

La thermodynamique II

Les processus spontanés

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Spontaneous and Nonspontaneous Processes



(a)



(b)

- on veut savoir si une réaction va se produire ou non, i.e., on veut savoir si la réaction est spontanée ou non-spontanée
- on sait que processus (a) est spontané, i.e., il se produira naturellement
- on sait que le processus (b) est non-spontané, i.e., il ne se produira pas naturellement
- on veut une méthode générale afin de prédire si une réaction sera spontanée ou non-spontanée

Les processus spontanés

- quelques exemples de processus spontanés:
 - dans une chute, l'eau tombe toujours, elle ne remonte jamais
 - un cube de sucre se dissout dans le café, mais le sucre dissout ne reprend pas la forme du cube
 - au-dessus de 0°C, la glace fond mais l'eau ne gèle pas
 - la chaleur passe d'un objet chaud à un objet froid, et jamais d'un objet froid à un objet chaud
 - le fer exposé à l'eau et l'oxygène forme de la rouille, mais la rouille ne redevient pas spontanément du fer
- N.B. une réaction spontanée n'est pas nécessairement rapide

Les processus spontanés

- la spontanéité n'est pas une question énergétique
 - ex.; dans la figure (a) sur la deuxième page, l'énergie du gaz ne change pas lors de l'expansion dans le vide (l'énergie cinétique ne varie pas si la température est fixe)
 - ex.; lors d'un transfert de chaleur d'un objet chaud, C, à un objet froid, F, l'énergie de C tombe, l'énergie de F monte, et l'énergie de l'univers ne change pas (le premier principe de la thermodynamique)

L'entropie

- l'entropie (S) est une grandeur qui mesure directement le désordre d'un système
- plus le désordre est grand dans un système, plus son entropie sera grande
- l'entropie et la probabilité sont reliées
 - ex.; dans la figure sur la deuxième page, la probabilité de trouver toutes les (disons 100) molécules de gaz sur le même côté est $(1/2)^{100} = 8 \times 10^{-31}$
 - un système ordonné (basse entropie) est peu probable
 - un système désordonné (haute entropie) est très probable

L'entropie

- une autre définition d'entropie vient du travail de Carnot

$$\Delta S = Q / T$$

où ΔS est le changement d'entropie dans le système lors d'un transfert de chaleur, Q , à une température T

- les unités pour l'entropie sont J/K
- le troisième principe de la thermodynamique (on ne touchera pas ce principe dans le cours) nous permet d'avoir une entropie absolue S° pour chaque composé (à comparer avec l'enthalpie où chaque composé a un ΔH_f° qui est relatif à un standard)

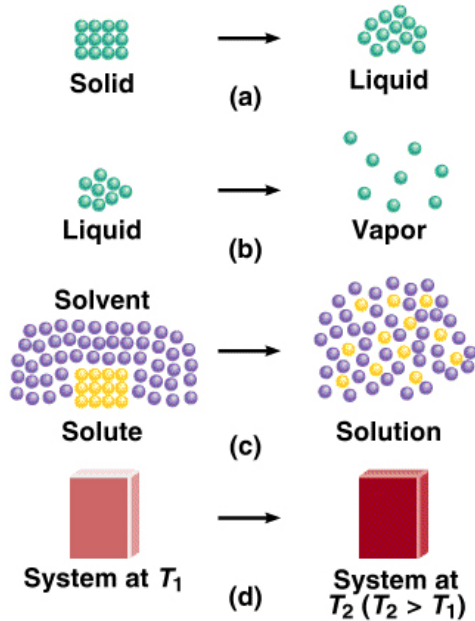
L'entropie

- en accord avec l'idée que l'entropie correspond au désordre, on observe que
 - $S(\text{solide}) < S(\text{liquide}) < S(\text{gaz})$
i.e., le désordre augmente en allant de solide à liquide à gaz
 - ex.; $S(\text{diamant}) < S(\text{graphite})$
i.e., le diamant a moins de désordre que le graphite
 - pour une réaction où le désordre augmente, $\Delta S > 0$
 - pour une réaction où le désordre diminue, $\Delta S < 0$
 - la valeur de ΔS est indépendante de la trajectoire choisie, i.e., S est une fonction d'état (raisonnable car la différence dans le désordre des points initial et final ne devrait pas dépendre de la trajectoire choisie pour les joindre)

