

Chapitre 15

Grandeurs de réaction – grandeurs standard

Nous disposons maintenant des outils qui vont nous permettre de développer la condition d'évolution d'un système en transformation chimique – $\mathcal{A}\delta\xi > 0$ – et de retrouver la condition caractérisant l'état d'équilibre chimique – la célèbre relation $Q_r = K^\circ$. Nous raisonnons pour ce faire dans le modèle introduit aux chapitres 9 et 10, d'un système dont l'évolution est régie par une seule réaction chimique dont l'équation s'écrit $0 = \sum \nu_k B_k$, d'avancement ξ .

Dans le cadre du programme et dans ce chapitre, sauf indication contraire, les transformations étudiées sont monothermes et monobares. Néanmoins, comme nous l'avons déjà indiqué, la majorité des calculs est développée, du moins au niveau différentiel, sur des transformations isothermes isobares permettant d'aller du même état initial au même état final que les transformations monothermes et monobares étudiées. Dès lors, les variations des fonctions d'état entre les deux états extrêmes de ces transformations – modèles – isothermes isobares sont les mêmes que celles des transformations – réelles cette fois – monothermes monobares entre les mêmes états extrêmes du système.

La température du système est par conséquent toujours uniforme, ainsi que sa pression. Les échanges thermiques entre le système et l'extérieur sont supposés sans irréversibilité, de même l'équilibre mécanique est établi entre le système et son extérieur. Ainsi, la seule source d'irréversibilité réside dans la transformation chimique orientée.

L'objectif de ce chapitre est d'exprimer l'affinité chimique du système en réaction chimique à l'aide des variables de description d'icelui et, notamment, d'étudier sa dépendance à la température. Pour cela, nous introduisons les « grandeurs standards de réaction » et, plus généralement, les « grandeurs de réaction ».

En premier lieu, nous nous limitons aux systèmes ne comportant que :

- des corps purs en phase condensée ;
- des mélanges idéaux en phase condensée ;
- des constituants gazeux en mélange parfait de gaz parfaits.

autrement dit, nous excluons les solutions aqueuses (ou autres).

Les éventuelles phases condensées sont supposées sans volume – de sorte que le potentiel chimique du corps pur ne dépende pas de la pression.

L'étude des systèmes comportant des solutions très diluées (en pratique aqueuses, mais il est possible de généraliser le traitement à toute solution) est développée dans une section spécifique, compte tenu des difficultés conceptuelles qu'elle présente. Le cas des solutions moyennement diluée n'est pas étudié en cours mais sera abordé en travaux pratiques.

Sommaire

15.1 Affinité chimique d'une réaction chimique	1
15.1.1 Système d'étude et modélisation	1
15.1.2 Expression usuelle de l'affinité chimique	1
15.1.3 Constante thermodynamique d'équilibre	2
15.1.4 Condition d'équilibre et condition d'évolution spontanée	2
15.1.5 Température d'inversion	3
15.1.6 Lecture : et si les phases condensées ont un volume molaire ?	3
15.2 Grandeurs de réaction	3
15.2.1 Définition	3
15.2.2 Enthalpie, entropie et enthalpie libre de réaction	4
15.2.3 Transformation isotherme isobare	4
15.2.4 Grandeur standard pour une réaction	5
15.3 Entropie standard de réaction	6
15.3.1 Utilisation des tables thermochimiques	6
15.3.2 Estimation du signe de l'entropie standard de réaction	6
15.4 Enthalpie standard de réaction	7
15.4.1 État standard de référence d'un élément chimique, à une température T	7
15.4.2 Enthalpie standard de formation d'un corps pur	8
15.4.3 Relation de HESS	10
15.4.4 Enthalpie standard de dissociation de liaison	11
15.5 Affinité chimique standard de réaction	11
15.5.1 À partir des enthalpie et entropie standard de réaction	11
15.5.2 Enthalpie libre standard de formation d'un constituant physico-chimique, à une température donnée	12
15.5.3 Calcul des constantes d'équilibre	12
15.5.4 Prévission du sens d'évolution	13
15.6 Solutés en solution aqueuse	13
15.6.1 Enthalpie standard de formation d'un soluté moléculaire	13
15.6.2 Enthalpie standard de formation d'un soluté ionique	14
15.6.3 Entropie standard de réaction	15
A Annexes	17
A.1 Variation avec la température de l'enthalpie et de l'entropie standard d'une réaction	17
A.2 Relation de HESS	18

15.1 Affinité chimique d'une réaction chimique

ATTENTION ! Dans cette section, nous établissons l'expression de l'affinité chimique dans les conditions les plus usuelles qui, néanmoins, **ne sont pas les plus générales**. En effet, comme indiqué en préambule, nous allons supposer, en ce qui concerne les phases condensées, que le potentiel chimique des corps purs correspondants est indépendant de la pression, ce qui revient à supposer que la pression est suffisamment faible ou que le volume molaire de ces constituants est suffisamment faible. C'est ce modèle que nous avons adopté – sans le savoir ! – dans nos études antérieures et que nous continuerons à mettre systématiquement en œuvre.

15.1.1 Système d'étude et modélisation

Le système chimique étudié contient q constituants. Pour simplifier, nous supposons que chaque constituant est présent dans une seule phase – liquide, solide ou vapeur – ce qui revient à dire qu'il n'y a aucun équilibre physique établi : chaque espèce chimique existe sous la forme d'un unique constituant physico-chimique.

NOTE – Supposer la présence d'un constituant dans deux phases nécessite l'introduction d'une seconde réaction « physique » et complique donc le traitement mathématique du problème.

La phase vapeur, si elle existe, est assimilée à un mélange parfait de gaz parfaits, de sorte que le potentiel chimique d'un constituant gazeux a pour expression :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{py_i}{p^\circ} \quad \text{avec} \quad \mu_i^\circ(T) = \mu_i^*(T, p^\circ) \quad \text{et} \quad y_i = \frac{n_i}{n_{\text{gaz}}}$$

Les constituants en phase condensée, s'ils existent, sont supposés **purs ou en mélange idéal**. Comme indiqué précédemment, nous nous plaçons délibérément dans le modèle usuel des phases condensées sans volume \wp , de sorte que le potentiel chimique d'un tel constituant s'exprime sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad \text{avec} \quad \mu_i^\circ(T) = \mu_i^*(T, p^\circ) \quad \text{et} \quad a_i = x_i = \frac{n_i}{n_\alpha}$$

n_α désignant la quantité de matière contenue dans la phase α où se trouve le constituant en question. Bien sûr, si le constituant est pur, son activité vaut 1 et le potentiel chimique est égal au potentiel chimique standard. Ce sera souvent le cas dans nos exercices...

Par conséquent, nous excluons temporairement de ce traitement les solutions aqueuses, qui auront droit à un traitement spécial en fin de chapitre.

Le système est supposé en transformation chimique, modélisée par une seule réaction chimique. Certains constituants du système chimique peuvent, le cas échéant, ne pas participer à la transformation d'icelui, ils sont qualifiés de *spectateurs* ou d'*inertes*. Nous leur affectons alors un nombre stœchiométrique nul dans l'équation de la réaction. Pour la résolution analytique du problème, nous pouvons supposer, ce qui ne diminue pas la généralité du système, qu'il n'y a – éventuellement – qu'un seul constituant inactif noté B_0 auquel est affecté le nombre stœchiométrique $\nu_0 = 0$. Les autres espèces sont appelées *constituants actifs*. L'équation de la réaction unique prend la forme :

$$0 = \sum_{i=0}^{q-1} \nu_i B_i \quad (\text{E})$$

Toutes les quantités de matière sont connues une fois identifiés l'avancement ξ de la réaction d'équation (E) et l'état initial du système physico-chimique.

15.1.2 Expression usuelle de l'affinité chimique

Considérons le système le plus général possible, à une température quelconque T supposée uniforme et fixée, sous une pression p uniforme et fixée, en général assez faible, subissant une transformation quelconque.

