

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)

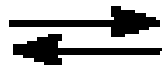
Réactions complètes et équilibres



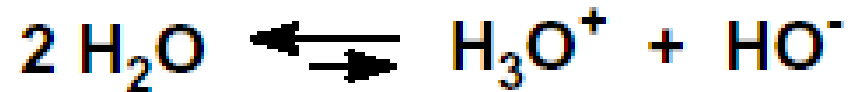
réaction complète g-d



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

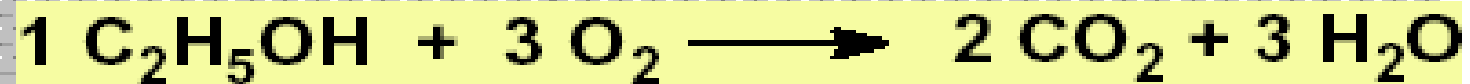
Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

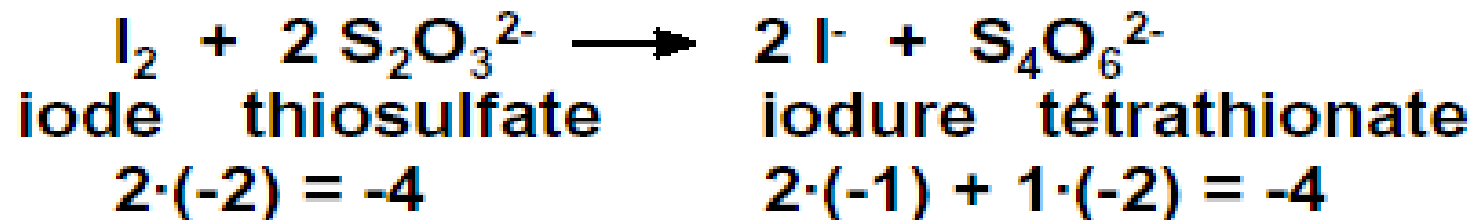


2 at. de carbone	≠	1 at. de carbone
6 at. d'hydrogène	≠	2 at. d'hydrogène
3 at. d'oxygène	=	3 at. d'oxygène

- a) C : mettre 2 CO_2
- b) H : mettre 3 H_2O
- c) O : à droite 7, donc 3 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)



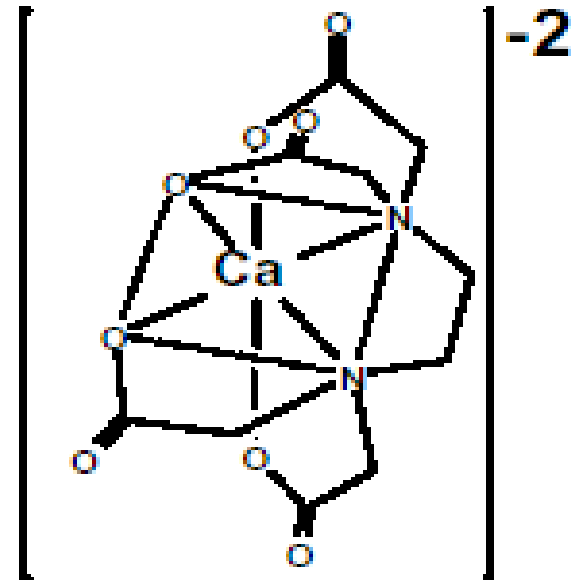
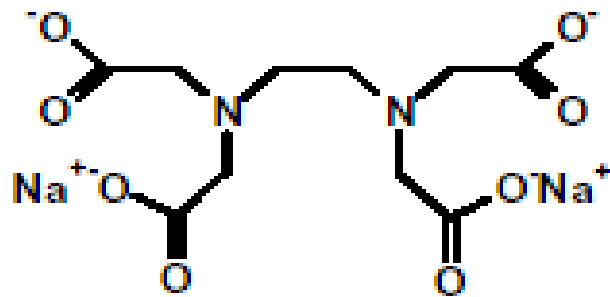
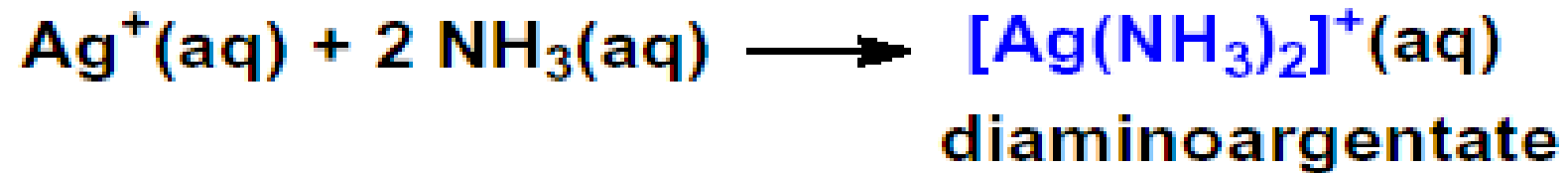
L'hydroxyde d'Al (blanc, floconneux)
est utilisé pour clarifier les eaux troubles

Fixation de substrat (complexation)



Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



6.1.2 Classifications des réactions chimiques

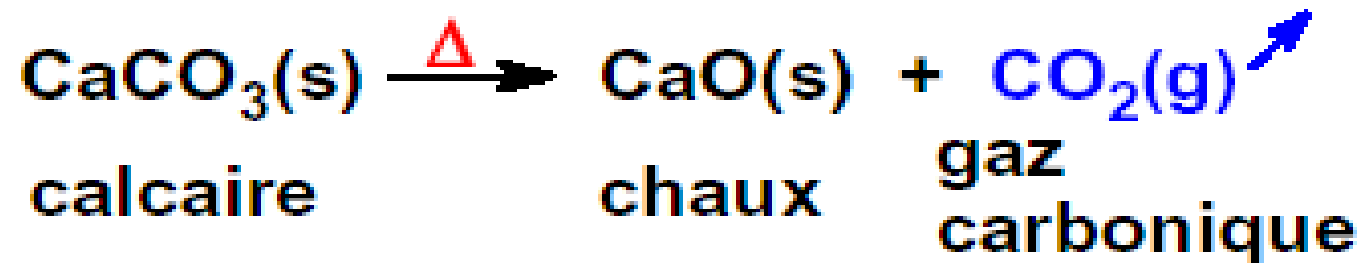
Par types de réactions :

1. Équilibres (cas général)



Ammoniac : 5^e produit chimique en tonnage,
(production : > 1,5·10⁷ tonnes/an)

2. Réactions « complètes » (équilibres déplacés)

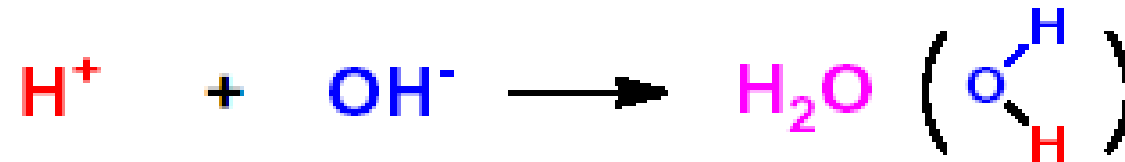


Δ = symbole pour "chauffage"

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)



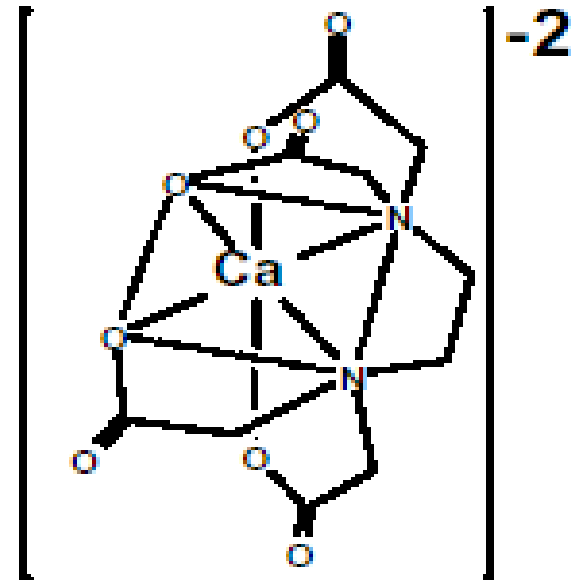
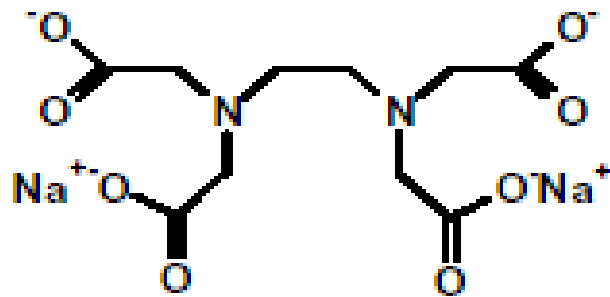
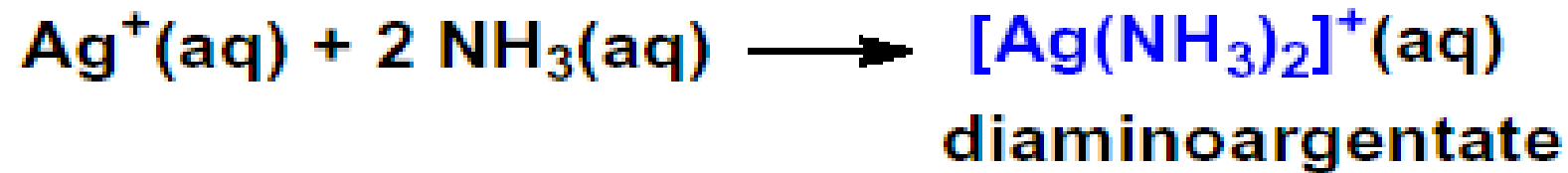
L'hydroxyde d'Al (blanc, floconneux)
est utilisé pour clarifier les eaux troubles

Fixation de substrat (complexation)

