## LIBRE PROPOS

# Pour une meilleure compréhension de la réaction chimique

Notions élémentaires de thermodynamique

#### Marie-Hélène Simonot-Grange\* professeur

Summary: For a better understanding of the chemical reaction. Elementary notions of thermodynamics

Beginner students are not assimilating easily thermodynamics of the chemical reaction because of the writing of chemical equation, the use of specific symbols and the necessity of choosing conventional reference states. The teaching method must be based on the mathematic formalism of the derivative from the first. Notions of state, degrees of freedom, evolution between two states, chemical affinity and limit conditions are necessary to understand this subject.

Mots clés: Réaction chimique, thermodynamique, état, évolution, affinité, référence.

Key-words: Chemical reaction, thermodynamics, state, evolution, affinity, reference.

Que reste-t-il comme notions de thermodynamique chimique à un étudiant à l'issue de son premier cycle universitaire? Une enquête rapide réalisée lors du premier cours de licence fait apparaître que les étudiants retiennent en général des formules qualifiées de « magiques », puis ils les appliquent sans se soucier des conditions restrictives de leur emploi souvent liées à la réversibilité des transformations alors que la réaction chimique est par essence même une transformation irréversible.

La constante d'équilibre K et l'enthalpie libre normale  $\Delta_\Gamma G^\circ$ , grandeurs les plus souvent retenues, sont abusivement utilisées pour la prévision de l'évolution de la réaction chimique. Ainsi, à la question « conclusion ? », posée dans un problème à la suite du calcul d'une constante d'équilibre égale à 1 (étudiants provenant des classes préparatoires et de DEUG), des réponses étonnantes ont été relevées : l'équilibre est réalisé avec tous les constituants en proportions stœchiométriques - on est dans les conditions stœchiométriques de l'équation ; on en conclut que l'équilibre est atteint - la réaction est parfaitement en équilibre - l'équilibre existe bien ; la réaction est loin d'être quantitative - l'équilibre est parfait - etc.

Les difficultés proviennent du mauvais emploi de termes tels que réaction et équilibre, état et évolution, quantité de matière et proportions stœchiométriques, réactifs et produits, de l'écriture des grandeurs thermodynamiques, des états de référence conventionnels et des conditions aux limites.

#### Premières notions

La première notion à faire passer lorsqu'il y a réaction chimique est qu'il y a **évolution d'un état initial vers un état final**. La comparaison de la réaction chimique et d'une cascade donne alors une bonne image du phénomène. De même que l'eau s'écoule spontanément sous l'action d'une différence de potentiel due à l'altitude d'un lieu A « dit haut » vers un lieu B « dit bas » (figure I), la réaction chimique s'effectue spontanément sous l'action d'une différence de potentiel chimique d'un état initial vers un état final. Si cette différence de potentiel est nulle (image du lac), le système chimique est alors dans un état d'équilibre. Les paramètres sont respectivement la position h et l'énergie potentielle de position  $E_p$  pour la cascade, et, l'avancement de la réaction  $\xi$  et l'énergie potentielle thermodynamique J pour la réaction chimique (figure I).

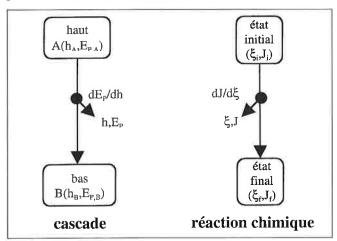


Figure 1 - Comparaison imagée cascade/réaction chimique.

Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, UMR 5613, université de Bourgogne-CNRS, BP 47870, 21078 Dijon Cedex. Tél : 03.80.39.61.43. Fax : 03.80.39.61.32. E-mail : msimonot@u-bourgogne.fr

De même que l'eau, pour s'écouler de A vers B, devra passer par une infinité de lieux, chacun défini par un couple de paramètres  $h,E_p$ , et caractérisé par une grandeur dérivée  $dE_p/dh$ , la réaction chimique passera par une infinité d'états intermédiaires, chacun défini par un couple de paramètres  $\xi$ , J, et caractérisé par une grandeur dérivée  $dJ/d\xi$  (figure 1).

## La réaction chimique

L'énergie potentielle thermodynamique J est une fonction d'état. Selon les contraintes imposées au système, cette fonction aura un nom différent. Par exemple, si la pression et la température sont maintenues constantes, ce sera l'enthalpie libre G ou, si le volume et la température sont maintenues constantes, ce sera l'énergie libre F. Par la suite, seul le cas de la réaction réalisée à température et pression constantes sera analysé. Le système chimique est alors défini par un ensemble de paramètres comprenant deux variables intensives, la température T et la pression p, et B variables extensives, les quantités de matière n<sub>B</sub> des B constituants.

L'enthalpie libre du système dans un état donné s'exprime en fonction de dérivées partielles sous la forme :

$$dG_{T,p} = \sum_{B} \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} dn_B = \sum_{B} \mu_B dn_B \quad (1)$$

La dérivée partielle  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\scriptscriptstyle B}}\right)_{\scriptscriptstyle T,\,p,n_{\scriptscriptstyle C}}=G_{\scriptscriptstyle B,m}$  , qui est l'en-

thalpie libre molaire partielle du constituant B, est appelée potentiel chimique du constituant B et notée  $\mu_B$ .

Dans le cas où les B constituants donneraient lieu à une réaction chimique, les variations des quantités de matière des constituants ne sont pas quelconques : elles s'effectuent en relation directe avec les coefficients stœchiométriques  $n_B$  des constituants de l'équation chimique.

En considérant le sens conventionnel gauche  $\rightarrow$  droite et en désignant par i les constituants de gauche (appelés réactifs) et par j ceux de droite (appelés produits), l'équation chi-

mique  $0 = \sum_{B} v_B B$  s'écrit :  $0 = \sum_{j} v_j B_j - \sum_{i} v_i B_i$  et les quantités molaires  $n_i$ ,  $n_j$ , des constituants  $B_i$ ,  $B_j$ , vérifient la relation :

$$\cdots - \frac{dn_i}{v_i} = \cdots = \frac{dn_j}{v_j} \cdots = d\xi.$$

 $\xi$  est l'avancement de la réaction à l'état considéré qui est positif dans le sens conventionnel d'écriture gauche  $\to$  droite. Il est alors possible de remplacer les  $n_B$  variables quantités de matière par une seule variable l'avancement de la réaction  $\xi$ .

L'enthalpie libre (1) prend la forme : (2)

$$dG_{T,p} = \left[\sum_{j} v_{j} \mu_{j} - \sum_{i} v_{i} \mu_{i}\right] d\xi = \sum_{B} v_{B} \mu_{B} d\xi = G_{r} d\xi$$
(2)

L'expression entre crochets qui est une somme algébrique de grandeurs dérivées caractérisant un état  $\xi$  de la réaction chimique est notée par l'auteur  $G_r$  (voir encadré 1).

