

LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE



- Le décollage de la navette spatiale requiert une énergie voisine de 2×10^{10} kJ. Un sixième de cette quantité provient de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène (moteurs principaux), le reste étant fourni par le perchlorate d'ammonium (carburant solide des moteurs de fusées). Cette énergie équivaut à la consommation d'électricité d'une ville d'un million de personnes durant un peu moins d'une journée. De façon moins spectaculaire, notre vie quotidienne dépend de diverses sources d'énergie (soleil, charbon, pétrole, gaz naturel, hydroélectricité, centrales nucléaires, piles électrochimiques, etc.), que l'on s'efforce de mieux contrôler pour les rendre plus sécuritaires et plus respectueuses de l'environnement.

La **thermodynamique chimique** étudie les aspects énergétiques mis en jeu dans les réactions chimiques. Dans le cours *Chimie générale*, les notions de chaleur de réaction et de variations d'enthalpie ont déjà été exposées; dans cette présentation, nous irons un peu plus loin, en tentant d'explicitier de façon quantitative pourquoi certains composés réagissent spontanément entre eux, sans aucune intervention extérieure, alors que d'autres restent dans leur état initial.

Plan du chapitre

Les définitions de base

L'énergie

Le travail

La chaleur

Le premier principe de la thermodynamique

L'énergie interne et l'enthalpie

L'entropie et la spontanéité des réactions

L'entropie : une mesure de l'ordre (ou du désordre!)

Le deuxième principe de la thermodynamique

Le troisième principe de la thermodynamique

La fonction de Gibbs et S_{univers}

L'influence de la température sur la fonction de Gibbs

La fonction de Helmholtz, la fonction de Gibbs et le travail

La fonction de Gibbs et la constante d'équilibre

L'activité, la concentration et les équilibres

La température et la constante d'équilibre

La règle de Trouton

Le potentiel d'électrode et la thermodynamique

LES DÉFINITIONS DE BASE

Un **système chimique** est un ensemble de substances susceptibles ou non de réagir ensemble : il représente l'objet sous étude. On appelle **système fermé** (ou système clos) un système dans lequel la matière reste confinée, seule l'énergie pouvant être échangée avec le **milieu extérieur** (ou **milieu ambiant, environnement**). Les substances chimiques présentes, par exemple, dans un becher constituent un système fermé ; le becher, l'air, les murs du laboratoire, etc. représentent le milieu extérieur ; l'ensemble est l'**univers**.

Un système est dit **en équilibre** lorsque ses propriétés ne varient pas avec le temps, ce qui implique trois conditions qui doivent être remplies simultanément : la température, T , doit être identique en tout point, la pression, P , doit être la même partout et, finalement, la composition chimique est uniforme et ne doit pas varier.

L'état d'un système est décrit complètement par un certain nombre de variables indépendantes, si ces dernières suffisent pour le décrire et exprimer les valeurs numériques de ses propriétés : la température, la pression, la quantité de matière et son état (gazeux, liquide ou solide) font partie de ces variables. Ainsi, un système constitué de n moles d'un gaz parfait peut être défini par la seule connaissance de P et de T , par exemple ; ses autres propriétés peuvent être connues ou calculables. C'est ainsi que le volume, V , peut se déterminer à partir de l'équation des gaz parfaits :

$$V = \frac{nRT}{P}$$

On aurait aussi pu utiliser n , T et V au lieu de n , T et P pour décrire l'état du système, puisqu'il existe une relation entre n , T , P et V . Une telle relation mathématique s'appelle **équation d'état** du système.

Les fonctions, qui décrivent les propriétés thermodynamiques des systèmes et qui ne dépendent que de l'état initial et de l'état final sont dites **fonctions d'état** : elles sont indépendantes de la façon dont le changement se produit.

L'ÉNERGIE

On doit lutter contre les forces de gravité terrestre lorsqu'on monte un escalier, contre les forces de frottement lorsqu'on roule à bicyclette. On peut effectuer ces activités parce qu'on a la capacité ou l'**énergie** de le faire, cette dernière étant fournie par la nourriture que l'on a absorbée. L'énergie issue de nos aliments est de l'énergie emmagasinée dans des composés chimiques et libérée quand ils subissent des transformations à l'intérieur de notre corps.

Toutes les formes d'énergie appartiennent à l'une des deux catégories suivantes : cinétique ou potentielle.

L'**énergie cinétique** découle du mouvement. Ainsi, les entités de matière en déplacement continu et aléatoire, les automobiles sur la route, les électrons se déplaçant dans un conducteur métallique, les molécules qui compriment ou dilatent l'espace les séparant (phénomène qui se traduit par l'émission de sons), etc. possèdent de l'énergie cinétique. L'énergie thermique est directement liée à la température de la matière (théorie cinétique). L'apport de **chaleur** à un échantillon quelconque de matière augmente son énergie thermique, donc sa température.

L'**énergie potentielle** est celle que possède la matière du fait de sa position ou de sa condition. Une brique posée sur le toit d'un immeuble possède plus

d'énergie potentielle (gravitationnelle, dans ce cas) que lorsqu'elle est au sol. Des ions possèdent de l'énergie potentielle (électrostatique). Tous les composés possèdent aussi de l'énergie potentielle, appelée **énergie chimique** : elle résulte des forces d'attraction qui maintiennent les atomes liés les uns aux autres.

L'énergie potentielle constitue une réserve, une possibilité de travail. Elle peut être convertie en énergie cinétique ou en chaleur. Lorsque la brique tombe du sommet de l'immeuble, son énergie potentielle se transforme en énergie cinétique (la brique se déplace) et, finalement, en chaleur lorsqu'elle s'immobilise au sol. Durant les orages, des décharges électrostatiques convertissent l'énergie potentielle en sons (tonnerre), en lumière (éclairs) et en chaleur. Dans une réaction chimique, de l'énergie est échangée avec le milieu extérieur sous forme de chaleur, q , et parfois de travail, w (Figure 1).



(a)



(b)



(c)

Figure 1 Des exemples de conversion d'énergie potentielle. (a) L'eau qui tombe sur le sommet de la roue à aubes la fait tourner, son énergie potentielle se transforme en énergie mécanique. (b) Les éclairs sont une manifestation de l'énergie électrostatique : une décharge convertit cette forme d'énergie potentielle en lumière et en chaleur. (c) Au cours d'un plongeon, l'énergie potentielle du plongeur est convertie en énergie cinétique et finalement en chaleur.

LE TRAVAIL

Pour les besoins de cette présentation, on ne retient principalement que la définition simplifiée du travail mécanique, produit de l'intensité, f , d'une force par la distance, d , parcourue dans sa direction par son point d'application :

$$w = \text{force} \times \text{distance} = fd$$

La force étant exprimée en newtons, produit d'une masse par une accélération ($\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$), et la distance en mètres (m), le travail a pour unité, dans le système international, le joule (J) : $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$.

Un système contenant un gaz échange du travail avec le milieu ambiant lorsque ce gaz se détend contre la pression extérieure, P_{ext} , ou lorsqu'il est

comprimé par une pression extérieure plus élevée. Pour évaluer cet échange, considérons un gaz (le système) contenu dans un cylindre hypothétique fermé par un piston de surface, S . On suppose que la masse du piston est nulle et que son déplacement s'effectue sans frottement. La pression extérieure, P_{ext} , est constante (pression atmosphérique, par exemple). Si la pression du gaz à l'intérieur du système est différente de la pression externe, le piston se déplace spontanément jusqu'à ce que les pressions deviennent égales (*Figure 2*).

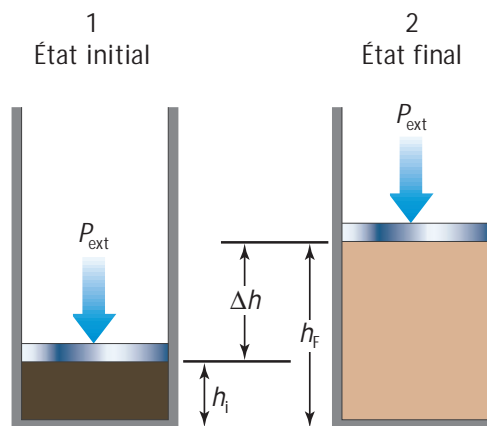


Figure 2 L'expansion d'un gaz

La force qu'exerce le milieu ambiant sur le piston est égale au produit de la pression extérieure par la surface du piston : $f = P_{ext} S$

La distance dans l'expression du travail est représentée par la course du piston, $\Delta h = h_f - h_i$, h_i et h_f étant les hauteurs finale et initiale.

Le travail est alors égal à $w = P_{ext} S \Delta h$.

Le volume occupé par le gaz dans le cylindre est égal au produit de la section, S , par la hauteur, h . Sa variation est égale à

$$\Delta V = V_f - V_i = S h_f - S h_i = S (h_f - h_i) = S \Delta h$$

En remplaçant dans l'expression du travail $S \cdot \Delta h$ par la valeur ΔV , on aboutit à l'égalité

$$w = P_{ext} \Delta V$$

Rappelons-nous les conventions de signe appliquées à la chaleur de réaction : la chaleur absorbée par une réaction endothermique est affectée du signe +, la chaleur dégagée par une réaction exothermique est affectée du signe -. Cette même convention appliquée au travail conduit à introduire un signe - dans l'expression démontrée précédemment :

$$w = -P_{ext} \Delta V \quad (\text{Éq.1})$$

En effet, lorsque le système accomplit un travail, son volume s'accroît et ΔV est positif. Pour que w soit négatif, on doit introduire un signe - dans la formule. Ainsi, lors de l'expansion d'un gaz, le travail est négatif, parce que le système transfère de l'énergie au milieu ambiant. Ce travail effectué contre une pression extérieure est analogue à celui fourni par une personne qui soulève une masse donnée et va à l'encontre de la gravité terrestre (*Figure 3*).