L'affinité chimique $\mathcal{A} = -\sum \nu_k \mu_k$ a alors pour expression, en rassemblant les termes de même nature :

$$\mathcal{A} = -\sum \nu_k \mu_k^\circ(T) - RT \ln \prod_{\substack{i, \text{gaz} \\ j, \text{cond.}}} \left[\frac{p_i}{p^\circ} \right]^{\nu_i} a_j^{\nu_j}$$

\wp Ce modèle est utilisable si la pression est suffisamment faible, voisine de la pression standard, ou si le volume molaire des constituants en phase condensée peut être négligé devant celui de la phase gazeuse, quand elle est présente, ce qui est toujours ou presque le cas.

soit, en posant $\mathcal{A}^\circ(T) = -\sum \nu_k \mu_k^\circ(T)$, valeur de l'affinité chimique quand **chacun** des constituants est pris dans son état standard,

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \prod_{\substack{i, \text{gaz} \\ j, \text{cond.}}} \left[\frac{p_i}{p^\circ} \right]^{\nu_i} a_j^{\nu_j} \quad (15.1)$$

Appelons « quotient de réaction » l'argument Q_r du logarithme, fonction des quantités de matière, de la température et de la pression :

$$Q_r = \prod_{\substack{i, \text{gaz} \\ j, \text{cond.}}} \left[\frac{p_i}{p^\circ} \right]^{\nu_i} a_j^{\nu_j} \quad (15.2)$$

L'affinité chimique se met alors sous la forme compactée :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln Q_r \quad (15.3)$$

⚡ REMARQUE – Indiquons que le quotient de réaction ne dépend effectivement de la température que si les systèmes ne sont pas idéaux, par l'intermédiaire des coefficients d'activité qui marquent l'écart du mélange à l'idéalité. Dans la suite de l'étude, cette situation n'est pas envisagée, ce qui fait que le quotient réactionnel, en pratique, ne dépend que de la pression et des quantités de matière des constituants présents dans le système.

15.1.3 Constante thermodynamique d'équilibre

DÉFINITION

La constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ associée à une équation de réaction est **définie** par la relation suivante :

$$RT \ln K^\circ(T) = \mathcal{A}^\circ(T) \quad (15.4)$$

Une fois fixés l'équation de réaction (notamment ses nombres stœchiométriques) et les états standard des différents constituants physico-chimiques y intervenant, la constante thermodynamique d'équilibre ne dépend que de la température.

Dans les conditions du modèle ainsi déployé – et **seulement dans ces conditions!** – l'affinité chimique se met sous la forme :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln Q_r(T, p, \xi) \quad \text{ou encore} \quad \mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ(T)}{Q_r(T, p, \xi)} \quad (15.5)$$

⚡ REMARQUE – Si jamais le système voit son évolution décrite par plusieurs équations de réaction, le quotient de réaction relatif à chacune de celles-ci est une fonction de l'ensemble des quantités de matière $\{n_k\}$ et chacun d'eux s'exprime à l'aide des différents avancements.

15.1.4 Condition d'équilibre et condition d'évolution spontanée

De toute évidence, la condition d'équilibre $\mathcal{A} = 0$ s'écrit :

Condition d'équilibre

$$Q_r(T, p, \xi) = K^\circ(T)$$

S'il y a plusieurs réactions chimiques indépendantes pour décrire l'évolution des quantités de matière, nous écrivons autant de relations indépendantes du type précédent que de réactions chimiques indépendantes.

La condition d'évolution spontanée s'écrit $\mathcal{A} \delta \xi > 0$. En utilisant l'expression donnée par la relation (15.5) nous obtenons aisément une nouvelle formulation de la condition d'évolution :

Condition d'évolution

Le sens naturel d'évolution est celui qui tend à faire évoluer le quotient de réaction vers la constante d'équilibre.

Mais ceci ne préjuge en rien de l'état final, pour lequel :

- soit l'équilibre chimique est atteint, la transformation est limitée et $Q_r = K^\circ$ dans l'état final ;
- soit la transformation est totale et épuise le réactif limitant, et $Q_r \neq K^\circ$ dans l'état final.

15.1.5 Température d'inversion

Dans les exemples étudiés en PCSI, nous avons souvent observé que la position de l'état d'équilibre était – toutes choses égales par ailleurs – déterminée par la position par rapport à l'unité de la constante thermodynamique d'équilibre. Même si nous savons que, dans le cas plus général où les nombres stœchiométriques ne sont pas tous égaux à 1, ou quand les proportions initiales des réactifs ne sont plus les proportions stœchiométriques (se reporter à l'exercice 1 de la feuille R01), la position de l'état final est bien plus complexe à déterminer, il est quand même intéressant, qualitativement, de repérer la valeur de la température qui rend égale à l'unité la constante d'équilibre.

DÉFINITION

Nous appelons **température d'inversion** la température T_i pour laquelle la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ prend la valeur **un**, c'est-à-dire pour laquelle l'affinité chimique standard est nulle.

15.1.6 Lecture : et si les phases condensées ont un volume molaire ?

Dans le cas où le volume molaire des phases condensées pures ne peut être négligé, autrement dit quand le potentiel chimique des constituants en phase condensée dépend de la pression, l'expression de l'affinité chimique est bien plus complexe. En effet, le potentiel chimique en phase condensée se met sous la forme :

$$\mu_j = \mu_j^*(T, p) + RT \ln a_j \quad \text{soit} \quad \mu_j = \mu_j^*(T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_{m,j}^*(T, p') dp' + RT \ln a_j$$

ce qui ajoute un terme complémentaire à l'expression précédemment obtenue pour l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \prod_{\substack{i, \text{gaz} \\ j, \text{cond.}}} \left[\frac{p_i}{p^\circ} \right]^{\nu_i} a_j^{\nu_j} - \sum_{j, \text{cond.}} \nu_j \int_{p^\circ}^p V_{m,j}^*(T, p') dp' \quad (15.6)$$

L'affinité chimique se met alors sous la forme compactée :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln Q_r - \sum_{j, \text{cond.}} \nu_j \int_{p^\circ}^p V_{m,j}^*(T, p') dp'$$

et la condition d'équilibre n'a plus rien à voir avec la simple relation $Q_r(T, p, \xi) = K^\circ(T)$ qui ne peut donc absolument pas être prise comme une définition de la constante thermodynamique d'équilibre !

15.2 Grandeurs de réaction

15.2.1 Définition

Considérons un système dont l'évolution de la composition est régie par une seule réaction chimique d'équation (E). La quantité de matière de chaque constituant s'exprime uniquement à l'aide de l'avancement ξ , une fois définis l'état initial et l'équation (E).

Soit Z une grandeur extensive, que nous exprimons – **même si ce ne sont pas ses variables canoniques** – à l'aide de la pression p , de la température T et de l'avancement ξ . La « différentielle de Z » s'exprime sous la forme suivante :

$$dZ = \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{p, \xi} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial p} \right|_{T, \xi} dp + \left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right|_{T, p} d\xi$$

Pour tout constituant B_i du système étudié, nous avons introduit [chapitre CG04] la grandeur molaire partielle \bar{Z}_i définie par :

$$\bar{Z}_i = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_j, j \neq i}$$

et défini la « différentielle de Z » dans les variables température, pression et quantités de matière par la relation :

$$dZ = \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{p, \xi} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial p} \right|_{T, \xi} dp + \sum_{i=0}^{q-1} \bar{Z}_i dn_i$$

Sachant que pour tout i , $dn_i/d\xi = \nu_i$, nous obtenons tous calculs faits, par identification des deux expressions différentielles, l'expression de la dérivée partielle de Z par rapport à l'avancement :

$$\left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right|_{T, p} = \sum_{i=0}^{q-1} \nu_i \bar{Z}_i \quad \text{notée} \quad (\Delta_r Z)(T, p, \xi) \quad (15.7)$$

qui est appelée « grandeur Z attachée à la réaction » ou, plus simplement, « Z de la réaction ».

Bien noter que Δ_r est un opérateur \mathfrak{D} agissant sur la fonction Z et que le résultat obtenu est une nouvelle fonction, $\Delta_r Z$, elle-même fonction *a priori* de la température, de la pression et de l'avancement.

\mathfrak{D} Δ_r est l'opérateur de LEWIS.

⚠ REMARQUE – Par souci de simplicité, la notation lourde $(\Delta_r Z)(T, p, \xi)$ est remplacée systématiquement par $\Delta_r Z(T, p, \xi)$, plus légère mais plus litigieuse.

NOTE – L'indice « r » a été introduit par l'IUPAC dans les années 1980 pour éviter toute confusion avec la variation ΔZ de la grandeur Z au cours d'une transformation car, historiquement, les deux notions partageaient le même nom et la même notation. Je vous laisse imaginer la clarté des cours de thermodynamique de l'époque...

15.2.2 Enthalpie, entropie et enthalpie libre de réaction

DÉFINITION

Observons d'abord que l'affinité chimique n'est rien d'autre que l'opposée de l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G$.