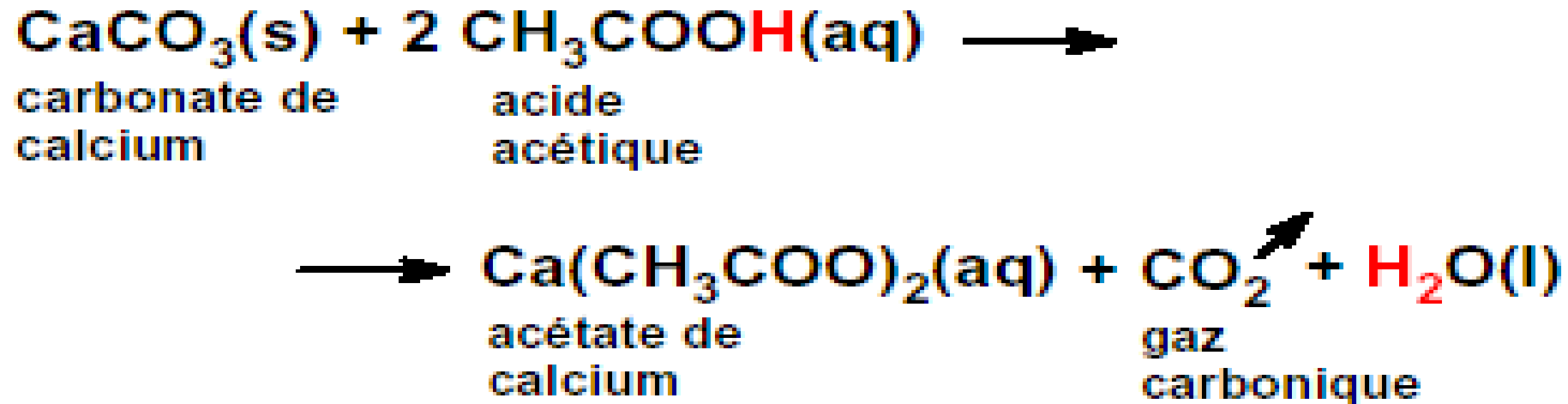


Chap.6. La réaction chimique

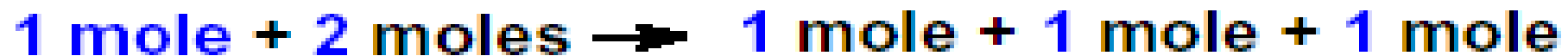
Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



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 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 CaCO_3 :
 $0,0416/2 = 0,0208 \text{ mol CaCO}_3$
 $0,0208 \cdot 100,09 = 2,08 \text{ g}$

2. Quel volume de CO_2 se dégage-t-il dans la réaction précédente (à 0.9 atm et 28 °C) ?

1 mole de CaCO_3 donne 1 mole de 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 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**

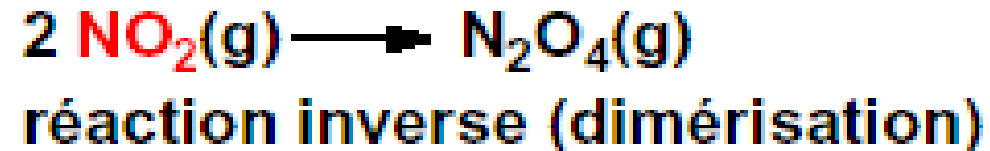
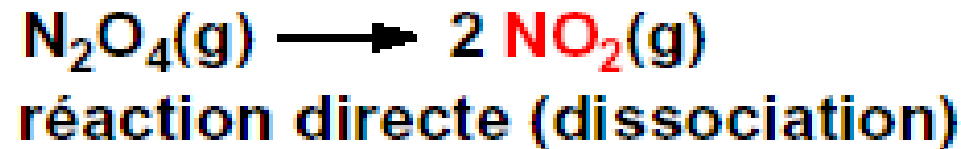
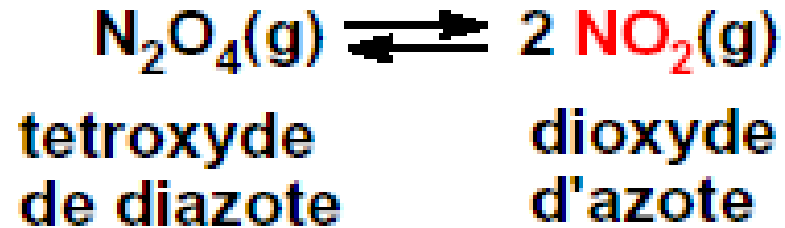


On tente de dissoudre 10 g de CaCO_3 par 50 ml de vinaigre (5% AcOH, $d = 1$).

1. 10 g $\text{CaCO}_3 = 10/100,09 = 0,0999$ mol
2. 50 ml vinaigre = 0,0416 mol AcOH
3. pour 1 mole CaCO_3 , 2 moles AcOH il faudrait 0,1998 mol AcOH
4. On dissoudra donc au maximum : $0,0416/2 = 0,0208$ 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



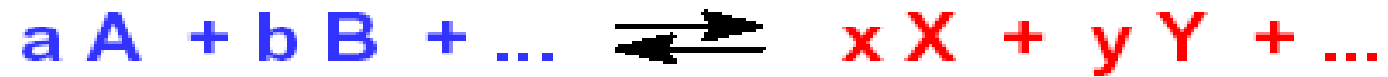
Note: L'équilibre est atteint dans un sens comme dans un autre

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

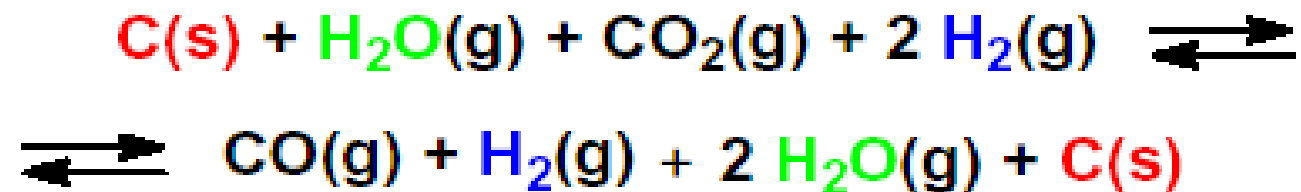
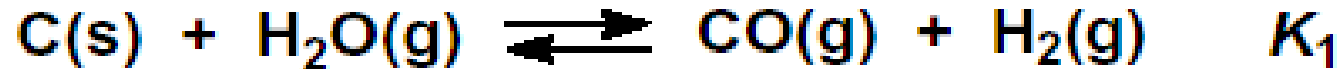
$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3} = \left(\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3} \right) \cdot (RT)^{-2}$$

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

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
- 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 !