#### Condition d'évolution

## Énergie minimale

D'après le deuxième principe de la thermodynamique, toute évolution se traduit par une production d'entropie interne au système,  $\delta_i S$ . Il est alors simple de trouver la relation entre la fonction G et la condition  $\delta_i S > 0$ . En effet, dans des conditions de température et de pression uniformes  $(p \equiv p_{outsion}, T \equiv T_{outsion})$ , il est possible d'écrire à partir :

 $\begin{aligned} (p &\equiv p_{\text{ext\'erieur}}, \ T \equiv T_{\text{ext\'erieur}}), \ il \ \text{est possible d'\'ecrire à partir}: \\ & \bullet \ du \ 1^{\text{er}} \ \text{principe}: \ dU = \delta Q_e + \delta W_{\text{pression}} + \delta W_{\text{autre}} \\ & \text{avec} \ \delta W_{\text{pression}} = - \ pdV \end{aligned}$ 

avec  $\delta W_{pression} = -pdV$ • du  $2^e$  principe :  $T dS = T \delta_e S + T \delta_i S$ avec  $\delta Q_e = T \delta_e S$ 

(e : échange entre le système et l'extérieur ; autre : autre que forces de pression)

• des définitions des fonctions H et G : H = U + pV, G = H - TS :

$$dG = - SdT + VdP + \delta W_{autre} - T\delta_{i}S.$$

A température et pression constantes, la variable est l'avancement de la réaction. Cette dernière relation devient alors :

$$dG_{T,p} = \delta W_{\text{autre}} - T\delta_{i}S = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi$$
 (3)

Dans le cas où aucun travail  $\delta W_{autre}$  n'interviendrait - c'est-à-dire d'une réaction chimique proprement dite (sans production d'énergie électrique par exemple) -, la condition  $\delta_i S>0$  entraı̂ne :

$$dG_{\mathsf{T},\mathsf{p}} < 0 \qquad \mathrm{ou} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{\!T,p} \! d\xi < 0 \,.$$

La réaction chimique se fait donc dans le sens d'un état de plus basse énergie.

## Affinité chimique

L'évolution de la réaction chimique se traduisant par une production d'entropie sous l'effet de l'avancement de la réaction, De Donder a défini une grandeur, l'affinité chimique A, par la relation :

$$A = T \frac{\delta_i S}{d\xi} \,. \tag{4}$$

Cette affinité chimique est directement reliée à la fonction G. En effet (2), (3) et (4) entraînent :

$$Ad\xi = T\delta_{i}S = -dG_{T,p} = -G_{r}d\xi = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}d\xi$$
 (5)

$$A = -G_r = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,\,p}.$$

L'affinité chimique représente donc une grandeur dérivée qui caractérise l'évolution de la réaction à partir d'un état  $\xi$ . Elle est reliée à l'énergie potentielle thermodynamique  $G_{T,p}$  qui se manifeste sous la forme d'un travail chimique ou

travail interne lors de la réaction chimique (de même que le déplacement d'un véhicule, caractérisé par une grandeur dérivée qu'est la vitesse, est à relier à un travail mécanique).

La condition d'évolution devient :

A 
$$d\xi > 0$$
.

Ainsi, deux cas sont à envisager en considérant toujours le sens conventionnel positif d'écriture gauche  $\rightarrow$  droite :

- 1. A > 0 et  $\xi > 0$  : la réaction évolue de la gauche vers la droite.
- 2. A < 0 et  $\xi$  < 0 : la réaction évolue de la droite vers la gauche.

## Encadré 1: Notations

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) recommande d'exprimer le terme par la notation  $\Delta_r X$  (X = G, H, U, S...).  $\sum_B v_B X_{B,m}$ 

Or en abordant la thermodynamique chimique, les étudiants font difficilement la différence entre cette écriture  $\Delta_r$  qui représente un état de la réaction chimique (présence de l'indice r signifiant *réaction chimique*) et l'opérateur  $\Delta$  qui représente une variation entre deux états. Les notations données par l'IUPAC sont des *recommandations*. D'autres symboles peuvent être définis. C'est ainsi que l'auteur choisit de noter cette expression  $X_r$  et justifie son propos par le développement qui suit. Il sera fait avec la fonction enthalpie libre G et pourra être généralisé pour les autres fonctions d'état.

## État x de la réaction chimique

L'état  $\xi$  de la réaction chimique est défini par la grandeur dérivée  $G_r$  telle que :

$$G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,n} = \sum_{B} v_B G_{B,m}.$$

# Évolution de la réaction chimique entre deux états

## Cas général

Entre un état initial  $\xi_i$  et un état final  $\xi_f$ , la grandeur mesurée est une grandeur intégrale  $\Delta G$  correspondant à une variation entre deux états :

$$\Delta_i^f G = G(\xi_f) - G(\xi_i) = \int_i^f G_r d\xi$$

En général  $G_r$ , qui est fonction de  $\xi$ , ne peut pas être sorti de l'intégrale.

## Cas pratique

Si, entre les deux états considérés, la grandeur G<sub>r</sub> peut être considérée comme constante (valeur moyenne entre les deux états) la relation devient :

$$\Delta_i^f G = G_r(\xi_f - \xi_i)$$

## Cas particulier de l'état de référence

Dans le cas particulier de l'état de référence (état hypothétique conventionnel), la composition est fixée pour chaque constituant. Il en résulte que  $\mu^{\circ}_{B}$  ou  $G^{\circ}_{B,m}$  n'est plus fonction de la composition et donc de  $\xi$ . D'autre part, la réaction s'effectue entre un état initial formé des réactifs seuls dans les proportions stœchiométriques ( $\xi_{i}=0$ ) et un état final formé des produits seuls dans les proportions stæchiométriques ( $\xi_{f}=1$ ). Ainsi, il est possible d'écrire :

$$\sum_{B} v_{B} G_{B,m}^{0} = \sum_{f} v_{f} G_{f,m}^{0} - \sum_{i} v_{i} G_{i,m}^{0} = (G_{r}^{0})_{final} - (G_{r}^{0})_{initial} = \Delta_{r} G^{0}.$$

L'opérateur  $\Delta$  dans l'écriture  $\Delta_r$  se conçoit dans ce cas et la relation du cas général devient :

## Enthalpie et enthalpie libre de formation à l'état de référence

Les enthalpies molaires des constituants purs  $H^{\circ}_{B,m}$  à la température T n'étant pas connues en valeur absolue (valeurs non nulles à 0 K), les enthalpies de référence des réactions  $\Delta_r H^{\circ}$  se déterminent à partir des enthalpies de formation molaire de référence à 298 K de chaque constituant B,  $\Delta_f H^{\circ}(B)$ , état physique, 298 K), des lois de Hess et de Kirchoff. Le même raisonnement s'applique à la grandeur enthalpie libre  $G^{\circ}_{B,m}$ .

