

# Chap.6. La réaction chimique

## Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

### 6.1. Stoechiométrie

L'équation chimique

Classification des réactions

Bilan massique

Équilibre chimique

### 6.2. Thermodynamique

#### Principe de Le Chatelier

L'énergie

Système thermodynamique

L'enthalpie  $H$

Changements d'état

Enthalpie standard de formation

Enthalpie de réaction

Entropie

Énergie libre de Gibbs

## 6.1. Stoechiométrie

### 6.1.1 L' équation chimique

Réactifs  $\longrightarrow$  Produits

#### Équation chimique :

- formule des réactifs et produits
- nombre de molécules, atomes ou ions impliqués

#### Exemple



coefficients stoechiométriques  
nombres entiers (evtl.  $\frac{1}{2}$  entiers)

## Réactions complètes et équilibres



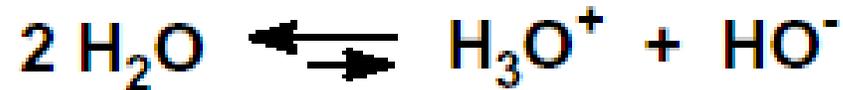
réaction complète g-d



réaction complète d-g



équilibre  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$



équilibre déplacé à gauche

## Équilibrer une équation chimique :

1.  $\Sigma \text{Atomes}(i)$  gauche/droite
2.  $\Sigma \text{Charges}$  gauche/droite

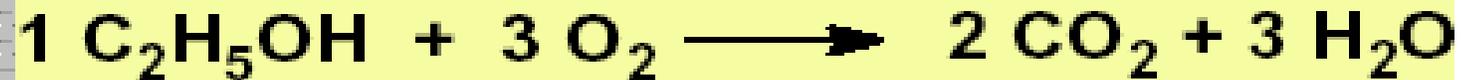
## Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

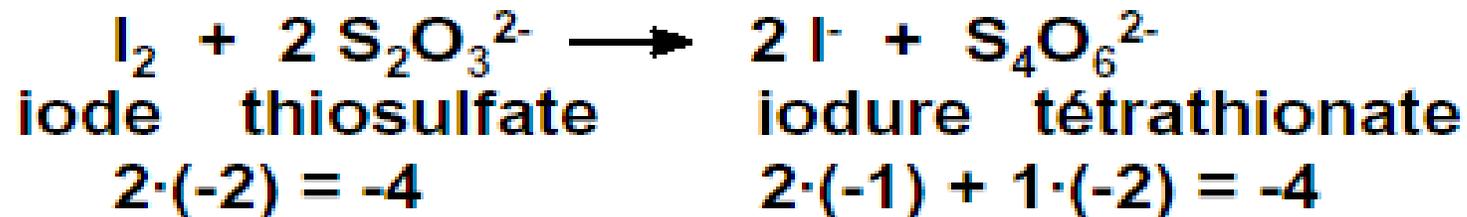


2 at. de carbone	$\neq$	1 at. de carbone
6 at. d'hydrogène	$\neq$	2 at. d'hydrogène
3 at. d'oxygène	$=$	3 at. d'oxygène

- a) C : mettre 2  $\text{CO}_2$
- b) H : mettre 3  $\text{H}_2\text{O}$
- c) O : à droite 7, donc 3  $\text{O}_2$



Dosage de l'iode :



# Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

## Oxydation-réduction (transfert d'électrons)



oxygène    azote                    monoxyde d'azote

## Précipitation (formation d'un composé insoluble)



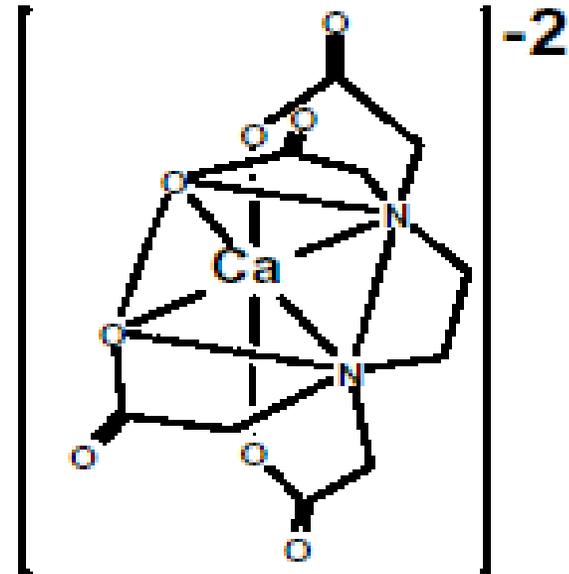
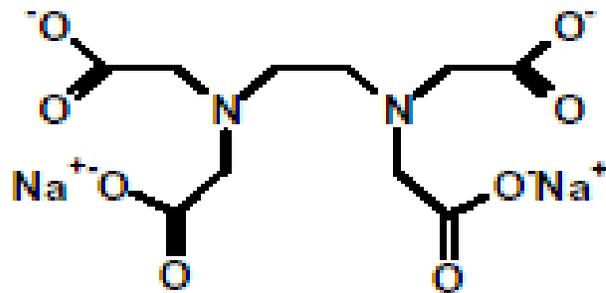
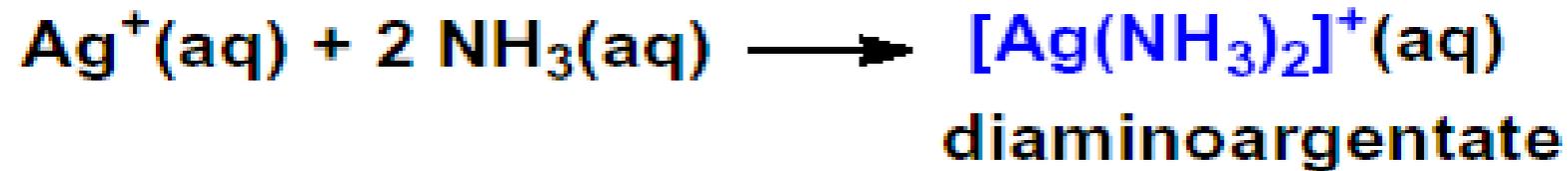
L'hydroxyde d'Al (blanc, floconneux)  
est utilisé pour clarifier les eaux troubles

## Fixation de substrat (complexation)



# Chap.6. La réaction chimique

## Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



## 6.1.2 Classifications des réactions chimiques

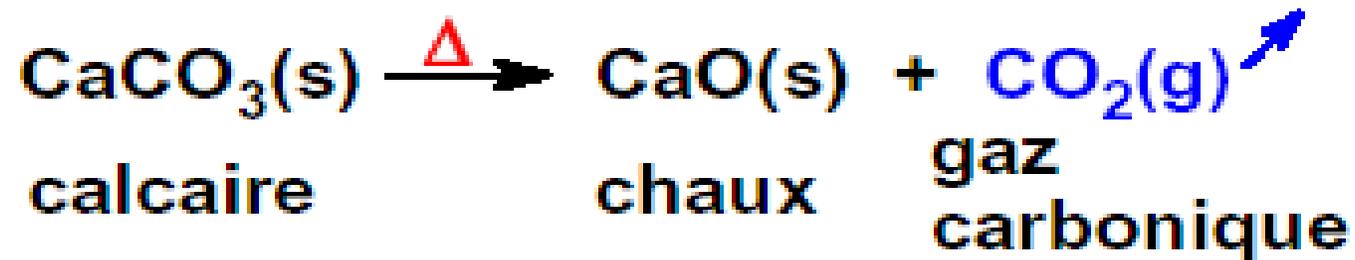
Par types de réactions :