À l'inverse, le travail mis en jeu lors de la compression d'un gaz par une force extérieure est positif : le système « absorbe » cette énergie. Dans ce cas, ΔV étant négatif, le signe - de la formule rétablit le signe positif pour w .

Ce type de travail mettant en jeu des changements de volume contre une pression extérieure est appelé travail *PV*. L'énergie fournie par les moteurs des automobiles, dans lesquels les gaz provenant de la combustion explosive de l'essence ou du carburant diesel forcent les pistons à se déplacer dans les cylindres, est de ce type. Toutefois, l'énergie mise en jeu lors d'une réaction chimique peut aussi se présenter sous d'autres aspects, tels que l'électricité (dans les piles électrochimiques) ou la lumière (dans les réactions fortement exothermiques qui peuvent porter le système à l'incandescence, comme les feux d'artifice).

LA CHALEUR

La chaleur constitue la deuxième manière d'échanger de l'énergie entre un système et son environnement. Benjamin Thompson (1753-1814), comte de Rumford, fut un des premiers scientifiques à proposer l'équivalence entre le travail et la chaleur. Administrateur en chef de l'armée bavaroise, il avait, entre autres charges, celle de superviser la production des canons. À l'époque, on fabriquait le fût d'un canon en perçant un trou dans un cylindre de bronze à l'aide d'alésoirs refroidis à l'eau et dont la rotation était entretenue par un ingénieux système mécanique actionné par des chevaux. Rumford remarqua qu'une grande quantité de chaleur était produite durant l'alésage. Comme aucun élément du système ne refroidissait, il devenait difficile de prétendre que quelque corps avait abandonné du « fluide calorique » en faveur du métal ou de l'eau de refroidissement. Les tenants de cette théorie objectèrent cependant que le métal solide transformé en tournures ou en limaille avait abandonné son fluide calorique. Rumford répondit par l'expérience suivante : il utilisa un outil émoussé, qui n'enlevait presque pas de métal et qui, pourtant, produisait encore plus de chaleur que l'alésoir bien aiguisé. Il conclut, en 1798, que la chaleur était produite par le travail que les chevaux effectuaient. Un an plus tard, Humphrey Davy confirma l'équivalence chaleur-travail, en faisant fondre deux morceaux de glace par le simple frottement de l'un contre l'autre : Davy conclut que le mouvement était la cause immédiate de la chaleur. C'est le physicien anglais James Prescott Joule (1818-1889) qui exprima la première relation quantitative entre les unités de chaleur et les unités de travail. Une calorie (cal), définie à l'origine comme « la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré Celsius la température d'un gramme d'eau au voisinage de 15 °C », est maintenant définie par rapport au joule : $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le premier principe affirme que la **somme de toutes les énergies d'un système isolé, c'est-à-dire d'un système qui n'échange ni travail ni chaleur avec l'extérieur, est constante**. « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. » L'énergie peut se transformer d'une forme à une autre, mais elle ne peut être créée ou détruite : il y a **conservation de l'énergie**. Rappelons ici qu'un principe ne se démontre pas : c'est un postulat, qui n'a évidemment de valeur que si ses conséquences ne sont pas contredites par l'expérience.



Figure 3
Analogie entre travail d'expansion d'un gaz et travail contre la gravité terrestre. La situation d'un gaz, où celui-ci repousse un piston subissant une pression extérieure qui s'oppose à son déplacement, est analogue à celle d'une personne soulevant une masse donnée, que la gravité terrestre a tendance à maintenir au sol. Dans les deux cas, l'énergie mise en jeu est transmise au milieu extérieur.

D'après cet énoncé, l'énergie, quelle que soit sa forme, est bien définie par l'état du système : c'est une fonction d'état. Supposons qu'un système clos, évoluant d'un état initial, i , à un état final, f , échange du travail ou de la chaleur avec l'extérieur ; puisqu'il n'est plus isolé, son **énergie interne**, E , va varier de $\Delta E = E_f - E_i$. Il est assez logique d'admettre que E s'accroît du travail ou de la chaleur reçu par le système ou, inversement, qu'elle diminue du travail ou de la chaleur fourni au milieu extérieur. On peut poser l'égalité

$$\Delta E = q + w, \quad (\text{Éq.2})$$

où ΔE représente la variation d'énergie interne du système entre les états final et initial, q , la quantité de chaleur et w , le travail échangé par le système. Ces trois quantités, exprimées en joules dans le système international, sont des quantités algébriques. Si le système perd de la chaleur ou fournit du travail au milieu extérieur, q et w sont négatifs ; au contraire, si le système reçoit de la chaleur ou du travail, q et w sont positifs.

L'expression $\Delta E = q + w$ ne donne que la variation d'énergie interne lors d'un changement d'état et ne donne aucun renseignement sur la valeur absolue de cette énergie dans un état ou dans un autre. On peut dire, par exemple, que, lors d'une transformation, l'énergie interne d'un système a baissé de 300 J, mais la thermodynamique ne permet pas de savoir si l'énergie est passée de 2700 J à 2400 J ou de 4000 J à 3700 J.

Le premier principe exprime l'**équivalence entre le travail et la chaleur**. Supposons, en effet, qu'un système subisse une série de changements qui le ramènent à son état initial : dans ce cas,

$$\Delta E = q + w = 0.$$

Le travail fourni par le système (négatif) est égal à la chaleur qu'il a reçue (positive) ou, inversement, le travail reçu par le système (positif) est égal à la chaleur libérée (négative). On doit toutefois remarquer que, si l'on peut transformer de la chaleur en travail, le premier principe ne dit pas que l'on puisse réaliser cette transformation en totalité.

On déduit aussi du premier principe que l'énergie dégagée lors d'une réaction chimique est égale (en valeur absolue) à l'énergie absorbée dans la réaction inverse.

Le premier principe de la thermodynamique s'applique pratiquement à tous les processus de transformation. Par exemple, les ingénieurs en électricité connaissent la quantité d'énergie qu'une tonne de combustible fossile peut libérer lors de sa combustion ; ils s'efforcent de concevoir le meilleur équipement pour que la transformation de cette énergie en travail utile (la rotation des turbines génératrices d'électricité) soit maximale. Toute l'énergie non convertie en travail est perdue dans l'environnement sous forme de chaleur.

L'ÉNERGIE INTERNE ET L'ENTHALPIE

La plupart des réactions chimiques ont lieu soit à volume constant, soit à pression constante. Nous étudierons successivement ces deux types de réaction, en supposant, pour simplifier, que seul un travail PV peut être mis en jeu durant les réactions.

La chaleur de réaction à volume constant, q_v , est, par exemple, celle de toute réaction ne faisant intervenir que des liquides ou des solides, composés dont le volume reste pratiquement invariable quelle que soit la pression exercée sur eux ou celle que l'on mesure dans une bombe calorimétrique lorsqu'on y détermine

une chaleur de combustion (*Figure 4*). Le récipient central (la bombe), aux parois résistantes, est rempli d'une quantité connue de réactif et d'un excès d'oxygène, le tout à une pression relativement élevée. Une étincelle électrique amorce la réaction explosive et la chaleur dégagée élève la température de la bombe et du milieu environnant. Dans cette configuration, l'échantillon et l'oxygène constituent le système, dont le volume est constant; la bombe et l'eau qui l'entoure constituent le milieu extérieur. Pour calculer la quantité de chaleur émise par la réaction, on a besoin de connaître la capacité calorifique du calorimètre, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de la bombe et de l'eau qui l'entoure de 1 °C. On détermine cette quantité en mesurant l'élévation de température occasionnée par une quantité connue d'énergie électrique ou par une réaction dont on connaît déjà le dégagement de chaleur.

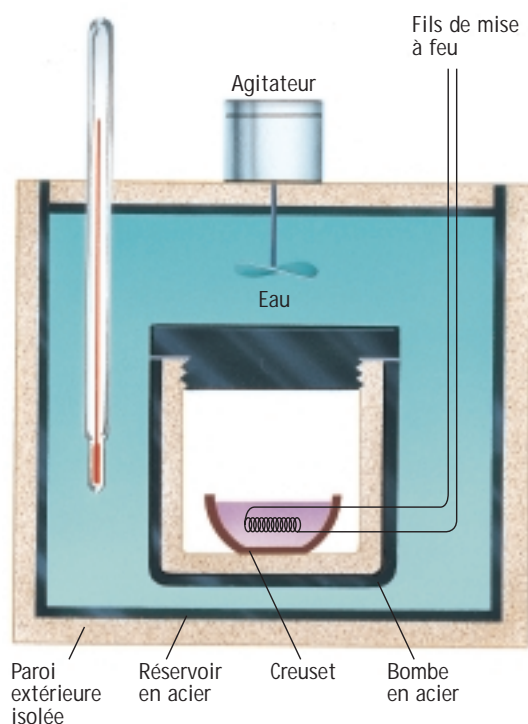


Figure 4 Schéma d'un calorimètre à combustion

En remplaçant w par sa valeur $-P\Delta V$, ΔE s'écrit :

$$\Delta E = q - P\Delta V \quad (\text{Éq.3})$$

À volume constant, $\Delta V = 0$ et $q = q_v$,

$$\Delta E = q_v$$

La chaleur de réaction à volume constant est égale à la variation de l'énergie interne du système.

