

## Ch. T3

# Evolution et équilibre d'un système physico-chimique

### INTRODUCTION

#### I. L'AFFINITE CHIMIQUE : CRITERE D'EVOLUTION D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE

- I.1. IRREVERSIBILITE D'UNE REACTION CHIMIQUE : AFFINITE CHIMIQUE
- I.2. EXPRESSIONS DE L'AFFINITE CHIMIQUE
- I.3. CRITERE DEVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE

#### II. ENTHALPIE LIBRE ET ENTROPIE STANDARD DE REACTION

- II.1. ENTROPIE STANDARD DE REACTION
- II.2. ENTHALPIE LIBRE STANDARD DE REACTION
- II.3. BILAN : CALCUL DE GRANDEURS STANDARD DE REACTIONS

#### III. CARACTERISATION DES ETATS D'EQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES

- III.1. LOI DE GULDBERG ET WAAGE
- III.2. LOI DE VAN'T HOFF

### CONCEPTS-CLES

Affinité chimique, entropie standard de réaction, enthalpie libre standard de réaction, constante thermodynamique d'équilibre, quotient réactionnel, loi de GULDBERG et WAAGE, loi de VAN'T HOFF.

### CAPACITES EXIGIBLES

- T31 : Relier affinité chimique et création d'entropie lors d'une transformation physico-chimique [I]
- T32 : Prévoir le sens d'évolution d'un système physico-chimique dans un état donné en calculant l'affinité chimique, ou en évaluant la position du quotient réactionnel par rapport à la constante thermodynamique d'équilibre [I]
- T33 : Calculer une enthalpie, une entropie ou une enthalpie libre standard de réaction, à partir de données thermodynamiques ou de la loi de HESS [II]
- T34 : Justifier ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction [II]
- T35 : Exploiter les relations fondamentales entre grandeurs standard de réaction pour déduire l'une de l'autre [II]
- T36 : Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque [I-II-III]
- T37 : Déterminer une enthalpie libre, une enthalpie et une entropie standard de réaction à partir de valeurs de  $K^\circ(T)$  à différentes températures [III]
- T38 : Déterminer la composition d'un système à l'équilibre à partir de la donnée de la constante thermodynamique d'équilibre, et inversement [III]

## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous généralisons la condition d'évolution dégagée à partir du second principe au chapitre T2, en la rendant concrètement opérationnelle dans d'autres cas que les équilibres de phase.

Nous verrons alors que de nouvelles grandeurs standard de réaction doivent être déterminées : l'entropie standard de réaction, et surtout l'enthalpie libre standard de réaction. Nous retrouverons aussi la loi des équilibres physico-chimiques admise en PCSI (loi de GULDBERG et WAAGE).

## I. L'AFFINITE CHIMIQUE : CRITERE D'EVOLUTION D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE

### I.1. IRREVERSIBILITE D'UNE REACTION CHIMIQUE : AFFINITE CHIMIQUE

#### a- SOURCES D'IRREVERSIBILITE (UTILE A LA COMPREHENSION MAIS HP)

Le second principe de la thermodynamique implique de lors de toute transformation, l'entropie créée doit être positive pour une transformation irréversible. Les sources d'irréversibilité thermodynamique, donc de création d'entropie, sont très diverses :

NATURE DE L'IRREVERSIBILITE	CAUSE DE L'IRREVERSIBILITE
<b>Irréversibilité thermique</b>	non uniformité de la température au sein du système et à sa frontière (cf. diffusion thermique)
<b>Irréversibilité mécanique</b>	non uniformité de la pression au sein du système et à sa frontière, phénomènes mécaniques dissipatifs, hystérésis...
<b>Irréversibilité électrique</b>	non uniformité du potentiel électrique (cf. phénomènes de conduction électrique)
<b>Irréversibilité due au transport de matière</b>	non uniformité du potentiel chimique au sein du système ou avec l'extérieur (diffusion de particule et osmose)
<b>Irréversibilité chimique</b>	REACTION CHIMIQUE

On suppose que **toute autre cause d'irréversibilité que l'irréversibilité chimique est écartée**. Pour cela, on considère un **système homogène, fermé, en transformation isotherme et isobare, qui ne reçoit de travail que des seules forces de pression**.