1. Équilibres (cas général)



Ammoniac : 5<sup>e</sup> produit chimique en tonnage,  
(production :  $> 1,5 \cdot 10^7$  tonnes/an)

2. Réactions « complètes » (équilibres déplacés)

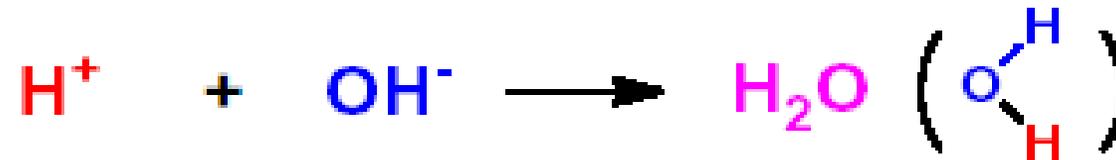


$\Delta$  = symbole pour "chauffage"

## Par catégories chimiques

- Transfert de protons (acide-base)
- Transfert d'électrons (oxydation-réduction)
- Transfert de ligands (complexation)
- Précipitation, substitution, dissociation, association,

### Acide-base (transfert de protons)



acide  
chlorhydrique

hydroxide  
de sodium

chlorure  
de sodium

# Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

## Oxydation-réduction (transfert d'électrons)



oxygène    azote                    monoxyde d'azote

## Précipitation (formation d'un composé insoluble)



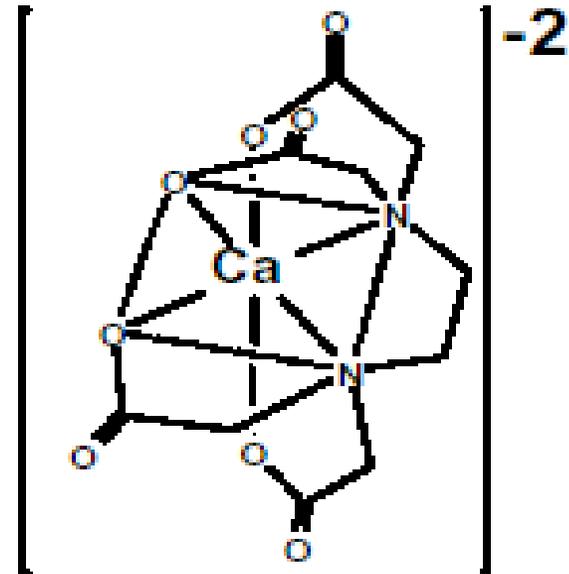
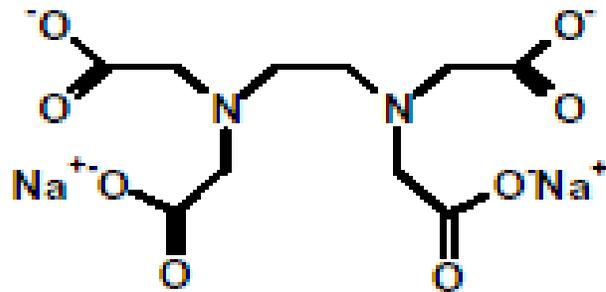
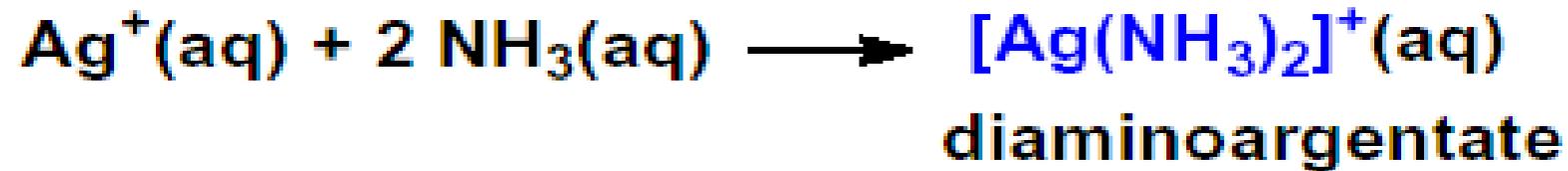
L'hydroxyde d'Al (blanc, floconneux)  
est utilisé pour clarifier les eaux troubles

## Fixation de substrat (complexation)

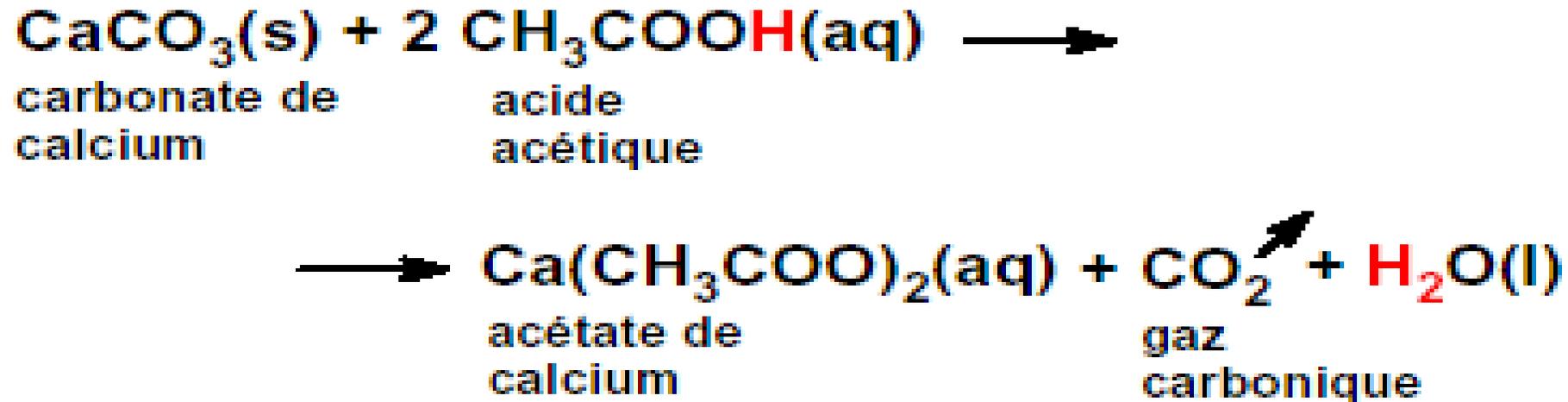


## Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



### 6.1.3 Bilan massique



(1 mole contient  $6,022 \cdot 10^{23}$  particules)



### Calcul des MM

$$\text{CaCO}_3 \quad 40,08 + 12,011 + 3 \cdot 15,999 = 100,09 \text{ daltons, g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \quad 2 \cdot 12,011 + 4 \cdot 1,008 + 2 \cdot 15,999 = 60,05 \text{ Da, g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \quad 40,08 + 4 \cdot 12,011 + 6 \cdot 1,008 + 4 \cdot 15,999 = 158,17 \text{ Da, g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO}_2 \quad 12,011 + 2 \cdot 15,999 = 44,01 \text{ Da, g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 2 \cdot 1,008 + 15,999 = 18,02 \text{ Da, g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### En grammes



$$\begin{array}{ccccccc} 100,09 & + & 120,1 & & 158,17 & + & 44,01 + 18,02 \\ & & \mathbf{220,19} & & & & \mathbf{220,20} \end{array}$$