Une réaction s'effectue à pression constante, lorsqu'elle se produit, par exemple, dans un récipient ouvert soumis à la pression atmosphérique réputée constante pendant le temps de la réaction.

Soit q_p , la chaleur de réaction à pression constante, P . On a

$$\Delta E = q_p - P\Delta V$$

d'où l'on tire

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

En remplaçant ΔE et ΔV par leurs valeurs exprimées en fonction des états final et initial, on obtient

$$q_p = (E_f - E_i) + P(V_f - V_i)$$

que l'on réarrange en

$$q_p = (E_f + PV_f) - (E_i + PV_i)$$

En appelant **enthalpie**, H , l'expression $(E + PV)$,

$$H = E + PV \quad (\text{Éq.4})$$

on obtient finalement

$$q_p = H_f - H_i = \Delta H$$

L'enthalpie, H , somme d'une énergie et d'un produit, PV , dont la différence entre deux états exprime un travail, est une fonction d'état qui s'exprime en unités d'énergie. **La variation d'enthalpie d'un système représente la chaleur de réaction à pression constante.**

Les égalités suivantes relient ces différentes grandeurs :

$$\Delta H = q_p = \Delta E + P\Delta V = q_v + P\Delta V \quad (\text{Éq.5})$$

La variation d'enthalpie ne diffère de la variation d'énergie interne que par la valeur du travail PV effectué à pression constante. Quand ΔV est faible, ce qui est le cas lorsque les réactifs et les produits d'une réaction sont solides ou liquides, on peut confondre q_p et q_v ou ΔH et ΔE . Si certains composés sont gazeux et qu'ils se comportent en gaz parfaits, à température constante, T , on a

$$P\Delta V = RT\Delta n$$

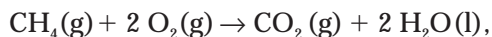
où Δn représente la variation du nombre de moles à l'état gazeux entre les états final et initial.

Les variations d'enthalpie ont été mesurées ou calculées pour des milliers de réactions. Très vite est apparu le besoin de réduire cet ensemble de données à quelque chose de plus opérationnel. Pour ce faire, on a introduit la notion de chaleur de formation ou **enthalpie standard de formation**. Comme on ne peut connaître la valeur absolue de l'enthalpie des composés, on a posé arbitrairement que l'enthalpie des éléments pris dans l'état standard est 0 (zéro). L'**état standard** est représenté par le composé sous sa forme la plus stable, à une pression de 101,325 kPa (1 atm)¹ et à une température donnée. Ainsi, l'enthalpie standard de formation de CO_2 , ΔH_f° , correspond à la chaleur de la réaction



soit -393,5 kJ/mol à 298 K.

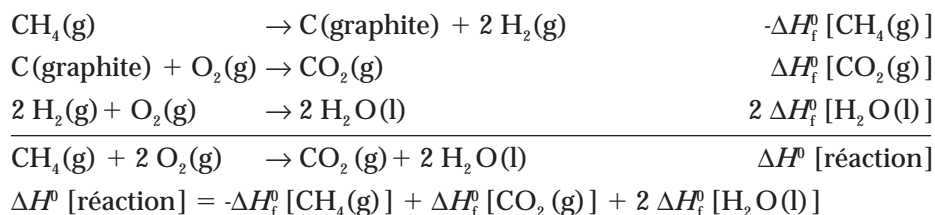
Ce sont ces ΔH_f° , généralement données à 298 K ou 25 °C, que l'on retrouve dans les tables. Elles sont utilisées pour calculer les ΔH° de réactions, en appliquant la loi de Hess (1840), qui montre que la variation d'enthalpie d'une réaction est indépendante du nombre et de la nature des stades intermédiaires. Par exemple, pour calculer ΔH° de la réaction de combustion du méthane,



on suppose que la réaction a lieu en deux temps :

1. dissociation des réactifs en leurs éléments, qui libère leurs enthalpies standards de formation changées de signe (réaction inverse de la formation) ;
2. combinaison des éléments pour donner les produits, ce qui libère les enthalpies de formation standards de ceux-ci.

1. La pression standard a été récemment modifiée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) : le bar a remplacé l'atmosphère. Comme 1 bar est égal à 0,987 atm, ce changement a peu d'impact sur la plupart des valeurs répertoriées jusqu'à maintenant dans les tables.



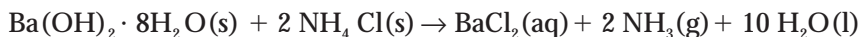
À l'inverse, des ΔH_f° difficiles à mesurer expérimentalement peuvent être calculées à partir de combinaisons de ΔH° [réaction] et des ΔH_f° .

L'ENTROPIE ET LA SPONTANÉITÉ DES RÉACTIONS

En plus d'évaluer les échanges énergétiques se produisant entre un système clos et son environnement, la thermodynamique fournit la base pour déterminer la spontanéité des réactions chimiques. L'adjectif « spontané » qualifie toute réaction chimique qui se produit d'elle-même, sans intervention extérieure. La «spontanéité» indique uniquement le sens d'une réaction chimique et, en aucun cas, ne réfère à la vitesse de ce changement. Beaucoup de réactions spontanées sont rapides; certaines, comme la formation de rouille par oxydation du fer à l'air en présence d'eau, sont lentes; d'autres, comme l'oxydation de l'eau par les ions permanganate ou nitrate en milieu acide, sont si lentes qu'on considère pratiquement qu'elles ne se produisent pas dans les conditions ordinaires. La thermodynamique s'occupe du sens et de l'ampleur des changements chimiques, mais non de la vitesse des changements.

La variation d'enthalpie pourrait *a priori* être utile pour déterminer si une réaction a lieu ou pas. En effet, l'expérience courante montre qu'une grande quantité de processus spontanés sont accompagnés d'une baisse d'énergie. Un objet qui tombe, la combustion des hydrocarbures, le retour à l'état fondamental d'un électron excité dans un atome, etc. ne sont que quelques exemples de changements spontanés qui libèrent de l'énergie dans l'environnement.

Ce facteur enthalpique à lui seul ne suffit toutefois pas pour expliquer la spontanéité des réactions. Il existe de nombreux processus spontanés qui sont endothermiques. Le mélange d'hydroxyde de baryum octahydraté et de chlorure d'ammonium conduit à une solution aqueuse extrêmement froide : la température du système peut baisser d'une trentaine de degrés.



La spontanéité d'une telle réaction endothermique s'explique par l'augmentation du désordre, qui a été présenté de manière qualitative dans le chapitre 1 du volume *Chimie des solutions*.

Les réactions tendent non seulement à donner des produits possédant des liaisons plus fortes que celles présentes dans les réactifs, mais elles tendent aussi à augmenter le désordre du système. L'**entropie**, S , est la fonction thermodynamique qui décrit le niveau de désordre, de chaos, de hasard. L'expérience montre que le désordre, donc l'entropie, s'accroît spontanément. Par exemple, dans une bibliothèque très achalandée, il suffirait de peu de temps pour qu'il devienne quasiment impossible de retrouver un livre, si les préposés au rangement ne remettaient constamment à leur place les

ouvrages sortis des rayons. La variation d'entropie est, dans certains cas, le seul facteur expliquant le changement. Examinons, par exemple, le montage suivant (expérience de Joule) (*Figure 5*) :



Figure 5 L'expérience de Joule. (a) Tout le gaz est contenu dans le flacon de gauche, celui de droite étant vide. (b) On ouvre le robinet reliant les deux flacons : une partie du gaz se déplace dans le flacon de droite. (c) À l'équilibre, la pression du gaz est identique dans chacun des flacons et le désordre a augmenté.

Initialement, tout le gaz considéré comme parfait se trouve dans le ballon de gauche, tandis que l'on a fait le vide dans le ballon de droite. Lorsqu'on ouvre le robinet qui sépare les deux récipients, le gaz diffuse spontanément vers le deuxième flacon et occupe ainsi tout le volume disponible. Comme il n'y a aucun changement ni dans les liaisons intramoléculaires (pas de réaction chimique) ni dans les liaisons intermoléculaires (le gaz a un comportement idéal) et comme aucun travail n'est effectué (l'expansion du gaz se fait contre une pression nulle), il n'y a dans le système aucune variation d'énergie interne ou d'enthalpie. L'augmentation du désordre est le seul élément moteur de ce processus spontané : dans l'état final du système, le gaz occupe un plus grand volume, ses molécules ont plus d'endroits où se trouver, le désordre augmente.

L'ENTROPIE : UNE MESURE DE L'ORDRE (OU DU DÉSORDRE !)

Vers la fin du 19^e siècle, Ludwig Boltzmann (1844-1906), physicien mathématicien autrichien, a montré que l'entropie d'un système est liée au nombre d'arrangements qu'il peut prendre. La conception de Boltzmann peut être illustrée à l'aide de cartes à jouer. Si l'on dispose de deux cartes, il y a 50 % de chances qu'elles se trouvent dans l'ordre croissant. Par contre, la probabilité qu'un paquet de 13 cartes (peut-être tous les cœurs) mélangées au hasard se trouve dans l'ordre croissant n'est plus que de 1 sur plus de 6 milliards de possibilités. Les chances de trouver un paquet de 52 cartes ordonnées après les avoir battues sont encore nettement plus faibles.

On décrit les systèmes chimiques de la même manière. L'arrangement des atomes dans un solide présente un degré élevé d'ordre : l'entropie est faible. D'un autre côté, il existe une multitude de façons dans lesquelles les atomes peuvent s'arranger à l'état gazeux : l'entropie d'un échantillon de matière à l'état gazeux est nettement plus élevée que celle de ce même échantillon à l'état solide.