Nous pouvons ensuite définir l'enthalpie et l'entropie de réaction par les relations :

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p} = \sum_{i=0}^{q-1} \nu_i \bar{H}_i \quad \text{et} \quad \Delta_r S = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T, p} = \sum_{i=0}^{q-1} \nu_i \bar{S}_i$$

Par manipulation élémentaire des dérivées partielles, nous obtenons la relation :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -(\Delta_r G)(T, p, \xi) = T \cdot (\Delta_r S)(T, p, \xi) - (\Delta_r H)(T, p, \xi) \quad (15.8)$$

En utilisant les relations de GIBBS-HELMHOLTZ et le théorème de SCHWARZ, nous pouvons aussi démontrer les relations suivantes :

$$(\Delta_r S)(T, p, \xi) = -\frac{\partial(\Delta_r G)(T, p, \xi)}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{A}(T, p, \xi)}{\partial T} \quad (15.9)$$

et

$$\frac{(\Delta_r H)(T, p, \xi)}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{(\Delta_r G)(T, p, \xi)}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mathcal{A}(T, p, \xi)}{T} \right) \quad (15.10)$$

15.2.3 Transformation isotherme isobare

Considérons une évolution isotherme et isobare du système en transformation chimique. Pour une variation élémentaire $\delta\xi$ de l'avancement, la variation élémentaire δZ de la grandeur Z se calcule – au premier ordre – à l'aide de la différentielle de la fonction Z et se réduit tout simplement à \mathfrak{D} :

$$\delta Z = \left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right|_{T, p} \delta \xi$$

\mathfrak{D} À condition que $\partial Z/\partial \xi$ ne soit pas nulle!

En passant à la limite ($\delta\xi \rightarrow 0$) et en intégrant le long de la transformation où l'avancement varie de 0 à ξ , nous obtenons la variation de Z sous la forme intégrale :

$$\Delta Z = Z_{\text{final}} - Z_{\text{initial}} = \int_0^\xi (\Delta_r Z)(T, p, x) dx \quad (15.11)$$

En général, la grandeur de réaction est fonction de l'avancement et varie sur le chemin suivi, ce qui rend complexe le calcul de l'intégrale et ne donne pas de relation simple entre ΔZ et $\Delta_r Z$.

15.2.4 Grandeur standard pour une réaction

15.2.4.1 Définition

L'état standard jouant un rôle particulier pour les composés étudiés, il est intéressant de définir la valeur particulière de la fonction $(\Delta_r Z)(T, p, \xi)$ « dans les conditions standard » ou, plus précisément, **pour un système où tous les constituants sont dans leur état standard**.

✎ REMARQUE – Cette idée peut sembler totalement saugrenue au premier abord, car un système où tous les constituants seraient dans leur état standard ne pourrait entrer en transformation chimique ! En effet, dans cet état de référence particulier, les constituants sont soit purs, soit seuls et infiniment dilués dans le solvant (tout en étant à la concentration standard) et, par conséquent, ne peuvent réagir entre eux...

Néanmoins, nous allons voir l'importance que jouent ces grandeurs standard dans la détermination tant de l'état final que de l'évolution du système et des transferts d'énergie avec l'extérieur.

Ainsi, pour chacun des constituants du système précédemment défini, la grandeur molaire partielle \bar{Z}_i prend la valeur $(\bar{Z}_i)^\circ$. Par construction, elle ne dépend plus que de la température T et se note souvent, par souci de simplification, $\bar{Z}_i^\circ(T)$.

Elle représente, si l'état standard est un état corps pur, la grandeur molaire du corps pur pris à la pression standard et à la température T choisie.

NOTE – Si le constituant est un soluté, elle représente la grandeur molaire du constituant pris infiniment dilué dans le solvant choisi mais amené à la concentration standard c° , sous la pression p° et à la température T choisie.

Dans ces conditions, la grandeur $\Delta_r Z$ prend la valeur notée $(\Delta_r Z)^\circ$, qui est appelée « Z standard de l'équation de réaction ». Une fois fixée l'équation de réaction – donc notamment les nombres stœchiométriques de celle-ci –, les états standard et le solvant, la grandeur standard ne dépend plus que de la température et se note souvent $\Delta_r Z^\circ(T)$.

15.2.4.2 Exemples et relations entre grandeurs standard

Nous définissons ainsi pour une réaction donnée – donc **pour des nombres stœchiométriques donnés** – l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ(T)$, l'énergie interne standard $\Delta_r U^\circ(T)$, l'entropie standard $\Delta_r S^\circ(T)$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$.

Cette dernière n'est bien entendu rien d'autre que l'opposé de l'affinité chimique standard $\mathcal{A}^\circ(T)$.

La relation (15.8) devient alors une relation entre grandeurs standard sous la forme :

$$\mathcal{A}^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ(T) = T \Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(T) \quad (15.12)$$

Rappelons que la condition d'évolution tout comme la condition d'équilibre font intervenir la connaissance de la constante d'équilibre ou de l'affinité chimique standard.

Nous voyons par conséquent, grâce à la relation précédente que, munis d'un modèle de description des constituants du mélange réactionnel (qui nous permet d'exprimer le quotient réactionnel), il ne nous reste plus qu'à savoir calculer (ou mesurer !) les grandeurs standard pour accéder à l'affinité chimique donc à la condition d'évolution et à la condition d'équilibre !

Modèle d'étude

Dans toute la suite de l'étude, sauf contre-ordre impératif, nous faisons l'hypothèse suivante, conforme aux instructions du programme :

Approximation

L'enthalpie et l'entropie standard attachées à une réaction chimique sont supposées indépendantes de la température dans un intervalle de valeurs d'icelle où les constituants ne changent pas d'état physique. Dès lors l'affinité chimique est une fonction affine par morceaux, continue, de la température.

La continuité de la fonction $\mathcal{A}^\circ(T)$ aux températures de changement d'état des constituants résulte bien entendu de la continuité du potentiel chimique des corps purs aux températures de changement d'état de ceux-ci.

La condition de constance d'état physique est indispensable, du fait de la discontinuité de l'enthalpie molaire standard et de l'entropie molaire standard aux changements d'état, très importante lors du passage de l'état condensé à l'état gazeux.

NOTE – Cette approximation porte, dans les ouvrages de langue française, le nom « d'approximation d'ELLINGHAM ». Il s'avère cependant qu'aucun écrit de ce célèbre métallurgiste anglais du vingtième siècle ne fait apparaître la moindre trace de ce fait, totalement inventé... En revanche, il est totalement avéré qu'Harold J. ELLINGHAM a proposé d'utiliser des diagrammes qui portent son nom, où sont linéarisées les variations avec la température d'enthalpies libres standard de réaction chimique, toujours utilisés en métallurgie (et dans de nombreux exercices de thermodynamique...).

15.3 Entropie standard de réaction

Rappelons que nous nous limitons à l'étude de transformations ne faisant intervenir que des constituants gazeux ou en phase condensée (à l'état de corps purs ou de mélanges idéaux). Ainsi les grandeurs molaires partielles dans l'état standard et, notamment, les entropies molaires partielles, s'identifient aux grandeurs molaires standard des corps purs.

15.3.1 Utilisation des tables thermochimiques

Afin de calculer la valeur de l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ(T_1)$ à la température T_1 , souvent choisie égale à 298 K, nous appliquons simplement la définition de cette grandeur :

$$\Delta_r S^\circ(T_1) = \sum_k \nu_k S_k^\circ(T_1) \quad (15.13)$$

Il est donc particulièrement aisé de calculer l'entropie standard de la réaction en relevant dans les tables thermochimiques les entropies molaires standard des constituants physico-chimiques, tabulées à $T = 298$ K.

15.3.2 Estimation du signe de l'entropie standard de réaction

Lorsque l'équation de réaction ne fait intervenir que des constituants gazeux ou en phase condensée pure, le signe de l'entropie standard est souvent facile à déterminer sans calculs, uniquement en analysant l'équation de la réaction. Le raisonnement que nous allons tenir repose sur le fait que l'entropie molaire standard d'un tel constituant physico-chimique est toujours positive.

ATTENTION ! Ce raisonnement est à proscrire dans l'étude des systèmes où figurent des solutés et notamment des ions en solution aqueuse, pour lesquels l'état standard est « la solution molaire infiniment diluée ». Pour certaines de ces espèces, le signe de l'entropie standard molaire partielle peut être négatif § et aucune prévision n'est plus alors envisageable.

Nous savons, ce que confirment les tables thermochimiques, que l'entropie molaire standard d'un corps pur gazeux est très nettement supérieure à celle du même corps pur en phase condensée. Considérons dès lors une équation de réaction où n'interviennent que des constituants gazeux ou en phase condensée pure et décomposons en deux termes l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ(T_1) = \sum_{\text{ph. condensées}} \nu_k S_k^\circ(T_1) + \sum_{\text{gaz}} \nu_k S_k^\circ(T_1)$$

Les tables thermochimiques montrent que nous pouvons adopter, pour l'entropie molaire standard des constituants gazeux, une valeur moyenne S_{gaz}° de l'ordre de $0,15 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. L'entropie standard de réaction a alors le même signe que l'expression suivante :

$$\sum_{\text{ph. condensées}} \nu_k S_k^\circ(T_1) + S_{\text{gaz}}^\circ \sum_{\text{gaz}} \nu_k$$

La première somme, formée de termes de faible valeur absolue, possède une valeur absolue petite. Deux cas se présentent :

§ Il en est ainsi pour les ions hydroxyde et les ions fluorure, particulièrement bien solvatés en solution aqueuse.

