur X, dépend de P, de T et de  $\xi$ ; c'est une fonction d'état intensive du système.**

De façon à pouvoir dresser des tables de valeurs numériques, il a fallu choisir arbitrairement des conditions de mesures : ce sont **les conditions standard**. L'état standard d'un système est un **état purement fictif**, dans lequel chaque constituant est considéré comme pur, chaque constituant étant à la température T quelconque du système et sous la pression  $P^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ .

**Remarque n° 1 : il n'existe donc pas de température standard**, comme le croient parfois les étudiants, induits en erreur sans doute par le fait que les tables thermodynamiques sont souvent établies à 25°C (cette valeur a été choisie car elle est proche de la température ambiante tout en ayant une particularité très pratique : à 25°C, la constante thermodynamique d'autoprotolyse de l'eau a une valeur simple :  $K_e = 10^{-14}$ ).

**Remarque n° 2 :** La pression de 1bar n'est pas nécessairement la pression totale sous laquelle se trouve le système dans les conditions standard : dans les conditions standard, chaque constituant, supposé isolé des autres, est sous la pression de 1bar.

On peut aussi définir **la grandeur standard de réaction** :  $\Delta_r X^\circ$ ; chaque constituant, dans ces conditions, étant considéré comme pur sous la pression de 1bar, la grandeur molaire partielle devient égale à la grandeur molaire

standard  $X_{im}^0$ , à la température  $T$  quelconque du système. Contrairement à la grandeur de réaction, la grandeur standard de réaction, pour une équation bilan donnée, ne dépend que de  $T$ .

$$\Delta_r X^*(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot X_{im}^0$$

Intéressons-nous maintenant à quelques cas particuliers de fonctions d'état utilisées en thermodynamique.

## II.2. Enthalpie et enthalpie de réaction.

L'enthalpie de réaction a pour expression :

$$\Delta_r H = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \bar{H}_i$$

Imaginons une évolution du système au cours de laquelle l'avancement passe de la valeur nulle à la valeur  $\xi_f$ .

### Imposons les conditions restrictives suivantes :

\* la pression du système est la même à l'état initial et à l'état final, la valeur commune étant la pression extérieure  $P_e$ . Cela revient à considérer l'évolution comme monobare. Cette condition est en fait peu restrictive puisqu'elle s'applique à toute les situations où la réaction se déroule à l'air libre ; dans ce cas :  $P_e$  est égale à la pression atmosphérique.

\* la température est la même à l'état initial et à l'état final, la valeur commune étant la température extérieure  $T_e$ . Cela revient à considérer l'évolution comme monotherme. Cette condition n'est pas non plus très restrictive : elle s'applique à toute les situations où le mélange réactionnel n'est pas isolé thermiquement du milieu ambiant. Cette situation n'exclut pas les réactions endothermiques ou exothermiques : ces réactions produisent des modifications de température en cours d'évolution mais il est toujours possible d'attendre pour définir l'état final que le système soit revenu à la température ambiante puisqu'il n'est pas isolé thermiquement du milieu ambiant.

L'enthalpie du système est une fonction d'état. Sa variation ne dépend pas de la manière dont s'est produite l'évolution mais seulement des valeurs des paramètres d'états à l'état initial et à l'état final. Or, dans ce contexte, les paramètres à l'état final et à l'état initial ont même valeurs, que l'évolution soit monobare et monotherme ou qu'elle soit isobare et isotherme. Nous pouvons donc calculer la variation d'enthalpie du système comme si l'évolution était isobare et isotherme. Cela conduit à :

$$dH = \Delta_r H \cdot d\xi \quad \text{soit, par intégration :} \quad \Delta H = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H \cdot d\xi$$

En pratique, la pression du système ne dépasse pas la dizaine de bars. Dans ces conditions, les gaz du systèmes sont assimilables à des gaz parfaits. Chaque gaz respecte ainsi la loi de Dalton :

"Un gaz parfait appartenant à un mélange de gaz parfaits, se comporte comme s'il était seul, à la température  $T$  du mélange, en occupant la totalité du volume de la phase gazeuse et sous une pression égale à la pression partielle du gaz dans la phase gazeuse."

Conséquences :

"Chaque gaz se comporte comme s'il était seul..." : on peut confondre enthalpie molaire partielle et enthalpie molaire.

"sous une pression égale à sa pression partielle..." : selon la seconde loi de Joule, l'enthalpie molaire d'un gaz ne dépend que de la température et pas de la pression ; on peut donc la calculer comme si le gaz était sous une pression de 1bar.

Ainsi, si le système est un mélange de gaz sous pression pas trop élevée, on peut poser :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot H_{im}^0$$

Si on exclut de cette étude les solutions solides, on peut considérer chaque solide éventuel du système comme seul dans sa phase : pour les solides aussi : on peut confondre enthalpie molaire partielle et enthalpie molaire. Pour la même raison, il est possible de faire la même chose pour les liquides non miscibles.

Conclusion : à l'exception des système comportant des liquides miscibles et des système comportant des gaz à très forte pression, on peut poser :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot H_{im}^0$$

Puisque, nous l'avons montré, la variation d'enthalpie peut se calculer comme si l'évolution était isotherme, nous obtenons finalement :

$$\Delta H = \Delta_r H^0(T) \cdot \xi_f$$

Intérêt pratique : on sait qu'une variation d'enthalpie correspond à un transfert thermique lors d'une évolution monobare ou isobare. Or toute évolution à l'air libre peut être considérée comme monobare puisque les variations de pression atmosphérique sont négligeable. **La relation précédente est donc particulièrement importante pour calculer les transferts thermiques produits par les réactions chimiques.**

Supposons  $\Delta_r H^0(T) > 0$ ; Cela signifie que pour une évolution dans le sens direct de la réaction ( $\xi_f > 0$ ) :  $\Delta H > 0$ ; Dans ce cas, le système composé des N constituants reçoit de la chaleur. La réaction est qualifiée **d'endothermique, ou endoénergétique, dans le sens direct**. Concrètement : le système doit recevoir de l'énergie thermique pour se maintenir à température fixe. Si le système est isolé thermiquement du milieu extérieur, l'évolution dans le sens direct conduit à une baisse de température du système.

Supposons  $\Delta_r H^0(T) < 0$ ; Cela signifie que pour une évolution dans le sens direct de la réaction ( $\xi_f < 0$ ) :  $\Delta H < 0$ ; Dans ce cas, le système composé des N constituants perd de la chaleur. La réaction est qualifiée **d'exothermique, ou exoénergétique, dans le sens direct**. Concrètement : le système doit céder de l'énergie thermique pour se maintenir à température fixe. Si le système est isolé thermiquement du milieu extérieur, l'évolution dans le sens direct conduit à une augmentation de température du système.

Reste le cas, très rare, où :  $\Delta_r H^0(T) = 0$ ; la réaction est qualifiée d'**athermique**. L'évolution dans un sens ou dans l'autre se fait sans transfert thermique avec l'extérieur et sans variation de température en cas de système thermiquement isolé.

### II.3. Entropie et entropie de réaction.

L'entropie du système étant une fonction d'état extensive, nous pouvons poser :

$$\Delta_r S = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \bar{S}_i$$

Dans le cas de l'enthalpie, nous avons montré qu'il est possible, dans presque tous les cas, de confondre enthalpie molaire partielle et enthalpie molaire d'un constituant. Cette approximation est impossible pour l'entropie. Cette grandeur est une mesure du désordre à l'échelle moléculaire, elle dépend donc très fortement des proportions dans lesquelles sont mélangés les constituants. L'entropie de réaction dépend de P, de T, mais aussi très fortement de l'avancement  $\xi$ . Il est possible de définir une entropie standard de réaction, dépendant uniquement de T mais cette grandeur sera très différente de l'entropie de réaction.

$$\Delta_r S \neq \Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_{im}^0 \quad \Delta S = \int_0^{\xi_f} \Delta_r S \cdot d\xi \neq \Delta_r S^0(T) \cdot \xi_f$$

### II.4. Enthalpie libre et enthalpie libre de réaction.

L'enthalpie libre étant aussi une fonction d'état extensive du système, nous pouvons poser :

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \bar{G}_i$$

Ce paragraphe est particulièrement important en chimie car **l'enthalpie molaire partielle, aussi appelée "potentiel chimique"**, traditionnellement noté  $\mu_i$ , joue un rôle primordial dans l'étude des équilibres et l'étude des déplacements d'équilibres.

$$\bar{G}_i = \mu_i \quad \Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \mu_i$$

Rappelons que l'enthalpie libre du système, G, se déduit de l'enthalpie et de l'entropie du système par la relation :

$$G = H - T \cdot S$$

L'enthalpie libre faisant intervenir l'entropie, il n'est pas possible de confondre grandeur molaire partielle et grandeur molaire. L'enthalpie libre de réaction dépend à la fois de P, T et  $\xi$ .

$$\Delta_r G \neq \Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \mu_i^0 \quad \Delta G = \int_0^{\xi_f} \Delta_r G \cdot d\xi \neq \Delta_r G^0(T) \cdot \xi_f$$