deur enthalpie libre  $G^{\circ}_{B,m}$ . Dans ce cas, l'écriture  $\Delta_{f}X^{\circ}$  est parfaitement justifiée. En effet, les grandeurs de formation de référence  $\Delta_{f}X^{\circ}$  d'un constituant B à la température T sont définies entre :

- un état initial défini par les corps simples ( $\xi=0$ ) entrant dans la composition du constituant B, pris seuls dans leur état physique stable sous la pression de référence  $p^{\circ}$  et la température T,
- un état final défini par le constituant B pur  $(\xi=1)$  dans l'état physique souhaité, sous la pression p° et la température T,

En revanche, les grandeurs  $S^{\circ}_{B,m}$  sont données en valeur absolue dans les tables à 298 K puisque, d'après la convention de Nernst, ces grandeurs sont prises égales à zéro à 0 K. Le calcul de  $\Delta_{c}S^{\circ}$  se fait alors directement.

#### Cas particulier de l'équilibre chimique

La condition générale d'équilibre thermodynamique  $\delta_i S=0$  entraı̂ne pour une réaction chimique la condition A  $\delta \xi=0$ .

Une réaction qui s'effectue dans les conditions d'équilibre se conçoit comme une suite continue d'états d'équilibre. Une telle démarche non réalisable, est considérée comme la limite d'une suite discontinue d'une infinité d'états quasi statiques tels que le passage d'un état à l'état suivant se fasse avec des variations de l'affinité et de l'avancement de la réaction infinitésimales. C'est une réaction qualifiée de lente puisque, à chaque étape, l'équilibre doit être atteint. Comme précédemment, l'affinité calculée avant que la réaction ne débute, c'est-à-dire dans les conditions initiales imposées au système, n'est pas nulle et son signe permet de connaître le sens de la réaction.

## Prévision de la réaction chimique

Pour savoir dans quel sens une réaction chimique va s'effectuer et vers quel état final elle peut tendre, il est nécessaire de connaître le degré de liberté du système, la valeur de l'affinité chimique à l'état initial et les conditions limites (états initial et final).

### Variance et degré de liberté du système

Le système formé par la réaction chimique dans un état d'équilibre est caractérisé par m paramètres, ou variables, eux-mêmes reliés entre eux par n relations, ou équations. Le problème, qui consiste à caractériser un état d'équilibre, c'est-à-dire à calculer la valeur de ses n paramètres, se résume à la résolution mathématique d'un système de n équations à m inconnues qui ne pourra être effective que si  $m \ge n$ . Le nombre m - n de paramètres fixés arbitrairement est le degré de liberté du système ou variance. Dans le cas pratique, le fait de considérer un système dans des conditions initiales bien définies entraîne une diminution de la variance qui devient alors le degré de liberté réel du système considéré ; l'auteur le nomme alors variance pratique,  $v_{pratique}$ , car c'est cette valeur qui sera utile pour la résolution d'un problème.

La variance s'obtient très simplement par la différence entre le nombre de paramètres conditionnant d'une manière générale l'équilibre et le nombre de relations liant nécessairement ces paramètres, tandis que la variance pratique ne fera intervenir que les paramètres non fixés et les relations supplémentaires de composition, appelées restrictives, provenant des conditions imposées au système chimique.

Pour savoir si les paramètres pression et température sont à prendre en compte dans un problème, il faut se rappeler que, d'après les règles de Le Chatelier, la pression n'intervient que si la réaction s'effectue avec une variation de volume et la température avec un effet thermique. Ainsi, dans le cas d'une réaction isochore ou/et athermique l'un ou/et l'autre de ces deux paramètres n'intervient pas pour la caractérisation de l'équilibre. Si une variation ou non de volume peut facilement être déduite de l'écri-

ture du schéma de la réaction à partir de la relation bien connue:

$$\sum_B v_B \neq \text{ou} = 0$$

il est indispensable, en revanche, de donner dans le texte une indication sur la thermicité de la réaction pour que l'élève puisse savoir si le paramètre température doit ou non être pris en compte.

Les relations restrictives découlent des conditions de composition imposées initialement. Dans les cas les plus simples, elles sont évidentes. D'une manière générale, elles se trouvent à partir de la relation :

$$\sum_{B} \alpha_{B} x_{B} = 0$$

qui doit être vérifiée quel que soit  $\xi$  (encadré 2).

Quatre cas sont à envisager :

- 1. v > 0 et  $v_{pratique} = 0$ , le système pourra atteindre un état d'équilibre (exemple 1, cas 1 ; exemple 2).
- 2. v > 0 et  $v_{pratique} < 0$ , le système ne pourra pas atteindre un état d'équilibre et il y aura rupture d'équilibre (exemple 1, cas 2).
- 3. v = 0 et  $v_{pratique} = 0$ , le système est dans un état d'équilibre.
- 4. v = 0 et  $v_{pratique} < 0$ , le système est en rupture d'équilibre.

## Encadré 2 : Recherche des relations restrictives

## Deuxième exemple : première question

Les deux relations restrictives résultent du fait qu'initialement le sulfure d'hydrogène et le dioxygène sont mis en proportions stœchiométriques et que la réaction s'effectue dans ces mêmes proportions. L'écriture suivante le vérifie :

$$\begin{aligned} & & & & H_2S(g) + {}^1\!/{}_2O_2(g) = S(g) + H_2O(g) \\ \text{\'etat } \xi: x_B n_{total} & & a - \xi & {}^1\!/{}_2(a - \xi) & \xi & \xi \end{aligned}$$

## Deuxième exemple : deuxième question

Pour les mêmes raisons que dans la question précédente, la première relation restrictive est évidente. La deuxième se trouve en résolvant l'équation :

$$\sum_{B} \alpha_B x_B = 0 \ .$$
 Cas a)  $H_2S(g) + {}^1/{}_2O_2(g) = S(g) + H_2O(g)$  état  $\xi : x_B n_{total} - 1 - \xi - 1 - {}^1/{}_2\xi - 1 + \xi - 1 + \xi$  L'équation à résoudre quel que soit  $\xi$  est alors : 
$$(1 - \xi) + \alpha (1 - {}^1/{}_2\xi) + 2\beta (1 + \xi) = 0$$
 soit  $1 + \alpha + 2\beta + (-1 - {}^1/{}_2\alpha + 2\beta)\xi = 0$ , ce qui donne :  $\alpha = -4/3$  et  $\beta = 1/6$ . Cas b)  $H_2S(g) + {}^1/{}_2O_2(g) = S(g) + H_2O(g)$  état  $\xi : x_B n_{total} - 1 - \xi - {}^1/{}_4 - {}^1/{}_2\xi - 1 + \xi - 1 + \xi$  La même démarche conduit à l'équation : 
$$1 + {}^1/{}_4\alpha + 2\beta + (-1 - {}^1/{}_2\alpha + S 2\beta)\xi = 0$$

qui donne :  $\alpha = -8/3$  et  $\beta = -1/6$ .