- si le **second terme n'est pas nul**, nous pouvons négliger le premier devant le second et écrire que le signe de l'entropie standard de la réaction est donné par le signe de la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants gazeux, souvent notée $\Delta\nu_{\text{gaz}}$;
- si la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants gazeux est nulle, le signe de l'entropie standard de la réaction n'est pas déterminée, mais la valeur absolue de cette grandeur est faible.

Cette prévision qualitative s'avère souvent utile si nous avons simplement besoin de connaître le sens de variation de l'affinité chimique standard avec la température. Mais insistons fermement : **ce raisonnement ne peut en toute sécurité être mis en œuvre si l'équation de réaction fait intervenir des espèces en solution aqueuse.**

15.4 Enthalpie standard de réaction

Comme indiqué ci-avant, l'enthalpie standard de réaction est supposée indépendante de la température, dans un intervalle de valeurs d'icelle où les constituants ne changent pas d'état physique. Par sécurité, nous envisagerons en annexe comment étudier la variation de cette grandeur avec la température et nous ferons en exercice un calcul d'ordre de grandeur pour contrôler la validité de l'approximation effectuée.

15.4.1 État standard de référence d'un élément chimique, à une température T

Insistons bien qu'il s'agit ici d'**élément chimique** comme le carbone, le fer, l'uranium et **absolument pas de composé chimique** comme le sont le dioxygène gazeux, le fer liquide ou l'oxyde de cobalt CoO(s) ...

Il convient de distinguer le cas général de quelques **rare**s situations particulières, celles :

- de l'élément **carbone** ;
- des éléments chimiques que l'on trouve à l'état gazeux, diatomique, sous pression standard à température ambiante, c'est-à-dire l'**hydrogène**, l'**azote**, l'**oxygène**, le **fluor** et le **chlore**.

15.4.1.1 Cas général

DÉFINITION

L'état standard de référence d'un **élément chimique, à une température donnée**, correspond **en général** au corps simple dans l'état physique le plus stable sous lequel se trouve l'élément considéré **à la température indiquée**, pris dans son état standard, c'est-à-dire pur et sous pression standard.

Prenons l'exemple de l'élément fer. La figure 15.1 indique, selon la valeur de la température, l'état le plus stable de cet élément. Les fer α , γ et δ représentent trois arrangements tridimensionnels différents des atomes de fer à l'état cristallisé. Nous en déduisons immédiatement l'état standard de référence de l'élément fer, selon la température :

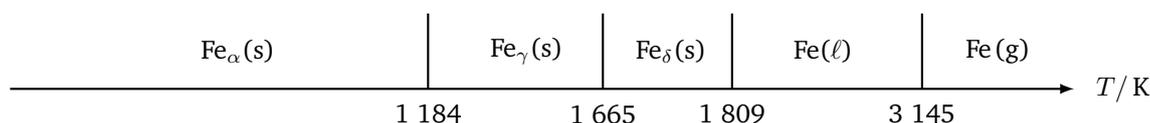


FIGURE 15.1 – États physiques stables du fer, selon la température

- pour $T/K < 1\,184$: le fer α , cristal parfait pur, à la température T sous la pression standard ;
- pour $1\,184 < T/K < 1\,665$: le fer γ , cristal parfait pur, à la température T sous la pression standard ;
- pour $1\,665 < T/K < 1\,809$: le fer δ , cristal parfait pur, à la température T sous la pression standard ;
- pour $1\,809 < T/K < 3\,145$: le fer liquide pur, à la température T sous la pression standard ;
- pour $T/K > 3\,145$: le fer gazeux parfait pur, monoatomique, à la température T sous la pression standard.

➤ REMARQUE – Quand le constituant se trouve en phase vapeur, nous choisissons conventionnellement comme état standard de référence la structure **de plus petite atomicité présente** dans le gaz.

ATTENTION ! Précisons deux points importants :

1. l'état standard de référence dépend essentiellement de la **température** ;
2. nous nous intéressons à un **élément chimique** et non à un constituant physico-chimique, fût-il un corps simple (formé d'un seul élément). Parler de « l'état standard de référence de l'oxyde de calcium » ou de « l'état standard de référence de l'ion chlorure » n'a ABSOLUMENT AUCUN SENS.

15.4.1.2 Exceptions

État standard de référence de l'élément carbone

Pour le **carbone**, à toute température, l'état standard de référence est le carbone à l'état de **graphite hexagonal**, pris pur sous la pression standard.

Rappelons que les autres formes allotropiques du carbone sont, entre autres, le diamant, le graphène, les nanotubes et les fullerènes, dont le plus célèbre représentant est le footballène de formule C_{60} (il existe aussi dans l'espace interstellaire des espèces exotiques C_q de faible atomicité).

État standard de référence des éléments hydrogène, azote, oxygène, fluor et chlore

Pour l'**hydrogène**, l'**azote**, l'**oxygène**, le **fluor** et le **chlore**, à toute température, l'état standard de référence est le **gaz parfait diatomique** X_2 pris pur sous la pression standard.

15.4.2 Enthalpie standard de formation d'un corps pur

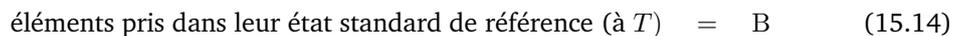
ATTENTION ! Insistons bien sur le fait que nous excluons dans cette sous-section le cas des solutés en solution aqueuse, pour lesquels l'état standard est « la solution molaire infiniment diluée » sous pression standard.

Considérons une espèce physicochimique B, dans un état donné à la température T . Elle est constituée d'un certain nombre d'éléments chimiques.

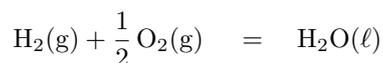
15.4.2.1 Réaction de formation d'un constituant physicochimique, à T

DÉFINITION

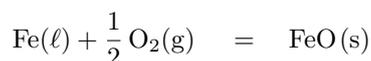
La réaction de formation de l'espèce physico-chimique B, à la température T a pour équation :



Par exemple, à la température $T = 298 \text{ K}$, l'équation de la réaction de formation de l'eau liquide $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ s'écrit :



En effet, les états standard de référence des éléments H et O sont bien le dihydrogène et le dioxygène gazeux (ceci quelle que soit la température, d'ailleurs). De même, l'équation de la réaction de formation de l'oxyde de fer(II) solide $\text{FeO}(\text{s})$ à la température $T = 2\,000 \text{ K}$ s'écrit :



puisque le fer liquide est l'état standard de référence de l'élément fer à cette température.

15.4.2.2 Enthalpie standard de formation d'un corps pur

DÉFINITION

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur B, **dans un état physique donné, à une température donnée** T , est tout simplement l'enthalpie standard de sa réaction de formation à la température T . Elle se note $\Delta_f H^\circ(B, T)$, conformément aux recommandations de l'IUPAC, l'état physique de B étant précisé.

CONSÉQUENCE

Une conséquence immédiate de cette définition est que l'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle à toute température où il constitue l'état standard de référence de l'élément correspondant.
Ainsi, les enthalpies standard de formation du dioxygène et du carbone graphite sont nulles à toute température.

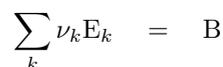
ATTENTION ! Mais le trioxygène (ou ozone), forme peu stable de l'oxygène, a une enthalpie standard de formation positive, tout comme l'oxygène atomique.

De même, l'enthalpie standard de formation du fer liquide à $T = 2\,000\text{ K}$ est nulle [figure 15.1]. Mais, à une température inférieure à $1\,809\text{ K}$, elle est égale à l'enthalpie standard de fusion du solide stable à cette température.

15.4.2.3 Mesure de l'enthalpie standard de formation d'un corps pur

Considérons un corps pur B dans un état physique donné, stable à la température T sous la pression standard, et la transformation qui consiste à passer – dans des conditions monotherme et monobare – des éléments pris dans leur état standard de référence à cette température T (donc sous la pression standard), au constituant physico-chimique B pur dans son état standard, à la même température.

La formation de B est modélisée par la réaction d'équation, écrite sous la forme symbolique :



d'enthalpie standard $\Delta_f H^\circ(B, T)$. Dans l'équation de formation de B, E_k désigne un élément chimique constitutif de B, pris dans son état standard de référence à la température T choisie.

Pour simplifier le raisonnement, admettons que nous puissions prendre comme état initial les espèces chimiques en question, en proportions strictement stœchiométriques et que la transformation soit totale, ce qui est souvent le cas. Notons a l'avancement de la réaction dans l'état final, correspondant par conséquent à la quantité du constituant B produite lors de la transformation.

La variation d'enthalpie du système chimique ne dépendant pas du chemin suivi, nous pouvons la calculer sur un autre chemin entre les mêmes états extrêmes, totalement fictif mais pour lequel le calcul est beaucoup plus aisé :

- la transformation est isotherme et isobare, respectivement à la température T et sous la pression standard ;
- les constituants sont maintenus en permanence dans leur état standard – de type corps pur – ce qui signifie en particulier qu'ils restent séparés !