Les trois grandeurs de réactions que nous venons de définir ne sont pas indépendantes. Dérivons par rapport à l'avancement, la relation entre G, H et S, en considérant P et T comme des constantes.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} - T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S}$$

Cette relation est valide aussi dans le cas particulier des conditions standard :

$$\boxed{\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0}$$

## II.5. Potentiel chimique et activité d'un constituant.

Intéressons nous d'abord au cas d'un gaz parfait avant de généraliser à un constituant quelconque. L'enthalpie libre molaire d'un gaz parfait pur s'écrit :

$$G_m = H_m - T \cdot S_m$$

Imaginons une évolution réversible élémentaire de cette mole de gaz parfait au cours de laquelle, P varie de dP et T varie de dT. Exprimons la différentielle de l'enthalpie libre molaire en remarquant :  $H_m = U_m + P \cdot V_m$ .

$$dG_m = \delta Q + \delta W + P \cdot dV_m + V_m \cdot dP - T \cdot dS_m - S_m \cdot dT$$

Seules peuvent travailler les forces de pression et l'évolution est réversible :  $\delta Q = T \cdot dS_m$ ;  $\delta W = -P \cdot dV_m$ .

$$dG_m = V_m \cdot dP - S_m \cdot dT$$

$G_m$  étant une fonction des variables P et T :  $dG_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T \cdot dP + \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P \cdot dT$ . Par identification :

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m = \frac{R \cdot T}{P}$$

Par intégration, on obtient :

$$G_m = f(T) + R \cdot T \cdot \ln(P)$$

Dans le cas particulier des conditions standard, à la même température T, on obtient :

$$G_m^0 = f(T) + R \cdot T \cdot \ln(P^0)$$

Par soustraction, on obtient finalement :

$$G_m = G_m^0(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

Imaginons maintenant que ce gaz parfait  $A_i$  appartient à un mélange de gaz parfait à la même température T. La loi de Dalton déjà énoncée permet d'affirmer que l'enthalpie libre molaire partielle, c'est à dire le potentiel chimique de ce gaz parfait, s'obtient simplement en remplaçant dans l'expression précédente la pression par la pression partielle  $P_i$  du gaz.

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) \quad \text{avec :} \quad \mu_i^0(T) = G_{im}^0(T)}$$

Nous admettons la généralisation de la relation ci-dessous : nous admettons que, pour tout constituant  $A_i$  du système, le potentiel chimique du constituant peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(a_i)}$$

où  $a_i$  est l'activité du constituant, grandeur sans dimension, égale à l'unité dans le cas particulier du constituant pur et, dans le cas d'un mélange, fonction des proportions dans lesquelles est réalisé le mélange. Examinons les cas les plus fréquents :

-  $A_i$  est un gaz assimilable à un gaz parfait appartenant à un mélange de gaz parfait :  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ .

-  $A_i$  est le solvant d'une solution diluée : ce solvant se comporte comme s'il était pur si la solution est suffisamment diluée :  $a_i = 1$ .

- **A<sub>i</sub> est le soluté d'une solution diluée** :  $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$  où  $c_i$  désigne la concentration en mol/L de A<sub>i</sub> et  $c^\circ$  la concentration standard de 1mol/L.

- **A<sub>i</sub> est un solide** : si on excepte les solutions solides, on peut en général considérer le solide comme seul dans sa phase. A<sub>i</sub> se comporte comme un corps pur :  $a_i = 1$ .

- **A<sub>i</sub> est un liquide seul dans sa phase** : il se comporte comme un liquide pur :  $a_i = 1$ .

- **A<sub>i</sub> est un liquide appartenant à un mélange homogène de liquides** : la situation peut être compliquée si les constituants ont des structures moléculaires très différentes. Les forces d'interactions entre une molécule du constituant A<sub>i</sub> et une molécule de A<sub>j</sub> sont, à distances intermoléculaires identiques, très différentes des forces d'interaction entre deux molécules du constituant A<sub>i</sub>, elles-mêmes très différentes des forces d'interaction entre deux molécules du constituant A<sub>j</sub>. Ces situations ne sont pas étudiées ici. On se limite au cas simple du mélange dit "idéal" : les structures des molécules des différents constituants sont suffisamment proches pour que les trois types de forces d'interaction évoquées soient du même ordre. Dans ce cas simple, l'activité est égale à la fraction molaire :  $a_i = x_i$ .

L'enthalpie libre de réaction peut ainsi s'écrire en fonction des potentiels chimiques :

$$\Delta_r G(P, T, \xi) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \mu_i = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \ln(a_i)$$

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0(T) = \Delta_r G^0(T) : \text{enthalpie libre standard de réaction dépendant seulement de T.}$$

Les propriétés des logarithmes permettent d'écrire :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \ln(a_i) = \sum_{i=1}^N \ln(a_i)^{\nu_i} = \ln\left(\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}\right)$$

Appelons **quotient de réaction**, noté  $Q_r$  le produit :

$$Q_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

Ce quotient de réaction est aussi une grandeur qui caractérise l'état du système et dépend donc dans le cas général de P, T et  $\xi$ . L'enthalpie libre de réaction peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\Delta_r G(P, T, \xi) = \Delta_r G^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(Q_r)$$

## II.6. Équilibre chimique et évolution du système par réaction chimique.

Nous imaginons maintenant le système en équilibre thermique et en équilibre mécanique avec le milieu extérieur : la seule cause d'irréversibilité possible est un éventuel déséquilibre chimique ; dans ce cas, le système évolue de façon irréversible par variation de l'avancement  $\xi$ . La démonstration qui va suivre consiste à écrire la différentielle de l'enthalpie libre du système de deux façons différentes puis à identifier terme à terme.

La première manière consiste à partir de l'expression générale de G et à différencier en tenant compte des remarques précédentes.

$$G = H - T \cdot S = U + P \cdot V - T \cdot S$$

$$dG = \delta Q + \delta W + P \cdot dV + V \cdot dP - S \cdot dT - T \cdot dS$$

Seules les forces de pression peuvent travailler de façon réversible :  $\delta W + P \cdot dV = 0$ .

Expression de dS :  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$  où  $\delta S_c$  représente l'entropie créée par l'irréversibilité due au déséquilibre chimique. Cela conduit à la première expression de dG :

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT - T \cdot \delta S_c$$

La seconde manière consiste à considérer G comme une fonction de P, T et  $\xi$  et à utiliser l'expression générale d'une différentielle.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \xi} \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \xi} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P, T} \cdot d\xi$$

À  $\xi$  fixe, aucune réaction n'a lieu, aucune entropie n'est créée par irréversibilité. Nous retombons sur l'identité thermodynamique classique :  $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\xi} \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi} \cdot dT = V \cdot dP - S \cdot dT$ . Cela conduit par identification à :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} \cdot d\xi = -T \cdot \delta S_c$$

Or :  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \Delta_r G(P, T, \xi)$ ; finalement, nous obtenons :  $\Delta_r G(P, T, \xi) \cdot d\xi = -T \cdot \delta S_c$ . Pour lever l'inconvénient du signe négatif, le chimiste belge Théophile de Donder (inventeur aussi de la notion d'avancement), proposa d'appeler "**affinité chimique**" du système vis à vis de la réaction étudiée, la grandeur :

$$A(T, P, \xi) = -\Delta_r G(T, P, \xi) = -\Delta_r G^0(T) - R \cdot T \cdot \ln(Q_r)$$

*Remarque : comme l'enthalpie libre de réaction, l'affinité chimique est une grandeur intensive dépendant des variables  $P$ ,  $T$  et  $\xi$ . Elle se mesure en  $J/mol$ .*

Selon le second principe de la thermodynamique, l'entropie créée par irréversibilité ne peut être que positive. Lors d'une évolution spontanée du système par réaction chimique, nous avons nécessairement :

$$A(T, P, \xi) \cdot d\xi = T \cdot \delta S_c > 0$$

Ainsi, le signe de l'affinité chimique du système vis à vis de la réaction renseigne sur le sens spontané de la réaction :

$A(T, P, \xi) > 0 : d\xi > 0$  : **évolution spontanée de la réaction dans le sens direct** ;

$A(T, P, \xi) < 0 : d\xi < 0$  : **évolution spontanée de la réaction dans le sens indirect (ou inverse)** ;

Reste le cas particulier important d'une affinité chimique nulle : aucune évolution de la réaction ne se produit : le système est en état d'équilibre chimique.

$$A(T, P, \xi) = 0 : \text{état d'équilibre chimique}$$

La valeur particulière du quotient de réaction à l'équilibre est appelée constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (souvent notée  $K(T)$  puisque cette grandeur dépend de la température). Les relations précédentes appliquées à cette situation d'équilibre conduisent à :

$$\Delta_r G^0(T) + R \cdot T \cdot \ln [K(T)] = 0$$

Soit :