## Expressions pratiques de l'affinité chimique à l'état $\xi$

Les expressions (2) et (5) donnent :

$$A = -\sum_{B} v_{B} \mu_{B} \tag{6}$$
 Le potentiel chimique  $\mu_{\rm B}$  du constituant B à un état  $\xi$  de

composition de la réaction est de la forme :

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^0 + RT \ln \left(\frac{z_B}{z_B^0}\right).$$

Les grandeurs  $\mathbf{z}_{\mathrm{B}}$  sont directement reliées aux quantités de matières relatives n<sub>B</sub> caractérisant la composition du système. Elles s'expriment sous forme de pressions partielles, fractions molaires, concentrations, molalités, activités, etc., grandeurs elles-mêmes fonctions de l'avancement de la réaction. Les grandeurs z° B sont prises sous un état de référence conventionnel (encadré 3) définissant un potentiel chimique de référence µ°<sub>B</sub>. Cet état de référence provient de l'intégration de l'expression du potentiel chimique, connu seulement sous forme dérivée :

$$d\mu_B = RTd \ln z_B$$

 $d\mu_{\scriptscriptstyle B} = RTd \ln z_{\scriptscriptstyle B} \,. \label{eq:mu_B}$  L'expression (6) devient alors :

$$A = -\sum_{B} v_{B} \mu_{B}^{0} - RT \ln \prod_{B} \left( \frac{z_{B}}{z_{B}^{0}} \right)_{\xi}^{v_{B}}$$

Le premier terme de cette expression est l'enthalpie libre de référence, noté  $\Delta_{r}G^{\circ}$  (voir encadré I), reliée à la constante d'équilibre K (obtenue à partir de A = 0) par la relation RTlnK = -  $\Delta_r$ G°. Ainsi :

$$A = -\Delta_r G^{\circ} - RT ln K_{\epsilon}$$
 (7)

ou 
$$A = RT \ln \frac{K}{K_{\xi}}$$
 (8)

avec 
$$K_{\xi} = \prod_{B} \left(\frac{z_{B}}{z_{B}^{0}}\right)_{\acute{e}tat\check{\epsilon}}^{\nu_{B}}$$
 et  $K = \prod_{B} \left(\frac{z_{B}}{z_{B}^{0}}\right)_{\acute{e}auilibre}^{\nu_{B}}$ 

Les formes pratiques de l'affinité chimique (7) et (8) – la relation (8) en particulier - sont d'une grande importance car elles conduisent à la prévision du sens des réactions connaissant les conditions initiales dans lesquelles sont placés les constituants (K<sub>E</sub>) et celles caractérisant l'état final d'équilibre (K) que le système est susceptible d'atteindre.

Ce sont ces expressions fondamentales, associées au calcul de l'enthalpie libre de référence de la réaction qui doivent être utilisées par les élèves dès le début de l'enseignement de la réaction chimique.

Pour savoir ensuite si la réaction va pouvoir effectivement atteindre l'état d'équilibre (K), il faut alors se référer à la valeur de la variance pratique.

En résumé, le calcul de l'affinité chimique conduit à trois

1. Évolution de gauche à droite : A > 0 et  $\xi > 0$  entraînent  $K_{\xi} < K$ .

## Encadré 3 : Références les plus courantes

## Cas des gaz

La référence est le gaz parfait pur soit sous une pression normale de 101 325 Pa (ancienne convention), soit une pression de 10<sup>5</sup> Pa (nouvelle convention recommandée). Cette dernière valeur, si elle simplifie le calcul par exemple dans le calcul des constantes d'équilibre, n'en demeure pas moins un inconvénient pour les élèves pour les raisons suivantes :

- cette nouvelle référence ne supprime pas l'ancienne. Pour les changements d'états par exemple, la pression considérée est la pression normale : l'eau bout toujours à 100 °C sous la pression de 101 325 Pa. Les élèves doivent donc connaître les deux conventions et les employer à bon escient;
- très peu de tables donnent les valeurs des grandeurs thermodynamiques avec cette nouvelle référence;
- l'existence de ces deux références oblige l'auteur d'un problème à préciser dans le texte la référence considérée et l'élève à être critique à cet égard.

## Cas des constituants en phase condensée

La référence est le constituant pur auquel est affectée une activité égale à l'unité  $a^{\circ}=1$ , c'est-à-dire  $x_{B}=1$  et  $\gamma_{\rm p}$ = 1. Rappelons que l'activité est définie par la relation :  $a_B = x_B \gamma_B$ ,  $x_B$  étant la fraction molaire et  $\gamma_B$  le facteur d'activité du constituant B.

## Cas particulier de la solution diluée idéale

La référence est la solution idéale, c'est-à-dire la solution infiniment diluée avec :

- pour le solvant le composé pur  $(x_A = 1 \text{ et } \gamma_A = 1)$ ,
- pour chaque soluté le composé en quantité infinitésimale avec  $\gamma_{\rm B} = 1$ ; pour un tel constituant des approximations justifiées par la dilution conduisent à remplacer la fraction molaire, soit par la concentration molaire, soit par la molalité :  $x_B \approx c_B \approx m_B$ . Les références conventionnelles

$$c_B^{\circ} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$
;  $m_B^{\circ} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ .

Les données des tables de valeurs internationales se référent à la molalité. Il est donc nécessaire de faire un changement d'état de référence pour utiliser - comme c'est le cas dans de nombreux problèmes - la concentration molaire. Cependant, dans le cas particulier d'une solution aqueuse, la référence m<sub>B</sub>° est équivalente à la référence c<sub>B</sub>° à 25 °C et les valeurs des tables sont utilisées directement si la composition est exprimée en concentration molaire. Ce résultat qui se démontre très facilement pourrait faire l'objet d'un article consacré aux changements d'états de référence

2. Évolution de droite à gauche : A < 0 et  $\xi$  < 0 entraînent

3. Équilibre : A = 0 et  $\xi = 0$  entraînent  $K_{\xi} = K$ .

Les notions de réactifs et de produits, telles qu'elles sont actuellement utilisées, sont alors totalement erronées puisque, dans les deux premiers cas, elles sont inversées (exemple 2, 2<sup>e</sup> question), alors que, dans le dernier cas, elles n'ont pas de sens. Cette distinction provient de l'écriture schématique de la réaction qui ne correspond pas toujours au sens d'évolution.