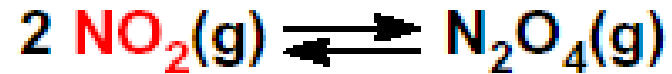
$$K_3 = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^2}$$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

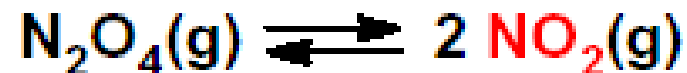
Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Attention à la formulation !

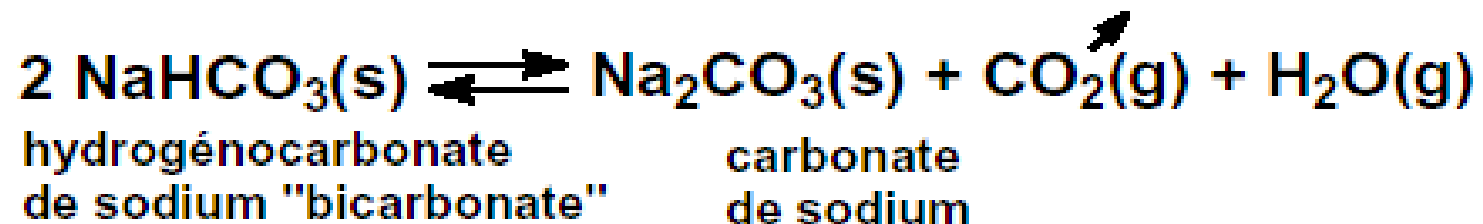


$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = 1,52 \text{ atm}^{-1} \quad (T = 100^\circ\text{C})$$



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

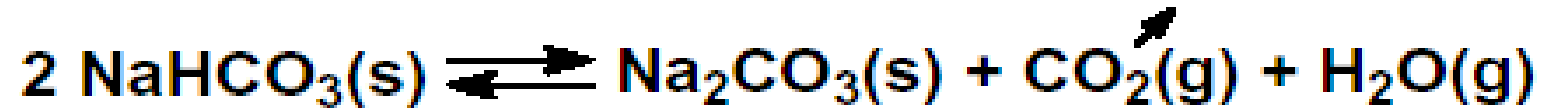
Exemples de calcul



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

Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



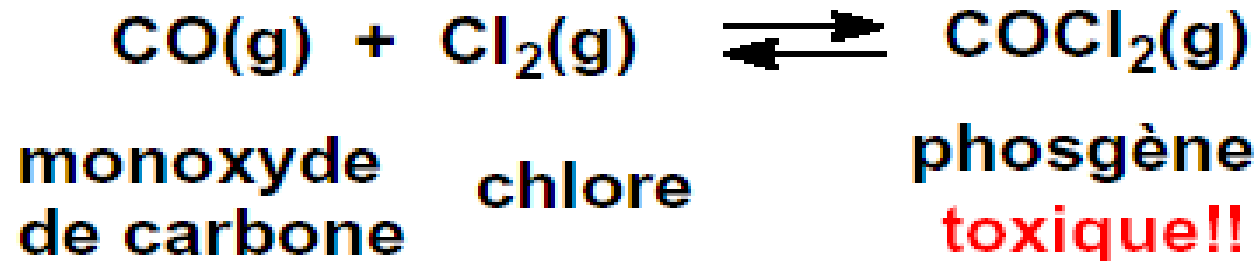
L'hydrogénocarbonate de sodium est utilisé comme source de CO_2 dans les levures synthétiques et dans certains extincteurs

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 ₂]/M	[COCl ₂]/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

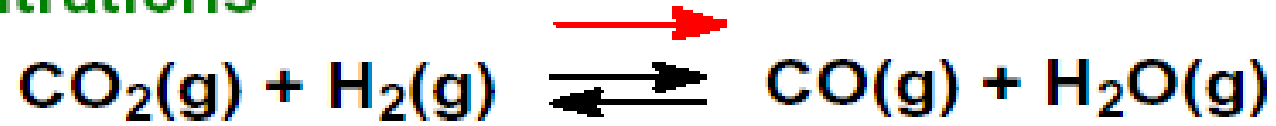
1. Les concentrations des réactif(s), produits(s)
2. Le volume ou la pression
3. La température

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 CO₂**, l'équilibre se déplace à droite

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

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

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

Vérification

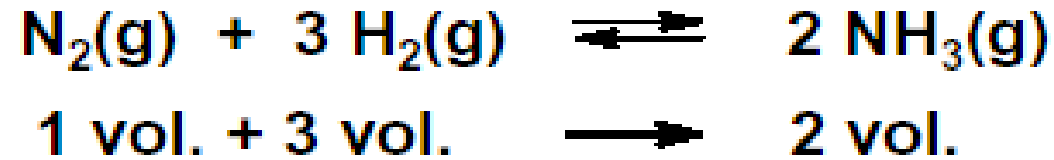
$$K_c = (0,1073) \cdot (0,0323) / (0,0527) \cdot (0,1187) = 0,554$$

Si l'on ajoute CO(g) ou H₂O(g), l'équilibre se déplace à gauche ←

Chap.6. La réaction chimique

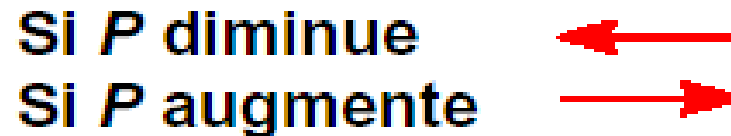
Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

2. Pression (volume)



Pour un système fermé:

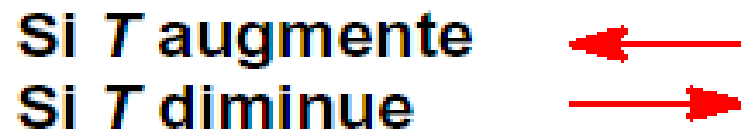
La réaction de gauche à droite se fait avec contraction de volume (à P constante), donc diminution de pression (à V constant)