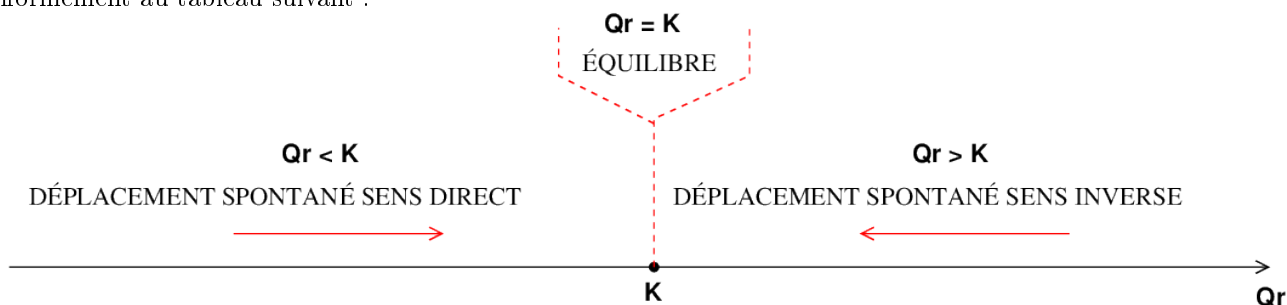
$$\ln [K(T)] = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{R \cdot T} \quad \text{ou} : \quad K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{R \cdot T}\right)$$

*Remarque : on constate que la constante d'équilibre d'une réaction est une grandeur sans dimension, donc sans unité, qui, pour une réaction donnée, ne dépend que de la température.*

En remplaçant l'enthalpie libre standard de réaction par son expression en fonction de  $K$  dans l'expression de l'affinité chimique, on obtient :

$$A(T, P, \xi) = R \cdot T \cdot \ln [K(T)] - R \cdot T \cdot \ln(Q_r) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{K(T)}{Q_r}\right)$$

Le sens spontané de la réaction dépend du signe de l'affinité ; la formule ci-dessus montre qu'il peut se déduire facilement de la comparaison entre les valeurs de  $Q_r$  et de  $K$  comme cela est enseigné dès la classe de terminale conformément au tableau suivant :





## II.7. Influence de la température sur les grandeurs standard de réaction.

**a) Influence sur l'enthalpie standard de réaction : première loi de Kirchhoff.** Il s'agit de déterminer l'enthalpie standard de réaction à une température  $T_2$ , connaissant l'enthalpie de réaction à une température  $T_1$ . Cette situation se rencontre très fréquemment : à chaque fois qu'il est nécessaire de connaître cette grandeurs à une température différente de  $25^\circ\text{C}$  puisque les tables thermodynamiques permettent de déterminer l'enthalpie standard de réaction à  $25^\circ\text{C}$  seulement.

Notons  $C_{pmi}$  la capacité thermique molaire isobare du constituant n° i. Dans les conditions standard, ce constituant est supposé seul sous la pression constante  $P^\circ = 1\text{bar}$ ; sa variation d'enthalpie molaire standard, en absence de changement d'état s'écrit simplement, lors d'une variation élémentaire de température :  $dH_{im}^0 = C_{pmi} \cdot dT$ ; par intégration, l'intervalle de température ne faisant pas intervenir de changement d'état, on obtient :

$$H_{mi}^0(T_2) = H_{mi}^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{pmi} \cdot dT$$

En multipliant chaque terme par  $\nu_i$  puis en faisant la somme des N termes correspondant aux N constituants, on obtient, sachant qu'une somme d'intégrales est l'intégrale de la somme :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \cdot H_{mi}^0(T_2) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot H_{mi}^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{pmi} \right) \cdot dT$$

Soit, pour un intervalle de température  $[T_1, T_2]$  sur lequel aucun changement d'état ne se produit :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{pmi} \right) \cdot dT$$

Le problème se complique un peu si un ou plusieurs constituant(s) subit un changement d'état sur l'intervalle de température considéré. Supposons par exemple que le constituant n° 2 subit une vaporisation sous la pression standard  $P^\circ$ , à la température  $T_v$  comprise entre  $T_1$  et  $T_2$ . La variation d'enthalpie molaire standard du constituant est la somme de trois termes :

- la variation d'enthalpie molaire standard due à l'échauffement du liquide de  $T_1$  à  $T_v$  :  $\int_{T_1}^{T_v} C_{pm2(liq)} \cdot dT$ ;
  - la variation d'enthalpie molaire standard de vaporisation, c'est à dire la chaleur latente massique de vaporisation :  $L_{vm2}(T_2)$ ;
  - la variation d'enthalpie molaire standard due à l'échauffement de la vapeur de  $T_v$  à  $T_2$  :  $\int_{T_v}^{T_2} C_{pm2(vap)} \cdot dT$ ;
- Tous ces résultats peuvent se synthétiser par une relation connue sous le nom de **loi de Kirchhoff n° 1** :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{pmi} \right) \cdot dT + \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot L_{mi}$$

où  $L_{mi}$  désigne l'enthalpie standard de changement d'état du constituant n° i, appelée aussi chaleur latente massique de changement d'état du constituant n° i.

**Exemple** : cherchons à exprimer l'enthalpie standard de la réaction de synthèse de l'eau à une température quelconque  $T_2$  supérieure à  $25^\circ\text{C}$ . On pose  $T_1 = 298\text{K}$ .

Équation bilan :  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  :

Donnée thermodynamique à  $25^\circ\text{C}$  :

Enthalpie standard molaire de formation de l'eau :  $-285,3\text{kJ/mol}$ ;

Capacités thermiques massiques isobares en  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  :

$\text{O}_{2(\text{gaz})}$  :  $C_{pm}(\text{O}_{2\text{gaz}}) = 48,212 - \frac{536,8}{\sqrt{T}} + \frac{3559}{T}$

$\text{H}_{2(\text{gaz})}$  :  $C_{pm}(\text{H}_{2\text{gaz}}) = 24,12 + 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{62,41}{\sqrt{T}}$

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  :  $C_{pm}(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = 75,24$

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}$  :  $C_{pm}(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = 83,15 - \frac{1863}{\sqrt{T}} + \frac{17445}{T}$

Chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à  $100^\circ$  (enthalpie massique de vaporisation de l'eau) :

$L_{vm} = 40,626\text{kJ/mol}$ .

L'enthalpie est une fonction d'état dont seules les variations ont un sens physique (un peu comme pour l'énergie potentielle en mécanique). On peut donc choisir arbitrairement le niveau d'enthalpie molaire standard nul. Par convention : **les enthalpies molaires standard des corps simples sont nulles à  $25^\circ\text{C}$** ; les enthalpies molaires standard à  $25^\circ\text{C}$  sont ainsi leurs enthalpies molaires standard de formations à partir des corps simples. Pour cet exemple : le dioxygène et le dihydrogène sont des corps simples (molécules formées à partir d'un seul élément chimique); leurs enthalpies molaires standard à  $25^\circ\text{C}$  sont donc nulles. L'eau est un corps composé (molécules formées à partir d'au moins deux éléments chimiques). Or : la réaction étudiée ici est justement la réaction de formation de l'eau à partir des corps simples la constituant. On obtient donc :

$$\Delta_r H^0(298) = -285,3 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

**Premier cas :**  $T_2 < T_v$  : sur l'intervalle  $[T_1, T_2]$  aucun changement d'état n'est à considérer. Nous obtenons :

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i \cdot C_{pmi} = C_{pm}(H_2O) - C_{pm}(H_2) - \frac{1}{2} \cdot C_{pm}(O_2) = 27,014 + \frac{205,9H9}{\sqrt{T}} - \frac{1779,5}{T} - 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Une primitive par rapport à T de l'expression précédente peut s'écrire :

$$27,014 \cdot T + 411,98 \cdot \sqrt{T} - 1779,5 \cdot \ln(T) - 2,178 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

La loi de Kirchhoff conduit à :

$$\Delta_r H^0(T_2) = -285,3 \cdot 10^3 + \left[ 27,014 \cdot T + 411,98 \cdot \sqrt{T} - 1779,5 \cdot \ln(T) - 2,178 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \right]_{298}^{T_2}$$

$$\Delta_r H^0(T_2) = -290,13 \cdot 10^3 + 27,014 \cdot T_2 + 411,98 \cdot \sqrt{T_2} - 1779,5 \cdot \ln(T_2) - 2,178 \cdot 10^{-3} \cdot T_2^2$$

Dans le cas particulier :  $T_2 = T_v = 398K$ , la relation précédente conduit à  $\Delta_r H^0(T_v) = -282,16 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$

Il s'agit de l'enthalpie de réaction à  $100^\circ\text{C}$  en considérant que la vaporisation ne s'est pas encore produite : l'eau est entièrement à l'état liquide dans les conditions de température et de pression correspondant à la vaporisation. Dans les conditions standard, l'eau est supposée rester à la pression constante  $P^\circ$  ; dans ces conditions, la vaporisation se produit à température  $T_v$  fixe. Cette vaporisation fait augmenter l'enthalpie molaire standard de l'eau de  $L_{vm}$  à température fixe. L'enthalpie standard de réaction subit donc à la température  $T_v$  une discontinuité de  $L_{vm}$  : une fois la vaporisation complètement achevée, on peut poser :  $\Delta_r H^0(T_v) = -282,16 \cdot 10^3 + 40,626 \cdot 10^3 = -241,53 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$

**Second cas :**  $T_2 > T_v$  :

Il faut remplacer la capacité molaire isobare de l'eau liquide par celle de la vapeur d'eau dans l'expression de la loi de Kirchhoff :