L'entropie, \mathcal{S} , est une fonction d'état, sa variation est donc indépendante du chemin suivi :

$$\Delta \mathcal{S} = \mathcal{S}_f - \mathcal{S}_i$$

Les variations d'entropie, qui dépendent des changements de l'ordre dans le système, peuvent être prévues à partir de quelques concepts généraux.

- Lorsqu'une substance passe de l'état solide à l'état liquide et de l'état liquide à l'état gazeux, son entropie croît (*Figure 6*). Les entités constituant un réseau cristallin sont disposées selon un ordre très régulier et composent un environnement montrant des distances et des angles identiques, de sorte qu'il devient possible d'identifier une structure élémentaire de base qui se répète dans l'ensemble du solide. Lors de la fusion, cet édifice cristallin s'effondre et les entités n'occupent plus, les unes par rapport aux autres, des positions « fixes » : l'entropie est plus élevée dans le liquide que dans le solide. Finalement, la vaporisation du liquide conduit à un gaz qui occupe tout l'espace disponible. L'augmentation générale de volume signifie que chaque molécule peut se déplacer plus librement et occuper plus de positions que dans le liquide : le gaz est nettement plus désordonné que le liquide et son entropie est plus élevée.

$$S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$$

En général, l'accroissement de l'entropie correspondant au passage de l'état liquide à l'état gazeux est nettement plus grand que celui correspondant à la fusion.

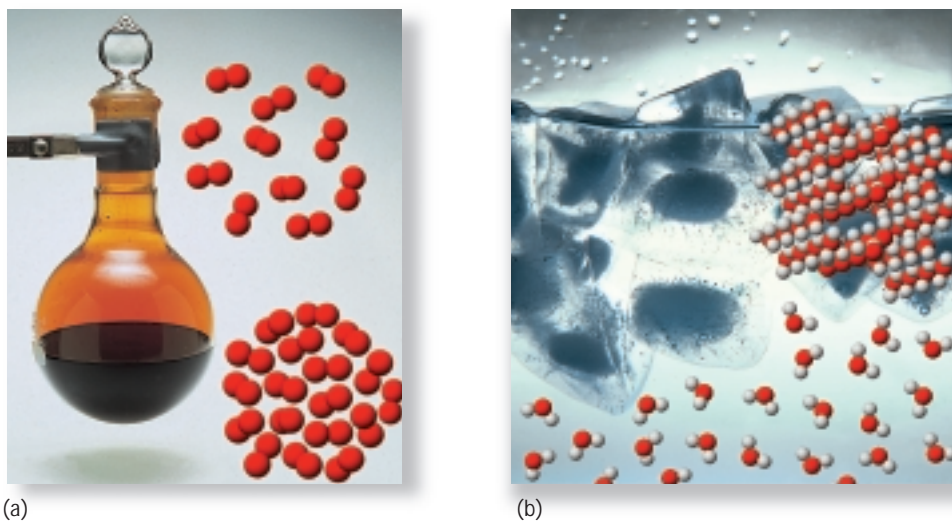


Figure 6 L'entropie et les phases de la matière. (a) L'entropie du brome liquide est de 152 J/K par mole, celle du brome gazeux vaut 175. (b) L'entropie de la glace, dont la structure cristalline est très ordonnée, est plus petite que celle de l'eau liquide.

- L'entropie s'accroît lorsqu'un composé à l'état condensé (liquide ou solide) se dissout dans un solvant (*Figure 7*).



Lors de la dissolution du saccharose dans l'eau, les molécules de soluté passent d'un état cristallin très ordonné à un état plus désordonné : les molécules se « détachent » les unes des autres et sont plus libres de se déplacer dans un volume nettement plus élevé. Cependant, il se peut que les molécules d'eau soient plus ordonnées dans la solution que dans le liquide

pur, à cause de la solvation des molécules de saccharose. Dans le cas des solutés moléculaires, l'augmentation du désordre de ces derniers est généralement plus élevée que l'augmentation de l'ordre des molécules de solvant : l'entropie du système augmente. Par contre, dans le cas des solides ioniques, particulièrement ceux composés d'ions très chargés, il arrive quelquefois que l'accroissement de l'ordre des molécules de solvant provoqué par la solvation des ions soit plus grand que l'augmentation du désordre issu de la dissociation des ions : l'entropie baisse alors.

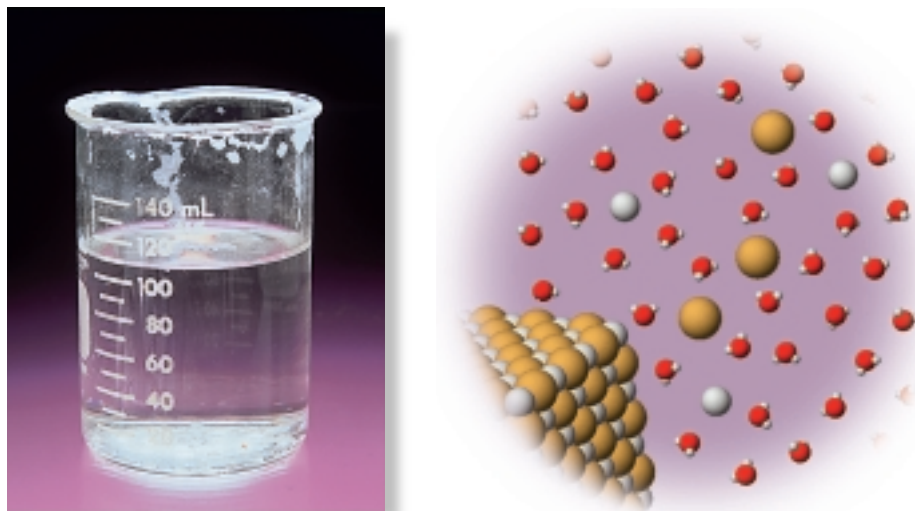


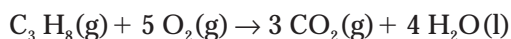
Figure 7 La variation d'entropie lors de la dissolution. L'entropie augmente beaucoup au cours de la dissolution dans l'eau d'une substance très ordonnées comme le chlorure de sodium.

- L'entropie baisse lors de la dissolution d'un gaz dans un liquide.



Quand un gaz tel que le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau, il passe d'une phase gazeuse à une phase liquide. Confiné dans un volume plus restreint, il devient moins désordonné. Le changement d'entropie du solvant est petit, puisque son état liquide ne change pas lors de la dissolution du gaz. Globalement, l'entropie du système décroît.

- L'entropie augmente avec la température.
Selon la théorie cinétique de la matière, l'énergie cinétique des particules augmente avec la température. L'augmentation de la vitesse des particules accentue le désordre.
On peut souvent prévoir le sens de la variation d'entropie (positif ou négatif) d'une transformation chimique en considérant uniquement le changement intervenant dans les coefficients affectés aux réactifs et aux produits à l'état gazeux. Ainsi, dans la réaction de combustion du propane, qui donnerait du dioxyde de carbone à l'état gazeux et de l'eau liquide,



on compte 6 moles de gaz du côté des réactifs et seulement 3 du côté des produits. On en déduit une diminution du désordre : l'entropie du système décroît durant cette réaction.

On associe généralement un accroissement de l'entropie à une augmentation du volume d'un système. Ainsi, la dilution d'une solution est accompagnée d'un accroissement de son entropie. Dans l'osmose, l'augmentation de l'entropie est l'élément moteur du transfert de molécules d'eau à travers une membrane semi-perméable : ce transfert se traduit par une dilution de la solution.

LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

De nombreuses observations, découlant de l'étude non seulement des réactions chimiques, mais aussi d'autres processus impliquant un transfert d'énergie, ont conduit à l'énoncé du deuxième principe de la thermodynamique : **dans tout processus spontané, l'entropie de l'univers s'accroît**. Puisque l'entropie de l'univers, $S_{univers}$ est égale à la somme de l'entropie du système, S_{sys} et de l'entropie du milieu extérieur, S_{ext} le deuxième principe se traduit par la relation

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} > 0$$

Il existe cependant beaucoup de réactions spontanées, qui sont accompagnées d'une diminution d'entropie : dans ce cas, l'augmentation d'entropie du milieu ambiant est telle qu'elle compense la baisse d'entropie du système et contribue à l'augmentation de l'entropie de l'univers.

Une réaction qui a pour conséquence un accroissement de l'entropie de l'univers se produit spontanément. Par contre, si $\Delta S_{univers}$ est négatif, cela signifie que la réaction inverse a lieu spontanément. Une variation d'entropie de l'univers nulle est le signe que le système est en équilibre.

Le premier principe de la thermodynamique stipule qu'une réaction chimique n'occasionne aucun changement de l'énergie totale de l'univers ; la variation d'énergie du système est égale à l'inverse de la variation d'énergie du milieu extérieur. Le second principe dit que toute réaction chimique spontanée se traduit toujours par une augmentation de l'entropie et, par là, du désordre de l'univers.

LE TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le troisième principe, que de nombreuses considérations théoriques semblent justifier, a été suggéré par Nernst en 1906 et repris par Planck en 1912 : **l'entropie des solides cristallins est nulle à 0 K**. Ce principe diffère des deux premiers, qui ont conduit aux concepts d'énergie et d'entropie, en ce sens qu'il impose uniquement une limite minimale à la valeur de l'entropie. De ce fait, l'entropie peut être mesurée sur une base absolue, alors qu'on ne peut mesurer que des variations d'énergie interne ou d'enthalpie.