3. Température



La réaction de gauche à droite est exo-énergétique

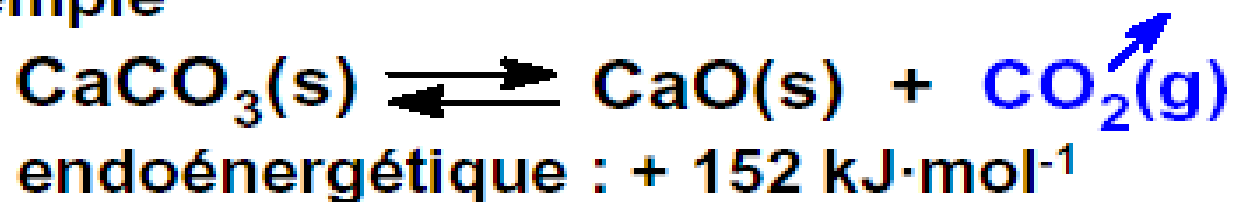


P élevée, T basse, excès N_2
maximisent le rendement
de NH_3

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
CaCO₃, CaO varient : rien ne se passe

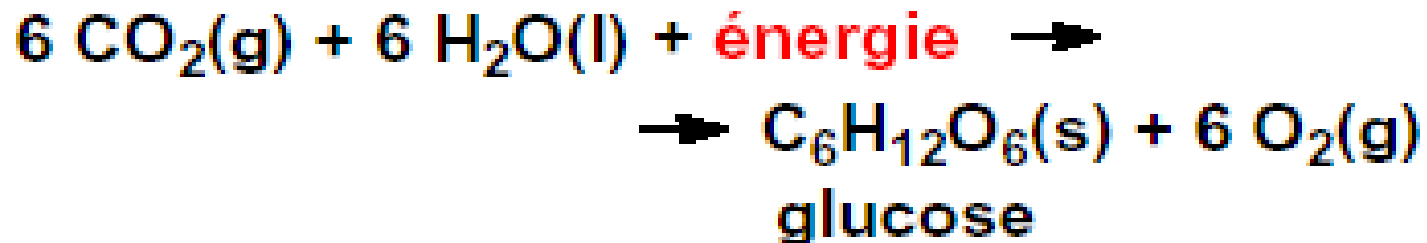
6.2. Thermodynamique

6.2.1 L' énergie

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

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

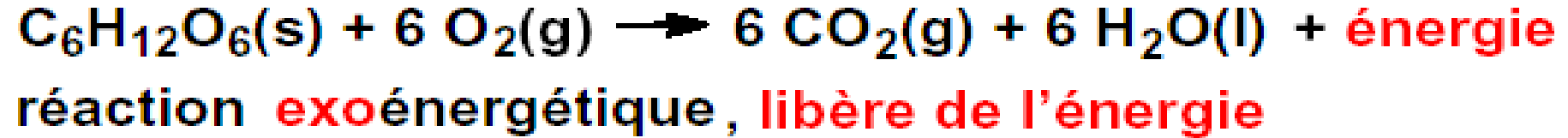
- énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} mv^2$
- énergie potentielle E_p
- énergie chimique : exemple, la photosynthèse



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

Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

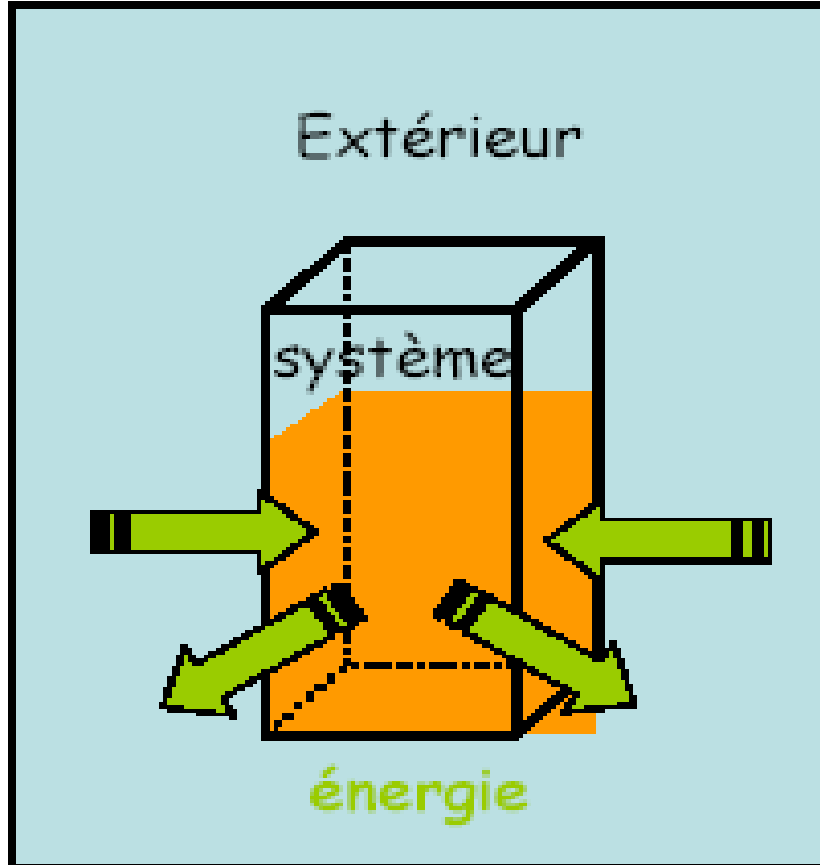


L'énergie chimique est emmagasinée dans les liaisons chimiques.