L'entropie

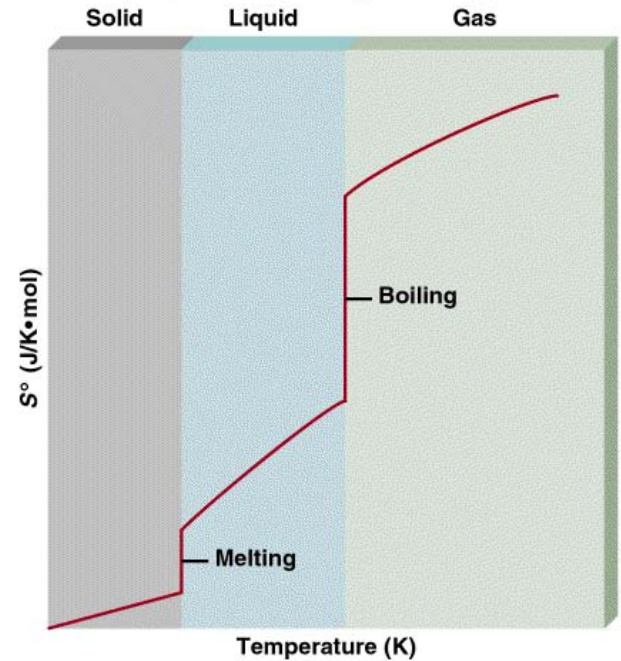
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Processes that Lead to an Increase in Entropy of the System



Entropy Increase of a Substance

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



L'entropie

- Exemple: Comment l'entropie du système change-t-elle dans chacun des processus suivants? (a) La condensation de la vapeur d'eau. (b) La cristallisation du saccharose. (c) Le réchauffement de l'hydrogène gazeux de 60°C à 80°C. (d) La sublimation de la glace sèche.
- Solution: (a) Le liquide produit a moins de désordre que le gaz, donc l'entropie diminue.
(b) Le cristal produit est plus ordonné que les molécules libres en solution, donc l'entropie diminue.
(c) Un gaz chaud a plus de désordre qu'un gaz froid, donc l'entropie augmente.
(d) Le gaz produit a plus de désordre que le solide, donc l'entropie augmente.

Le deuxième principe de la thermodynamique

- le deuxième principe de la thermodynamique:

L'entropie de l'univers augmente dans un processus spontané et reste inchangée dans un processus à l'équilibre.

- l'entropie de l'univers ne peut jamais diminuer

Le deuxième principe de la thermodynamique

- mathématiquement, le deuxième principe dit
 - processus spontané: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$
 - processus à l'équilibre: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$
- N.B. pour un processus spontané, le changement dans l'entropie du système, ΔS_{syst} , peut être négatif tant que le changement dans l'entropie de l'environnement, ΔS_{ext} , est suffisamment positif pour que le changement dans l'entropie de l'univers, ΔS_{univ} , soit positif
- si une réaction, telle qu'elle est écrite, a un ΔS_{univ} négatif, la réaction inverse se produira spontanément

Le calcul de $\Delta S_{\text{réaction}}$

- sous les conditions standards, la variation d'entropie standard pour la réaction: $a A + b B \longrightarrow c C + d D$ est donnée par

$$\Delta S_{\text{réaction}}^{\circ} = [c S^{\circ}(\text{C}) + d S^{\circ}(\text{D})] - [a S^{\circ}(\text{A}) + b S^{\circ}(\text{B})]$$

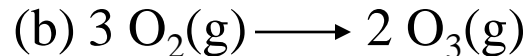
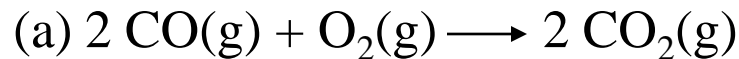
ou, en général,

$$\Delta S_{\text{réaction}}^{\circ} = \sum n S^{\circ}(\text{produits}) - \sum m S^{\circ}(\text{réactifs})$$

où m et n sont les coefficient stoechiométriques de la réaction

Le calcul de $\Delta S_{\text{réaction}}$

- Exemple: Calculez les variations d'entropie standard des réactions suivantes, à 25°C:



$$S^\circ(\text{CO,g}) = 197.9 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{NaHCO}_3\text{,s}) = 102.1 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{O}_2\text{,g}) = 205.0 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3\text{,s}) = 136.0 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2\text{,g}) = 213.6 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O,l}) = 69.9 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{O}_3\text{,g}) = 237.6 \text{ J/K}$$