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i \cdot C_{pmi} = C_{pm}(H_2O) - C_{pm}(H_2) - \frac{1}{2} \cdot C_{pm}(O_2) = 34,924 - \frac{1657}{\sqrt{T}} + \frac{15665}{T} - 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Une primitive par rapport à T de l'expression précédente peut s'écrire :

$$34,924 \cdot T - 3314 \cdot \sqrt{T} + 15665 \cdot \ln(T) - 2,178 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

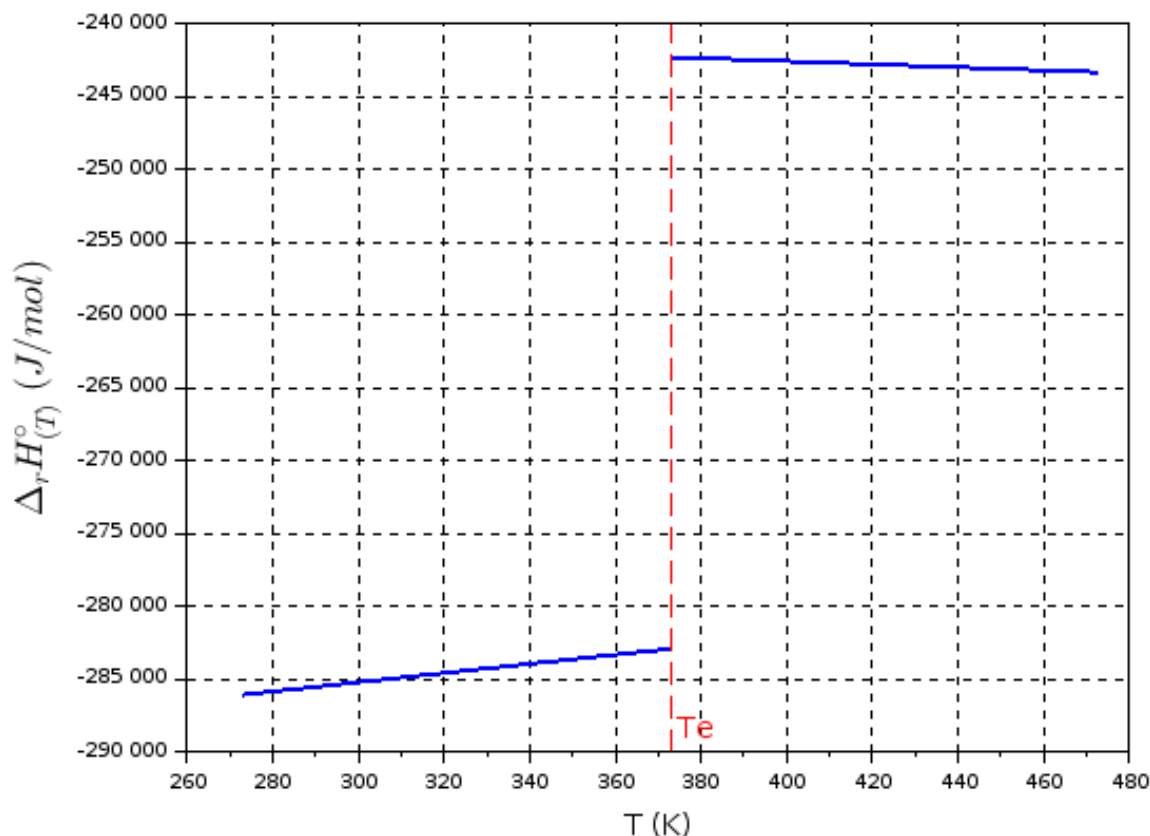
La loi de Kirchhoff conduit à :

$$\Delta_r H^0(T_2) = -241,53 \cdot 10^3 + \left[ 34,924 \cdot T - 3314 \cdot \sqrt{T} + 15665 \cdot \ln(T) - 2,178 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \right]_{398}^{T_2}$$

$$\Delta_r H^0(T_2) = -283,80 \cdot 10^3 + 34,924 \cdot T_2 - 3314 \cdot \sqrt{T_2} + 15665 \cdot \ln(T_2) - 2,178 \cdot 10^{-3} \cdot T_2^2$$

Voici représentées ci-dessous les variations en fonction de la température de l'enthalpie standard de synthèse de l'eau entre 298K et 498K.

### Influence de la température sur l'enthalpie standard de formation de l'eau



Quelques remarques :

En absence de changement d'état, la courbe est sensiblement assimilable à un segment de droite. Il est donc possible de négliger les variations en fonction de la température des capacités thermiques molaires isobares, ce qui revient à considérer l'enthalpie standard de réaction comme une fonction affine de la température.

Les variations d'enthalpie standard de réaction dues aux variations de température sont très faibles devant celles dues aux changements d'état. Si on ne cherche pas une grande précision, on peut considérer  $\Delta_r H^0$  comme indépendant de la température en absence de changement d'état, les seules variations de  $\Delta_r H^0$  prises en compte étant celles dues aux changements d'états. Cette approximation classique est connue sous le nom d'approximation d'Ellingham dans la mesure où elle a été utilisée par ce chimiste pour tracer ses fameux diagrammes d'Ellingham.

**b) Influence de la température sur l'entropie standard de réaction : seconde loi de Kirchhoff.** L'état de référence d'entropie molaire standard nulle est l'état fictif standard correspondant à la température de 0K (le zéro absolu). Les tables thermodynamiques fournissent les entropies molaires standard à 25°C. Cela permet d'obtenir l'entropie standard de réaction à 25°C soit  $T_1 = 298\text{K}$ .

$$\Delta_r S^0(T_1) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_{im}^0(T_1)$$

La variation élémentaire d'enthalpie molaire d'un constituant s'écrit dans le cas général, en absence de changement d'état :

$$dH_m = V_m \cdot dP + T \cdot dS_m$$

Dans les conditions standard, c'est à dire à la pression fixe  $P^\circ$ , cette relation se simplifie :

$$C_{pm} \cdot dT = T \cdot dS_m \quad \text{soit :} \quad dS_m = C_{pm} \cdot \frac{dT}{T}$$

En absence de changement d'état, on peut écrire pour chaque constituant :

$$S_{mi}^0(T_2) = S_{mi}^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{pmi} \cdot \frac{dT}{T}$$

En multipliant chaque terme par  $\nu_i$  puis en faisant la somme des N termes correspondant aux N constituants, on obtient, sachant qu'une somme d'intégrales est l'intégrale de la somme :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_{mi}^0(T_2) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_{mi}^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{pmi} \right) \cdot \frac{dT}{T}$$

Soit, pour un intervalle de température  $[T_1, T_2]$  sur lequel aucun changement d'état ne se produit :

$$\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{pmi} \right) \cdot \frac{dT}{T}$$

Le problème se complique un peu si un ou plusieurs constituant(s) subit un changement d'état sur l'intervalle de température considéré. Supposons par exemple que le constituant n° 2 subit une vaporisation sous la pression standard  $P^\circ$ , à la température  $T_v$  comprise entre  $T_1$  et  $T_2$ . La variation d'entropie molaire standard du constituant est la somme de trois termes :

- la variation d'entropie molaire standard due à l'échauffement du liquide de  $T_1$  à  $T_v$  :  $\int_{T_1}^{T_v} C_{pm2(liq)} \cdot \frac{dT}{T}$  ;
  - la variation d'entropie molaire standard de vaporisation, c'est à dire la chaleur latente massique de vaporisation divisée par la température de changement d'état :  $\frac{L_{vm2}(T_2)}{T_2}$  ;
  - la variation d'entropie molaire standard due à l'échauffement de la vapeur de  $T_v$  à  $T_2$  :  $\int_{T_v}^{T_2} C_{pm2(vap)} \cdot \frac{dT}{T}$  ;
- Tous ces résultats peuvent se synthétiser par une relation connue sous le nom de **loi de Kirchhoff n° 2** :

$$\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{pmi} \right) \cdot \frac{dT}{T} + \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \frac{L_{mi}}{T_i}$$

où  $L_{mi}$  désigne l'enthalpie standard de changement d'état du constituant n° i, appelée aussi chaleur latente massique de changement d'état du constituant n° i et  $T_i$  la température de changement d'état.