1. Combien faut-il d'acide pour dissoudre 2,5 g de  $\text{CaCO}_3$  ?

a)  $2,5 \text{ g} = 2,5/100,09 = 0,02498 \text{ mol}$

b) il faut  $2 \cdot 0,02498 = 0,04996 \text{ mol AcOH}$

c) donc  $0,04996 \cdot 60,05 = 3,0 \text{ g AcOH}$

## Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

d) on aura  $0,02498 \text{ mol Ca}(\text{AcO})_2$ , soit  
 $0,02498 \cdot 158,17 = 3,95 \text{ g}$

2. Combien de calcaire peut-on dissoudre avec 50 ml de vinaigre (5 % en poids d'acide acétique,  $d = 1$ ) ?

a) Quantité d'acide :  $0,05 \cdot 50 = 2,5 \text{ g}$ , soit  $2,5/60,05 = 0,0416 \text{ mol}$

b) Il faut 2 moles d'AcOH pour 1 mole de  $\text{CaCO}_3$  :  
 $0,0416/2 = 0,0208 \text{ mol CaCO}_3$   
 $0,0208 \cdot 100,09 = 2,08 \text{ g}$

2. Quel volume de  $\text{CO}_2$  se dégage-t-il dans la réaction précédente (à 0.9 atm et 28 °C) ?

1 mole de  $\text{CaCO}_3$  donne 1 mole de  $\text{CO}_2$   
 $0,0208 \text{ mol CO}_2$ . A 0°C et 1 atm :  
 $22,4 \cdot 0,0208 = 0,466 \text{ litre}$   
à 28 °C (301.15 K) :  
 $0,466 \cdot (301.15/273.15) = 0,514 \text{ litre}$   
à 0,9 atm :  $0,514 \cdot (1/0,9) = 0,571 \text{ litre}$

## Chap.6. La réaction chimique

### Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

3. Quelle est la concentration d'acétate à la fin de la réaction précédente ?

1 mole  $\text{CaCO}_3$  donne 1 mole d'acétate

0,0208 mol dans 50 ml (densité 1) :

$[\text{acétate}] = 0,0208/0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = 0,416 \text{ M}$

### Le réactif limitant

Lorsqu'une réaction fait intervenir 2 (ou plusieurs) réactifs, la masse des produits est déterminée par le **réactif limitant**

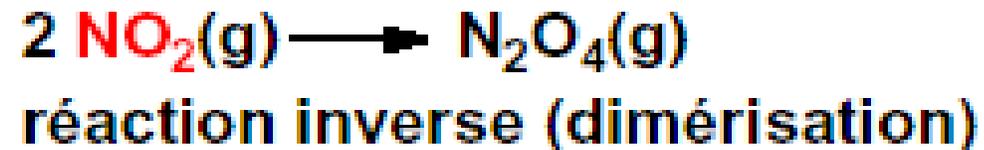
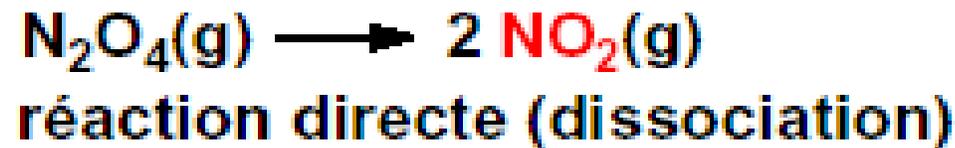
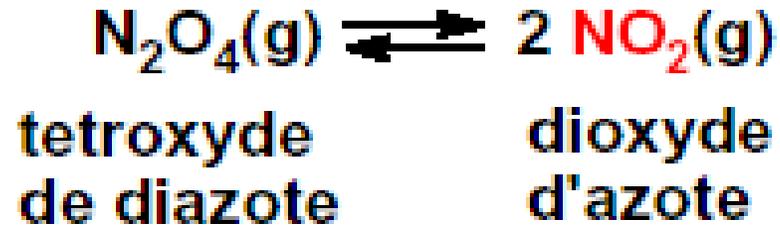


On tente de dissoudre 10 g de  $\text{CaCO}_3$  par 50 ml de vinaigre (5% AcOH,  $d = 1$ ).

1. 10 g  $\text{CaCO}_3 = 10/100,09 = 0,0999 \text{ mol}$
2. 50 ml vinaigre = 0,0416 mol AcOH
3. pour 1 mole  $\text{CaCO}_3$ , 2 moles AcOH il faudrait 0,1998 mol AcOH
4. On dissoudra donc au maximum :  $0,0416/2 = 0,0208 \text{ mol CaCO}_3$   
Il y a un **défaut** de AcOH (un **excès** de calcaire)

## 6.1.4 Équilibre chimique

### Cas général des réactions chimiques Réactions directes et inverses



**Note:** L'équilibre est atteint dans un sens comme dans un autre

## Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

### La constante d'équilibre, $K(T)$

Cette notion a été introduite par C. Guldberg et P. Waage en 1864, en Norvège



$$K(T) = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}$$

**Loi d'action des concentrations** : les substances solides ou les solvants (liquides) n'interviennent pas !

## Expressions de la constante d'équilibre



Concentrations

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \quad \text{unités : } \text{M}^2/\text{M}^4 = \text{M}^{-2} \\ = \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

Pressions partielles

$[\text{gaz}] = n/V$ ,  $P = (n/V) \cdot RT = [\text{gaz}] \cdot RT$  : à  $T$  constante, la pression d'un gaz est proportionnelle à sa concentration

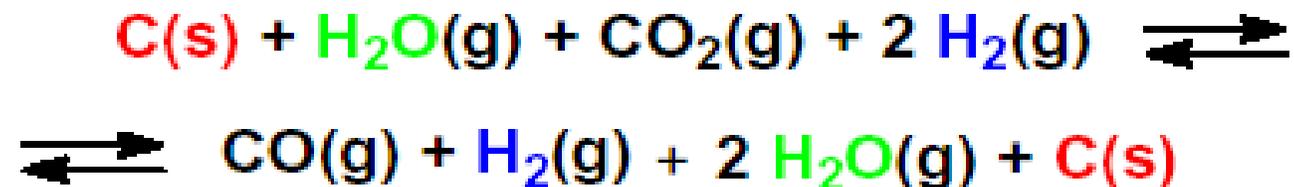
$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3} = \left( \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3} \right) \cdot (RT)^{-2}$$

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{-2} \quad \text{Pour cette réaction}$$

### Unités de la constante d'équilibre

- sans unités s'il y a le même nombre de particules à gauche et à droite
- $M^m$  (m positif ou négatif) pour  $K_C$
- $\text{atm}^m$  pour  $K_P$

### Combinaisons de constantes d'équilibre



## Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

$$K_1 = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^2}$$

**C(s) n'intervient pas !**

$$K_3 = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^2}$$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

# Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Attention à la formulation !