- Solution:

(a) $[(2)(213.6) - (2)(197.9) - (1)(205.0)] \text{ J/K} = -173.6 \text{ J/K}$

(b) $[(2)(237.6) - (3)(205.0)] \text{ J/K} = -139.8 \text{ J/K}$

(c) $[(1)(136.0) + (1)(69.9) + (1)(213.6) - (2)(102.1)] \text{ J/K} = +215.3 \text{ J/K}$

Le calcul de $\Delta S_{\text{réaction}}$

- Exemple: Expliquez, en termes qualitatifs, le signe attendu de la variation d'entropie pour chacun des processus suivants:
 - (a) $\text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{I}(\text{g})$
 - (b) $2 \text{Zn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ZnO}(\text{s})$
 - (c) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$
- Solution:
 - (a) $\Delta S > 0$ car le nombre de particules dans le gaz augmente
 - (b) $\Delta S < 0$ car on perd le désordre dans le gaz qui réagit pour former un solide
 - (c) $\Delta S \approx 0$ car on commence avec deux moles de gaz et on finit avec deux moles de gaz

La fonction de Gibbs

- le deuxième principe nous dit que pour une réaction spontanée

$$\Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

- cependant, on veut juste se concentrer sur le système qu'on étudie
- Carnot a montré qu'à température constante, $\Delta S = Q/T$, donc

$$\Delta S_{\text{ext}} = -Q/T$$

où Q est la chaleur qui rentre dans le système (donc $-Q$ est la chaleur qui rentre dans l'environnement)

La fonction de Gibbs

- le deuxième principe devient (remplaçant aussi ΔS_{syst} par ΔS)

$$\Delta S - \frac{Q}{T} > 0$$

- à pression constante, $Q = \Delta H$, donc

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

$$T \Delta S - \Delta H > 0$$

$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

- on définit la variation d'enthalpie libre (ΔG) à température constante

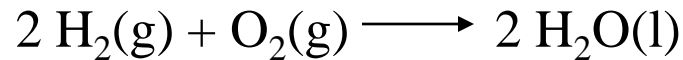
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$$

La fonction de Gibbs

- G , la fonction de Gibbs, est une fonction d'état
- la dérivation précédente démontre qu'à température et à pression constantes
 - si $\Delta G < 0$: la réaction est spontanée
 - si $\Delta G > 0$: la réaction est non-spontanée (la réaction est spontanée dans le sens opposé)
 - si $\Delta G = 0$: le système est en équilibre
- on peut prédire si une réaction est spontanée ou non-spontanée en considérant seulement le système

L'enthalpie libre

- la valeur de ΔG correspond à l'énergie disponible ("libre") pour faire un travail, i.e., si une réaction a une valeur pour ΔG de -100 kJ, on peut faire un maximum de 100 kJ de travail
- considère la combustion de l'hydrogène à une pression de 1 atm et 298 K



$$\Delta H = -571.6 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = -327.2 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = -474.2 \text{ kJ}$$

- on libère 571.6 kJ de chaleur (énergie) lors de la combustion à pression constante mais la limite théorique pour la conversion de cette chaleur en travail est seulement 474.2 kJ

L'enthalpie libre

- pourquoi ne peut-on pas avoir une efficacité de 100% et convertir en travail toute cette énergie sous forme de chaleur?
- N.B. l'entropie du système a diminuée par 327.2 J/K, donc l'entropie de l'environnement doit augmenter par un *minimum* de 327.2 J/K
- la seule façon d'augmenter l'entropie de l'environnement est de transférer la chaleur du système à l'environnement (encore, Q dans la formule ci-dessous est la chaleur qui entre dans le système, donc -Q est la chaleur qui entre dans l'environnement)

$$\Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q}{T}$$
$$+ 327.2 \frac{\text{J}}{\text{K}} = -\frac{Q}{298.15\text{K}} \quad \therefore \quad Q = -97.5\text{kJ}$$

L'enthalpie libre

- dans notre exemple, 97.5 kJ de chaleur doit absolument rester dans l'environnement afin de respecter le deuxième principe
- donc, des 571.6 kJ de chaleur dégagés par la réaction, seulement ($571.6 - 97.5 =$) 474.1 kJ sont disponibles (“libres”) pour faire du travail
- l'enthalpie “libre” est donc -474.1 kJ (le système fait du travail, donc le signe est négatif)
 - la différence de 0.1 kJ entre cette valeur et la valeur de ΔG au début est due à des erreurs d'arrondissement