Exemple : continuons à étudier la synthèse de l'eau. Données thermodynamiques supplémentaires :

Entropies molaires standard à 25°C exprimées en  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  :

$\text{H}_2(\text{gaz})$  : 130,6 ;  $\text{O}_2(\text{gaz})$  : 205 ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$  : 69,9.

$$\Delta_r S^0(T_1) = S_m^0(\text{H}_2\text{O}_{liq}) - S_m^0(\text{H}_2(\text{gaz})) - \frac{1}{2} \cdot S_m^0(\text{O}_2(\text{gaz})) = -163,2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

**Premier cas :  $T_2 < T_v$**  : sur l'intervalle  $[T_1, T_2]$  aucun changement d'état n'est à considérer. Nous obtenons :

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i \cdot \frac{C_{pmi}}{T} = \frac{1}{T} \cdot \left[ C_{pm}(\text{H}_2\text{O}) - C_{pm}(\text{H}_2) - \frac{1}{2} \cdot C_{pm}(\text{O}_2) \right] = \frac{27,014}{T} + \frac{205,99}{T \cdot \sqrt{T}} - \frac{1779,5}{T^2} - 4,356 \cdot 10^{-3}$$

Une primitive par rapport à T de l'expression précédente peut s'écrire :

$$27,014 \cdot \ln(T) - \frac{411,98}{\sqrt{T}} + \frac{1779,5}{T} - 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

L'application de la seconde loi de Kirchhoff conduit à :

$$\Delta_r S^0(T_2) = -163,2 + \left[ 27,014 \cdot \ln(T) - \frac{411,98}{\sqrt{T}} + \frac{1779,5}{T} - 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot T \right]_{298}^{T_2}$$

$$\Delta_r S^0(T_2) = -297,91 + 27,014 \cdot \ln(T_2) - \frac{411,98}{\sqrt{T_2}} + \frac{1779,5}{T_2} - 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot T_2$$

Dans le cas particulier :  $T_2 = T_v = 398\text{K}$ , la relation précédente conduit à  $\Delta_r S^0(T_v) = -154,10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Il s'agit de l'entropie de réaction à 100°C en considérant que la vaporisation ne s'est pas encore produite : l'eau est entièrement à l'état liquide dans les conditions de température et de pression correspondant à la vaporisation. Dans les conditions standard, l'eau est supposée rester à la pression constante  $P^\circ$  ; dans ces conditions, la vaporisation se produit à température  $T_v$  fixe. Cette vaporisation fait augmenter l'entropie molaire standard de l'eau de  $\frac{L_{vm}}{T_v}$  à température fixe. L'entropie standard de réaction subit donc à la température  $T_v$  une discontinuité de  $\frac{L_{vm}}{T_v}$  : une fois la vaporisation complètement achevée, on peut poser :  $\Delta_r S^0(T_v) = -154,10 + \frac{40,626 \cdot 10^3}{398} = -52,03 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

**Second cas :  $T_2 > T_v$**  :

Il faut remplacer la capacité molaire isobare de l'eau liquide par celle de la vapeur d'eau dans l'expression de la loi de Kirchhoff :

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i \cdot \frac{C_{pmi}}{T} = \frac{1}{T} \cdot \left[ C_{pm}(H_2O) - C_{pm}(H_2) - \frac{1}{2} \cdot C_{pm}(O_2) \right] = \frac{34,924}{T} - \frac{1657}{T \cdot \sqrt{T}} + \frac{15665,5}{T^2} - 4,356 \cdot 10^{-3}$$

Une primitive par rapport à T de l'expression précédente peut s'écrire :

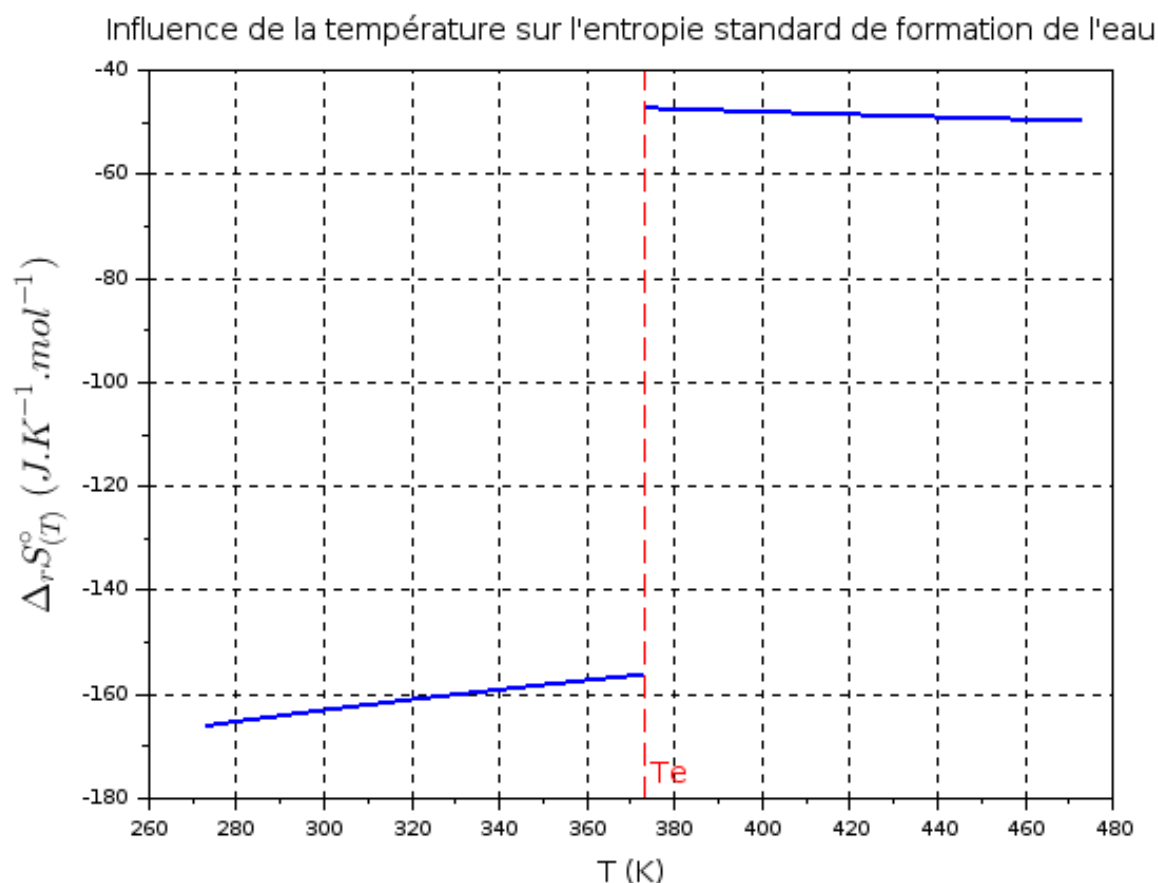
$$34,924 \cdot \ln(T) + \frac{3314}{\sqrt{T}} - \frac{15665,5}{T} - 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

L'application de la seconde loi de Kirchhoff conduit à :

$$\Delta_r S^0(T_2) = -52,03 + \left[ 34,924 \cdot \ln(T) + \frac{3314}{\sqrt{T}} - \frac{15665,5}{T} - 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot T \right]_{298}^{T_2}$$

$$\Delta_r S^0(T_2) = -381,99 + 34,924 \cdot \ln(T_2) + \frac{3314}{\sqrt{T_2}} - \frac{15665,5}{T_2} - 4,356 \cdot 10^{-3} \cdot T_2$$

Voici représentées ci-dessous les variations en fonction de la température de l'entropie standard de synthèse de l'eau entre 298K et 498K.



Comme dans le cas de l'enthalpie standard de réaction, l'influence de la température est faible en absence de changement d'état et deux simplifications sont possibles :

- la première consiste à considérer les capacités molaires isobares indépendantes de la température ; cela introduit un terme en  $\ln(T_2)$  ;
- la seconde est l'approximation de Ellingham : on néglige les variations d'entropie standard de réaction sur tout intervalle de température ne faisant pas intervenir de changement d'état.

**c) Influence de la température sur l'enthalpie libre de réaction : loi de Gibbs.** Lorsque, comme nous l'avons fait ici, les expressions de  $\Delta_r H^0(T)$  et  $\Delta_r S^0(T)$  sont connues, la méthode la plus simple consiste à utiliser la relation déjà démontrée :

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

Dans le cas de la réaction de synthèse de l'eau, cela donne, mesuré en J/mol :