#### b- AFFINITE CHIMIQUE

**T31**

#### Affinité chimique et transformation physico-chimique irréversible :

La contribution d'une réaction chimique à l'irréversibilité de l'évolution d'un système est appelée **affinité chimique  $\mathcal{A}$**  de la réaction, et est définie par la relation suivante :

Pour un système homogène, fermé, en **transformation isotherme et isobare**, qui ne reçoit de **travail** que **des seules forces de pression**, en transformation physico-chimique :

## I.2. EXPRESSIONS DE L'AFFINITE CHIMIQUE

### a- ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET AFFINITE CHIMIQUE

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que **pour les systèmes homogènes fermés en transformation physico-chimique isotherme et isobare, n'étant soumis qu'au travail de forces de pression, la fonction enthalpie libre est un potentiel thermodynamique**. Exprimons sa différentielle dans une telle transformation, afin d'isoler le terme correspondant à l'irréversibilité « chimique », reliée à l'affinité chimique :

- 1<sup>er</sup> principe :

- 2<sup>d</sup> principe :

$$\text{donc } \delta Q = T dS - T \delta S_{\text{créée}}$$

On en déduit :  $(dU)_{P,T} =$

$$\text{et : } (dG)_{P,T} = (d(U + PV - TS))_{P,T} = (dU)_{P,T} + P dV - T dS =$$

Or,

#### Enthalpie libre de réaction et affinité chimique :

+ **Enthalpie libre de réaction :**

+ **Affinité chimique d'une réaction et enthalpie libre de réaction :**

### b- EXPRESSIONS FONCTIONNELLES DE L'AFFINITE CHIMIQUE

#### Rappel : expression générale du potentiel chimique :

$$\mu_i^\varphi(T, P, \text{composition}) = \mu_i^{\circ,\varphi} + RT \ln(a_i^\varphi)$$

où :  $\mu_i^{\circ,\varphi}(T)$  est le potentiel chimique standard du constituant  $A_i(\varphi)$ , et  $a_i^\varphi(T, P, \{x_i^\varphi, c_j^\varphi\})$  l'activité de ce constituant.

+ Affinité chimique et affinité chimique standard :

On peut développer l'affinité chimique d'une réaction  $0 = \sum_i \nu_i A_{i(\varphi)}$  sous la forme suivante :

#### Affinité chimique standard d'une réaction :

Pour une réaction chimique  $0 = \sum_i \nu_i A_{i(\varphi)}$ , on définit l'affinité chimique standard :

$$\mathcal{A}^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ(T) = - \sum_{i(\varphi)} \nu_i \mu_i^{\circ,\varphi}(T)$$

Finalement :

**Rappel : quotient de réaction  $Q_r$  :**

D'où :

+ **Constante thermodynamique d'équilibre** : pour simplifier l'expression obtenue ci-dessus pour l'affinité chimique, on introduit une nouvelle grandeur thermodynamique.

**T36****Constante thermodynamique d'équilibre :**

Pour une réaction chimique  $0 = \sum_i \nu_i A_{i(\varphi)}$ , on définit la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$  :

Ainsi :

**T32****Bilan : expressions fonctionnelles de l'affinité chimique d'une réaction chimique**

L'affinité chimique d'une réaction chimique  $0 = \sum_i \nu_i A_{i(\varphi)}$  peut se calculer grâce aux expressions suivantes :

- \* ou
- \*

**I.3. CRITERES D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE**

Considérons un **système en transformation physico-chimique**, dans les hypothèses précédentes (évolution isotherme et isobare, seul travail des forces de pression, une unique réaction chimique), **hors équilibre** (transformation irréversible :  $\mathcal{A} \neq 0$ ). On cherche à savoir si la réaction chimique évolue dans le sens direct ( $d\xi > 0$ ) ou dans le sens inverse ( $d\xi < 0$ ).