Les variations d'enthalpie libre standard

- tout comme on a un ΔH° , on a un ΔG° , i.e., la variation d'enthalpie libre standard où les réactifs à l'état standard sont convertis en produits sous les conditions standards (pression = 1 atm, concentrations = 1 M)
- pour la réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$\Delta G^\circ = [c \Delta G_f^\circ(C) + d \Delta G_f^\circ(D)] - [a \Delta G_f^\circ(A) + b \Delta G_f^\circ(B)]$$

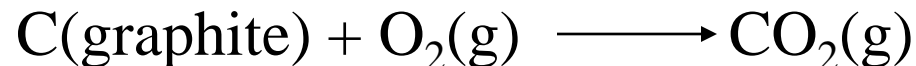
ou de façon plus générale

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{réactifs})$$

où m et n sont les coefficients stoechiométriques

L'enthalpie libre standard de formation

- l'enthalpie libre standard de formation, ΔG_f° , d'un composé est la variation d'enthalpie libre qui se produit quand une mole d'un composé est synthétisée à partir de ses éléments à leur état standard
- par définition, ΔG_f° d'un élément dans son état standard est zéro
- ex.; la valeur de $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g})$ est la valeur de ΔG° pour la réaction



Les variations d'enthalpie libre standard

- Exemple: Calculez les variations d'enthalpie libre standard des réactions suivantes, à 25°C: (a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$
(b) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta G_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Br}_2, \text{l}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{HBr}, \text{g}) = -53.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -32.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.2 \text{ kJ}$$

- Solution:

$$(a) \Delta G^\circ = [(2)(-53.2) - (1)(0) - (1)(0)] \text{ kJ} = -106.4 \text{ kJ}$$

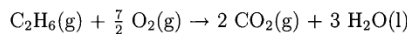
$$(b) \Delta G^\circ = [(4)(-394.4) + (6)(-237.2) - (1)(-32.9) - (1)(0)] \text{ kJ} = -2967.9 \text{ kJ}$$

1 point

Équilibrez l'équation chimique suivante: $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}(\text{l}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 5\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

9 points

Pour la combustion d'une mole d'éthane dans un système fermé sous une pression constante de 1.00 atm et à une température de 25°C,



calculez les valeurs de Q, W, ΔU° , ΔH° , ΔS° , ΔG° , $\Delta S_{\text{environs}}$, et $\Delta S_{\text{univers}}$.

données (toutes à 25°C):

$$\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -32.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 229.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 213.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 69.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = (2)(-394.4) + (3)(-237.1) - (1)(-32.9) - \left(\frac{7}{2}\right)(0) = \underline{\underline{-1467.2 \text{ kJ}}}$$

$$\Delta S^\circ = (2)(213.7) + (3)(69.9) - (1)(229.5) - \left(\frac{7}{2}\right)(205.1) = \underline{\underline{-310.3 \text{ J/K}}}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = -1467200 \text{ J} + (298.15 \text{ K})(-310.3 \text{ J/K})$$

$$\Delta H^\circ = \underline{\underline{-1559.7 \text{ kJ}}}, \text{ et à pression constante, } Q = \Delta H^\circ = \underline{\underline{-1559.7 \text{ kJ}}}$$

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - RT\Delta n = -1559700 \text{ J} - (8.3145 \text{ J/K mol})(298.15 \text{ K})(-2.5 \text{ mol})$$

$$\Delta U^\circ = \underline{\underline{-1553.5 \text{ kJ}}}$$

$$\Delta U^\circ = Q + W \Rightarrow W = \Delta U^\circ - Q = -1553.5 \text{ kJ} - (-1559.7 \text{ kJ}) = \underline{\underline{+6.2 \text{ kJ}}}$$

$$\Delta S_{\text{environs}} = \frac{Q_{\text{sys} \rightarrow \text{env}}}{T} = \frac{-Q}{T} = \frac{-(-1559700 \text{ J})}{298.15 \text{ K}} = \underline{\underline{+5231 \text{ J/K}}}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S + \Delta S_{\text{environs}} = -310.3 \text{ J/K} + 5231 \text{ J/K} = \underline{\underline{+4921 \text{ J/K}}}$$