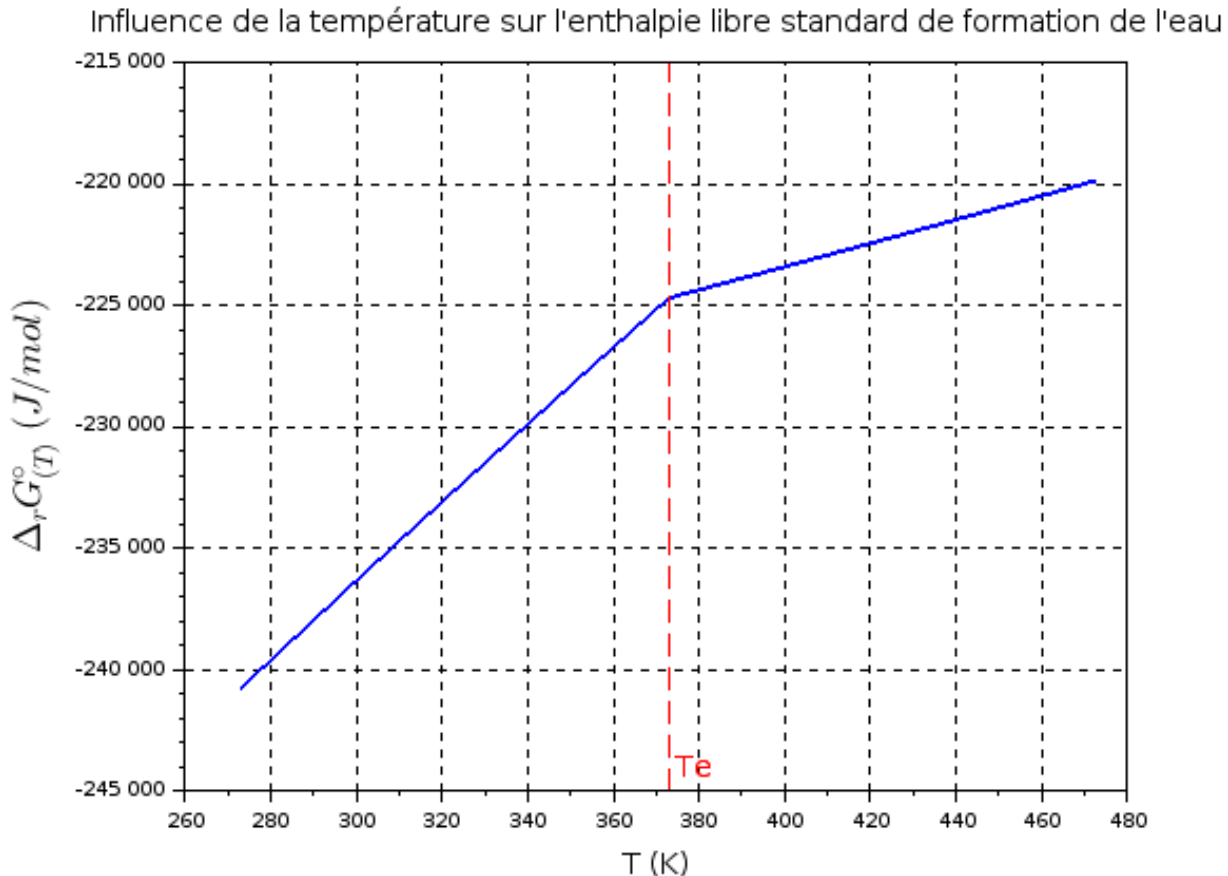
**Premier cas :  $T_2 < T_v$  :**

$$\Delta_r G^0(T_2) = -391,91 \cdot 10^3 + 324,92 \cdot T_2 + 823,96 \cdot \sqrt{T_2} - 1779,5 \cdot \ln(T_2) + 2,177 \cdot 10^{-3} \cdot T_2^2 - 27 \cdot T_2 \cdot \ln(T_2)$$

**Second cas :  $T_2 > T_v$  :**

$$\Delta_r G^0(T_2) = -268,13 \cdot 10^3 + 416,91 \cdot T_2 - 6628 \cdot \sqrt{T_2} + 15665 \cdot \ln(T_2) + 2,178 \cdot 10^{-3} \cdot T_2^2 - 34,924 \cdot T_2 \cdot \ln(T_2)$$

Voici représentées ci-dessous les variations en fonction de la température de l'enthalpie libre standard de synthèse de l'eau entre 298K et 498K.



On remarque que, **contrairement** à  $\Delta_r H^0(T)$  et  $\Delta_r S^0(T)$ ,  $\Delta_r G^0(T)$  **ne subit pas de discontinuité aux températures de changement d'état**. Cela se démontre aisément. Soit le constituant quelconque  $A_i$  subissant un changement d'état à la pression constante  $P^\circ$  et à la température  $T_i$ . Juste avant le changement d'état à la température  $T_i$ , les grandeurs de réactions sont :

$$\Delta_r H^0(T_i) \quad ; \quad \Delta_r S^0(T_i) \quad ; \quad \Delta_r G^0(T_i) = \Delta_r H^0(T_i) - T_i \cdot \Delta_r S^0(T_i)$$

À la même température, le changement d'état isobare isotherme étant achevé, les nouvelles grandeurs de réactions sont :

$$\Delta_r H_1^0(T_i) = \Delta_r H^0(T_i) + \nu_i \cdot L_{im} \quad ; \quad \Delta_r S_1^0(T_i) = \Delta_r S^0(T_i) + \nu_i \cdot \frac{L_{im}}{T_i}$$

$$\Delta_r G_1^0(T_i) = \Delta_r H_1^0(T_i) - T_i \cdot \Delta_r S_1^0(T_i) = \Delta_r H^0(T_i) + \nu_i \cdot L_{im} - T_i \cdot \left[ \Delta_r S^0(T_i) + \nu_i \cdot \frac{L_{im}}{T_i} \right] = \Delta_r H^0(T_i) - T_i \cdot \Delta_r S^0(T_i)$$

On obtient bien :

$$\Delta_r G_1^0(T_i) = \Delta_r G^0(T_i)$$

Autre remarque : la courbe  $\Delta_r G^0(T_2) = f(T_2)$  est assimilable à une succession de deux segments de droites, la rupture de pente se produisant à la température de changement d'état. Cela correspond à l'approximation de Ellingham consistant à supposer  $\Delta_r H^0(T)$  et  $\Delta_r S^0(T)$  indépendant de la température en absence de changement d'état. Dans ces conditions, la courbe est assimilable à un segment de droite de coefficient directeur  $(-\Delta_r S^0(T))$ . La vaporisation de l'eau à 398K, provoque une discontinuité positive d'entropie standard de réaction, donc une discontinuité négative de la valeur du coefficient directeur.

Si les variations de l'entropie standard de réaction en fonction de la température n'ont pas été étudiées, la connaissance des variations de l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température peut suffire à condition d'utiliser la relation de Gibbs que nous allons démontrer.

Imaginons une évolution élémentaire réversible d'une mole du constituant quelconque  $A_i$ ; comme nous l'avons déjà montré :

$$G_{mi} = H_{mi} - T \cdot S_{mi} \quad ; \quad dG_{mi} = V_{mi} \cdot dP - S_{mi} \cdot dT$$

Soit :

$$-S_{mi} = \left( \frac{\partial G_{mi}}{\partial T} \right)_P$$

Injectons cette expression dans la relation de définition de l'enthalpie libre molaire :

$$G_{mi} = H_{mi} + T \cdot \left( \frac{\partial G_{mi}}{\partial T} \right)_P$$

Cette relation est aussi valide dans le cas particulier des conditions standard. Dans ce cas : inutile d'utiliser la dérivée partielle car l'enthalpie libre molaire de  $A_i$  ne dépend que de T.

$$H_{mi}^0 = G_{mi}^0 - T \cdot \left( \frac{dG_{mi}^0}{dT} \right)$$

Multiplions tous les termes par  $(-\frac{\nu_i}{T^2})$  :

$$-\nu_i \cdot \frac{H_{mi}^0}{T^2} = -\nu_i \cdot \frac{G_{mi}^0}{T^2} + \frac{\nu_i}{T} \cdot \left( \frac{dG_{mi}^0}{dT} \right) = \nu_i \cdot \left( \frac{d \left( \frac{G_{mi}^0}{T} \right)}{dT} \right)$$

En additionnant membre à membre les N égalités correspond aux N constituants, on obtient **la relation de Gibbs** :

$$\boxed{\frac{d \left( \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right)}{dT} = - \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}}$$

Connaissant l'expression en fonction de la température de  $\Delta_r H^0(T)$  et la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction à 25°C (grâce aux tables thermodynamiques), il est possible par intégration d'obtenir l'expression de  $\Delta_r G^0(T)$  mais la méthode n'est pas plus rapide que celle utilisée auparavant pour la synthèse de l'eau.

## II.8. Exemples de déplacement d'équilibres chimique.

Imaginons qu'un système soit en équilibre chimique pour une composition initiale, une température et une pression données. Comment réagit spontanément le système si on modifie un de ces paramètres ?

**a) Influence d'une variation isobare de température : les deux lois de Van t'Hoff.** Commençons par établir la loi permettant d'obtenir les variations de la constante d'équilibre thermodynamique  $K(T)$  en fonction de la température absolue T. Pour cela, nous utilisons la loi de Gibbs en remarquant :

$$\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} = -R \cdot \ln [K(T)]$$

d'où :

$$-R \cdot \frac{d[\ln(K(T))]}{dT} = - \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$$

Ce qui conduit au résultat connu sous le nom de **loi de Van t'Hoff** :

$$\boxed{\frac{d[\ln(K(T))]}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{R \cdot T^2}}$$

La fonction logarithme népérien étant monotone croissante, nous pouvons affirmer :

**$K$  : fonction croissante de  $T$  si  $\Delta_r H^0(T) > 0$  c'est à dire si la réaction est endothermique dans le sens direct ;**

**$K$  : indépendant de  $T$  si la réaction est athermique ;**

**$K$  : fonction décroissante de  $T$  si  $\Delta_r H^0(T) < 0$  c'est à dire si la réaction est exothermique dans le sens direct.**

Considérons maintenant un système en équilibre à une pression donnée  $P_e$  et une température  $T_e$ . Supposons que l'on augmente la température de  $\Delta T$  sans modifier la pression : le système à la nouvelle température  $T + \Delta T$  n'est plus en équilibre chimique dans le cas général : la réaction va donc évoluer spontanément jusqu'à un nouvel état d'équilibre. L'objet de ce paragraphe est de prévoir dans quel sens, direct ou inverse, la réaction s'est produite pour que le nouvel équilibre soit atteint.