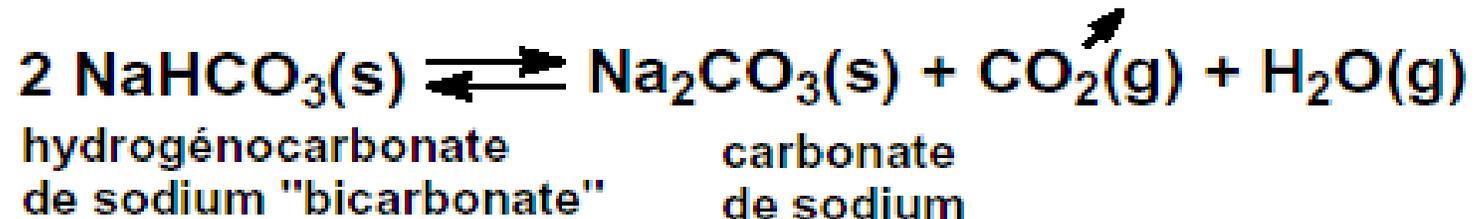


$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = 1,52 \text{ atm}^{-1} \quad (T = 100^\circ \text{C})$$



$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{1}{1,52 \text{ atm}^{-1}} = 0,66 \text{ atm}$$

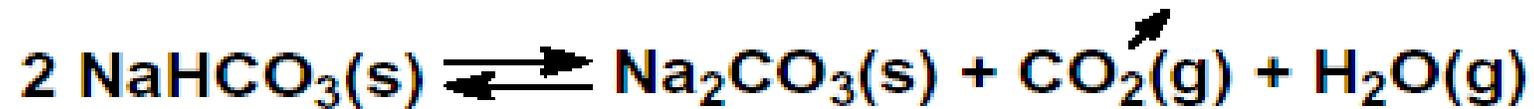
Exemples de calcul



Sachant que  $K_p = 0,25 \text{ atm}^2$  (à  $125^\circ \text{C}$ ), calculer les pressions partielles à l'équilibre.

## Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



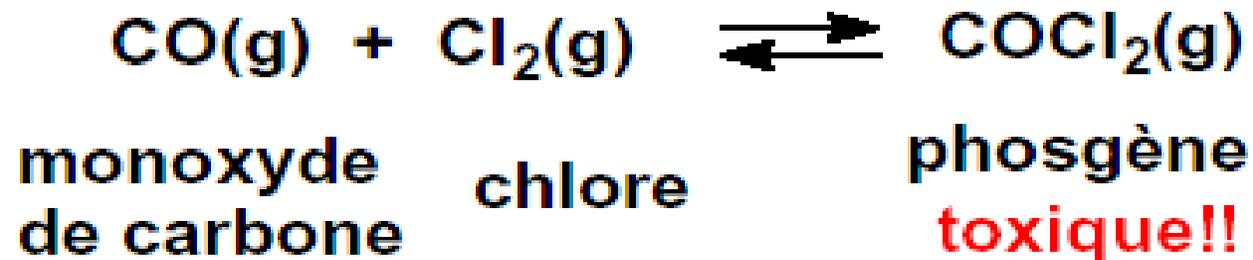
L'hydrogénocarbonate de sodium est utilisé comme source de  $\text{CO}_2$  dans les levures synthétiques et dans certains extincteurs

a)  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}}$  (1 mole et 1 mole !)

b)  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{K_p} = 0,5 \text{ atm}$        $K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$

c)  $P_{\text{tot}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ atm.}$

Calculer les concentrations à l'équilibre



## Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



$t = 0$ ,  $n_{\text{CO}} = n_{\text{Cl}_2} = 0,33 \text{ mol}$ ,  $V = 1,5 \text{ l}$ ,  $K_C = 4,0 \text{ M}^{-1}$  ( $T = 50 \text{ °C}$ )

Poser le problème

temps	[CO]/M	[Cl <sub>2</sub> ]/M	[COCl <sub>2</sub> ]/M
$t_0$	$0,33/1,5 = 0,22$	$0,33/1,5 = 0,22$	0
$t_{\text{ég}}$	$0,22 - x$	$0,22 - x$	$x$

Résolution

$$K_C = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{x}{(0,22 - x)^2} = 4,0$$

## Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

$$4x^2 - 2,76x + 0,1936 = 0$$

$$x = \frac{2,76 \pm \sqrt{7,618 - 3,098}}{8} = 0,079 \text{ ou } 0,61$$

Comme  $[\text{CO}]_0 = 0,22 \text{ M}$ ,  $[\text{COCl}_2]_{\text{max}} = 0,22 \text{ M}$ ,  
donc  $x = 0,079 \text{ M}$

### Calcul des concentrations

$$[\text{CoCl}_2]_{\text{éq}} = 0,079 \text{ M}$$

$$[\text{CO}]_{\text{éq}} = 0,22 - 0,079 = 0,141 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{éq}} = 0,22 - 0,079 = 0,141 \text{ M}$$

### Vérification

$$K_C = \frac{0,079 \text{ M}}{0,141 \cdot 0,141 \text{ M}^2} = 3,97 \text{ M}^{-1} \approx 4 \text{ M}^{-1}$$

### 6.1.5 Principe de *Henri Le Chatelier* (1850 – 1936)

Pour déplacer un équilibre, on peut agir sur

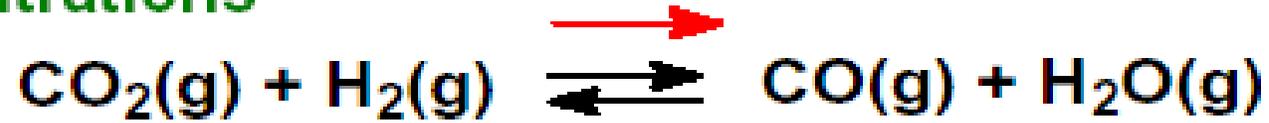
1. Les concentrations des réactif(s), produits(s)
2. Le volume ou la pression
3. La température

**Principe**

Le système évolue de manière à contrecarrer la perturbation

**Il n'y a pas d'exception**

## 1. Concentrations



$$K_C = 0,56 \quad (T = 298 \text{ K})$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{éq}} = 0,075 \text{ M} \quad [\text{H}_2]_{\text{éq}} = 0,060 \text{ M}$$

$$[\text{CO}]_{\text{éq}} = 0,100 \text{ M} \quad [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = 0,025 \text{ M}$$

On ajoute **+ 0,05 M de CO<sub>2</sub>**, l'équilibre se déplace à droite

temps	[CO <sub>2</sub> ]/M	[H <sub>2</sub> ]/M	[CO]/M	[H <sub>2</sub> O]/M
$t_0$	<b>0,125</b>	0,060	0,100	0,025
$t_{\text{éq}}$	<b>0,125-x</b>	<b>0,060-x</b>	<b>0,100+x</b>	<b>0,025+x</b>

$$K_C = 0,56 = \frac{(0,1+x) \cdot (0,025+x)}{(0,125-x) \cdot (0,060-x)}$$

# Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

## Résolution

$$0,44 x^2 + 0,2286 x - 0,0017 = 0$$

$$x = (-0,2286 \pm 0,235)/0,88 \quad x = 0,0073 \text{ M ou } -0,527 \text{ M}$$

Donc :

[CO <sub>2</sub> ]	0,125 - 0,0073 = 0,1187 M
[H <sub>2</sub> ]	0,060 - 0,0073 = 0,0527 M
[CO]	0,100 + 0,0073 = 0,1073 M
[H <sub>2</sub> O]	0,025 + 0,0073 = 0,0323 M