La température et les réactions chimiques

- la variation dans l'enthalpie libre est donnée par $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- si ΔH est négatif et ΔS est positif, ΔG est toujours négatif et la réaction se produit spontanément à toutes les températures
- si ΔH est positif et ΔS est négatif, ΔG est toujours positif et la réaction est spontanée dans le sens opposé à toutes les températures
- si ΔH est positif et ΔS est positif la réaction se produit spontanément à température élevée, mais à basse température, la réaction est spontanée dans le sens opposé
- si ΔH est négatif et ΔS est négatif, la réaction se produit spontanément à basse température, mais à température élevée, la réaction est spontanée dans le sens opposé

La température et les réactions chimiques

- avec les valeurs exactes de ΔH° et ΔS° , on peut prédire la température où ΔG° change de signe, i.e., la température où la réaction devient spontanée (ou non-spontanée) sous les conditions standards
- ex.; pour la réaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CaO},\text{s}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s})] \\ &= [(-635.6)+(-393.5)] \text{ kJ} - [-1206.9] \text{ kJ} \\ &= +177.8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [\Delta S^\circ(\text{CaO},\text{s}) + \Delta S^\circ(\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta S^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s})] \\ &= [39.8+213.6] \text{ J/K} - [92.9] \text{ J/K} \\ &= +160.5 \text{ J/K}\end{aligned}$$

La température et les réactions chimiques

- pour notre exemple, à 25°C,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = (+177\,800 \text{ J}) - (298.15 \text{ K})(160.5 \text{ J/K})$$

$$\Delta G^\circ = +130\,000 \text{ J} = 130.0 \text{ kJ}$$

- la réaction n'est pas spontanée à 25°C
- on veut trouver la température où ΔG° devient égal à zéro

$$\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0 \quad \therefore \quad T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

- dans notre exemple, $T = (177\,800 \text{ J}) / (160.5 \text{ J/K}) = 1108 \text{ K}$ ou 835°C

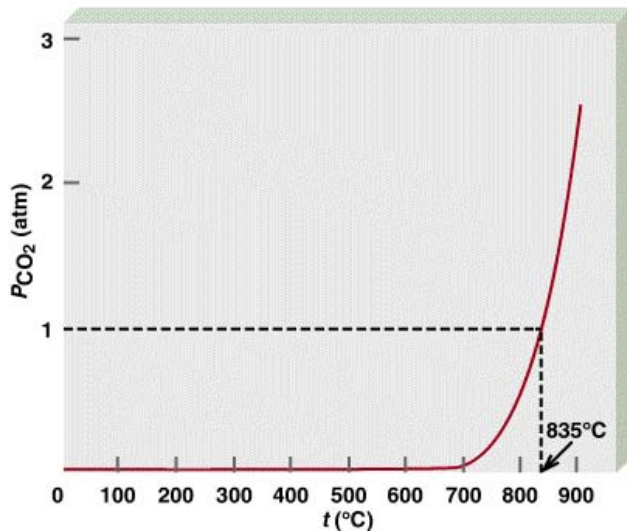
La température et les réactions chimiques

- dans notre exemple:
 - la réaction est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) sous les conditions standards au-dessus de 835°C
 - la réaction est non-spontanée ($\Delta G^\circ > 0$) sous les conditions standards en-dessous de 835°C
- N.B. on parle ci-haut seulement de la spontanéité sous les conditions standards, i.e., lorsque le $\text{CO}_2(\text{g})$ est présent à une pression de 1 atm

La température et les réactions chimiques

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Equilibrium Pressure of CO₂ from the Decomposition of CaCO₃



- dans notre exemple, le CO₂(g) a toujours une certaine pression
- à 835°C, où $\Delta G^\circ = 0$, la pression de CO₂(g) égale 1 atm
- N.B. la formule $T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$ est seulement valide si les variations d'enthalpie et d'entropie ne varient pas avec la température
 - une bonne *approximation*

Les changements de phase

- lors d'une transition de phase, on a un équilibre entre les deux phases, donc

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 \quad \therefore \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

- ex.; pour la fusion de l'eau, $\Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta S = \frac{6010 \text{ J/mol}}{273.15 \text{ K}} = 22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

- ex.; pour l'ébullition de l'eau, $\Delta H = 40.79 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta S = \frac{40790 \text{ J/mol}}{373.15 \text{ K}} = 109.3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