Pour cela, imaginons un instant où la température est  $T + \Delta T$ , le système n'ayant pas encore évolué chimiquement. Le quotient de réaction dépendant de l'avancement, de la pression mais pas de la température, celui-ci est égal à celui obtenu précédemment à la température  $T$  :  $Q_r = K(T)$ .

premier cas :  $\Delta_r H^0(T) > 0$  ;  $K(T + \Delta T) > K(T) = Q_r$  : l'augmentation de température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens direct, c'est à dire dans le sens endothermique.

second cas :  $\Delta_r H^0(T) < 0$  ;  $K(T + \Delta T) < K(T) = Q_r$  : l'augmentation de température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens inverse mais, comme l'enthalpie standard de réaction a changé de signe, ce sens inverse est encore le sens endothermique.

On démontre de même qu'une diminution de température isobare déplace l'équilibre dans le sens exothermique. Ces résultats sont connus sous le nom de **loi de modération de Van t'Hoff** que l'on peut énoncer ainsi :

**Une augmentation de température isobare déplace l'équilibre dans le sens endothermique et une diminution isobare de température déplace l'équilibre dans le sens exothermique.**

Remarque : nous obtenons **une loi de modération** comme il en existe de nombreuses en physique et en chimie : lorsqu'on apporte une perturbation à un état d'équilibre d'un système, le système réagit de façon que les conséquences de l'évolution s'opposent aux causes de celle-ci. Vérifions que la loi que nous venons d'établir est bien une loi de modération. Imaginons une augmentation de température du système ; la cause de cette augmentation est un apport d'énergie thermique : le système réagit dans le sens endothermique, c'est à dire le sens qui absorbe de l'énergie thermique et tend à abaisser la température ; la conséquence de l'augmentation de température, à savoir l'évolution spontanée de la réaction dans le sens endothermique, s'oppose bien à la cause du déplacement. Le raisonnement pourrait se faire de manière analogue lorsque la cause de l'évolution est une diminution de température : le système réagit dans le sens exothermique qui est le sens tendant à augmenter la température du système.

**b) Influence d'une variation isotherme de pression : loi de modération de Le Chatelier.** Considérons maintenant un système en équilibre à une pression donnée  $P_e$  et une température  $T_e$ . Supposons que l'on augmente la pression de  $\Delta P$  à température fixe : dans quel sens va évoluer le système ?

Remarquons d'abord que cette perturbation ne modifie pas la constante d'équilibre  $K(T)$ . Nous sommes donc amené à étudier l'éventualité d'une variation du quotient de réaction  $Q_r$ . Plusieurs cas peuvent se présenter.

**Premier cas : le système ne contient pas de gaz** : les activités des liquides et des solides sont indépendantes de la pression ;  $Q_r$  est inchangé ; **l'équilibre n'est pas modifié.**

*Remarque : cela est valide pour les pressions usuellement utilisées en chimie et ne s'applique pas aux pressions extrêmement élevées telles que celles, par exemple, nécessaires pour transformer le carbone graphite en carbone diamant.*

**Second cas : le système contient au moins un gaz.**

Pour un gaz noté  $A_{ig}$ , l'activité s'écrit :  $a_{ig} = x_{ig} \cdot \frac{P}{P^\circ}$  avec :  $x_{ig}$  : fraction molaire ;  $P$  : pression totale du système,  $P^\circ = 1\text{bar}$ . Le quotient de réaction, peut alors s'écrire sous la forme :

$$Q_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = F(\xi) \cdot \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{\sum \nu_{ig}}$$

$\sum \nu_{ig}$  est la somme des coefficients stœchiométriques algébriques des constituant gazeux du système.  $F(\xi)$  représente le produit des  $a_i^{\nu_i}$  des espèces non gazeuses multiplié par le produit des  $x_{ig}^{\nu_i}$  des constituants gazeux. Si la réaction évolue dans le sens direct ( $\xi$  augmente), les termes au numérateur de  $F(\xi)$  augmentent tandis que ceux au dénominateur diminuent. **F est donc nécessairement une fonction monotone croissante de l'avancement  $\xi$ .**

Soit donc un équilibre sous la pression totale  $P_e$  à la température  $T_e$ , l'avancement étant  $\xi_e$ . Nous avons :

$$Q_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = F(\xi_e) \cdot \left( \frac{P_e}{P^\circ} \right)^{\sum \nu_{ig}} = K(T_e)$$

Imaginons que la pression devienne  $(P_e + \Delta P)$  à température fixe. Le nouveau quotient de réaction devient, avant que le système ne commence à évoluer chimiquement :



$$Q'_r = F(\xi_e) \cdot \left( \frac{P_e + \Delta P}{P^0} \right)^{\sum \nu_{ig}}$$

Trois cas sont envisageables :

$\sum \nu_{ig} = 0$  : l'équation bilan de la réaction fait intervenir autant de moles de gaz côté réactifs que côté produits. Dans ce cas, le quotient de réaction n'est pas modifié ; **l'équilibre n'est pas modifié.**

$\sum \nu_{ig} > 0$  : l'équation bilan fait intervenir plus de moles de gaz côté produits que côté réactifs. Dans ce cas :

$$Q'_r > Q_r = K(T_e)$$

**La réaction va évoluer spontanément dans le sens inverse, soit dans le sens qui entraîne une diminution de la quantité de gaz.**

$\sum \nu_{ig} < 0$  : l'équation bilan fait intervenir moins de moles de gaz côté produits que côté réactifs. Dans ce cas :

$$Q'_r < Q_r = K(T_e)$$

**La réaction va évoluer spontanément dans le sens direct, soit encore dans le sens qui entraîne une diminution de la quantité de gaz.**

On pourrait démontrer de même qu'une diminution isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens qui augmente la quantité de gaz. Ces résultats sont connus sous le nom de **loi de modération de Le chatelier** :

*Une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue la quantité de gaz alors qu'une diminution isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens qui augmente la quantité de gaz.*

Il s'agit là encore d'une loi de modération. Supposons que la cause de la perturbation soit une augmentation isotherme de pression ; la conséquence de cette perturbation est une diminution de la quantité de gaz : on sait bien qu'une telle diminution de quantité de gaz à température fixe entraîne une diminution de pression. Les conséquences de la perturbation s'opposent bien à la cause de celle-ci !

**c) Influence de l'ajout d'un constituant à température constante.** Avant l'ajout, nous avons un équilibre à la température  $T_e$  correspondant à :

$$Q_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = K(T_e)$$

À température fixe, la constante d'équilibre n'est pas modifiée. Reste à savoir si l'ajout d'un constituant modifie le quotient de réaction.

**Premier cas : le constituant dont on modifie la quantité est un solide ou un liquide non miscible.** Ce constituant étant seul dans sa phase, son activité reste égale à 1 quelle que soit sa quantité présente dans le système. L'ajout de constituant ne modifie pas le quotient de réaction : **l'équilibre chimique n'est pas modifié.**

**Second cas : le constituant ajouté est un soluté ou un liquide miscible.**

Si l'équilibre étudié correspond à un équilibre entre espèces dissoutes dans un solvant commun, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N \left( \frac{c_i}{c^0} \right)^{\nu_i}$$

Si l'équilibre étudié correspond à un équilibre entre liquides quasi idéaux miscibles (estérification par exemple), le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N (x_i)^{\nu_i}$$

Dans les deux cas, **imaginons que l'espèce ajouté soit un réactif** : son coefficient stœchiométrique algébrique est  $\nu_i < 0$  : sa concentration ou sa fraction molaire apparaît au dénominateur dans l'expression de  $Q_r$  ; augmenter sa quantité diminue donc la valeur de  $Q_r$  qui se trouve ainsi être inférieure à  $K(T_e)$ . L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct donc dans le sens qui tend à diminuer la quantité du constituant que l'on vient d'ajouter. **On constate que le sens de déplacement vérifie encore une loi de modération.**

Si **l'espèce ajouté est un produit** :  $\nu_i > 0$  : sa concentration ou sa fraction molaire apparaît au numérateur dans l'expression de  $Q_r$ . Augmenter sa quantité augmente donc la valeur de  $Q_r$  qui devient ainsi supérieure à  $K(T_e)$ . L'équilibre est donc déplacé dans le sens inverse soit dans le sens qui tend à diminuer sa quantité. **On constate que le sens de déplacement vérifie encore une loi de modération.**

**Troisième cas : le constituant ajouté est un gaz.**

Plaçons nous dans le cas le plus fréquent où les constituants autres que gazeux sont seuls chacun dans leur phase, ayant ainsi une activité égale à 1. Le quotient de réaction s'écrit dans ces conditions :

$$Q_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = \prod_{i_g} (x_{i_g})^{\nu_{i_g}} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\sum \nu_{i_g}}$$

Le produit des fractions molaires étant étendu au gaz seulement.

**Commençons par le cas simple tel que :  $\sum \nu_{i_g} = 0$**  . La pression n'intervient pas dans l'expression de  $Q_r$  ; nous sommes ramenés à l'étude précédente ; **le sens de déplacement est imposé par une loi de modération** : l'ajout du constituant gazeux déplace l'équilibre dans le sens qui entraîne une diminution de ce constituant.