Il est évident que cette transformation est physiquement irréalisable, des produits séparés ne pouvant entrer en réaction chimique... Mais personne ne nous empêche de calculer la variation d'enthalpie du système le long de cette transformation hypothétique, pour laquelle l'enthalpie molaire partielle de chaque constituant est égale à son enthalpie molaire partielle standard et, plus précisément, son enthalpie molaire standard. Par conséquent, en utilisant les résultats de la sous-section 15.2.3 et, notamment, la formule (15.11) appliquée à la fonction enthalpie, nous obtenons l'expression de la variation d'enthalpie pour la formation d'une quantité a de constituant B à partir de ses éléments, pris dans leur état standard de référence :

$$\Delta H = \int_0^a (\Delta_r H)(T, p, \xi) d\xi = \int_0^a (\Delta_f H^\circ)(B, T) d\xi \quad \text{soit} \quad \Delta H = a \Delta_f H^\circ(B, T) \quad (15.15)$$

puisque la transformation sur laquelle nous effectuons le calcul est isobare.

Il est donc possible, par une mesure calorimétrique de cette variation d'enthalpie, d'accéder à l'enthalpie standard de formation de n'importe quel constituant physicochimique, du moment que la transformation correspondante est totale (si tel n'est pas le cas, on montre que l'opération est encore possible, ce que nous admettons volontiers) et que l'on dispose des corps purs initiaux. Ainsi, ces grandeurs sont tabulées à $T = 298\text{ K}$ et nous allons voir qu'il est possible, grâce à la relation de HESS \S , de les utiliser pour accéder à l'enthalpie standard de toute réaction.

\S REMARQUE – Bien entendu, il est possible, comme nous le verrons un peu plus loin, de définir pour toute fonction d'état Z , la grandeur de formation associée pour un constituant physicochimique B à une température donnée. La relation (15.15) s'applique évidemment pour la variation de la fonction d'état Z , pour la formation de B sur la transformation étudiée.



\S Germain Henri HESS, 1802 - 1850, chimiste russe né à Genève.

15.4.3 Relation de HESS

La relation de HESS permet d'exprimer l'enthalpie standard d'une équation de réaction à partir des enthalpies standard de formation des constituants impliqués dans cette équation. Sa démonstration générale repose sur les propriétés mathématiques des équations de réaction, introduites en complément du chapitre CG01, elles-mêmes issues de la conservation des éléments ; reportée en annexe, elle n'est absolument pas exigible.

PREMIER RÉSULTAT

Une équation de réaction (E) écrite sous la forme : $0 = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k$ est la combinaison linéaire (E) = $\sum_{k=1}^q \nu_k (F_k)$ des équations de formation des constituants physicochimiques correspondants.

Ce résultat est absolument évident ; il suffit d'écrire les équations et de réaliser l'opération « combinaison linéaire » pour s'en convaincre...

Formons maintenant les enthalpies standard des équations (E) et (F_k). Par définition, avec des notations évidentes, nous avons les relations :

$$\Delta_r H_{(E)}^\circ = \sum_{k=1}^q \nu_k H_k^\circ \quad \text{et} \quad \forall k : \Delta_f H^\circ(B_k) = H_k^\circ - \sum_{j=1}^p f_{kj} H_j^\circ$$

Reportant l'expression de l'enthalpie standard H_k° du constituant B_k (grandeur qui, rappelons-le, n'est définie qu'à une constante additive près) dans la première relation, nous obtenons :

$$\Delta_r H_{(E)}^\circ = \sum_{k=1}^q \nu_k \Delta_f H^\circ(B_k) + \sum_{j=1}^p \left(\sum_{k=1}^q \nu_k f_{kj} \right) H_j^\circ$$

On démontre dans l'annexe mathématique, et nous l'admettons volontiers, que le coefficient de chaque terme H_j° est nul, ce qui nous conduit à la relation de HESS :

$$\Delta_r H_{(E)}^\circ = \sum_{k=1}^q \nu_k \Delta_f H^\circ(B_k) \quad (15.16)$$

Ce résultat est une simple conséquence de la conservation des éléments chimiques et peut se vérifier sur n'importe quel exemple.

Les enthalpies standard de formation de très nombreuses espèces physico-chimiques étant tabulées à $T = 298\text{ K}$, il suffit de consulter une table thermochimique pour obtenir l'enthalpie standard de très nombreuses réactions chimiques, dans l'approximation d'indépendance de la température.

GÉNÉRALISATION

On démontre aisément par le même type de raisonnement que si une équation de réaction (E) est combinaison linéaire de plusieurs équations (E_i) sous la forme (E) = $\sum_{i=1}^R a_i (E_i)$, l'enthalpie standard (et plus généralement toute grandeur standard) de cette équation suit la même combinaison linéaire :

$$\Delta_r H_{(E)}^\circ = \sum_{i=1}^R a_i \Delta_r H_i^\circ$$

Cette observation permet par exemple de calculer l'enthalpie standard d'une réaction chimique sans connaître l'enthalpie standard de formation de certains constituants, à condition d'avoir accès (par exemple par des mesures expérimentales) à l'enthalpie standard de suffisamment de réactions chimiques indépendantes. Nous exploiterons cette observation dans de nombreux exercices !

15.4.4 Enthalpie standard de dissociation de liaison

L'enthalpie standard de dissociation de liaison est un cas particulier d'enthalpie standard de réaction. Elle n'a évidemment de sens que pour les composés à l'état moléculaire gazeux.

15.4.4.1 Molécules diatomiques

Considérons une molécule diatomique AB. Par définition, l'enthalpie standard de dissociation de la liaison A–B, à la température T indiquée, est égale à l'enthalpie standard de la réaction d'équation :



à la température T indiquée. Elle est en général tabulée à la température $T = 298\text{ K}$, même si la majorité des composés diatomiques ne sont pas stables à l'état gazeux dans leur état standard à cette température.

Puisque l'état standard des atomes A(g) et B(g) est le gaz parfait pur à la pression standard, les atomes A et B sont sans interaction et l'enthalpie standard de dissociation s'identifie pratiquement – à un facteur multiplicatif près égal à la constante d'AVOGADRO – à l'énergie nécessaire pour séparer totalement les deux atomes de la molécule initialement liés.

15.4.4.2 Molécules quelconques

Dans le cas d'une molécule quelconque polyatomique, la rupture de la liaison entre deux atomes liés engendre non point des atomes, mais des radicaux, espèces déficientes en électrons comportant un « électron célibataire ». Par ailleurs, la notion-même de liaison entre deux atomes et, par conséquent, la notion d'enthalpie de dissociation de « liaison entre deux atomes » pose une très grande difficulté conceptuelle en physique quantique, l'énergie d'un électron (*a fortiori*, celle d'un doublet d'électrons) n'étant pas une grandeur observable (seule l'énergie de la molécule est une observable quantique). Enfin, la formation des radicaux A• et B• à partir de la molécule A–B entraîne en général une redistribution des électrons au sein des fragment créés et une modification des positions relatives des atomes, donc une variation d'énergie qui n'est pas totalement imputable à la rupture pure et simple de la liaison.

C'est pourquoi il est délicat de parler d'enthalpie de dissociation de liaison dans le cas des molécules polyatomiques. C'est pourtant un usage chez les chimistes, auquel nous nous conformons...

On trouve dans les bases de données thermo-chimiques des « enthalpies standard moyennes de dissociation de liaison », par exemple de liaison C–C, de liaison C–H, de liaison C–O, etc.

Nous verrons en exercice comment utiliser ces données pour **estimer** l'enthalpie standard d'une réaction chimique et, surtout, quelles précautions prendre pour en faire usage !

15.5 Affinité chimique standard de réaction

Nous recensons ici les différentes méthodes de calcul de l'affinité chimique standard de la réaction.

15.5.1 À partir des enthalpie et entropie standard de réaction

Rappelons que nous avons linéarisé l'expression de l'affinité chimique standard, dans des intervalles de température où les constituants ne changent pas d'état physique.

Nous pouvons par exemple, exprimer indépendamment l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction, comme nous avons appris à le faire dans les deux sections précédentes, à l'aide des enthalpies standard de formation et des entropies molaires standard des constituants physico-chimiques. Ces calculs effectués, l'affinité chimique standard (ou l'enthalpie libre standard) s'obtient tout simplement par la relation de définition :

$$A^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ(T) = T \Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(T)$$

⚡ REMARQUE – Comme nous le verrons en exercice, la faiblesse de la valeur de l'enthalpie standard de **fusion** du constituant qui change d'état (comme, d'ailleurs, celle de l'entropie standard de fusion), comparée à la valeur de l'enthalpie standard de la réaction, permet **très souvent** de négliger la discontinuité de l'enthalpie et de l'entropie standard à la température de fusion du constituant en question. Il n'en est en général pas de même lors de la vaporisation.