#### Conditions limites

L'état initial étant un état de non-équilibre, la réaction évolue spontanément soit vers un équilibre soit jusqu'à la disparition d'un des constituants. Comme le montre l'expression de l'affinité chimique, les valeurs des paramètres de l'état initial conditionnent le sens d'évolution de la réaction chimique et, dans le cas où l'état final serait un équilibre, les valeurs des paramètres de ce dernier sont dépendantes des conditions initiales. Il est donc indispensable de fixer les conditions de l'état initial pour que les étudiants puissent résoudre le problème qui leur est soumis, ce qui n'est pas toujours le cas dans de nombreux problèmes trouvés dans la littérature.

## Exemple d'affinité chimique : équation de Nernst

Une équation très connue des élèves est celle de Nernst applicable aux réactions d'oxydo-réduction, mais savent-ils qu'elle est une expression particulière de l'affinité chimique ? Supposons à cet effet que la réaction chimique produise un travail électrique  $\delta W_{elec}$ . Ce terme intervient dans l'expression de l'énergie minimale (3) sous la forme :

$$dG_{T,p} = \delta W_{elec} - T\delta_i S$$
 (3)

Si on se place avant que la réaction ne débute, c'est-à-dire lorsque la pile est en circuit ouvert, le courant électrique ne circule pas. La réaction globale :

 $\begin{aligned} v_{redA} redC + v_{oxB} oxB &= v_{redB} redB + v_{oxC} oxC \\ peut être considérée dans un état d'équilibre et la différence \end{aligned}$ de potentiel est alors égale à la force électromotrice (fem) de la pile E. Dans de telles conditions, l'enthalpie libre représente le travail électrique. La relation (3) devient :

$$dG_{T,n} = \delta W_{elec} \tag{9}$$

 $dG_{T,p} = \delta W_{elec} \eqno(9)$  Or, le travail électrique dû au transfert de  $dn_e$  moles d'électron étant de la forme :

$$\delta W_{elec} = - E(Ne) dn_e = - EFv_e d\xi$$

(N : nombre d'Avogadro ; F : symbole du faraday) la relation (9) combinée à la relation (5) devient :

$$A = v_e EF$$

011

$$E = \frac{A}{v_e F} \tag{10}$$

Ainsi, la fem représente l'affinité chimique de la réaction  $a\frac{1}{v_e F}$  près.

Lorsque la pile débite, la différence de potentiel décroît comme l'affinité chimique pour atteindre la valeur nulle à l'état d'équilibre chimique (exemple 3).

Pour la réaction globale, (10) conduit aux relations :

$$E = -\frac{\Delta_r G^0}{v_e F} - \frac{RT}{v_e F} \ln K_{\xi=0} = \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{K}{K_{\xi=0}}$$

et en posant

$$E^{0} = -\frac{\Delta_{r}G^{0}}{v_{e}F} \qquad E = E^{\circ} + \frac{RT}{v_{e}F} \ln \frac{1}{K_{\xi=0}}$$
(11)

La réaction globale est en général considérée comme la somme de deux demi-réactions d'oxydo-réduction (couple redox; exemple 3):

(+) 
$$v_{oxB}oxB + v_e e = v_{redB}redB$$

$$v_{ox} = v_{ex} = v_{red} = v_{red$$

(+)  $v_{oxB}oxB + v_e e = v_{redB}redB$ (-)  $v_{oxC}oxC + v_e e = v_{redC}redC$ . Pour chaque couple redox (B ou C), il est possible d'écrire (voir encadré 1):

$$G_{r,B} = \Delta_r G_B^0 + RT \ln \frac{(redB)^{\nu_{redB}}}{(oxB)^{\nu_{oxB}}}$$
(12)

$$A_{B} = -\Delta_{r}G_{B}^{0} - RT \ln \frac{(redB)^{\nu_{redB}}}{(oxB)^{\nu_{oxB}}}$$
 et, en posant  $E_{B}^{0} = -\frac{\Delta_{r}G_{B}^{0}}{\nu_{r}F}$  on retrouve l'équation de Nernst:

$$E_{B} = E_{B}^{0} + \frac{RT}{v_{e}F} \ln \frac{(oxB)^{v_{oxB}}}{(redB)^{v_{redB}}}$$
(14)

L'élève comprendra alors plus facilement les conventions de sens qui découlent du fait que l'affinité A, donc la fem E et l'enthalpie libre de la réaction G, ont des signes opposés. La réaction d'oxydo-réduction s'écrit dans le sens :

$$v_{oxB}oxB + v_e e = v_{redB}redB$$

avec le sens thermodynamique conventionnel gauche  $\rightarrow$ droite pour exprimer l'enthalpie libre (12), mais le sens inverse pour exprimer la fem (13, 14). La même remarque s'impose pour la réaction globale (11).

## Opération globale : mélange + réaction

Pour qu'il y ait réaction, il faut que les constituants purs soient mis en contact. Dans le cas où la réaction s'effectue à l'intérieur d'une phase, il faut alors prendre en compte une opération de mélange initiale. En effet, dans un premier temps, la mise en commun des constituants purs provoque un mélange spontané qui produit de l'entropie, puis la réaction s'effectue ajoutant une nouvelle production d'entropie (exemple 2, question 3).

## Entropie de mélange

L'entropie due au mélange,  $S_{\textit{mélange}} = \sum_{\textit{B}} S_{\textit{B}}^*$ , appelée entropie de mélange  $\Delta_{\text{mél}}S$ , est très facilement calculable dans le cas de constituants parfaits formant une phase homogène gazeuse ou condensée. Les formules obtenues étant extrêmement simples, elles peuvent être données a priori aux élèves débutants (leurs démonstrations nécessitent la connaissance des dérivées partielles) puisqu'ils utilisent très vite, par le biais du calcul des constantes d'équilibre, les pressions partielles et les fractions molaires.

Mélanger des constituants purs parfaits à température constante est une opération athermique. Ainsi,  $\delta Q_e = T \delta_e S = 0$  et d'après le second principe  $d_{mél} S = \delta_i S$ . Ainsi, l'entropie de mélange mesure la production d'entropie. Elle sera donc nécessairement positive (exemple 2, question 3).

Cette production d'entropie est donnée par les relations : dans le cas de la phase gazeuse :

$$\Delta_{m\acute{e}l}S = -R\sum_{B}n_{B}\ln\frac{p_{B,m\acute{e}l}}{p_{B}^{*}} = -R\sum_{B}n_{B}\ln\frac{x_{B}}{p_{B}^{*}}p_{m\acute{e}l}$$

dans le cas de la phase condensée :

$$\Delta_{m\dot{e}l}S = -R\sum_{B} n_{B} \ln x_{B} \tag{15}$$

 $(p_{B,m\acute{e}l} = pression partielle du constituant B dans le mélange, <math>p_B^* = pression du constituant B pur avant mélange, <math>p_{m\acute{e}l} = pression totale du mélange, x_B = fraction molaire du constituant B dans le mélange, <math>n_B = quantit\acute{e}$  de matière du constituant B).