À mesure que la température s'élève au-dessus de 0 K, le mouvement des particules dans le cristal s'accroît, ce qui a pour résultat d'augmenter l'entropie. La variation d'entropie est proportionnelle à la quantité de chaleur fournie, q , mais la constante de proportionnalité dépend de la température, T : on imagine

intuitivement que le passage de la température de 300 K à 310 K augmente proportionnellement plus le désordre que ne le fait le passage de 3000 K à 3010 K. Lorsque la chaleur est transférée à la matière par petits incréments, de manière à ce que le changement de température soit très petit, la variation d'entropie, ΔS , est donnée par la relation

$$\Delta S = q/T \quad (\text{Éq.6})$$

où q représente la chaleur mise en jeu et T , la température à laquelle se produit le changement. L'unité d'entropie est, dans le système international, le J/K.

Les valeurs des **entropies standards** S° sont données dans des tables. Elles sont généralement établies, comme pour les enthalpies standards de formation ΔH_f° , à 298 K (25 °C) et sous une pression de 101,325 kPa (1 atm).

LA FONCTION DE GIBBS ET $S_{UNIVERS}$

Pour savoir si une réaction est spontanée, on doit donc considérer à la fois les variations d'entropie du système et du milieu extérieur, puisque c'est le changement d'entropie de l'univers qui détermine la spontanéité. Cette détermination serait plus simple si l'on pouvait ne s'en tenir qu'au système. J. W. Gibbs (1839-1903), un chimiste américain, montra que le second principe pouvait être réécrit de manière à ce que la spontanéité puisse être exprimée par une nouvelle fonction d'état du système, la **fonction de Gibbs**, plutôt que par la variation d'entropie de l'univers.

On a vu précédemment que

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \quad (\text{Éq.7})$$

Si le système perd de la chaleur au profit du milieu extérieur (réaction exothermique), l'énergie thermique de ce dernier augmente, ce qui provoque une augmentation de son entropie. À l'inverse, si le système requiert de la chaleur, qui lui est fournie par son environnement (réaction endothermique), l'énergie cinétique de ce dernier diminue et il s'ensuit une diminution de son entropie.

La variation d'entropie du milieu extérieur est, par définition,

$$\Delta S_{ext} = q_{ext}/T \quad (\text{Éq.8})$$

Dans une transformation du système à pression constante et à température constante, on a vu que la variation d'énergie était égale à la variation d'enthalpie de la réaction ΔH_{sys} . Comme la température du système est maintenue constante, de la chaleur est échangée avec le milieu ambiant et l'on peut écrire

$$q_{ext} = -\Delta H_{sys} \quad (\text{Éq. 9})$$

Le signe - provient du fait que $(-\Delta H_{sys})$, qui représente l'énergie *sortant* du système, doit être égale à l'énergie *entrant* dans le milieu ambiant, q_{ext} .

L'équation 8 devient ainsi

$$\Delta S_{ext} = -\Delta H_{sys}/T$$

et l'équation 7 se transforme en

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{sys} - \Delta H_{sys}/T \quad (\text{Éq. 10})$$

La multiplication des deux membres de cette égalité par T conduit à

$$T\Delta S_{\text{univers}} = T\Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}}$$

que l'on réarrange sous la forme

$$-T\Delta S_{\text{univers}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} \quad (\text{Éq. 11})$$

Gibbs définit une nouvelle fonction, G , qu'il appelle « énergie libre », mais que l'on nomme maintenant **fonction de Gibbs**,

$$G = H - TS \quad (\text{Éq. 12})$$

Ainsi, à pression et température constantes, la variation de la fonction de Gibbs d'un système est donnée par l'**équation de Gibbs**,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Éq. 13})$$

Puisque ΔH et ΔS sont des fonctions d'état, ΔG est aussi une fonction d'état.

Les équations 11 et 13 conduisent à

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{univers}} \quad (\text{Éq. 14})$$

Cette dernière égalité, qui établit un lien entre la variation d'entropie d'un système et la variation d'entropie de l'univers, montre que, **à pression et température constantes, toute réaction se produit spontanément si la fonction de Gibbs diminue**. La spontanéité d'une réaction peut ainsi être déterminée à l'aide d'un indicateur quantitatif, qui ne dépend que des changements intervenus dans le système. **Pour toute réaction spontanée, ΔG est négatif. Un ΔG positif signifie que la réaction inverse est spontanée. Pour un système en équilibre, ΔG est nul.** Le tableau 1 récapitule ces résultats.

Tableau 1 ΔG et les réactions spontanées

| ΔG | Sens de la réaction spontanée |
|------------|-------------------------------|
| < 0 | Réaction directe |
| $= 0$ | Équilibre |
| > 0 | Réaction inverse |

Comme les variations de la fonction de Gibbs, ΔG , sont reliées aux ΔH et aux ΔS , il est possible de définir une **énergie de Gibbs de formation standard**, ΔG_f^0 , variation de la fonction de Gibbs durant la formation d'une mole de composé dans son état standard à partir des formes les plus stables des éléments dans leur état standard.

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0 \quad (\text{Éq.15})$$

La plupart des tables donnent les ΔG_f^0 à 298 K.

Le changement de ΔG^0 d'une réaction peut être calculé à partir de ΔH^0 et de ΔS^0 , en utilisant la relation

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ou à partir des ΔG_f^0 des produits et des réactifs,

$$\Delta G^0 = (\Delta G_f^0 \text{ des produits}) - (\Delta G_f^0 \text{ des réactifs}).$$

L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA FONCTION DE GIBBS

Comme les ΔH et les ΔS varient peu avec la température, les variations de la fonction de Gibbs selon la température dépendent essentiellement du terme $-T\Delta S$. Aux températures relativement basses, le signe de ΔG est généralement déterminé par le signe de ΔH ; à mesure que la température augmente, la contribution du terme $-T\Delta S$ devient de plus en plus importante et plusieurs situations peuvent se produire selon les signes respectifs de ΔH et de ΔS , comme l'indique la figure suivante.

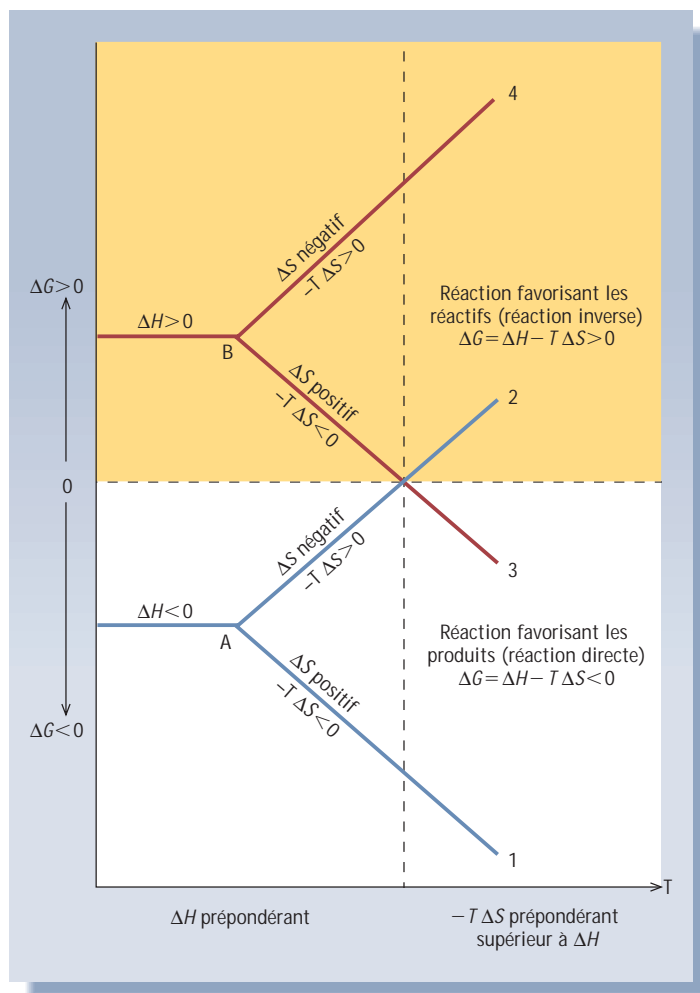


Figure 8 Illustration de l'influence relative des termes ΔH et ΔS sur la variation de la fonction de Gibbs, ΔG , d'une réaction en fonction de la température

Si ΔH est négatif et si ΔS est positif, ΔG est toujours négatif : la réaction directe est spontanée, quelle que soit la température (situation 1). De la même manière, si ΔH est positif et si ΔS est négatif, ΔG est toujours positif : la réaction inverse est spontanée, quelle que soit la température (situation 4).

Si, par contre, ΔH et ΔS sont tous deux positifs, ΔG est positif aux basses tempé-

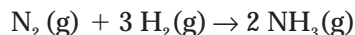
ratures (réaction inverse spontanée), mais peut devenir négatif aux températures élevées (situation 3), auquel cas la réaction directe devient spontanée. Le sens de la réaction dépend des valeurs relatives de ΔH et de ΔS , de même que de la température. La même situation peut se produire quand ΔH et ΔS sont tous deux négatifs (situation 2).

Le tableau 2 récapitule ces situations.