Mais n'oublions pas que, le potentiel chimique standard du constituant étant continu au changement d'état, l'enthalpie libre standard de la réaction chimique étudiée est quant à elle continue à ce changement d'état...

COMPLÉMENT : Si nous disposons uniquement du moyen de déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ(T)$ et que nous avons à disposition une valeur de l'affinité chimique standard à une température donnée – par exemple, grâce à la valeur de la constante d'équilibre à cette température – nous pouvons utiliser la relation de GIBBS-HELMHOLTZ et obtenir l'expression de l'affinité chimique standard sous la forme :

$$\frac{\mathcal{A}^\circ(T)}{T} = \frac{\mathcal{A}^\circ(T_1)}{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{\Delta_r H^\circ(T')}{T'^2} dT'$$

En pratique, la relation de GIBBS-HELMHOLTZ ne faisant pas partie des notions à connaître, seule la méthode précédente sera mise en œuvre si l'on dispose des données thermochimiques pour la réaction étudiée.

15.5.2 Enthalpie libre standard de formation d'un constituant physico-chimique, à une température donnée

De la même façon que nous avons défini l'enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique, nous définissons « l'enthalpie libre standard de formation de ce constituant, à une température T donnée », comme l'enthalpie libre standard de sa réaction de formation à partir de ses éléments chimiques pris dans leur état standard de référence, à la température indiquée.

Ces grandeurs sont tabulées à la température $T = 298 \text{ K}$ mais moins souvent utilisées.

On utilise alors la relation de HESS pour exprimer, à cette température T_1 , l'enthalpie libre standard (donc l'affinité chimique standard) de l'équation étudiée : pour l'équation (E) écrite sous la forme compacte $0 = \sum_k \nu_k B_k$, l'enthalpie libre standard de l'équation (E) a pour expression :

$$\Delta_r G^\circ(T_1, (E)) = \sum_k \nu_k \Delta_f G^\circ(T_1, B_k) \quad (15.17)$$

⚡ REMARQUE – Tout comme nous avons défini l'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de formation d'un constituant physico-chimique, à une température donnée, nous définissons « l'entropie standard de formation d'un constituant physico-chimique, à une température donnée » $\Delta_r S^\circ$ comme l'entropie standard à cette température de l'équation de formation de ce constituant.

Cette grandeur est néanmoins très peu utilisée, puisque les entropies molaires partielles standard des constituants physico-chimiques sont tabulées dans tous les états physiques.

15.5.3 Calcul des constantes d'équilibre

Comme nous l'avons vu, la relation de HESS s'applique à toute grandeur standard et à toute équation combinaison linéaire d'équations de réaction. Appliquée à l'enthalpie libre standard (ou, ce qui revient au même, à l'affinité chimique standard), elle permet un calcul rapide des valeurs des constantes d'équilibre. Considérons une équation (E) combinaison linéaire d'équations (E_i) sous la forme :

$$(E) = \sum_i \lambda_i (E_i)$$

L'application de la relation de HESS conduit à la relation : $\mathcal{A}^\circ(E) = \sum_i \lambda_i \mathcal{A}_i^\circ$ soit, en utilisant la définition de la constante d'équilibre :

$$RT \ln K^\circ(E) = RT \ln \prod_i (K_i^\circ)^{\lambda_i} \quad \text{soit} \quad K^\circ(E) = \prod_i (K_i^\circ)^{\lambda_i}$$

Cette méthode est à privilégier sur celle qui consiste à « bricoler » dans les quotients de réaction. En effet, elle ne présuppose aucun équilibre établi et évite toute erreur de raisonnement en privilégiant un raisonnement purement mathématique !

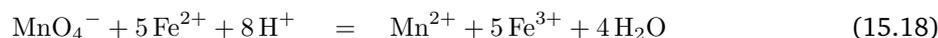
15.5.4 Prévision du sens d'évolution

Comme nous l'avons indiqué, c'est le signe de l'affinité chimique qui indique le sens d'évolution du système (dont l'évolution est régie par une seule équation de réaction) selon le critère général $\mathcal{A} d\xi > 0$, avec $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln Q_r$.

Néanmoins, dans un certain nombre de cas très tranchés, le second terme de cette dernière expression a une valeur absolue négligeable devant celle du premier. Il suffit pour cela que la constante d'équilibre K° ait une valeur soit immensément grande, soit immensément petite, ce qui arrive souvent en chimie des solutions et surtout en oxydoréduction, comme nous l'avons rencontré en première année. Dans ce cas, **et seulement dans ce cas**, c'est le signe de l'affinité chimique standard qui va donner le sens d'évolution du système (sauf, bien sûr, dans des situations pathologiques, chimiquement aberrantes) et un simple calcul de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction donne immédiatement le sens prévisible de la transformation.

NOTE – Nous avons d'ailleurs exploité cette technique de raisonnement dans l'utilisation de la méthode de la réaction prépondérante, tout au long du cours de première année de chimie des solutions – et n'allons pas nous priver de continuer à le faire, les cas pathologiques ne faisant pas partie de nos centres d'intérêt!

Par exemple, étudions l'oxydation des ions fer(II) par les ions permanganate en milieu acide sulfurique demi molaire. L'équation de réaction s'écrit (les indices évidents d'état physique ont été omis) :



Un rapide calcul montre que la constante d'équilibre, calculée à partir des valeurs des potentiels standard d'oxydoréduction, a pour valeur à la température $T = 298\text{ K}$:

$$K^\circ = 10^{\left[5 \frac{1,51 - 0,69}{0,060}\right]} \approx 10^{68}$$

Aucune situation initiale réaliste ne permet au système chimique d'évoluer dans un autre sens que le sens 1, correspondant à $\mathcal{A}^\circ > 0$ soit $\mathcal{A} > 0$.

15.6 Solutés en solution aqueuse

La définition-même des grandeurs de formation des solutés en solution aqueuse et, plus généralement, en solution, pose un problème conceptuel de par l'écriture-même de l'équation de formation de l'espèce physico-chimique : comment y faire apparaître explicitement, avec leurs nombres stœchiométriques, les éléments constitutifs de l'entité « soluté infiniment dilué », en particulier ceux des molécules de solvant qui solvatent le soluté et dont le nombre n'est pas déterminé ? En outre, comment faire pour définir et surtout mesurer la grandeur standard associée à **un** ion, sachant qu'une solution doit être électriquement neutre et contenir au moins deux ions de charge opposée ?

Le premier problème va se résoudre en utilisant des méthodes d'extrapolation. Pour éliminer la seconde difficulté, nous allons adopter des conventions thermodynamiques, consistant à fixer arbitrairement les grandeurs thermodynamiques pour un ion donné, l'ion hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$ – qui n'est pas l'ion oxonium H_3O^+ ! – l'acide conjugué du solvant $\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

15.6.1 Enthalpie standard de formation d'un soluté moléculaire

Il n'est pas possible d'écrire une équation ajustée pour la formation, par exemple, de l'éthanol dissous dans l'eau. Néanmoins, voyons comment il est possible de définir l'enthalpie standard de formation de l'éthanol aqueux, soluté infiniment dilué dans l'eau, en soluté molaire dans celle-ci sous pression standard, à une température T .

Pour cela, considérons le schéma de la figure 15.2 où figurent deux modes d'obtention d'une solution aqueuse d'éthanol contenant des quantités n_W d'eau et n_E d'éthanol :

- dans un premier temps, formation d'éthanol gazeux liquide, sous pression standard, à partir des éléments pris dans leur état standard de référence à la température T (carbone graphite, dioxygène et dihydrogène gazeux parfaits) puis dissolution de l'éthanol formé dans l'eau ;
- passage direct des éléments pris dans leur état standard de référence à la température T (carbone graphite, dioxygène et dihydrogène gazeux parfaits) et d'eau à l'éthanol aqueux.

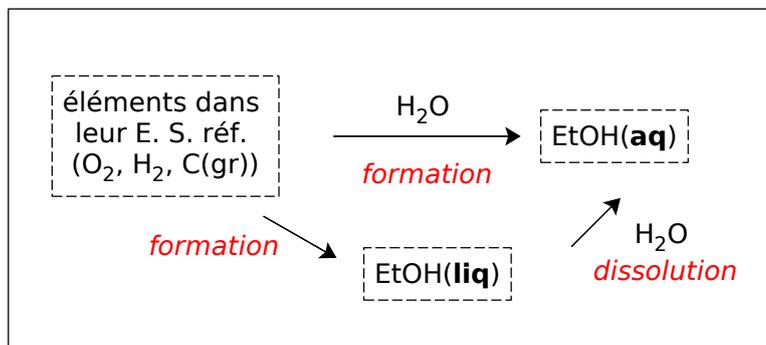


FIGURE 15.2 – Formation isotherme isobare d’une solution aqueuse d’éthanol

Raisonnons sur une quantité unitaire $n_E = 1,0$ mol d’éthanol et calculons la variation d’enthalpie du système entre les deux états extrêmes sur le premier chemin. La transformation est supposée isotherme et isobare (en pratique, elle ne peut être que que monotherme et monobare mais nous pouvons effectuer le calcul de la variation des grandeurs thermodynamiques sur le chemin isotherme isobare associé).