## Vérification

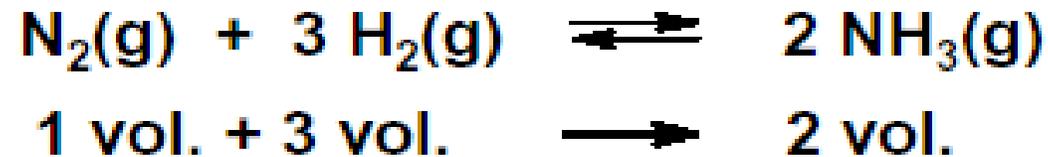
$$K_c = (0,1073) \cdot (0,0323) / (0,0527) \cdot (0,1187) = 0,554$$

Si l'on ajoute CO(g) ou H<sub>2</sub>O(g), l'équilibre se déplace à gauche ←

# Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

## 2. Pression (volume)



Pour un système fermé:

La réaction de gauche à droite se fait avec contraction de volume (à  $P$  constante), donc diminution de pression (à  $V$  constant)

Si  $P$  diminue   
Si  $P$  augmente 

## 3. Température



La réaction de gauche à droite est exo-énergétique

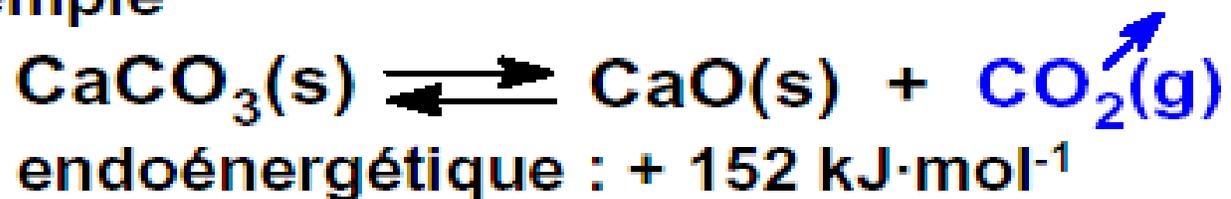
Si  $T$  augmente   
Si  $T$  diminue 

$P$  élevée,  $T$  basse, excès  $\text{N}_2$   
maximisent le rendement  
de  $\text{NH}_3$

# Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Autre exemple



Si  $T$  augmente  $\longrightarrow$        $P$  augmente  $\longleftarrow$   
Si  $T$  diminue  $\longleftarrow$        $P$  diminue  $\longrightarrow$   
 $\text{CaCO}_3, \text{CaO}$  varient : rien ne se passe

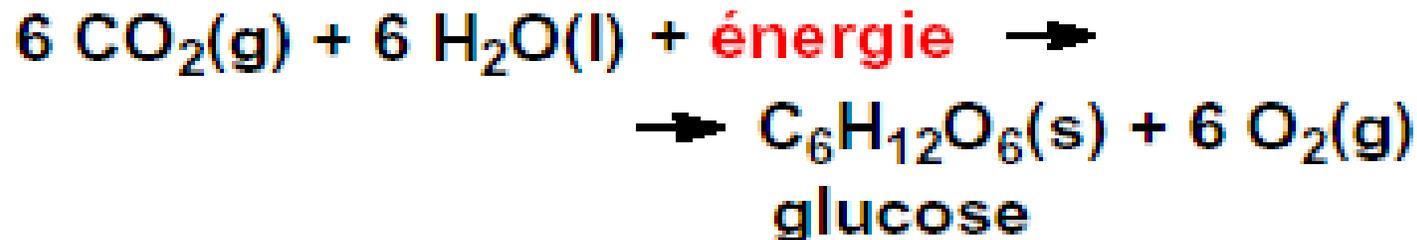
## 6.2. Thermodynamique

### 6.2.1 L' énergie

« capacité à effectuer un travail ou à fournir de la chaleur »

unité:  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$

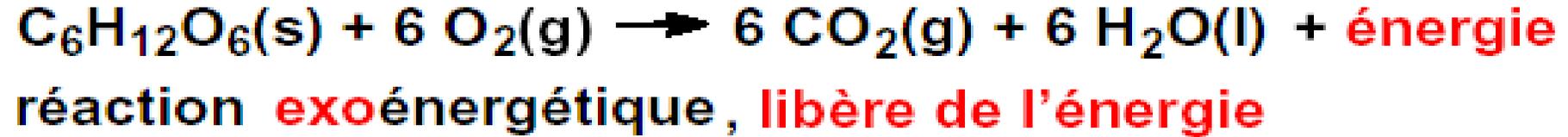
- énergie cinétique  $E_c = \frac{1}{2} mv^2$
- énergie potentielle  $E_p$
- énergie chimique : exemple, la photosynthèse



réaction **endoénergétique**, **consomme de l'énergie**

## Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

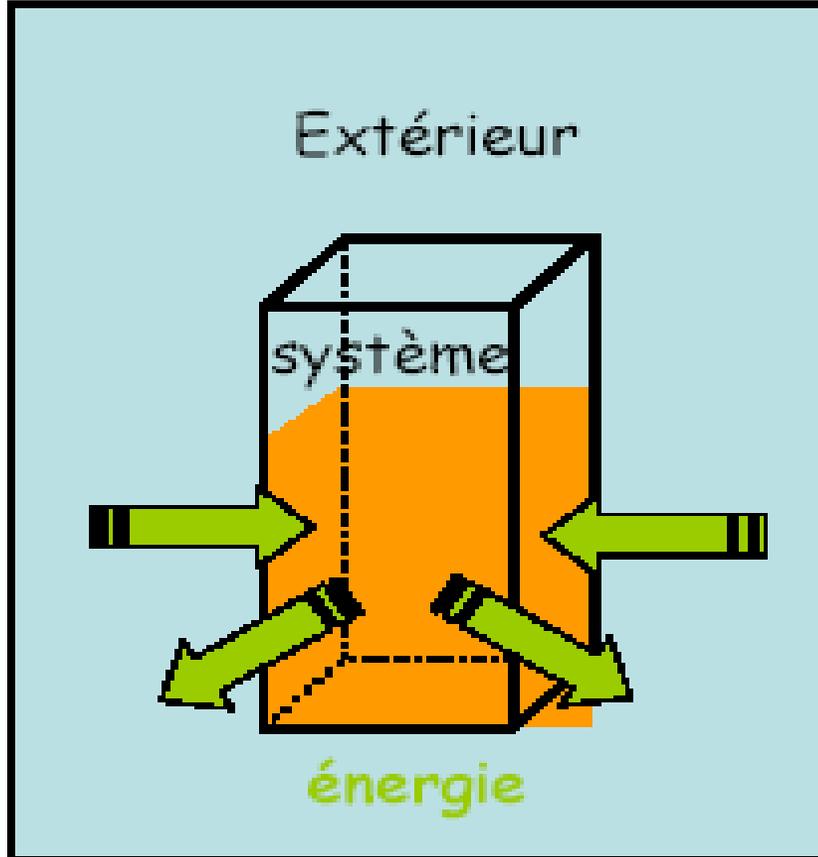


L'énergie chimique est emmagasinée dans les liaisons chimiques.

Elle peut être récupérée sous forme de

- chaleur (souvent)
- d'électricité
- d'énergie mécanique (moteurs à explosion)
- de lumière.