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

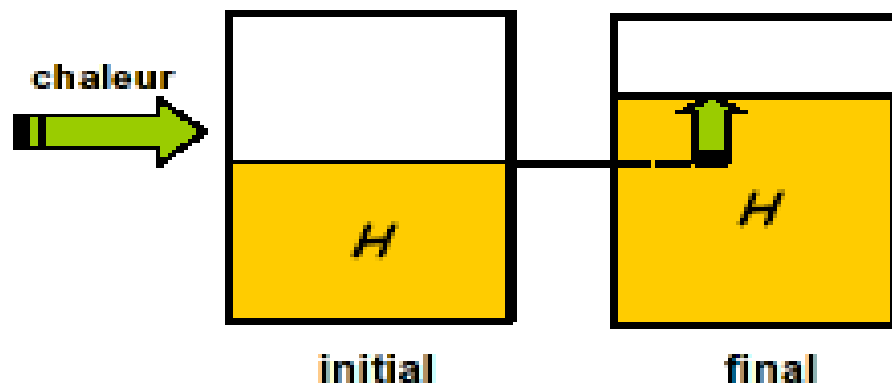
6.2.3 L'enthalpie H

« chaleur intérieure » = chaleur produite ou utilisée à
pression constante unité : J, kJ ou kJ·mol⁻¹

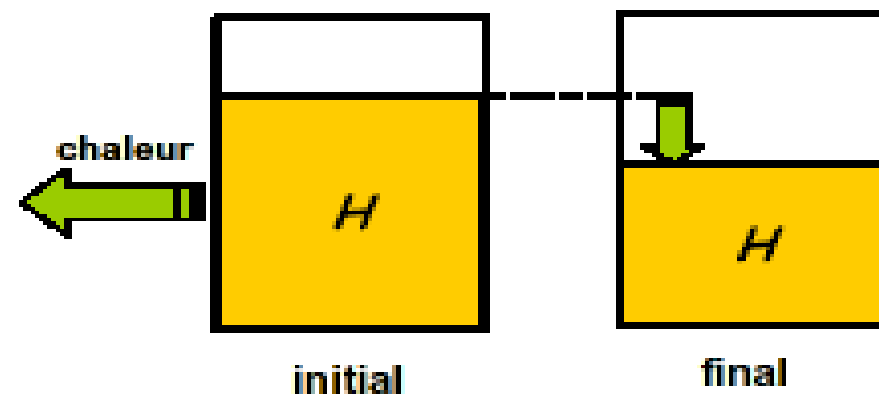
H est une fonction d'état :