- La première étape est simplement la formation de l’éthanol liquide dans son état standard, à partir des éléments pris dans leur état standard de référence, à la température T . L’enthalpie standard de la réaction associée est l’enthalpie standard de formation de l’éthanol liquide et la variation d’enthalpie du système pour la transformation est :

$$\Delta H_1 = n_E \Delta_f H^\circ(\text{EtOH}(\ell))$$

- La seconde étape correspond au mélange isotherme et isobare de l’eau et de l’éthanol et la variation d’enthalpie est parfaitement mesurable (et même calculable si on connaît un modèle de description de la solution aqueuse d’éthanol). Il est possible de déterminer sa valeur par extrapolation quand le rapport $n_E/n_W \rightarrow 0$ (dilution infinie) puis d’extrapoler la valeur obtenue à la situation hypothétique où l’éthanol serait présent dans l’eau à la concentration standard tout en y étant infiniment dilué. Nous posons alors :

$$\Delta H_2 = n_E \Delta_{\text{dissol}} H^\circ(\text{EtOH}(\ell))$$

Dans cette expression, $\Delta_{\text{dissol}} H^\circ(\text{EtOH}(\ell))$ représente l’enthalpie de dissolution de l’éthanol liquide « à dilution infinie, en solution molaire », sous pression standard, donc l’enthalpie molaire standard de dissolution de l’éthanol liquide dans l’eau.

Par conséquent, la variation d’enthalpie sur le chemin allant des éléments et de l’eau jusqu’à la solution aqueuse d’éthanol, le tout dans les conditions standard, a pour expression :

$$\Delta H = n_E (\Delta_f H^\circ(\text{EtOH}(\ell)) + \Delta_{\text{dissol}} H^\circ(\text{EtOH}(\ell)))$$

Nous poserons donc, par définition :

$$\Delta H = n_E \Delta_f H^\circ(\text{EtOH}(\text{aq})) \quad \text{avec} \\ \Delta_f H^\circ(\text{EtOH}(\text{aq})) = \Delta_f H^\circ(\text{EtOH}(\ell)) + \Delta_{\text{dissol}} H^\circ(\text{EtOH}(\ell)) \quad (15.19)$$

équation qui définit l’enthalpie standard de formation de l’éthanol en solution aqueuse.

15.6.2 Enthalpie standard de formation d’un soluté ionique

Une solution aqueuse (entre autres) ne pouvant qu’être électriquement neutre, il est impossible de déterminer expérimentalement, même par des extrapolations du type précédent, l’enthalpie standard de formation d’un ion. Nous ne pourrions ainsi accéder par la mesure qu’à des grandeurs relatives à un couple d’ions. C’est uniquement en fixant une valeur de référence pour un ion donné que nous pourrions proposer une valeur numérique pour l’enthalpie standard de formation d’un ion en solution aqueuse.

15.6.2.1 Solution aqueuse de chlorure d’hydrogène : enthalpie standard de formation des ions chlorure

Prenons le cas d’une solution aqueuse de chlorure d’hydrogène (de l’acide chlorhydrique) – obtenue en dissolvant du chlorure d’hydrogène $\text{HCl}(\text{gaz})$ dans de l’eau – constituée par conséquent d’ions hydrogène

$H^+(aq)$, d'ions chlorure $Cl^-(aq)$ et d'eau. Procédons comme dans la sous-section précédente pour définir l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'hydrogène gazeux, ce qui nous permet de définir l'enthalpie standard du chlorure d'hydrogène aqueux $HCl(aq)$, donc de l'ensemble $[H^+(aq), Cl^-(aq)]$, par la relation :

$$\Delta_f H^\circ(HCl(aq)) = \Delta_f H^\circ(HCl(gaz)) + \Delta_{dissol} H^\circ(HCl(gaz))$$

Dans l'état standard, solution infiniment diluée d'ions hydrogène et d'ions chlorure dans l'eau, chacun à la concentration standard, ces ions n'interagissent pas – la solution est infiniment diluée donc les seules interactions qui subsistent concernent les ions et l'eau d'une part, les molécules d'eau entre elles d'autre part. Il est donc possible de séparer les contributions des deux ions à l'enthalpie standard de formation de $HCl(aq)$, ce qui nous donne la relation de définition suivante :

$$\Delta_f H^\circ(H^+(aq)) + \Delta_f H^\circ(Cl^-(aq)) = \Delta_f H^\circ(HCl(gaz)) + \Delta_{dissol} H^\circ(HCl(gaz)) \quad (15.20)$$

CONVENTION

Par convention, l'enthalpie standard de formation de l'ion hydrogène $H^+(aq)$ est prise nulle quelle que soit la valeur de la température.

Par conséquent, l'enthalpie standard de formation des ions chlorure est définie par la relation suivante :

$$\Delta_f H^\circ(Cl^-(aq)) = \Delta_f H^\circ(HCl(gaz)) + \Delta_{dissol} H^\circ(HCl(gaz)) \quad (15.21)$$

15.6.2.2 Généralisation : enthalpie standard de formation des ions

Pour déterminer l'enthalpie standard de formation, par exemple, des ions sodium, considérons une solution aqueuse de chlorure de sodium : en procédant de la même manière que pour la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, nous aboutissons à la relation qui permet de définir l'enthalpie standard de formation du chlorure de sodium en solution aqueuse :

$$\Delta_f H^\circ(Na^+(aq)) + \Delta_f H^\circ(Cl^-(aq)) = \Delta_f H^\circ(NaCl(s)) + \Delta_{dissol} H^\circ(NaCl(s))$$

L'enthalpie standard de formation des ions chlorure étant connue, celle des ions sodium s'en déduit aisément :

$$\Delta_f H^\circ(Na^+(aq)) = \Delta_f H^\circ(NaCl(s)) + \Delta_{dissol} H^\circ(NaCl(s)) - \Delta_f H^\circ(HCl(gaz)) - \Delta_{dissol} H^\circ(HCl(gaz))$$

Ainsi, de proche en proche, nous pouvons définir puis mesurer et calculer les enthalpies standard de formation de chacun des ions en solution aqueuse. Ces valeurs sont consignées dans les tables thermochimiques, à la température $T = 298\text{ K}$ et nous les utiliserons sans nous demander comment elles ont été obtenues.

⚠ REMARQUE – La nullité à toute température de l'enthalpie standard de formation de l'ion hydrogène $H^+(aq)$ implique que la capacité thermique molaire standard de cet ion doit être nulle.

15.6.3 Entropie standard de réaction

Il n'y a pas grand chose à ajouter à ce qui a été écrit dans la section 5. Le seul point important concerne les solutions ioniques : comme dans le cas des enthalpies standard de formation des ions, il faut fixer une référence pour l'entropie standard d'un ion puisque toute mesure ne peut conduire qu'à l'entropie standard d'un ensemble de deux ions.

CONVENTION

Par convention, l'entropie molaire standard de l'ion hydrogène $H^+(aq)$ est prise nulle quelle que soit la valeur de la température. De même le potentiel chimique standard de l'ion hydrogène en solution aqueuse est pris nul quelle que soit la valeur de la température.

C'est pour cela que les valeurs des entropies molaires standard de certains ions, très fortement solvatés, peuvent être négatives.

Les valeurs des entropies molaires standard des ions sont tabulées à $T = 298\text{ K}$. Nous les utilisons sans nous demander comment elles ont été obtenues.

A Annexes

A.1 Variation avec la température de l'enthalpie et de l'entropie standard d'une réaction

A.1.1 Cas de l'enthalpie standard : relation de KIRCHHOFF

Pour étudier la variation de l'enthalpie standard avec la température, calculons sa dérivée $d\Delta_r H^\circ/dT$ par rapport à T . En utilisant la définition de cette grandeur il vient immédiatement :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \sum_k \nu_k \frac{d\overline{H}_k^\circ(T)}{dT} = \sum_k \nu_k \overline{C}_{pk}^\circ(T) = \Delta_r C_p^\circ(T)$$

Cette relation constitue la relation de KIRCHHOFF §.



Gustav Robert
KIRCHHOFF,
1824 - 1887

La grandeur $\overline{C}_{pk}^\circ(T)$ est la capacité thermique isobare molaire partielle pour le constituant B_k pris dans l'état standard. Pour un gaz ou un constituant en phase liquide ou solide, elle est égale à la capacité thermique isobare molaire du constituant pur sous pression standard et, lorsqu'il s'agit d'un soluté, à la capacité thermique isobare du constituant infiniment dilué, dans les conditions de l'état standard (en général, en solution molaire).