## 6.2.2 Système thermodynamique



L'ensemble « système + extérieur » est appelé « univers »

Ce qui sort du système est « perdu » par lui : **signe -**  
Ce qui entre dans le système a un **signe positif +**

**Système fermé** : sans échange avec l'extérieur

**Système ouvert** : échanges avec l'extérieur

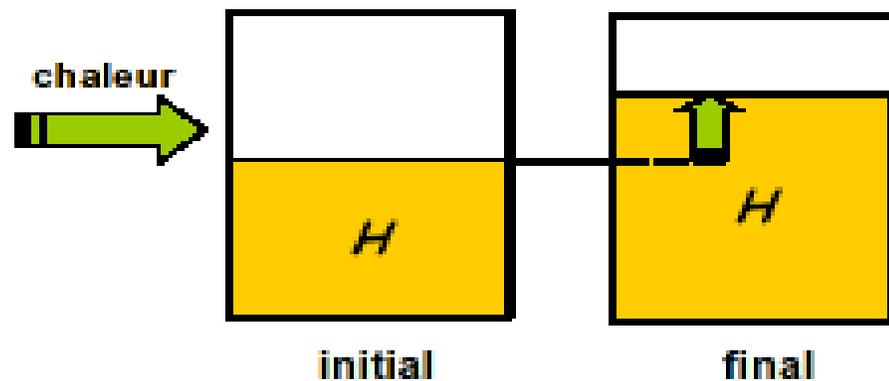
### 6.2.3 L'enthalpie H

« chaleur intérieure » = chaleur produite ou utilisée à  
pression constante                      unité : J, kJ ou kJ·mol<sup>-1</sup>

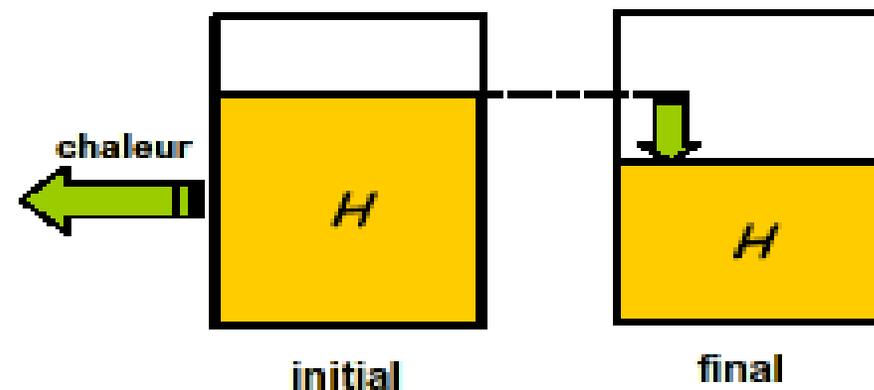
H est une fonction d'état :

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}$$

Ne dépend pas de « l'histoire de l'échantillon »



Processus endothermique  
 $\Delta H > 0$



Processus exothermique  
 $\Delta H < 0$

## 6.2.4 Changements d'états

fusion

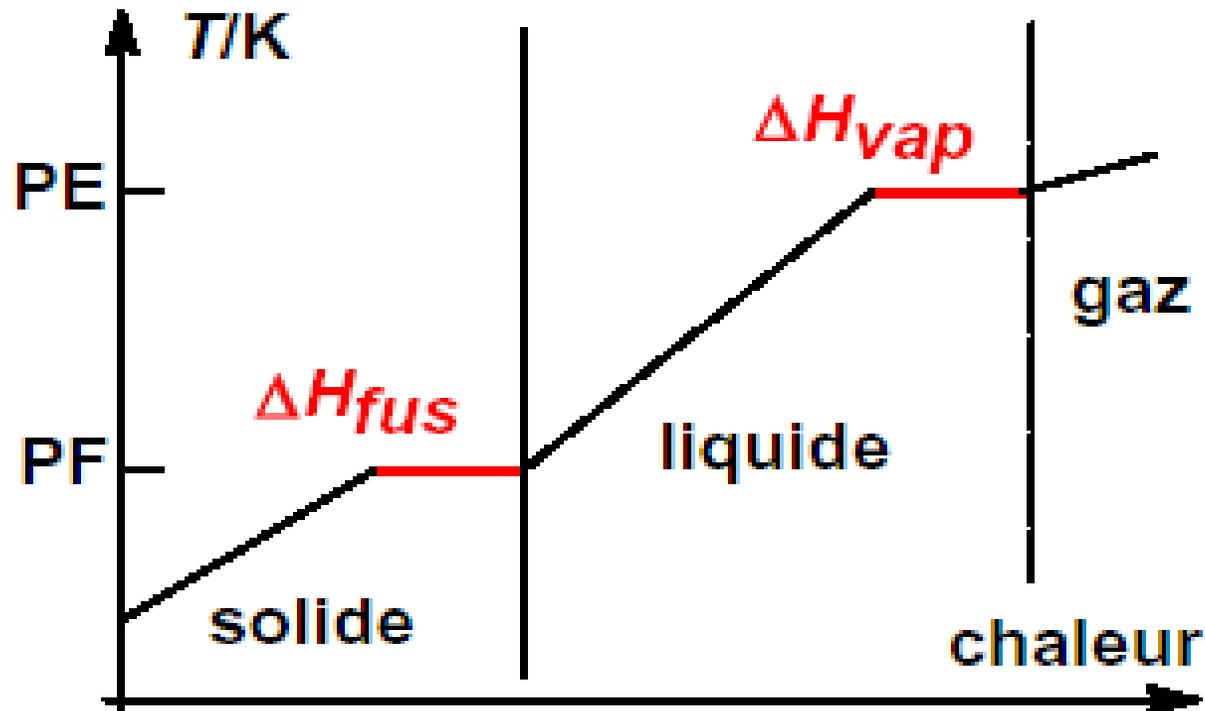
$$\Delta H_{fus} = H_{liq} - H_{sol}$$

vaporisation

$$\Delta H_{vap} = H_{gaz} - H_{liq}$$

sublimation

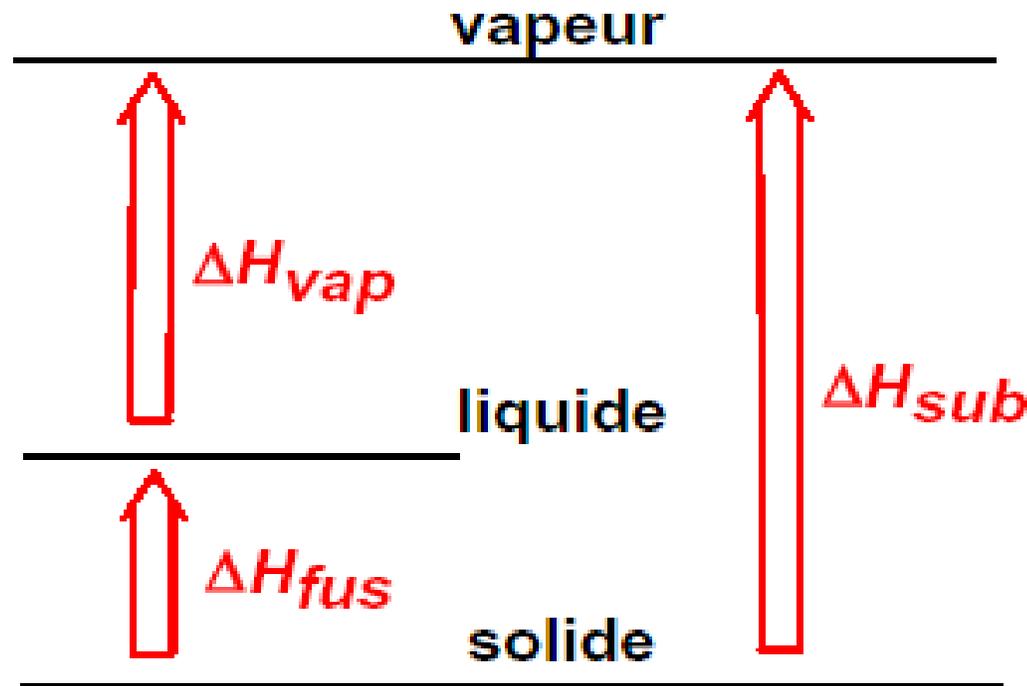
$$\Delta H_{sub} = H_{gaz} - H_{sol}$$



Etat standard :  
 $T_{transf}$ , 1 atm,  
subst. pure

# Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



	$\Delta H^0_{fus} + 6,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	273,15 K
Exemple : H <sub>2</sub> O	$\Delta H^0_{vap} +40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	373,15 K
	$\Delta H_{vap} +44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	298,15 K
	$\Delta H^0_{sub} +46,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	373,15 K