**Étudions maintenant le cas général tel que :  $\sum \nu_{i_g} \neq 0$**  . Selon que le constituant ajouté est un produit ou un réactif,  $\prod_{i_g} (x_{i_g})^{\nu_{i_g}}$  évolue comme indiqué au-dessus mais l'ajout, suivant le mode opératoire utilisé peut aussi modifier  $\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\sum \nu_{i_g}}$  . Cela revient à dire que la loi de modération sur l'ajout d'un constituant vue juste au-dessus peut être éventuellement faussée par l'influence de la variation de pression.

Conclusion : dans le cas d'un ajout isotherme de constituant gazeux, **il n'est pas possible de prévoir sans calcul le sens spontané du déplacement**. Il faut donc calculer le nouveau quotient de réaction, juste après l'ajout et avant que ne commence à évoluer la réaction. La comparaison de sa valeur à celle de la constante d'équilibre permet de connaître le sens spontané d'évolution.

## II.9. Variance : définition et détermination.

**a) Définition de la variance.** *La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants à l'équilibre.*

Notons que cette définition comporte trois mots clés :

1- On ne s'intéresse qu'aux paramètres intensifs, c'est à dire aux paramètres locaux, indépendant de la taille du système tels que la pression, la température, la masse volumique (ou son inverse : le volume massique), la concentration, la fraction molaire...

2- On ne s'intéresse qu'aux situations d'équilibres chimiques.

3- Ce sont les paramètres indépendants, au sens mathématique du terme ; autrement dit : **la variance est le nombre minimum de paramètres intensifs qu'il faut connaître pour être capable de calculer tous les autres**. Un calcul préalable de la variance permet souvent de déterminer la stratégie la plus efficace pour étudier un problème d'équilibre chimique et même parfois se fixer une stratégie industrielle.

**b) Détermination de la variance par la règle de Gibbs.** Le chimiste Gibbs a démontré une loi permettant d'obtenir la valeur de la variance  $V$  d'un système :

$$V = c + 2 - \varphi$$

avec :

$\varphi$  : nombre de phase du système à l'équilibre ;

$c$  : nombre de constituants indépendants à l'équilibre. Ce nombre se calcule de la façon suivante :

$$c = N - \alpha - \beta - \gamma$$

avec :

$N$  : nombre total de constituants ;

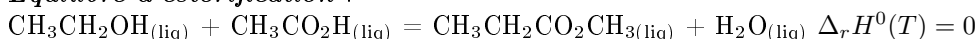
$\alpha$  : nombre d'équilibres chimiques simultanés ;

$\beta$  : nombres de conditions particulières imposées par le système ; par exemple :  $\Delta_r H^0(T) = 0$  : la température n'est pas un paramètre influençant l'équilibre ; autre exemple :  $\sum \nu_{i_g} = 0$  : la pression n'est pas un paramètre influençant l'équilibre ;

$\gamma$  : nombre de conditions particulières imposées par l'expérimentateur ; par exemples : un seul constituant introduit initialement ou un mélange initialement stœchiométrique ; cela introduit une condition particulière sur l'avancement et donc sur les activités.

**c) Quelques exemples de détermination de la variance.** La détermination des valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  recèle souvent des pièges au point qu'il est souvent préférable de réfléchir en partant de la définition de la variance au lieu d'appliquer sans discernement une formule... Voici ci-dessous quelques exemples souvent considérés comme piégeant... Sur chaque exemple, je laisse le lecteur appliquer la formule de Gibbs pour retrouver la valeur de  $v$ .

**Équilibre d'estérification :**



éthanol + acide éthanoïque = éthanoate d'éthyle + eau

Les paramètres intensifs sont les 4 fractions molaires du mélange liquide homogène. Attention : pas de gaz donc la pression n'est pas un facteur d'équilibre ; réaction athermique : la température n'est pas un facteur d'équilibre.

Identifions maintenant les relations entre ces paramètres intensifs :

- la somme des fractions molaires est nécessairement égale à 1 ;
- l'existence d'un équilibre chimique impose une condition supplémentaire sur les fractions molaires :

$$Q_r = \prod_{i=1}^4 (x_i)^{\nu_i} = K$$

**Conclusion : nous avons 4 paramètres intensifs et deux relations entre ces 4 paramètres ; la variance est donc :**

$$V = 2$$

*Remarque : nous n'avons pas pris en compte dans notre inventaire des paramètres intensifs, les volumes molaires (ou les masses volumiques). En effet : à l'équilibre, chaque volume molaire peut s'exprimer en fonction de P et T grâce à une équation d'état. Il ne s'agit donc pas de paramètres intensifs indépendants. Cette équation d'état peut être :  $v = \frac{RT}{MP}$  pour un gaz assimilé à un gaz parfait,  $v = v_0 (1 + \alpha(T - T_0) - \chi(P - P_0))$  pour un liquide ou un solide...*

Supposons maintenant que le manipulateur introduit initialement dans le réacteur seulement de l'alcool et de l'acide en proportions a priori quelconque. Quel que soit l'avancement de la réaction, nous aurons toujours l'égalité des fractions molaires en ester et en eau. Cela fait une condition particulière supplémentaire, donc :

$$V = 1$$

Supposons qu'en plus, l'alcool et l'acide sont introduits en proportions stœchiométriques ; en plus de la condition particulière précédente, nous aurons aussi l'égalité des fractions molaires de l'alcool et de l'acide. Finalement : nous obtenons autant de relations entre les fractions molaires qu'il y a de fractions molaires. Nous obtenons :

$$V = 0$$

Le système n'a plus de paramètres indépendants : le système évolue nécessairement toujours vers un état d'équilibre unique qui, compte tenu de la constante d'équilibre indépendante de la température, correspond à des fractions molaires en alcool et en acide de 1/3 et des fractions molaires en ester et en eau de 2/3.

*Remarque : sur ce problème, de nombreux étudiants utilisant la formule de Gibbs, comptent une condition particulière et non deux si on leurs précise que le mélange initial contient autant de mole d'alcool que d'acide...*

**Équilibre de dissociation du carbonate de calcium (calcaire) en oxyde de calcium (chaux)**



Faisant l'inventaire des paramètres intensifs : chaque solide est seul dans sa phase : les activités des solides sont égales à 1 ; le dioxyde de carbone est le seul gaz : sa fraction molaire est nécessairement égale à 1. Nous avons donc seulement deux paramètres intensifs : la pression car  $\sum \nu_{ig} \neq 0$  et la température car  $\Delta_r H^0(T) \neq 0$ .

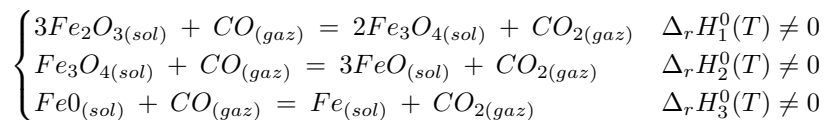
Relations entre ces paramètres : l'équilibre chimique impose :  $Q_r = \frac{P}{P^s} = K(T)$ . Dans la mesure où le dioxyde de carbone est le seul gaz, sa pression partielle est en fait la pression totale qui est imposée par la constante d'équilibre.

**Conclusion : Des deux paramètres intensifs P et T, l'équilibre chimique impose une relation entre P et T. La variance vaut donc :**

$$V = 1$$

**Équilibre de réduction des oxydes de fer dans un haut fourneau :**

Trois équilibres sont possibles :



Les trois enthalpies standard de réactions sont différentes les unes des autres à toutes températures, les trois constantes d'équilibres ont donc des valeurs différentes quelle que soit la température. Or, le quotient de réaction à la même expression pour les trois réactions :

$$Q_{r1} = Q_{r2} = Q_{r3} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad \text{et} \quad \Delta_r G_1^0(T) \neq \Delta_r G_2^0(T) \neq \Delta_r G_3^0(T)$$

Il est donc impossible d'avoir simultanément :  $Q_{r1} = K_1(T)$  et  $Q_{r2} = K_2(T)$  et  $Q_{r3} = K_3(T)$  .

**Les trois équilibre ne peuvent avoir lieu simultanément : il ne peuvent être que successifs.**

D'ailleurs les choses se passent ainsi dans un haut-fourneau : dans sa partie haute  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est réduit en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (équilibre 1) , dans sa partie centrale  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est réduit en  $\text{FeO}$  (équilibre 2), dans sa partie basse,  $\text{FeO}$  est réduit en fer.

Conséquence : **la variance se calcule comme pour un seul équilibre chimique.**

Faisons l'inventaire des paramètres intensifs :

- la température car  $\Delta_r H^0(T) \neq 0$  mais pas la pression car  $\sum \nu_{ig} = 0$ ;
- les deux fractions molaires des gaz.

Faisons l'inventaire des relations entre ces paramètres :

- la somme des deux fractions molaires vaut nécessairement un ;
- la condition d'équilibre chimique introduit aussi une relation entre ces fractions molaires.

Nous avons donc trois paramètres intensifs influençant l'équilibre et deux relations imposées entre ces paramètres :

$$V = 1$$

*Remarque : l'application sans réfléchir de la relation de Gibbs sur la variance serait plus qu'aléatoire dans ce cas, il est vrai, un peu compliqué...*

[retour à la page principale](#)