\* si à un instant donné :

\* si à un instant donné :

Or,  $\mathcal{A} = RT \ln \left( \frac{K^\circ}{Q_r} \right)$ . On en déduit le critère d'évolution suivant, qui a été admis en PCSI :

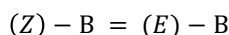
**T32****Critère d'évolution spontanée d'un système physico-chimique hors équilibre**

- \*
- \*

+ **Bilan graphique** : On peut tracer, à  $T$  et  $P$  fixés, la courbe de  $G = f(\xi)$ .  $\Delta_r G = -\mathcal{A}$  en est la pente en chaque point. **L'évolution du système se fait en « descendant » la pente de la courbe**, ce qui traduit le fait que  $G$  est un potentiel thermodynamique du système physico-chimique.

Approche numérique [Scilab en support] :

On considère l'isomérisation (Z)/(E) du phénylazobenzène Ph-N=N-Ph (noté B) en phase gazeuse, à  $T = 298$  K et  $P = P^\circ$  :



On part d'un mélange équimolaire des deux isomères, avec  $n_{0,\text{tot}} = 2 n_0 = 1$  mol. On donne :  $\mu_Z^\circ - \mu_E^\circ = 2510$  J mol<sup>-1</sup>.

a/ Comment pourrait-on redémontrer que :

$$G(\xi) = n_0(\mu_Z^\circ + \mu_E^\circ) + RT \left( n_0 \ln(n_0^2 - \xi^2) + \xi \ln\left(\frac{n_0 - \xi}{n_0 + \xi}\right) \right) = \text{cte} - \xi(\mu_Z^\circ - \mu_E^\circ) + RT((n_0 + \xi) \ln(n_0 - \xi) + (n_0 - \xi) \ln(n_0 + \xi)) ?$$

b/ Calculer l'affinité de réaction en fonction de  $\xi$ , dans les conditions de réaction.

c/ Avec Python, tracer la courbe de  $G(\xi)$ . Déterminer graphiquement puis par le calcul le sens d'évolution du système.

## II. ENTHALPIE LIBRE ET ENTROPIE STANDARD DE REACTION

$Q_r$  est une caractéristique expérimentale d'un système physico-chimique hors-équilibre, siège d'une réaction chimique, à un instant donné. Sa valeur par rapport à la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ(T)$  détermine le sens d'évolution du système, et cette donnée est en revanche une grandeur thermodynamique, qu'il s'agit donc de calculer :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad \text{avec} \quad \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

### II.1. DETERMINATION A PARTIR DES ENTHALPIES LIBRES STANDARD DE FORMATION

#### a- ENTHALPIES LIBRES STANDARD DE FORMATION

Les tables thermodynamiques fournissent les enthalpies libres de formation des constituants physico-chimiques à 298 K :

Molecular Formula	Name	Crystal				Liquid				Gas			
		$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol K	$C_p$ J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol K	$C_p$ J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol K	$C_p$ J/mol K
Br <sub>4</sub> Si	Tetrabromosilane					-457.3	-443.9	277.8		-415.5	-431.8	377.9	97.1
Br <sub>4</sub> Sn	Tin(IV) bromide	-377.4	-350.2	264.4						-314.6	-331.4	411.9	103.4
Br <sub>4</sub> Te	Tellurium tetrabromide	-190.4											

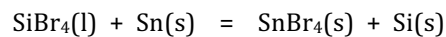
Pour un **corps pur simple dans son état standard de référence** à la température  $T$  :

### b- LOI DE HESS

La **loi de Hess** permet ensuite d'accéder aux enthalpies libres standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  à 298 K, à l'instar de  $\Delta_r H^\circ$  :

**T32** **T36**

Exercice de cours : Calculer l'enthalpie libre standard de réaction et la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction suivante à 298 K :