## 6.2.5 Enthalpie standard de formation

$\Delta H^0 =$  variation d'enthalpie dans  
les conditions standards  
25 °C et 1 atm ( $1,014 \cdot 10^5$  Pa)

L'enthalpie standard de formation d'une substance est la variation d'enthalpie de la réaction chimique qui conduit à sa formation :



$$\Delta H^0_f = \Delta H^0_r$$

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

pour 1 mole, à 25°C,  
à 1 atm, état standard

Par définition : nulle pour les éléments  
 $\Delta H^0_f(\text{élément}) = 0$

Chap.6. La réaction chimique  
Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Quelques valeurs en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :

$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103,8
$\text{CO}(\text{g})$	-110,5	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49,0
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$	-250,0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277,7
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1260

Exemple : pile à combustible



$$\Delta H_r^0 = -571,6 \text{ kJ}$$

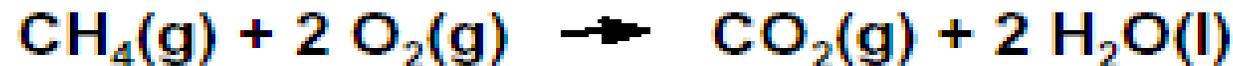
2 moles de  $\text{H}_2\text{O}$  sont produites, donc

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_r^0 / 2 \text{ mol} = -285,8 \text{ kJmol}^{-1}$$

## 6.2.6 Enthalpies de réaction

$$\Delta H^0_r = \sum n_p \cdot (\Delta H^0_f)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H^0_f)_r$$

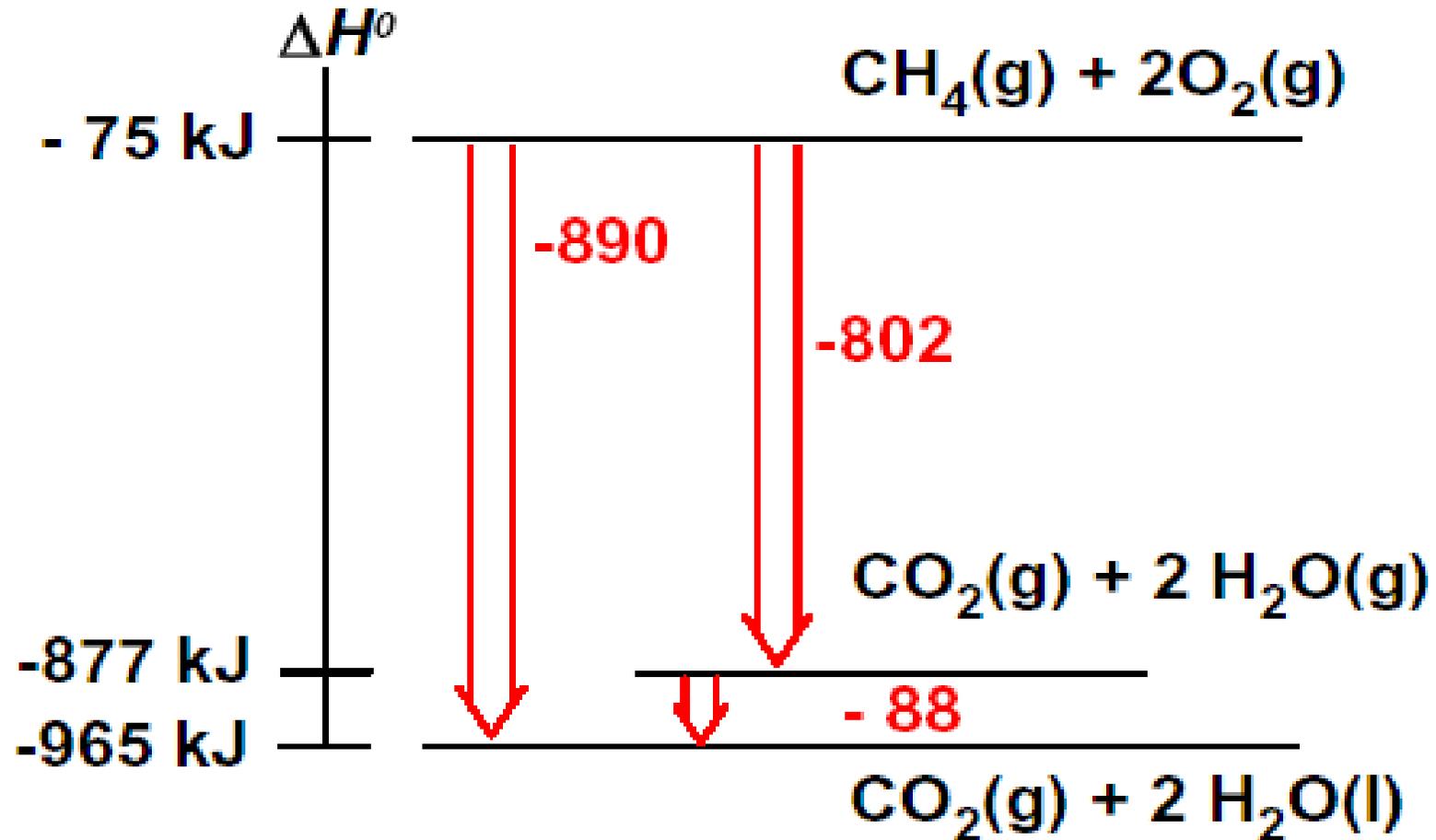
En kJ (parfois  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $n$  = coefficients stoechiométriques  
 $\Delta H^0_f$  = enthalpies de formation dans les conditions standards



$$\Delta H^0_r = -393,5 - 2 \times 285,8 - (-74,9) - 2 \times 0 = -890,2 \text{ kJ}$$