#### Production d'entropie due à la réaction chimique

Les relations (4) et (7) conduisent au calcul de la production d'entropie  $S_i$ :

$$S_i = \frac{1}{T} \int_i^f A d\xi = -\frac{1}{T} \int_i^f \Delta_r G^0 d\xi - R \int_i^f \ln k_\xi d\xi$$

$$S_{i} = -\frac{\Delta_{r}G^{0}}{T} \left[ \xi_{f} - \xi_{i} \right] - R \int_{i}^{f} f(\xi) d\xi \quad [16]. (16)$$

L'expression  $lnk_{\xi} = f(\xi)$ , à établir pour chaque réaction chimique, n'est facilement intégrable que dans des cas très particuliers, mais une intégration graphique est toujours possible (exemple 2, question 3).

## **Exemples**

## Premier exemple : pas de paramètres de composition (1 constituant dans chaque phase)

Réaction :  $2Cu_2O(s) + Cu_2S(s) = SO_2(g) + 6 Cu(s)$ Données :  $\Delta_r H^{\circ} \neq 0$ ,  $\Delta_r G^{\circ} = 126\ 000 - 123\ T\ J$  pour

800~K < T < 1~200~K Référence : pour le gaz p° = 101 325 Pa ; chaque solide

forme une phase.

Condition: pression fixée à la valeur de la pression nor-

Condition : pression fixée à la valeur de la pression normale  $p^{\circ}$  = 101 325 Pa.

#### Étude des degrés de liberté

paramètres d'équilibre	2 (T, p)					
relations*	1 (K)					
paramètres fixées	0	1	2			
relations restrictives*		0				
variance	1					
variance pratique		0 équilibre	-1 rupture d'équilibre			
		cas 1	cas 2			

<sup>\*</sup> pas de relations de composition puisque les variables de composition n'interviennent pas dans cet exemple :  $x(Cu_2O) = x(Cu_2S) = x(SO_2) = x(Cu) = 1$ .

#### **Affinité**

Expression de l'affinité :  $A = -\Delta_r G^\circ(T) - RTln(p_{initial}/p^\circ)$  = -126 000 +123T -  $RTln(p_{initial}/p^\circ)$  J. Calcul de l'affinité pour  $p_{initial} = p^\circ$  : A = -126 000 + 123T J.

#### Conclusion

- Cas 1 : l'équilibre sera atteint si on se place à la température qui annule l'affinité, soit 1 024,4 K.

- Cas 2 : si la température est fixée à une valeur différente de 1 024,4 K, l'affinité sera constante. L'équilibre ne sera jamais atteint : il y aura rupture d'équilibre (disparition d'au moins un des constituants de gauche si A>0 (T>1 024,4 K) ou de droite si A<0 (T<1024,4 K).

#### Deuxième exemple: 1 seule phase

Réaction :  $H_2S(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = S(g) + H_2O(g)$ 

Données :  $\Delta_r^2 H^\circ \neq 0$  ;  $\Delta_r^2 G^\circ = 57600 - 48T$  J dans les

conditions de température du problème.

Référence :  $p^{\circ} = 101325 \text{ Pa.}$ 

#### Étude des degrés de liberté

paramètres d'équilibre	$6 (T, p, x(H_2S), x(O_2), x(S), x(H_2O))$					
relations	$2 (K, \Sigma x_{R} = 0)$					
paramètres fixées	0	0 1 2 3 4				
relations restrictives	0	4	3	2	1	0
variance	4					
variance pratique		0 équilibre				

#### **Affinité**

Expression de l'affinité:

$$A = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \left[ \frac{x_S.x_{H_2O}}{x_{H_2S}.x_{O_2}^{1/2}} \left( \frac{p}{p^0} \right)^{1/2} \right]_{initial}$$

#### Première question

Du sulfure d'hydrogène et du dioxygène sont mis en présence en proportions stœchiométriques, la pression et la température étant fixées et maintenues constantes. Que se passe-t-il? On attend de l'élève des explications thermodynamiques justifiées.

**Conditions**: 2 paramètres fixés: T, p; 2 conditions restrictives:  $x(S) = x(H_2O)$  et  $2x(O_2) = x(H_2S)$  (*encadré* 2). La variance pratique égale 0: l'état final sera un état d'équilibre.

Affinité: à l'état initial il n'y a pas de soufre et de vapeur d'eau. Il en résulte que  $A = \infty$ . La réaction évolue donc jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint.

#### Deuxième question

On se place à une température de 1 200 K et sous une pression totale égale à p°, ces paramètres étant maintenus constants. Dans quel sens la réaction évolue-t-elle si on met

en présence 1 mole de  $H_2S(g)$ , 1 mole de S(g), 1 mole de  $H_2O(g)$  et

a)1 mole de  $O_2(g)$ ,

b) 0,25 mole de  $O_{2}(g)$ 

**Conditions**: 2 paramètres fixés: T, p; 2 conditions restrictives:  $x(S) = x(H_2O)$  et (encadré 2)

pour a)  $x(H_2S) - 4/3x(O_2) + 1/6x(S) + 1/6x(H_2O) = 0$ pour b)  $x(H_2S) - 8/3x(O_2) - 1/6x(S) - 1/6x(H_2O) = 0$ .

La variance pratique est 0: 1'état final sera un état d'équilibre.

**Affinité** : l'application de la formule précédente donne pour  $p = p^{\circ}$  et  $T=1\ 200K$  :

$$\Delta_r G^0 = 0 \text{ et } A = -RT \ln \left[ \frac{x_S.x_{H_2O}}{x_{H_2S}.x_{O_2}^{1/2}} \right]_{initial}$$

a) A = 6 915 J avec  $x_{H_2S} = x_S = x_{H_2O} = x_{O_2} = \frac{1}{4}$ ; évolution gauche  $\rightarrow$  droite b) A = -1 036 J avec  $x_{H_2S} = x_S = x_{H_2O} = \frac{1}{3,25}$ ,  $x_{O_2} = \frac{0,25}{3,25}$  :

évolution droite → gauche.

#### Troisième question

On se place dans le cas a de la question précédente.

- a) Calculer la production d'entropie due au mélange initial.
- b) Calculer la production d'entropie due à la réaction chimique. On procédera par intégration graphique. En déduire l'avancement de la réaction à l'équilibre.