## II.2. ENTROPIE STANDARD DE REACTION $\Delta_r S^\circ$

### a- ENTROPIE MOLAIRE STANDARD ABSOLUE

L'entropie molaire standard d'un constituant physico-chimique :  $S_m^\circ(T) = S_m(T, P^\circ, \text{état standard du constituant})$  est une fonction d'état définie à une constante additive près. La différentielle suivante :  $dS_m^\circ(T) = \left(\frac{C_{p,m}^\circ}{T}\right) dT$  (issue de la définition de la  $C_p$ , voir cours de physique) suffit normalement à calculer  $S_m^\circ(T)$  connaissant sa valeur à une température donnée. Le troisième principe de la thermodynamique permet de fixer la valeur de l'entropie molaire standard à 0 K<sup>1</sup> :

### Troisième principe de la thermodynamique (principe de NERNST) :

A  $T = 0$  K, l'entropie molaire standard de tout solide, à l'état cristallin, est nulle :

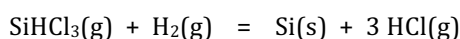
En général, on dispose des **entropies molaires standard des constituants purs dans leur phase tabulées à la température  $T_1 = 298$  K** :  $S_m^\circ(298 \text{ K})$ , correspondant à l'état standard de ces constituants à 298 K :

Molecular Formula	Name	Crystal				Liquid				Gas			
		$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol K	$C_p$ J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol K	$C_p$ J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol K	$C_p$ J/mol K
$\text{Br}_4\text{Si}$	Tetrabromsilane					-457.3	-443.9	277.8		-415.5	-431.8	377.9	97.1
$\text{Br}_4\text{Sn}$	Tin(IV) bromide	-377.4	-350.2	264.4						-314.6	-331.4	411.9	103.4
$\text{Br}_4\text{Te}$	Tellurium tetrabromide	-190.4											

<sup>1</sup> Cette « convention » n'en est en fait pas une : elle garantit la cohérence entre la fonction entropie définie en thermodynamique classique (celle que nous étudions) et l'entropie définie en physique statistique de manière plus fondamentale :  $S = k_B \ln(\Omega)$ .

b- CALCUL DE  $\Delta_R S^\circ$ Entropie standard de réaction  $\Delta_R S^\circ$  :

**T33** *Exercice de cours* : Calculer l'entropie standard de réaction de synthèse industrielle du silicium à 298 K :



Données ( $S_m^\circ(298 \text{ K})$  en  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) : 186,6 pour  $\text{HCl}(\text{g})$  ; 130,5 pour  $\text{H}_2(\text{g})$  ; 312,9 pour  $\text{SiHCl}_3(\text{g})$  ; 18,8 pour  $\text{Si}(\text{s})$ .

c- PREVISION DU SIGNE DE  $\Delta_R S^\circ$ 

Exemple :

Molecular Formula	Name	Crystal				Liquid				Gas			
		$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol K	$C_p$ J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol K	$C_p$ J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol K	$C_p$ J/mol K
$\text{O}_3\text{S}$	Sulfur trioxide	-454.5	-374.2	70.7		-441.0	-373.8	113.8		-395.7	-371.1	256.8	50.7

On retrouve ici une propriété esquissée au chapitre 2 :

Ainsi :

On retiendra :

**T34**

**NB** : Il faut faire très attention à ce type d'énoncé : il sert seulement à vérifier la cohérence d'un calcul de  $\Delta_R S^\circ$  et pas à autre chose... Il peut venir en secours pour intuer *a priori* le signe de  $\Delta_R S^\circ$  si l'on ne dispose pas de moyen pour la calculer !

*Exercice de cours* : Vérifier qu'on pouvait prévoir le signe de l'entropie standard de réaction de synthèse industrielle du silicium à 298 K (voir b).

d- CAS DES EQUILIBRES DE PHASE

Considérons un équilibre de phase liquide/gaz d'un corps pur A :  $A(\text{l}) = A(\text{g})$

Supposons l'équilibre établi sous la pression  $P^\circ$ , à la température de changement d'état  $T_{\text{vap}}^\circ$ . On a donc :

$$\mu_A^{*,\text{l}}(P^\circ, T_{\text{vap}}^\circ) = \mu_A^{*,\text{g}}(P^\circ, T_{\text{vap}}^\circ) \Leftrightarrow \mu_A^{\circ,\text{l}}(T_{\text{vap}}^\circ) = \mu_A^{\circ,\text{g}}(T_{\text{vap}}^\circ) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow$$