Tableau 2 Le sens des réactions

| ΔH | ΔS | Sens de la réaction spontanée |
|---------------------|---------------------|---|
| < 0 (exothermique) | > 0 (moins ordonné) | Réaction directe. |
| < 0 (exothermique) | < 0 (plus ordonné) | Dépend des grandeurs relatives de ΔH et de ΔS , de même que de la température; réaction directe favorisée aux températures relativement basses. |
| > 0 (endothermique) | > 0 (moins ordonné) | Dépend des grandeurs relatives de ΔH et de ΔS , de même que de la température; réaction inverse favorisée aux températures relativement basses. |
| > 0 (endothermique) | < 0 (plus ordonné) | Réaction inverse. |

L'influence de la température sur le sens de la réaction a des conséquences importantes sur la fabrication de certains produits chimiques industriels. C'est ainsi, par exemple, qu'à 298 K le ΔG° de la réaction de synthèse de l'ammoniac à partir de ses éléments,



est égal à -33 kJ. À cette température, le processus est spontané, mais la réaction est si lente que la synthèse ne peut être rentable. Pour augmenter la vitesse de réaction, on peut penser élever la température, ce qui a pour conséquence fâcheuse, dans ce cas, de défavoriser la réaction directe : à 575 K, par exemple, le ΔG° devient positif, +22 kJ, et la réaction n'est plus spontanée dans les conditions standards. Il faut donc opérer la synthèse à une température adéquate pour que la spontanéité et la vitesse de réaction soient tous deux acceptables.

LA FONCTION DE HELMHOLTZ, LA FONCTION DE GIBBS ET LE TRAVAIL

Quatre fonctions d'état ont été définies jusqu'ici : l'énergie interne (E), l'enthalpie (H), l'entropie (S) et la fonction de Gibbs (G) :

$$\Delta E = q + w \quad (\text{Éq.2})$$

$$H = E + PV \quad (\text{Éq.4})$$

$$\Delta S = q/T \quad (\text{Éq.6})$$

$$G = H - TS \quad (\text{Éq.12})$$

On utilise aussi, en thermodynamique chimique, la **fonction de Helmholtz** (U) définie par la relation

$$U = E - TS \quad (\text{Éq.16})$$

Considérons une réaction chimique s'effectuant à température constante. La variation de la fonction de Helmholtz, ΔU , est donnée par

$$\Delta U = \Delta E - T\Delta S$$

Comme $T\Delta S = q$ (Éq.6), il s'ensuit

$$\Delta U = \Delta E - q$$

En remplaçant ΔE par sa valeur tirée de l'équation 2, on trouve

$$\Delta U = q + w - q = w$$

On peut montrer, par ailleurs, que ce travail, w , effectué par voie réversible (c'est-à-dire effectué assez lentement pour que l'on puisse considérer que le système est constamment en équilibre avec l'extérieur) est supérieur à tout autre travail que le système pourrait effectuer dans d'autres conditions. **ΔU représente donc le travail maximal qu'un système peut produire à température constante.** Pour cette raison, cette fonction a été aussi appelée énergie utilisable ou fonction du travail maximal.

Considérons maintenant une réaction effectuée à température et pression constantes. La combinaison des équations 12, 16 et 4 conduit à

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta E + \Delta(PV) - T\Delta S = \Delta U + \Delta(PV) \quad (\text{Éq.17})$$

Comme P est constante,

$$\Delta(PV) = P\Delta V + V\Delta P = P\Delta V$$

La dernière relation s'écrit

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V$$

Comme ΔU représente le travail maximal, w , que la réaction peut mettre en jeu, on voit que

$$\Delta G = w + P\Delta V$$

que l'on écrira plutôt

$$\Delta G = w - (-P\Delta V)$$

pour mettre en évidence le terme $-P\Delta V$, qui représente le travail PV du système (Éq.1). **ΔG de la réaction représente donc le travail maximal, diminué du travail PV , qu'on peut obtenir d'une réaction s'effectuant à température et pression constantes.** On peut dire aussi que ΔG représente, à température et pression constantes, le travail maximal autre que celui dû au changement de volume, ce que parfois on nommait « travail net ». Une des formes importantes que peut prendre ce travail net est le travail électrique, qui n'implique aucun changement de volume.

Beaucoup de réactions chimiques sont mises à profit pour combler les besoins en énergie de la société. La combustion du charbon ou du gaz naturel dans les centrales thermoélectriques ou la combustion explosive de l'essence dans les moteurs des véhicules automobiles sont des exemples très connus. L'efficacité des procédés mis en jeu est mesurée par le rapport entre la quantité de travail produite et la quantité totale d'énergie dégagée par la réaction chimique (c'est-à-dire le rendement énergétique). Le rendement d'une usine thermoélectrique alimentée au charbon est de l'ordre de 34% (le reste de l'énergie est transformé en chaleur, qui se dissipe dans l'environnement). On peut

obtenir des rendements plus élevés, mais les lois de la thermodynamique découlant de l'application des fonctions U et G déterminent la somme maximale de travail qu'un système quelconque peut fournir de façon spontanée. Ce maximum ne peut être atteint, puisqu'il suppose que les réactions sont menées de façon thermodynamiquement réversible, ce qui implique une vitesse infiniment lente et un équilibre permanent avec l'extérieur. Aucune réaction réelle ne peut respecter ces conditions.

LA FONCTION DE GIBBS ET LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

La différentielle de la fonction U (Éq.16) donne

$$\begin{aligned}dU &= dE - d(TS) \\dU &= dE - (TdS + SdT) = dE - TdS - SdT\end{aligned}$$

Comme dE est égal à $(q - PdV)$ (Éq.3) et que $q = TdS$ (Éq.6), l'égalité précédente devient

$$dU = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad (\text{Éq.18})$$

Il s'ensuit que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -S \quad (\text{Éq.19})$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P \quad (\text{Éq.20})$$

La différentielle de la fonction G ,

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

s'écrit

$$dG = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

Le remplacement de dU par sa valeur issue de l'équation 18 donne

$$dG = -PdV - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad (\text{Éq.21})$$

Ainsi, on déduit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Appliquée à un gaz parfait, pour lequel $V = nRT/P$, l'expression précédente devient

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = nRT/P$$

L'intégration de cette expression par rapport à P donne

$$G = G^\circ + nRT \ln P$$

où G° représente la valeur que prend G quand $P = 1$. G° , correspond donc à l'énergie de Gibbs standard. On préfère écrire l'expression précédente sous la forme

$$G = n(\mu^\circ + RT \ln P)$$

l'expression entre parenthèses étant le **potentiel chimique** (μ) du composé. Si le gaz fait partie d'un mélange, on peut écrire

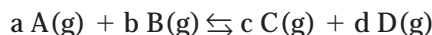
$$P_i V = n_i RT$$

où n_i désigne le nombre de moles du gaz, i , considéré, P_i représente sa pression partielle et V , le volume. L'intégration précédente appliquée au gaz i devient donc

$$G_i = n_i (\mu_i^\circ + RT \ln P_i) \quad (\text{Éq.22})$$

où μ_i° a la même valeur que si le gaz était seul.

Considérons la réaction équilibrée



et admettons que le système n'a pas encore atteint l'équilibre. Une réaction spontanée aura donc lieu. Supposons que ce soit la réaction directe. Dans ce sens, dn_A moles de A et dn_B moles de B vont disparaître, tandis que dn_C moles de C et dn_D moles de D se former. Ces dernières quantités sont proportionnelles respectivement aux coefficients de l'équation chimique et il est préférable de ramener la variation de la fonction de Gibbs de cette réaction à ces quantités. À température et pression constantes, on aura donc

$$\Delta G_{TP} = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B)$$

où ΔG_{TP} représente la variation de la fonction de Gibbs lorsque A et B réagissent selon les coefficients de l'équation pour donner C et D, dans les conditions de T , P et de composition du système (on suppose ainsi que la réaction n'affecte pas les conditions du système).

En remplaçant G par sa valeur issue de l'équation 22, on a

$$\begin{aligned} \Delta G_{TP} &= cG_C + dG_D - aG_A - bG_B \\ \Delta G_{TP} &= c(\mu_C^\circ + RT \ln P_C) + d(\mu_D^\circ + RT \ln P_D) - a(\mu_A^\circ + RT \ln P_A) - b(\mu_B^\circ + RT \ln P_B) \\ \Delta G_{TP} &= c\mu_C^\circ + RT \ln P_C^c + d\mu_D^\circ + RT \ln P_D^d - a\mu_A^\circ - RT \ln P_A^a - b\mu_B^\circ - RT \ln P_B^b \\ \Delta G_{TP} &= (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT \ln P_C^c + RT \ln P_D^d - RT \ln P_A^a - RT \ln P_B^b \\ \Delta G_{TP} &= \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right) \end{aligned}$$

Comme l'expression $\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ n'est autre que le quotient de la réaction Q , il s'ensuit que

$$\Delta G_{TP} = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (\text{Éq.23})$$

Dans un système en équilibre, on a vu auparavant que ΔG est nul et on sait que Q est alors égal à K_p , la constante d'équilibre. On déduit donc

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$$

que l'on transforme en

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ / RT \quad (\text{Éq.24})$$

À la température T , cette équation relie la constante d'équilibre, K_p , à la variation d'énergie de Gibbs standard.

Ainsi, pour déterminer le sens de la réaction spontanée qui permet d'atteindre l'équilibre, on peut utiliser aussi bien la variation de la fonction de Gibbs que la constante d'équilibre.

Si le ΔG est négatif, la réaction directe est spontanée. De la même manière, si Q est inférieur à K , la réaction directe est spontanée. Lorsque l'on se rapproche de la position d'équilibre, ΔG tend vers 0 et Q , vers K .