#### Entropie de mélange :

Puisque  $p_{mél} = p_B^*$  l'entropie de mélange en phase gazeuse devient identique à celle de la phase condensée. L'application de la formule (15) donne :

$$\Delta_{m\acute{e}l}S = 46,10 \text{ J K}^{-1}$$
, avec  $n_{(H_2S)} = n_{(S)} = n_{(H_2O)} = n_{(O_2)} = 1$ ,

$$x_{H_2S} = x_S = x_{H_2O} = x_{O_2} = \frac{1}{4}$$
.

#### Production d'entropie de la réaction chimique :

Dans le cas particulier du problème la production d'entropie (16) se limite à l'expression :

$$S_i = -R \int_{\xi}^{f} \ln K_{\xi} d\xi$$

avec:

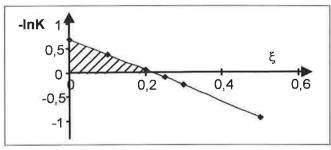
Constituant	n <sub>B</sub> état initial	n <sub>B</sub> état ξ	x <sub>B</sub> état ξ
H <sub>2</sub> S(g)	1	1 - ξ	$(1 - \xi)/(4 + \frac{1}{2}\xi)$
$O_2(g)$	1	1 - <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ξ	$(1 - \frac{1}{2}\xi)/(4 + \frac{1}{2}\xi)$
S(g)	1	1 + ξ	$(1 + \xi)/(4 + {}^{1}/_{2}\xi)$
H <sub>2</sub> O(g)	1	1+ξ	$(1 + \xi)/(4 + \frac{1}{2}\xi)$

$$K_{\xi} = \frac{(1+\xi)^2}{(4+\frac{\xi}{2})^{\frac{1}{2}}(1-\xi)(1-\frac{\xi}{2})^{\frac{1}{2}}}$$

Il suffit alors de calculer  $K_{\xi}$  pour différentes valeurs de  $\xi$  comprises entre 0 et 1 (limites imposées par la quantité de matière de  $H_2S$ ), de tracer la courbe  $A=f(\xi)$  ou  $lnK_{\xi}=f(\xi)$ 

et d'évaluer la valeur de la surface comprise entre  $\xi=0$  et  $\xi=\xi_{\text{équilibre}}$ , cette dernière valeur correspondant à A=0 ou  $lnK_{\epsilon}=0$ .

ξ	0		0,2			
- lnK	0,6931	0,3777	0,06503	- 0,0922	- 0,2511	- 0,9245



Sur le *graphique*, la valeur de l'avancement qui annule -lnK est  $\xi_{\text{équilibre}} = 0.22$  et la surface à prendre en compte (triangle hachuré) est évaluée à 0,07624.

Ainsi, la production d'entropie due à la réaction est :  $S_{i,réaction}=0.63~J~K^{-1}$  et la production d'entropie totale (mélange + réaction ) est  $S_{i,total}=46.73~J~K^{-1}$ .

#### Troisième exemple : pile

Étude du fonctionnement, à 25 °C, des accumulateurs au plomb constitués par un montage en série de 3 ou 6 piles électrochimiques, chacune formée d'une électrode de plomb, Pb, et d'une électrode de dioxyde de plomb IV, PbO<sub>2</sub>, baignant dans une solution aqueuse d'un sel soluble de plomb II, en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique. Pour simplifier le problème, on se placera dans le cas d'une solution diluée idéale.

Réaction globale :  $Pb(s) + PbO_2(s) + 2SO_4^{2-}(aq) + 4H_3O^+(aq) = 2PbSO_4(s) + 6H_2O(l)$ 

Données :  $\Delta_{\mathbf{H}}^{\circ}(298\mathbf{K}) \neq 0$ ,

 $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $c^{\circ} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , Enthalpies libres de formation de référence des composés :

Composé	Pb(s)	Pb <sup>2+</sup> (aq)	SO <sub>4</sub> 2-(aq)	H <sub>3</sub> O+(aq)	H,O(l)	PbO <sub>2</sub> (s)	PbSO <sub>4</sub> (s)
Δ <sub>f</sub> G°(298K)/ kJ mol <sup>-1</sup> *	0	- 24,31	± 744,6	- 237,2	- 237,2	- 217,4	- 813,2

\* Références : celles de la solution diluée idéale de l'encadré 3.

Conditions : température et pression fixées à 25 °C et p° = 101 325 Pa.

#### Étude des degrés de liberté

paramètres d'équilibre*	3 (T, $[SO_4^{2-}]$ , $[H_3O^+]$ )				
relations	1 (K)				
paramètres fixées	0	0	1	2	
relations restrictives	0	2	1	0	
variance	2				
variance pratique		é	0 équilibre		

\* la réaction s'effectue en milieu condensé (aqueux). Dans un tel cas la pression n'est pas un facteur d'équilibre, les fractions molaires des solutés sont remplacées pas les concentrations et la fraction molaire du solvant - constituant en grande quantité - est prise égale à 1 (encadré 3). De même la fraction molaire d'un constituant formant à lui seul une phase est égale à 1. Ainsi :  $x(Pb) = x(PbO_2) = x(PbSO_4) = x(H_2O) = 1$ 

et les fractions molaires de ces 4 constituants ne sont pas ici des variables.

#### Première approche : réaction globale

Première question : évolution « pile chargée »

Donner l'expression de l'affinité de la réaction globale A, et, exprimer cette affinité en fonction du pH de la solution.

En déduire la concentration en acide sulfurique nécessaire pour obtenir une fem de l'ordre de 2,2 V.

**Conditions**: 1 paramètre fixé : T = 25 °C et, puisque l'acide sulfurique est entièrement dissocié en milieu aqueux, 1 relation restrictive:  $2[SO_4^{2-}] = [H_3O^+]$ .

Affinité :

$$A = -\Delta_{r}G^{0}(T) - RT \ln \left[ \frac{[c^{\circ}]^{6}}{[H_{3}O^{+}]^{4}[SO_{4}^{2-}]^{2}} \right]_{initial}$$

En prenant en compte la relation restrictive, l'affinité /ient :

$$A = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \left[ 4 \frac{\left[ c^{\circ} \right]^6}{\left[ H_3 O^+ \right]^6} \right]_{initial}$$

$$= -\Delta_r G^0(T) - RT \ln 4 - 6(2,3RT) pH_{initial}$$

Le calcul de l'enthalpie libre de référence d'après les valeurs du *tableau ci-dessus* donne :

$$\Delta_{r}G^{\circ}(298 \text{ K}) = -394 200 \text{ J},$$

ce qui entraîne à 298 K : A =  $390 765 - 34 190 \text{pH}_{\text{initial}} \text{J}$ .

Le signe de cette affinité donne le sens d'évolution de la réaction. Deux solutions sont possibles :

1. pH < 11,4 A > 0 (réaction dans le sens de l'écriture schématique)

2. pH > 11,4 A < 0 (réaction en sens inverse).