- N.B. pour la congélation et la condensation, ΔS égal -22.0 J/(K mol) et -109.3 J/(K mol) , respectivement

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- N.B. ΔG° est la variation d'enthalpie libre standard, i.e., la variation lorsqu'on commence avec les réactifs à l'état standard (ex.; gaz à 1 atm et solutés à 1 mol/L (ou M)) et on finit également avec les produits à l'état standard
- on est souvent intéressé à des situations autres que les conditions standards
- quand les conditions ne sont pas standard, on utilise ΔG

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- la relation entre ΔG et ΔG° est $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
où R est la constante de gaz dans les unités SI (8.3145 J/(K mol)), T est la température absolue, et Q est le quotient réactionnel
- le quotient réactionnel pour la réaction $b B + c C \longrightarrow d D + e E$ est donné par

$$Q = \frac{(a_D)^d (a_E)^e}{(a_B)^b (a_C)^c}$$

où $a_x = 1$ si X est un solide ou un liquide
 $= P_x$ (en atm) si X est un gaz
 $= [X]$ (en mol/L) si X est un soluté

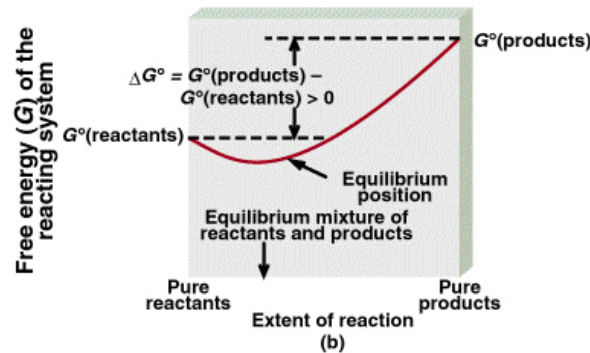
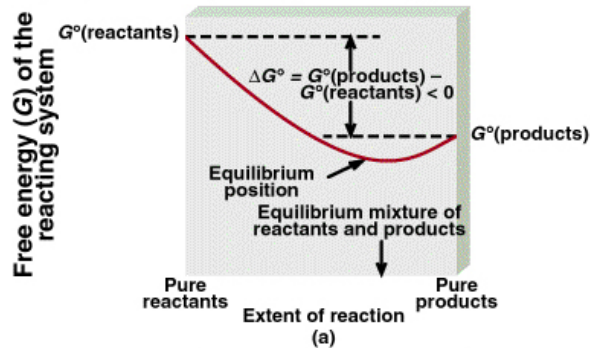
L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- pour des conditions arbitraires $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
- il est donc possible de pousser une réaction à se produire spontanément (dans n'importe quelle direction) en jouant avec la valeur de Q
 - ex.; si ΔG° est positif, on peut rendre $Q \ll 1$ afin que $RT \ln Q$ est très négatif et $\Delta G < 0$
- un équilibre s'établit entre la réaction et la réaction opposée lorsque $RT \ln Q = - \Delta G^\circ$

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Plots of Free Energy of a Reacting System Versus the Extent of the Reaction



- à l'équilibre, $\Delta G = 0$, et $Q = K$, donc

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

- si ΔG° est négatif, $K > 1$ et les produits dominant à l'équilibre
- si ΔG° est positif, $K < 1$ et les réactifs dominant à l'équilibre

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- la formule $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ est une des équations les plus importantes en chimie car elle relie ΔG° et la constante d'équilibre
- pour des réactions où soient les réactifs ou soient les produits dominant à l'équilibre, on peut utiliser ΔG° pour calculer K

– ex.; pour la réaction $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$

$K = 4.0 \times 10^{-31}$ à 25°C, et il n'est donc pas pratique de mesurer P_{NO} dans une telle situation (car elle est très très petite) donc on utilise ΔG° pour déterminer K, et ensuite, P_{NO}

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- Exemple: Calculez la constante d'équilibre de la réaction suivante, à 25°C: $2 \text{O}_3 (\text{g}) \longleftrightarrow 3 \text{O}_2 (\text{g})$

- Solution: $\Delta G_f^\circ(\text{O}_3, \text{g}) = +163.4 \text{ kJ}$

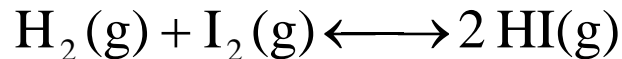
$$\Delta G^\circ = [(3)(0) - (2)(163.4)] \text{ kJ} = -326.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \therefore \quad \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\begin{aligned} K &= e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-(-326800 \text{ J}) / (8.3145 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298.15 \text{ K})} \\ &= e^{131.83} = 1.79 \times 10^{57} \end{aligned}$$