### Enthalpie et entropie de changement d'état

Plus généralement :  $\Delta_{\text{vap}}S^\circ(T_{\text{vap}}) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ(T_{\text{vap}})}{T_{\text{vap}}}$      $\Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}}) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}}$      $\Delta_{\text{sub}}S^\circ(T_{\text{sub}}) = \frac{\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T_{\text{sub}})}{T_{\text{sub}}}$

#### e- CALCUL DE $\Delta_r G^\circ$ A PARTIR DE $\Delta_r H^\circ$ ET $\Delta_r S^\circ$

A une température donnée  $T$  :

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

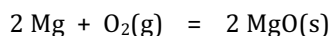
On peut étendre l'approximation d'ELLINGHAM, introduite au chapitre T1 :

#### Approximation d'ELLINGHAM :

Conséquence : L'enthalpie libre d'une réaction chimique est approximativement une fonction affine de la température, en-dehors de tout changement d'état :

#### **T32** Exercice de cours :

On étudie la réaction suivante d'oxydation du magnésium dans l'intervalle de température [300 K ; 1000 K] :



Etablir l'expression de  $\Delta_r G^\circ(T)$  dans cet intervalle de température, et tracer cette fonction.

Données :

$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -601,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ(\text{Mg}(\text{s}), 298 \text{ K}) = 32,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$S_m^\circ(\text{O}_2(\text{g}), 298 \text{ K}) = 295,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$S_m^\circ(\text{MgO}(\text{s}), 298 \text{ K}) = 26,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T_{\text{fus}}(\text{Mg}) = 922 \text{ K}$      $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Mg}, 922 \text{ K}) = 9,2 \text{ kJ mol}^{-1}$      $T_{\text{vap}}(\text{Mg}) = 1363 \text{ K}$      $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{Mg}, 1363 \text{ K}) = 131,8 \text{ kJ mol}^{-1}$



### II.3. BILAN : CALCUL DE GRANDEURS STANDARD DE REACTION

T35	GRANDEURS CONNUES	METHODE POUR TROUVER $\Delta_r H^\circ(T_1)$
	$\Delta_f H^\circ$ des différents constituants à $T = T_1$	
	$\Delta_r H_j^\circ$ de réactions dont une combinaison linéaire donne la réaction visée : $(r) = \sum_j \alpha_j (r_j)$	
	$\Delta_r G^\circ(T_1)$ (ou constante d'équilibre $K^\circ(T_1)$ ) et $\Delta_r S^\circ(T_1)$	

T35	GRANDEURS CONNUES	METHODE POUR TROUVER $\Delta_r S^\circ(T_1)$
	$S_m^\circ(i)$ des différents constituants à $T = T_1$	
	$\Delta_r S_j^\circ$ de réactions dont une combinaison linéaire donne la réaction visée : $(r) = \sum_j \alpha_j (r_j)$	
	$\Delta_r G^\circ(T_1)$ (ou constante d'équilibre $K^\circ(T_1)$ ) et $\Delta_r H^\circ(T_1)$	

T35	GRANDEURS CONNUES	METHODE POUR TROUVER $\Delta_r G^\circ(T_1)$ (OU $K^\circ(T_1)$ )
	$\Delta_r H^\circ(T_1)$ et $\Delta_r S^\circ(T_1)$	
	$\mu_i^\circ$ des différents constituants à $T = T_1$	
	$\Delta_r G^\circ$ des différents constituants à $T = T_1$	
	$\Delta_r G_j^\circ$ de réactions dont une combinaison linéaire donne la réaction visée : $(r) = \sum_j \alpha_j (r_j)$	

### III. CARACTERISATION DES ETATS D'EQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE

#### III.1. LOI DE GULDBERG ET WAAGE

+ Quelques définitions : On distinguera bien différents états d'un système qui n'évolue plus macroscopiquement :

- **Etat de repos macroscopique** : état du système où ses variables de description (P, T, quantités de matière, avancements des réactions) ne varient pas.
- **Etat d'équilibre physico-chimique** : *état de repos pour lequel la réaction a une affinité nulle.  $\mathcal{A} = 0$ , donc :*

On verra au chapitre T4 des cas où les réactions chimiques étudiées n'évoluent plus (avancements stable), mais où l'équilibre chimique n'est pas établi. Ce sont par exemple le cas des **réactions totales, qui voient un des réactants ou un des produits disparaître** : l'équilibre chimique ne peut être établi.