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

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

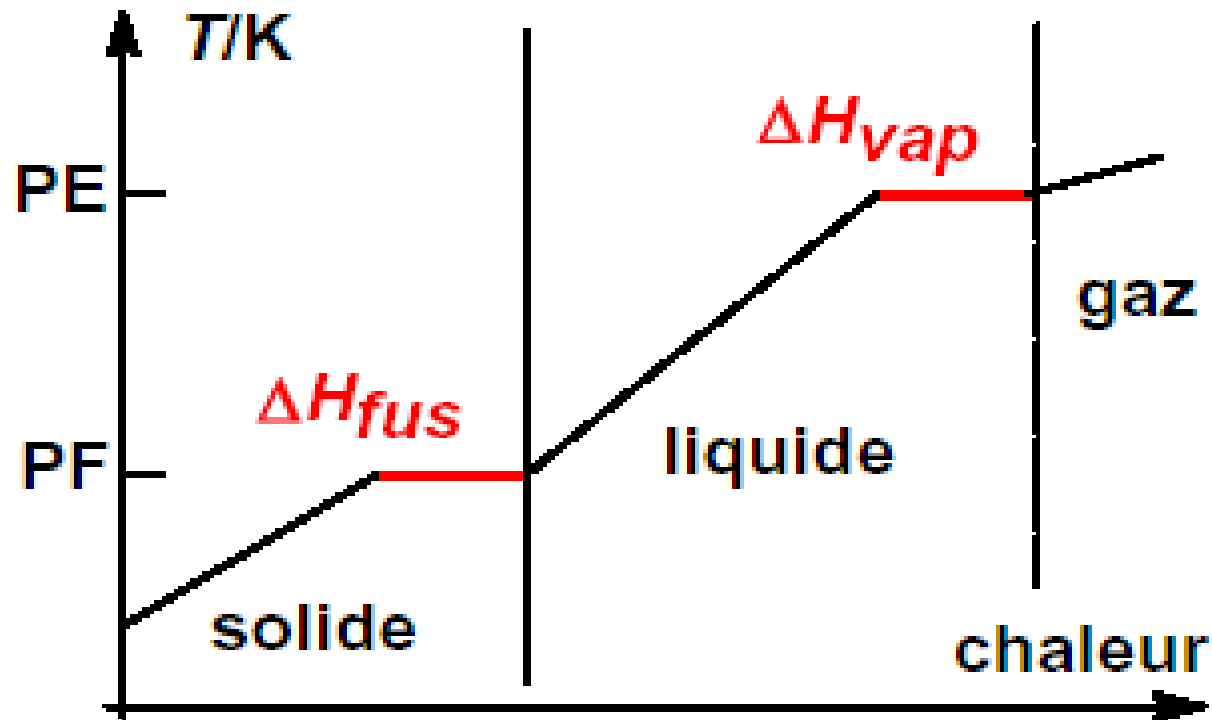
$$\Delta H_{fus} = H_{liq} - H_{sol}$$

vaporisation

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

sublimation

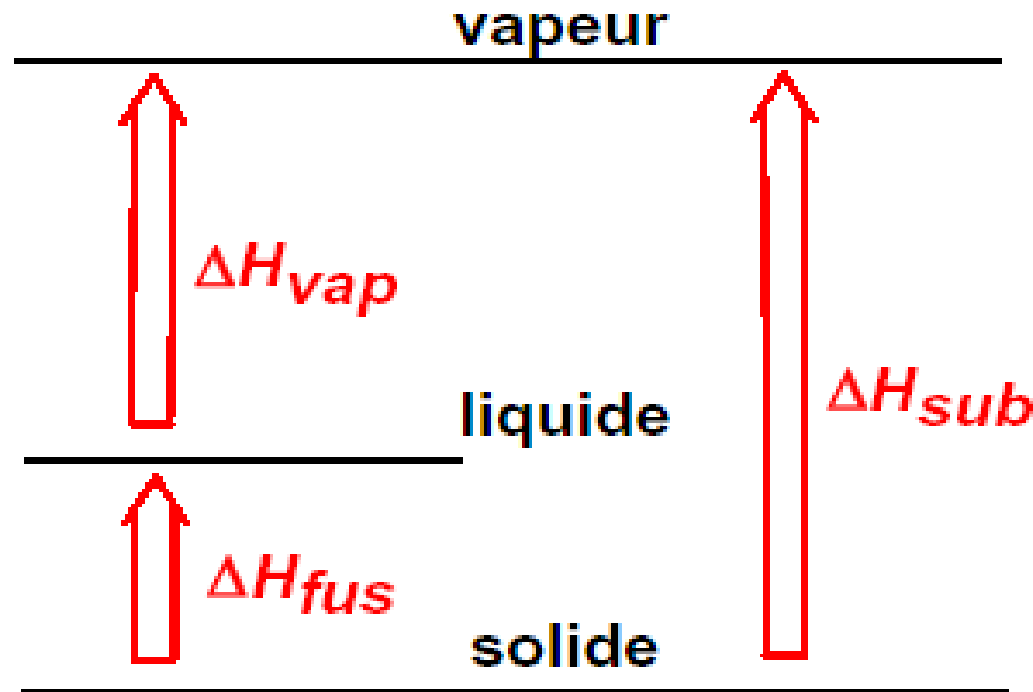
$$\Delta H_{sub} = H_{gaz} - H_{sol}$$



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

Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



	$\Delta H_{fus}^0 + 6,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	273,15 K
Exemple : H ₂ O	$\Delta H_{vap}^0 + 40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	373,15 K
	$\Delta H_{vap} + 44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	298,15 K
	$\Delta H_{sub}^0 + 46,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	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 H_2O 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

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

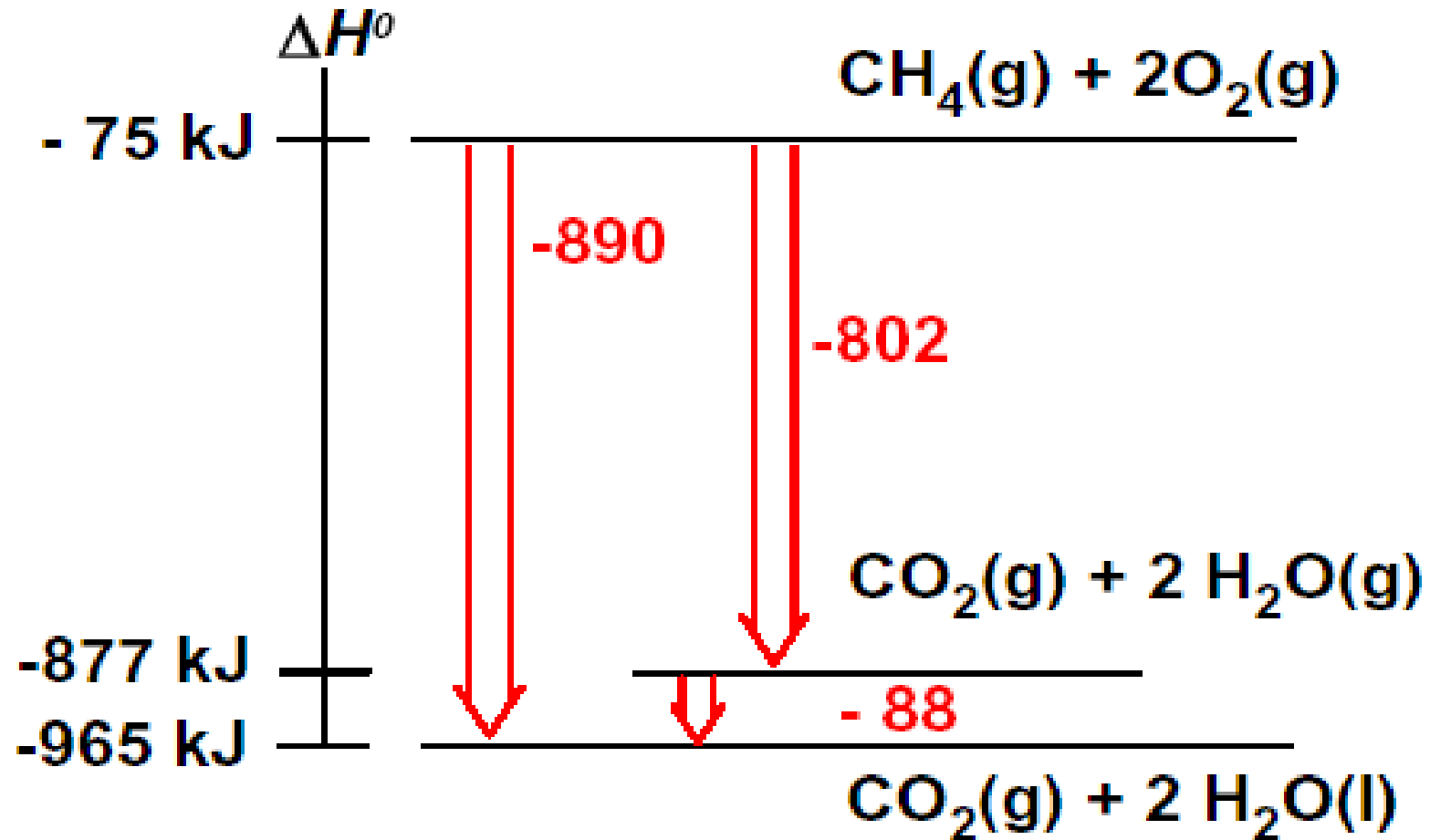
En kJ (parfois $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), n = coefficients stoechiométriques
 ΔH^0_f = enthalpies de formation dans les conditions standards