Les valeurs de ces grandeurs sont tabulées et, ainsi, nous pouvons déterminer comment l'enthalpie molaire standard dépend de la température, si nous en connaissons la valeur à une température donnée. De façon générale nous écrivons :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta_r C_p^\circ(T') dT' \quad (22)$$

A.1.2 Variation de l'enthalpie et de l'entropie standard avec la température

L'approximation usuelle, attribuée indûment à ELLINGHAM §, consiste à négliger la variation de l'enthalpie standard avec la température. Elle suppose donc que $\Delta_r C_p^\circ(T)$ est une grandeur de faible valeur numérique devant l'enthalpie standard. Nous écrivons alors :

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(T_1)$$

où T_1 vaut en général 298 K.

Cette approximation n'est *a priori* raisonnable que sur un intervalle de température relativement étroit, mais donne souvent des résultats numériques acceptables sur un intervalle de température assez étendu, du moment que l'on reste très éloigné du point critique.

ATTENTION ! Il faut impérativement que, dans l'intervalle de température étudié, **tous les constituants restent dans le même état physique** pour que l'approximation usuelle ait un sens. En effet, au changement d'état, il y a discontinuité de la capacité thermique et de l'enthalpie molaire standard donc de l'enthalpie standard (et de l'entropie standard) de la réaction.

Cette approximation est utilisée notamment lors de la construction des diagrammes d'ELLINGHAM, qui permettent d'étudier graphiquement la réduction d'un oxyde ou d'un chlorure métallique par un métal.

Si nous ne voulons pas utiliser cette approximation, nous considérons dans un premier temps que $\Delta_r C_p^\circ$ est une constante indépendante de la température, ce qui nous permet d'écrire :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ (T - T_1) \quad (23)$$

Si, dans un souci (souvent totalement illusoire !) de précision, nous voulons encore préciser la dépendance de l'enthalpie standard avec la température, nous pouvons exprimer $\Delta_r C_p^\circ(T)$ sous la forme d'un polynôme de degré q en T et obtenir une expression polynomiale de l'enthalpie standard de degré $[q + 1]$ en T . Mais il est souvent tout à fait inutile de développer ces calculs, surtout si nous faisons d'autres approximations plus critiques pour l'exactitude des résultats, en particulier l'utilisation des modèles des gaz parfaits et surtout des solutions diluées.

A.1.3 Dépendance de l'entropie standard d'une réaction à la température

Pour déterminer comment l'entropie standard de réaction dépend de la température, étudions comme précédemment la dérivée $\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT}$. En utilisant les définitions données dans les chapitres précédents nous obtenons rapidement la relation :

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \sum_k \nu_k \frac{d\overline{S}_k^\circ(T)}{dT} = \sum_k \nu_k \frac{\overline{C}_{p,mk}^\circ(T)}{T} = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} \quad (24)$$

L'intégration de cette équation permet d'obtenir la variation de l'entropie standard avec la température, sous la forme suivante :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ(T')}{T'} dT' \quad (25)$$

Comme indiqué dans la section précédente, nous nous plaçons systématiquement dans l'approximation usuelle de linéarisation de l'affinité chimique standard. Dès lors l'entropie standard devient indépendante de la température, dans un intervalle de valeurs de la température où les constituants ne changent pas d'état physique et l'enthalpie libre standard y devient une fonction affine de la température.

A.2 Relation de HESS

Nous proposons au lecteur curieux une démonstration de la relation de HESS, utilisant les outils de l'algèbre linéaire introduits au chapitre 9 pour modéliser les équations de réaction.

Soit l'équation de réaction (E) écrite sous la forme la plus générale $0 = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k$. Notons (F_k) l'équation de formation de chaque constituant physicochimique B_k , écrite sous la forme la plus générale $\sum_{j=1}^p f_{kj} E_j = B_k$, p désignant le nombre d'éléments chimiques entrant dans la constitution de l'ensemble des espèces considérées. Comme au chapitre 9, E_j représente l'élément de numéro atomique $Z = j$ dans son état standard de référence, à la température T .

Associons à chaque constituant physicochimique B_k un vecteur \vec{b}_k de l'espace vectoriel \mathbb{Q}^p . Au lieu d'en utiliser la base canonique, choisissons une autre base plus adaptée, constituée des vecteurs \vec{u}_j définis comme suit :

- pour tous les éléments autres que H, N, O, F et Cl, soit $j \in \mathbb{N} - \{1, 7, 8, 9, 17\}$: \vec{u}_j est le vecteur de la base canonique de \mathbb{Q}^p , de composantes $(0 \cdots 0, 1, 0 \cdots 0)$, la j -ième composante valant 1, j étant le numéro atomique Z de l'élément ;
- pour les éléments H, N, O, F et Cl, les vecteurs \vec{u}_j , $j \in \{1, 7, 8, 9, 17\}$ sont les vecteurs de composantes $(0 \cdots 0, 2, 0 \cdots 0)$ dans la base canonique de \mathbb{Q}^p , de manière à tenir compte du fait que l'état standard de référence de ces éléments X est le corps simple diatomique gazeux parfait X_2 .

Ainsi, les éléments E_j dans leur état standard de référence sont représentés par les vecteurs \vec{u}_j dans l'espace vectoriel \mathbb{Q}^p .

À chaque équation de réaction nous associons l'équation vectorielle correspondante :

- à l'équation de réaction (E), l'équation vectorielle : $\vec{0} = \sum_{k=1}^q \nu_k \vec{b}_k$
- à chaque équation de formation (F_k) , l'équation vectorielle : $\vec{b}_k = \sum_{j=1}^p f_{kj} \vec{u}_j$

Reportant l'expression du vecteur \vec{b}_k dans la première relation, nous obtenons une décomposition de l'élément neutre dans la base $\{\vec{u}_j\}$ sous la forme :

$$\vec{0} = \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^q \nu_k f_{kj} \vec{u}_j$$

La base $\{\vec{u}_j\}$ constituant une famille libre, les coefficients de chaque vecteur de la base doivent être nuls et nous obtenons la relation \mathfrak{S} :

$$\forall j : \sum_{k=1}^q \nu_k f_{kj} = 0 \quad (26)$$

Revenons à un point de vue chimique et formons l'équation de réaction $\sum_{k=1}^q \nu_k (F_k)$, combinaison linéaire des équations (F_k) de formation des constituants B_k , avec pour coefficients les nombres stœchiométriques ν_k . Un calcul élémentaire montre alors que cette équation s'identifie à (E) puisque disparaissent tous les éléments E_j au profit de « zéro » (du fait de la relation (26), ils ont tous un nombre stœchiométrique nul) et ne subsistent que les constituants B_k .

\mathfrak{S} Cette relation traduit, chimiquement parlant, la conservation de l'élément chimique de numéro atomique $Z = j$.

PREMIER RÉSULTAT

Une équation de réaction (E) écrite sous la forme $0 = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k$ est donc la combinaison linéaire $(E) = \sum_{k=1}^q \nu_k (F_k)$ des équations de formation des constituants physicochimiques correspondants.

Formons maintenant les enthalpies standard des réactions d'équations (E) et (F_k) . Par définition, avec des notations évidentes, nous avons les relations :

$$\Delta_r H_{(E)}^\circ = \sum_{k=1}^q \nu_k H_k^\circ \quad \text{et} \quad \forall k : \Delta_f H^\circ(B_k) = H_k^\circ - \sum_{j=1}^p f_{kj} H_j^\circ$$

Reportant l'expression de l'enthalpie standard H_k° du constituant B_k (grandeur qui, rappelons-le, n'est définie qu'à une constante additive près) dans la première relation, nous obtenons :

$$\Delta_r H_{(E)}^\circ = \sum_{k=1}^q \nu_k \Delta_f H^\circ(B_k) + \sum_{j=1}^p \left(\sum_{k=1}^q \nu_k f_{kj} \right) H_j^\circ$$

L'équation (26) montre que le coefficient de l'enthalpie standard de chaque élément chimique pris dans l'état standard de référence est nul, ce qui nous conduit à la relation de HESS :

$$\Delta_r H_{(E)}^\circ = \sum_{k=1}^q \nu_k \Delta_f H^\circ(B_k) \quad (27)$$

GÉNÉRALISATION

On démontre aisément par le même type de raisonnement que si une équation de réaction (E) est combinaison linéaire de plusieurs équations (E_i) sous la forme $(E) = \sum_{i=1}^R a_i (E_i)$, l'enthalpie standard (et plus généralement toute grandeur standard) de cette équation suit la même combinaison linéaire :

$$\Delta_r H_{(E)}^\circ = \sum_{i=1}^R a_i \Delta_r H_i^\circ$$

*
* *