T37

#### Critère d'équilibre physico-chimique établi :

Un état de repos est un état d'équilibre quand chacune des réactions chimiques est à l'équilibre : *tous les réactants et les produits de ces réactions sont présents dans le milieu, et pour chacune des réactions :*

Il s'agit de la **loi de Guldberg et Waage** (« LGW »).

**NB** : Ceci justifie *a posteriori* la dénomination de constante thermodynamique d'équilibre pour  $K^\circ$ .

♠ **Le quotient réactionnel n'est égal à la constante thermodynamique d'équilibre qu'à l'équilibre**, de sorte que la détermination de  $K^\circ$  par l'expérience n'est valide que si l'on mesure les activités (concentrations molaires, pressions partielles, fractions molaires...) à l'équilibre...

### **III.2. LOI DE VAN'T HOFF**

Il est important dans certains cas d'évaluer si un équilibre va être plus ou moins favorable si on élève/abaisse la température. Autrement dit, on cherche à connaître l'influence de la température sur la position de l'équilibre physico-chimique, à travers la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ .

**T36**

#### **Loi de VAN'T HOFF :**

La constante d'équilibre standard  $K^\circ(T)$  varie avec la température selon la loi de Van't Hoff :

On peut ainsi évaluer  $K^\circ(T)$  à toute température à partir de la connaissance de  $K^\circ$  à une température donnée (par exemple 298 K) et de  $\Delta_r H^\circ$ .

**NB** : **Si la réaction est athermique,  $K^\circ$  ne varie pas avec la température** (exemple de la réaction d'estérification d'un acide carboxylique par un alcool).

+ Température d'inversion :

On appelle **température d'inversion** la température  $T_{inv}$

**T36** *Exercice de cours :*

On reprend l'exemple de l'équilibre entre le (Z)-phénylazobenzène et le (E)-phénylazobenzène. Calculer  $K^\circ(298\text{ K})$ . L'enthalpie de réaction étant :  $\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) \approx 12\text{ kJ mol}^{-1}$ , estimer alors l'ordre de grandeur de la température d'inversion.

### **L'ESSENTIEL EN DIX QUESTIONS...**

1. Quelle est la définition de l'affinité chimique d'une réaction physico-chimique ? A quelle grandeur de réaction est-elle reliée ?
2. Quelle est la définition de la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction physico-chimique ?
3. Quelles sont les différentes relations permettant de calculer l'affinité chimique d'une réaction physico-chimique ?
4. Sous quelles formes peut-on exprimer la condition d'évolution spontanée d'un système en réaction ? la condition d'équilibre ?
5. Comment peut-on déterminer l'entropie standard de réaction à une température  $T$  à partir de valeurs tabulées à cette température ? Comment peut-on anticiper son signe ?
6. Comment peut-on déterminer l'enthalpie libre standard de réaction à une température  $T$  à partir de deux types de valeurs tabulées à cette température ?
7. Quels sont les liens entre l'enthalpie libre standard de réaction, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ?
8. Qu'appelle-t-on approximation d'ELLINGHAM ? Quelle est sa conséquence ?
9. Comment la loi de VAN'T HOFF s'exprime-t-elle ? Comment peut-on exprimer la constante thermodynamique d'équilibre à une température  $T_2$ , connaissant sa valeur à la température  $T_1 \neq T_2$  ?
10. Dans l'approximation d'ELLINGHAM, exprimer l'enthalpie standard de réaction en fonction de  $T_1$ ,  $T_2$ , et des deux constantes thermodynamiques d'équilibre à ces deux températures.