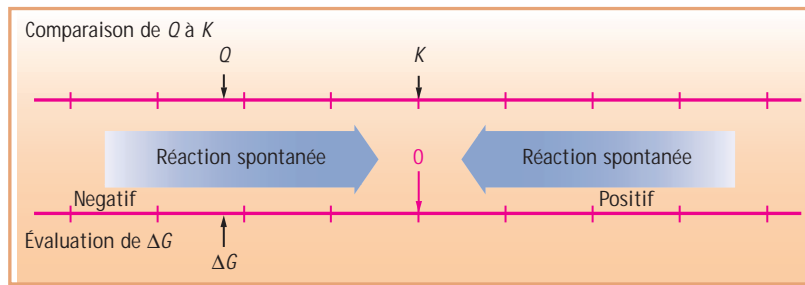


Figure 9 Le sens de la réaction spontanée. On peut utiliser la constante d'équilibre, K , ou la variation de la fonction de Gibbs, ΔG , pour déterminer le sens de la réaction spontanée.

Le signe et la grandeur de ΔG ou la comparaison de Q avec K sont des moyens quantitatifs d'aborder les variations de concentrations, tandis que le principe de Le Chatelier ne permet d'aborder ce phénomène que de manière qualitative, en prévoyant seulement le sens de la réaction.

La figure suivante illustre aussi la relation entre ΔG et K .

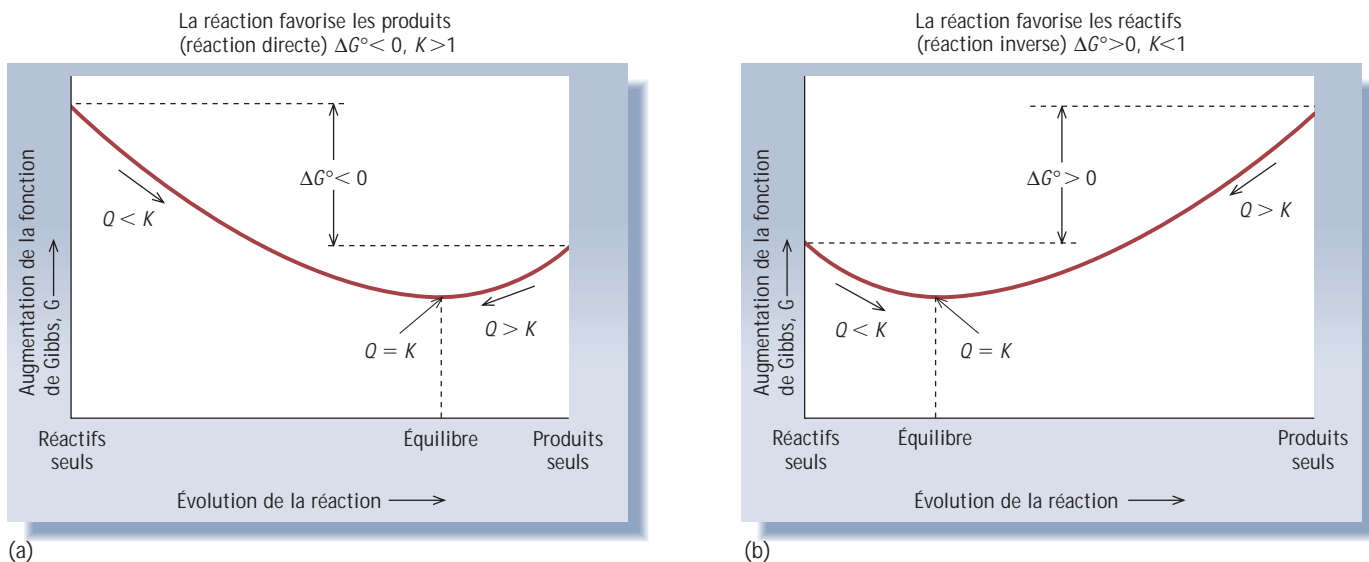


Figure 10 La variation de la fonction de Gibbs, ΔG , d'une réaction réversible se déroulant à température constante

La valeur de la fonction de Gibbs des réactifs est donnée par l'ordonnée de l'axe vertical gauche de chacun des graphiques; celle des produits est représentée sur l'axe vertical droit. La différence entre les fonctions de Gibbs des produits et des réactifs est égale à ΔG^0 , qui, tout comme K , est constant à température constante.

L'égalité de l'équation 24 montre que, lorsque ΔG^0 est négatif, K est obligatoirement plus grand que 1. En outre, plus ΔG^0 est négatif, plus K est élevé : on dit alors que la réaction favorise les produits ou que les produits sont plus stables que les réactifs. Cette situation est montrée à la figure a.

La figure b illustre la situation contraire. ΔG^0 est positif, la réaction favorise les réactifs et K est inférieur à 1. Les réactifs sont plus stables que les produits.

Les deux graphiques illustrent aussi le fait que le mélange à l'équilibre est plus stable que les réactifs seuls ou que les produits seuls. Quel que soit le sens de la réaction qui conduit à l'équilibre, la fonction de Gibbs du mélange réactionnel diminue jusqu'à l'atteinte d'un minimum, auquel cas $Q = K$. La position de l'équilibre dépend de ΔG^0 et de T .

L'ACTIVITÉ, LA CONCENTRATION ET LES ÉQUILIBRES

Le potentiel chimique μ d'un composé quelconque, i , à l'état gazeux est exprimée par l'équation 22 :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

Si ce composé est en équilibre avec une de ses solutions liquides, la loi de Raoult relie P_i à la fraction molaire de i en solution (voir le chapitre 3) :

$$P_i = x_i P_i^0$$

Le potentiel chimique de i devient donc

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i P_i^0) = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln P_i^0 = \text{Constante} + RT \ln x_i$$

L'application de la loi de Henry conduit à une expression similaire :

$$c_i = k P_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i / k) = \text{Constante} + RT \ln c_i$$

Dans la pratique, la plupart des solutions ne sont pas idéales et ne suivent ni la loi de Raoult ni la loi de Henry : il existe des déviations. Aussi, pour être en mesure de conserver une expression qui tienne compte des concentrations dans le terme logarithmique, on introduit le concept d'**activité**, a , définie par

$$a = \gamma x_i \text{ ou par } a = \gamma c_i$$

selon l'approche retenue, γ étant le **coefficient d'activité**.

On écrit alors, pour tout composé,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (\text{Éq.25})$$

Si le composé i se comportait de façon idéale, son activité, a , représente la fraction molaire qu'il devrait avoir pour que sa pression soit identique à la pression réelle.

On appelle **état de référence** l'état pour lequel le coefficient d'activité γ **tend vers 1** (on peut alors confondre activité et concentration). On appelle **état standard** l'état d'**activité 1**.

Si l'état de référence ($\gamma = 1$) est le composé pur ($x = 1$), l'activité est égale à 1 : l'état de référence est l'état standard. Cette référence s'applique généralement au solvant et aux composés solides.

Lorsque i joue le rôle de soluté, on adopte généralement, comme état de référence, la solution infiniment diluée. L'état standard est alors une concentration hypothétique égale à 1, déterminée à partir de l'extrapolation de mesures effectuées en solutions diluées.

Lorsque la solution devient de plus en plus diluée, elle se rapproche du solvant pur et son comportement tend à devenir idéal : γ tend vers 1 et a tend vers c . Dans ces cas, on a tendance à confondre activité et concentration, et l'on

ne retient bien souvent que l'expression mettant en jeu les concentrations :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c \quad (\text{Éq.26})$$

Comme dans les solutions diluées, la fraction molaire, la molalité et la concentration molaire peuvent être considérées comme proportionnelles, l'équation 26 est valable quelle que soit l'unité de concentration : seule diffère la valeur de la constante μ^0 associée.

Toute la démonstration qui a conduit à l'équation 24,

$$\ln K_p = -\Delta G^0 / RT \quad (\text{Éq.24})$$

peut ainsi être reprise avec l'équation 26, mettant en jeu des espèces en solution, et l'on obtient finalement

$$\ln K^c = -\Delta G^0 / RT \quad (\text{Éq.27})$$

On peut donc conclure que l'expression

$$\ln K = -\Delta G^0 / RT \quad (\text{Éq.28})$$

s'applique à tous les équilibres, qu'ils aient lieu en phase gazeuse, en phase liquide ou qu'ils soient hétérogènes, à condition toutefois que les solutions aient un comportement qui se rapproche le plus possible du comportement idéal : faible pression et température élevée pour les gaz, faibles concentrations des solutés pour les solutions liquides.

Dans un équilibre hétérogène, il arrive souvent que certains composés constituent à eux seuls une phase. Leur potentiel chimique, μ , est donc égal à celui du constituant pur, donc à μ^0 si celui-ci est pris comme état de référence, qui est aussi l'état standard ($a = 1$). Dans la suite des calculs, on pose donc leur activité égale à 1 et les termes μ^0 sont inclus dans le terme ΔG^0 . C'est pour cette raison que les composés solides présents dans des équilibres hétérogènes ne figurent pas dans l'expression de la constante d'équilibre (équilibre solide-gaz, équilibre solide-liquide, équation de Nernst, etc.).

Généralement, la fraction molaire du solvant dans les solutions diluées peut être considérée comme constante, même si le solvant intervient dans la réaction. Dans ces conditions, le potentiel chimique, μ , du solvant peut être considéré comme constant et on ne le fait pas intervenir dans la constante d'équilibre.