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

Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



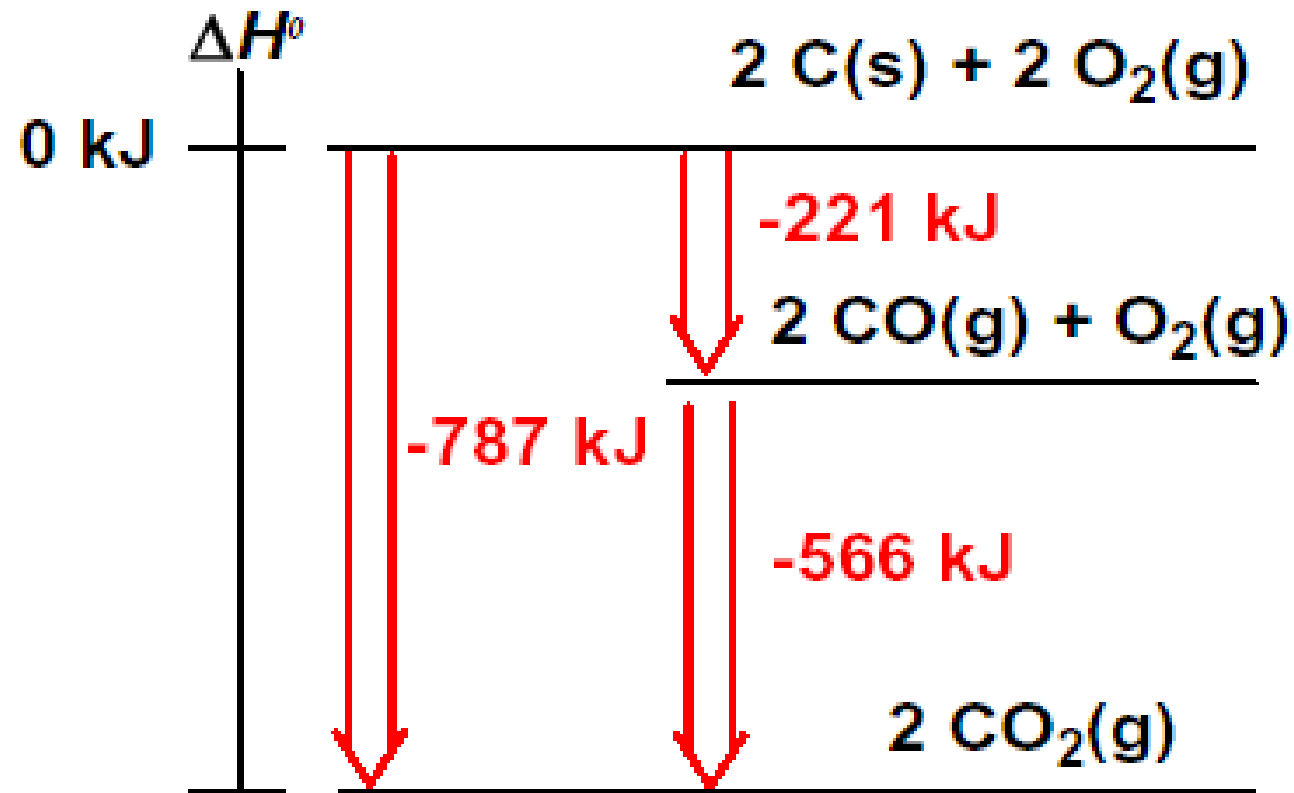
Chap.6. La réaction chimique

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Loi de G. Hess (1840)

ΔH^0 = variable d'état ; ne dépend que des états initial et final, donc :

$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_r^0(i)$$



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 CO₂ ?



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



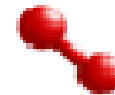
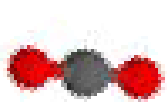
$$\Delta H_r^0 = 16(-110,5) + 18(-241,8) - 2(-250) = -5620 \text{ kJ}$$

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 H_2O 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

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

⁰ = 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⁻¹

Transformation chimique :

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

Réaction spontanée si :

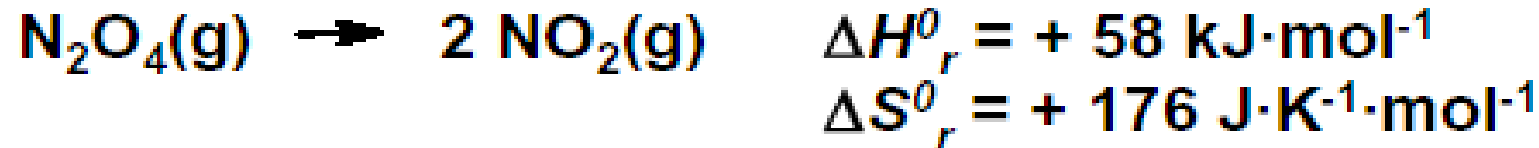
$$\Delta G_r < 0$$

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

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

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

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



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