# Chap.6. La réaction chimique

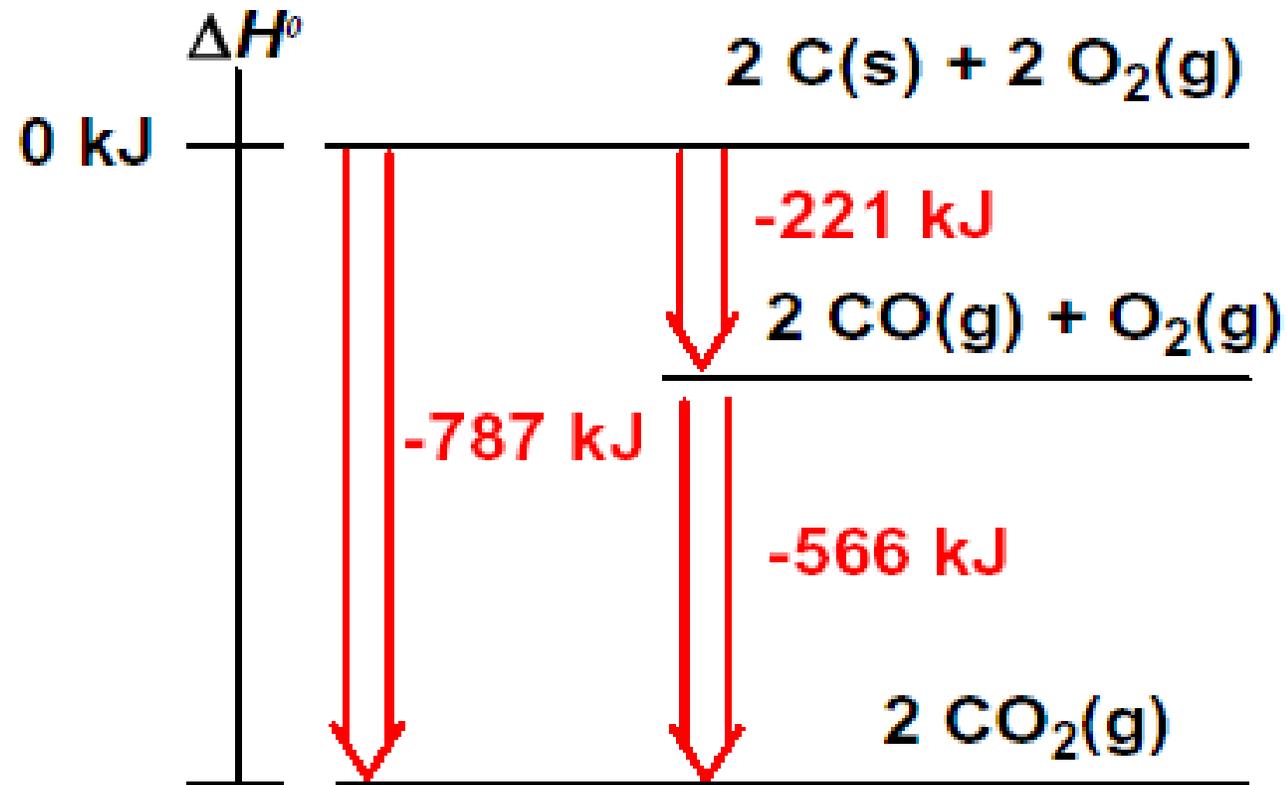
Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



## Loi de G. Hess (1840)

$\Delta H^0$  = variable d'état ; ne dépend que des états initial et final, donc :

$$\Delta H^0_r = \sum \Delta H^0_r(i)$$



# Chap.6. La réaction chimique

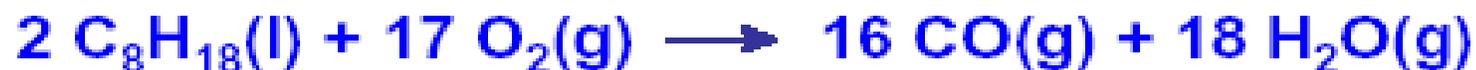
## Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

### Exercice

Combien perd-on d'énergie si 10% de 2 moles d'octane sont brûlés en CO et non en CO<sub>2</sub> ?



$$\Delta H_r^0 = 16(-393,5) + 18(-241,8) - 2(-250) = -10148 \text{ kJ}$$



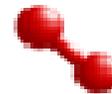
$$\Delta H_r^0 = 16(-110,5) + 18(-241,8) - 2(-250) = -5620 \text{ kJ}$$

### Bilan

$$\Delta H_r^0 = 0,9 \cdot (-10148) + 0,1 \cdot (-5620) = -9695 \text{ kJ}$$

**Perte d'énergie (%) : 4,5 %**

## Exercice: la photosynthèse



Calculer l'énergie nécessaire pour synthétiser 1 g de glucose

$$\Delta H_r^0 = -1260 - 6(-393,5) - 6(-285,8) = +2816 \text{ kJ}$$

$$MM \quad 6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16 = 180 \text{ daltons}$$

pour 1 g de glucose : **15,6 kJ**

A l'inverse, la combustion de 1 g de glucose fournit **15,6 kJ**

La chaleur spécifique de  $\text{H}_2\text{O}$  vaut  $4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

15,6 kJ permettent l'élévation de la température d'un litre d'eau de 3,7 K

## 6.2.6 L'entropie

L'entropie  $S$  est la mesure du désordre d'un système  
unité :  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ainsi :

$S(\text{gaz}) > S(\text{liquide}) > S(\text{solide})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $188,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $69,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ $47,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$S$  mesure aussi l'uniformité d'un système

1 l NaCl 1 M + 1 l NaCl 0,1 M       $S_1$

2 l NaCl 0,55 M       $S_2$

$S_1 < S_2$



l'encre dans l'eau

Exemple : encre dans l'eau

## Variation d'entropie

$$\Delta S^0_r = \sum n_p (S^0)_p - \sum n_r (S^0)_r$$

<sup>0</sup> = conditions standard

- fusion de la glace :  
 $\Delta S^0_{fus} = 69,6 - 47,9 = + 21,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$   
1 part.      2 part.       $\Delta S^0_r > 0$
- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$   
4 part.      2 part.       $\Delta S^0_r < 0$

## Deuxième principe de la thermodynamique

Processus spontané :  $\Delta S > 0$

## 6.2.8 L' énergie libre ou de Gibbs

Processus favorables :

$$\Delta H_r^0 < 0 \text{ (exothermique) et/ou } \Delta S_r^0 > 0$$

Et si  $\Delta H_r^0 < 0$  et  $\Delta S_r^0 < 0$  ? ou  $\Delta H_r^0 > 0$  et  $\Delta S_r^0 > 0$  ?

Énergie de Gibbs

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

unité : kJ ou kJ·mol<sup>-1</sup>

Transformation chimique :

$$\Delta G_r = \sum n_p (\Delta G)_p - \sum n_r (\Delta G)_r$$

Réaction spontanée si :

$$\Delta G_r < 0$$

## Relation avec la constante d'équilibre

$$\Delta G_r = -RT \cdot \ln K$$

à  $P$  constante

### Exemple



A 298 K

$$\Delta G_r^0 = 58 - 298 \cdot 0,176 = + 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln K(298) = - 6 / (8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298) = -2,42$$

$$K(298) = 0,09$$



A température ambiante, l'équilibre est déplacé à gauche

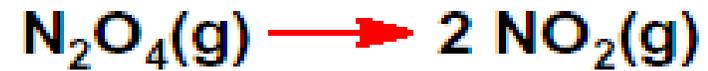
**A 398 K**

**Si  $\Delta H, \Delta S(398) = \Delta H, \Delta S(298)$  :**

$$\Delta G_r = 58 - 398 \cdot 0,176 = -12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln K(398) = 12 / (8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 398) = 3,63$$

$$K(398) = 37,7$$



L'équilibre est déplacé à droite

Autre exemple



$$\Delta H_r^0 = -92,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{favorable}$$

$$\Delta S_r^0 = -198 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{défavorable}$$

La réaction est favorisée enthalpiquement  
défavorisée entropiquement