LA TEMPÉRATURE ET LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

L'équation 28 appliquée à deux températures différentes, T_1 et T_2 , conduit à

$$\ln K_1 = -\Delta G_1^0 / RT_1$$

$$\ln K_2 = -\Delta G_2^0 / RT_2$$

La soustraction de ces deux équations donne

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_1}{K_2} &= -\frac{\Delta G_1^0}{RT_1} + \frac{\Delta G_2^0}{RT_2} = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta G_2^0}{T_2} - \frac{\Delta G_1^0}{T_1} \right) \\ &= \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_2^0 - T_2 \Delta S_2^0}{T_2} - \frac{\Delta H_1^0 - T_1 \Delta S_1^0}{T_1} \right) \\ &= \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_2^0}{T_2} - \frac{\Delta H_1^0}{T_1} - \Delta S_2^0 + \Delta S_1^0 \right). \end{aligned}$$

Si l'on suppose que les ΔH^0 et les ΔS^0 dépendent très peu de la température, on peut poser

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 = \Delta H^0 \quad \text{et} \quad \Delta S_2^0 = \Delta S_1^0.$$

L'équation précédente devient alors

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Éq.29})$$

Cette équation est l'une des formes intégrées de l'**équation de Van't Hoff**. Lorsqu'elle s'applique à l'équilibre liquide-vapeur d'un composé pur, elle porte le nom d'**équation de Clausius-Clapeyron**. L'expérience montre que les variations d'enthalpie ne changent pas de manière appréciable avec la pression des substances impliquées, si bien qu'habituellement, on remplace ΔH° par ΔH , sans préciser les conditions. L'équation acquiert ainsi une portée plus générale.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Éq.30})$$

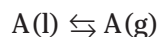
Elle permet de calculer ΔH à partir des valeurs des constantes d'équilibre déterminées expérimentalement à deux températures différentes ou de calculer, si l'on connaît ΔH et la valeur de la constante d'équilibre à une température donnée, la valeur des constantes d'équilibre à toute autre température.

Lorsque la réaction directe est endothermique ($\Delta H > 0$), une élévation de température ($T_2 > T_1$) rend le terme de droite de l'équation 30 négatif : on en déduit que $\ln \frac{K_1}{K_2}$ est négatif, donc que $\frac{K_1}{K_2}$ est inférieur à 1. K_2 est alors supérieur à K_1 : les produits sont favorisés et l'équilibre se déplace dans le sens endothermique.

Lorsque la réaction directe est exothermique ($\Delta H < 0$), une élévation de température ($T_2 > T_1$) rend le terme de droite de l'équation 30 positif : on en déduit que $\ln \frac{K_1}{K_2}$ est positif, donc que $\frac{K_1}{K_2}$ est supérieur à 1. K_2 est alors inférieur à K_1 : les réactifs sont favorisés et l'équilibre se déplace dans le sens endothermique. L'équation 30 donne ainsi une explication quantitative du « principe » de Le Chatelier.

LA RÈGLE DE TROUTON

L'enthalpie de vaporisation, ΔH_{vap} , correspondant à la réaction équilibrée



dépend fortement du type de liaisons intermoléculaires présentes dans le liquide. On s'attend intuitivement à ce qu'il soit nécessaire de fournir plus de chaleur pour séparer des molécules fortement liées les unes aux autres qu'il n'en faut pour séparer des molécules faiblement liées.

Par contre, comme l'entropie de vaporisation, ΔS_{vap} , reflète l'augmentation du désordre accompagnant le passage de l'état liquide à l'état gazeux, on peut prévoir que ΔS_{vap} est presque indépendant de la structure des molécules et des liaisons intermoléculaires et, donc, que ΔS_{vap} est approximativement identique pour toutes les substances.

Le chimiste irlandais Frederick Trouton (1863-1922) trouva expérimentalement, à la suite de mesures de ΔH_{vap} et de point d'ébullition normal, $T_{éb}$, pour de nombreux composés, qu'effectivement le rapport $\Delta H_{vap}/T_{éb}$ était pratiquement

identique pour la plupart d'entre eux. Il montra ainsi que ΔS_{vap}^0 était presque le même pour toutes les substances et il choisit la valeur $88 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour ses travaux ultérieurs.

$$\Delta H_{\text{vap}}^0 / T_{\text{éb}} = 88 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad (\text{Éq.31})$$

La fonction de Gibbs permet de comprendre cette relation.

$$\Delta G_{\text{vap}}^0 = \Delta H_{\text{vap}}^0 - T\Delta S_{\text{vap}}^0$$

Au point d'ébullition, les phases liquide et gazeuse sont en équilibre à la pression normale de 101,325 kPa : ΔG_{vap}^0 est alors égal à 0. On en déduit que ΔH_{vap}^0 est égal à $T\Delta S_{\text{vap}}^0$. Le rapport $\Delta H_{\text{vap}}^0 / T_{\text{éb}}$ représente le ΔS_{vap}^0 .

L'équation 31, dite **règle de Trouton**, permet d'estimer les valeurs de ΔH_{vap}^0 de nombreux composés à partir de leur point d'ébullition normal, $T_{\text{éb}}$.

Tableau 3 La règle de Trouton

| Composé | ΔH_{vap}^0 (J/mol) | $T_{\text{éb}}$ (K) | $\Delta H_{\text{vap}}^0 / T_{\text{éb}}$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) |
|------------------------------|--------------------------------------|------------------------|--|
| Méthane | $8,2 \times 10^3$ | 112 | 73 |
| Éthane | $13,8 \times 10^3$ | 184 | 75 |
| Propane | $19,0 \times 10^3$ | 231 | 82 |
| Butane | $22,4 \times 10^3$ | 273 | 82 |
| Hexane | $28,8 \times 10^3$ | 342 | 84 |
| Octane | $34,4 \times 10^3$ | 399 | 86 |
| Décane | $38,8 \times 10^3$ | 447 | 87 |
| Moyenne pour ces alcanes | | | 80 |
| Brome | $32,5 \times 10^3$ | 331 | 98 |
| Méthanol | $35,2 \times 10^3$ | 338 | 104 |
| Éthanol | $38,6 \times 10^3$ | 351 | 110 |
| Eau | $40,5 \times 10^3$ | 373 | 109 |
| Mercure | $59,2 \times 10^3$ | 630 | 94 |
| Moyenne utilisée par Trouton | | | 88 |

LE POTENTIEL D'ÉLECTRODE ET LA THERMODYNAMIQUE

Considérons le couple redox formé d'un métal en équilibre avec ses ions en solution.



Ce couple donne naissance à un potentiel d'électrode $\pi^{(2)}$. La variation de la fonction de Gibbs, ΔG , correspondant au transfert d'électrons est égale au travail maximal autre que celui dû au changement de volume, donc au travail électrique (voir page 17). Ce dernier est exprimé par le produit de la quantité d'électricité mise en jeu, nF , par le potentiel, π :

$$\Delta G = nF\pi \quad (\text{Éq.32})$$

(2) Dans Chimie des solutions, le potentiel d'électrode est noté E. Dans ce texte, pour éviter une confusion possible avec E, l'énergie interne, on a choisi une autre lettre.

où F , le Faraday, représente la charge électrique d'une mole d'électrons (environ 96 500 C).

Le potentiel chimique d'une espèce quelconque est représenté par l'équation 25 :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (\text{Éq.25})$$

Appliquée au couple redox, cette équation conduit à

$$\mu_{Mn^{n+}} = \mu_{Mn^{n+}}^0 + RT \ln a_{Mn^{n+}}$$

$$\mu_M = \mu_M^0 + RT \ln a_M$$

La soustraction de ces deux expressions donne

$$\mu_{Mn^{n+}} - \mu_M = \mu_{Mn^{n+}}^0 - \mu_M^0 + RT \ln(a_{Mn^{n+}}/a_M)$$

que l'on écrit

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(a_{Mn^{n+}}/a_M)$$

Comme $\Delta G = nF\pi$ (Éq.32), on tire

$$nF\pi = \Delta G^0 + RT \ln(a_{Mn^{n+}}/a_M)$$

En divisant les deux termes par nF , en posant $\Delta G^0/nF = \pi^0$ et en se souvenant que l'activité d'un métal pur est égale à 1, on obtient

$$\pi = \pi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Mn^{n+}} \quad (\text{Éq.33})$$

Si les coefficients d'activité peuvent être considérés comme constants et être ainsi inclus après conversion dans le terme π^0 ou si les coefficients tendent vers 1, comme c'est le cas dans les solutions diluées, l'équation 33 devient

$$\pi = \pi^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (\text{Éq.34})$$

Cette relation est connue sous le nom d'**équation de Nernst**.

Références iconographiques

La thermodynamique chimique

d : droite, g : gauche, h : haut, b : bas, c : centre

Page 1 : NASA Σ • p. 3 d : J. Williamson / Photo Researchers, Inc. Σ • p. 3 c : Kent Wood / Photo Researchers, Inc. Σ • p. 3 g : Bruce Roberts / Photo Researchers, Inc. Σ • p. 4, p. 5, p. 10, p. 20 : Tiré du livre *Chemistry, Principles and Practice*, 2^e édition, de Daniel L. Reger, Scott R. Goode et Edward E. Mercer, © Saunders College Publishing Σ • p. 7, p. 12, p. 16, p. 21 : Tiré du livre *Chemistry and Chemical Reactivity*, 4^e édition, de John C. Kotz et Paul Treichel Jr., © Saunders College Publishing Σ • p. 11 : C.D. Winters / modèles de S.M. Young / Tiré du livre *Chemistry and Chemical Reactivity*, 4^e édition, de John C. Kotz et Paul Treichel Jr., © Saunders College Publishing.