Puisque la réaction s'effectue en milieu acide, seule la première solution est à retenir.

Concentration en acide sulfurique initiale :

$$E = \frac{A}{v_e F} = 2.2 \text{ V}$$
 avec  $v_e = 2$ 

entraîne :

 $[H_3O^+] = 9,78 \text{ mol dm}^{-3} \text{ et } [SO_4H_2] = 4,89 \text{ mol dm}^{-3}.$ 

Deuxième question : état d'équilibre : « pile à plat »

Exprimer la constante d'équilibre de la réaction totale K et calculer sa valeur. Conclusion.

$$K = \begin{bmatrix} 4 & \boxed{[c^{\circ}]^6} \\ \boxed{[H_3O^+]^6} \end{bmatrix}$$
avec RTlnK =  $-\Delta_r G^{\circ}(T)$ 

$$= 394\ 200\ J \ a \ 298\ K$$
ce qui donne \(\alpha\) \(298\) K:
$$K = 1,25 \times 10^{69}.$$

A l'état d'équilibre, la réaction est très déplacée vers la droite.

#### Deuxième approche : demi-réactions

Troisième question

Écrire les deux demi-réactions théoriques (nommées 1 et 2) à prendre en compte aux électrodes  $Pb^{2+}(aq)/Pb(s)$  et  $PbO_3(s)/Pb^{2+}(aq)$ .

En réalité, les ions  $Pb^{2+}(aq)$  en présence des ions sulfate  $SO_4^{2-}(aq)$  précipitent pour donner du sulfate de plomb

 $PbSO_4(s)$ , composé peu soluble dans l'eau. Écrire les deux demi-réactions (nommées 3 et 4) effectivement mises en jeu dans les piles et calculer leurs potentiels normaux d'oxydoréduction.

Demi-réactions 1 et 2

 $Pb^{2+}(aq)/Pb(s) : Pb^{2+}(aq) + 2e^{-} = Pb(s)$  - 1 -

 $PbO_2(s)/Pb^{2+}(aq)$ :

 $PbO_2(s) + 4 H_3O^+(aq) + 2 e = Pb^{2+}(aq) + 6 H_2O(l)$  - 2 -

Demi-réactions 3 et 4

 $Pb^{2+}(aq)/Pb(s) : PbSO_4(s) + 2e^{-} = Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) - 3 -$ 

avec à 298 K  $\Delta_r G^{\circ}(3) = 68,6 \text{ kJ} \text{ et } E_3^{\circ} = -1,355 \text{ V}$ 

 $PbO_2(s)/Pb^{2+}(aq)$ :

 $PbO_2(s) + 4 H_3O^+(aq) + 2 e^- + SO_4^{2-}(aq) = PbSO_4(s) + 6 H_2O(l)$ avec à 298 K  $\Delta_r G^{\circ}(4) = -325,6 \text{ kJ}$  et  $E_4^{\circ} = 1,687 \text{ V}$ .

#### Quatrième question

Donner l'expression de la fem E de la pile. En déduire la concentration en acide sulfurique nécessaire pour obtenir une fem de l'ordre de 2,2 V.

La réaction globale provient de la combinaison des réactions 4 - 3. Comme les enthalpies libres ou les affinités chimiques sont des grandeurs additives, il est possible d'écrire :

$$\begin{aligned} &A_{global} = A_4 - A_3\\ &c'est-\grave{a}-dire\ E = E_4 - E_3\ (\nu_{e,global} = \nu_{e,4} = \nu_{e,3})\\ &c\ e\ qui\ donne\ après\ arrangement\ : \end{aligned}$$

$$E = E_4^0 - E_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[ 4 \frac{\left[ H_3 O^+ \right]^6}{\left[ c^\circ \right]^6} \right]_{\text{initial}}$$

Ainsi: E = 2,024 - 0,177pH = 2,2 V

Et, comme précédemment :  $[H_3O^+] = 9,78 \text{ mol dm}^{-3}$  et  $[SO_4H_2] = 4,89 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## Conclusion

Cet article non exhaustif doit attirer l'attention des enseignants sur le fait que la thermodynamique chimique est une discipline difficile à appréhender pour les étudiants débutants. Pour une meilleure compréhension, elle doit être dépouillée de tout artifice d'écriture qui pourrait entraîner une quelconque ambiguïté.

Comme des disciplines telles que la mécanique ou la cinétique chimique, elle est basée sur le formalisme mathématique de la fonction dérivée et doit être enseignée comme tel dès le début. Il ne viendrait pas à l'idée d'un élève d'écrire la vitesse v par le sigle  $\Delta v \dots$  L'écriture de l'enthalpie, de l'enthalpie libre ou d'une autre fonction thermodynamique à un état donné  $\xi$  de la réaction chimique serait mieux comprise et assimilée sous la forme  $H_r$  ou  $G_r$  (comme l'affinité chimique A) que  $\Delta_r H$  ou  $\Delta_r G$ . Le sigle  $\Delta_r$  devrait être réservé exclusivement au calcul de la variation entre deux états de la réaction chimique selon l'expression :  $\Delta_r^r G = \Delta_r G$ .

Une autre conséquence de ce formalisme est que pour atteindre les fonctions thermodynamiques, comme dans les autres disciplines, une intégration est nécessaire. Pour exprimer la constante d'intégration, des états de référence, souvent hypothétiques, sont conventionnellement adoptés.

Une autre difficulté provient de l'écriture du schéma de la réaction qui se fait, d'une part dans un sens qui n'est pas forcement celui de la réaction et, d'autre part, avec des quantités de matière en proportions stœchiométriques qui ne représentent pas, en général, les quantités de matière réelles mises en jeu.

L'étudiant doit bien comprendre ces notions de base pour appréhender la thermodynamique chimique dans son ensemble sans difficulté. L'introduction de la variable temps se fera alors très facilement.

### Ouvrages consultés

- Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, IUPAC additionnal Publication, London Butterworths, 1973. Apendix n°IV to Manual, Pure & Appl. Chem., 1982, vol. 54, p. 1239.
- La réaction chimique, tome 1, Aspects structuraux et thermodynamiques, M. Lafitte et F. Rouquerol, Masson, 1991.
- La réaction chimique mot à mot, Bibliothèque des Universités, A. Marchand et A. Pacault, De Boeck-Wesmael SA, Belgique, 1995.

## RHODIA ORGANIQUE FINE PROPOSE UNE NOUVELLE FAMILLE DE PRODUITS

#### **EXEMPLES DE MOLECULES:**

- TRIFLUOROMETHYL SULFURES
- TRIFLUOROMETHYL SULFOXYDES
- TRIFLUOROMETHYL SULFONES

RHODIA ORGANIQUE FINE LEADER DANS LES INTERMEDIAIRES ORGANOFLUORES