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- Exemple: La valeur de ΔG° pour la réaction



est de 2.60 kJ à 25°C. Au cours d'une expérience, les pressions initiales sont $P_{\text{H}_2} = 4.26$ atm, $P_{\text{I}_2} = 0.024$ atm, et $P_{\text{HI}} = 0.23$ atm. Calculez ΔG pour la réaction et prédisez le sens de la réaction.

- Solution:

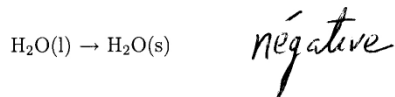
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \left[2600 + (8.3145)(298.15) \ln \frac{(0.23)^2}{(4.26)(0.024)} \right] \text{J} = 970 \text{ J} = 0.97 \text{ kJ}$$

donc le HI(g) se décomposera spontanément pour reformer le H₂(g) et I₂(g)

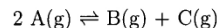
1 point

Indiquez si la valeur de ΔH pour cette réaction (à 0°C et sous une pression constante de 1.00 atm) est nulle, positive, ou négative.



9 points

Pour la réaction



la constante d'équilibre est 88.8 à 25°C . Si les pressions partielles de $\text{B}(g)$ et $\text{C}(g)$ étaient, respectivement, 0.211 atm et 0.377 atm , quelle pression partielle de $\text{A}(g)$ serait nécessaire afin que la réaction devienne spontanée à 25°C ?

• calculez la valeur de ΔG°

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K}) \ln 88.8$$
$$\Delta G^\circ = -11121 \text{ J mol}^{-1}$$

• trouvez la pression de $\text{A}(g)$ qui rendra ΔG négative
(utilisez $\Delta G = 0$ pour trouver la valeur minimale)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \Rightarrow 0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_B P_C}{P_A^2}$$
$$11121 \text{ J mol}^{-1} = (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K}) \ln \frac{P_B P_C}{P_A^2}$$
$$4.48614 = \ln \frac{P_B P_C}{P_A^2} \Rightarrow e^{4.48614} = \frac{P_B P_C}{P_A^2}$$

$$P_A = \sqrt{\frac{P_B P_C}{88.8}} = \sqrt{\frac{(0.211)(0.377)}{88.8}} = \underline{\underline{0.0299 \text{ atm}}}$$

• pour les versions où $K = 84.8, 80.8, 76.8$, ou 72.8 , les pressions de $\text{A}(g)$ sont, respectivement, 0.0314 atm , 0.0329 atm , 0.0346 atm , et 0.0363 atm

L'équation de van't Hoff

- on peut déterminer les valeurs de ΔH° et ΔS° à partir des constantes d'équilibre (K_1 et K_2) à deux différentes températures (T_1 et T_2 , respectivement)

$$\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ = -RT_1 \ln K_1$$

$$\Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_2 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

L'équation de van't Hoff

- prenant la différence, $\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} - \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1}$

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

- l'équation ci-dessus est l'équation de van't Hoff
- une fois qu'on connaît ΔH° (à partir de l'équation de van't Hoff) et ΔG° (à partir de $\Delta G^\circ = -RT \ln K$), on peut calculer ΔS° (où T est la température qui correspond à la valeur de ΔG° qu'on utilise)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \therefore \quad \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

L'équation de van't Hoff

- Exemple: Pour la réaction $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g}) \longleftrightarrow \text{ClF}(\text{g})$

$K = 9.3 \times 10^9$ à 298 K et 3.3×10^7 à 398 K. (a) Calculez ΔG° à 298 K pour cette réaction. (b) Calculez les valeurs de ΔH° et ΔS° .

- Solution: (a) $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -[(8.3145)(298) \ln(9.3 \times 10^9)] \text{ J}$
 $= -56\,900 \text{ J} = -56.9 \text{ kJ}$

(b)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \therefore \Delta H^\circ = \frac{-R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \frac{-(8.3145) \ln \frac{3.3 \times 10^7}{4.3 \times 10^9}}{\left(\frac{1}{398} - \frac{1}{298} \right)} \text{ J} = -55\,600 \text{ J} = -55.6 \text{ kJ}$$

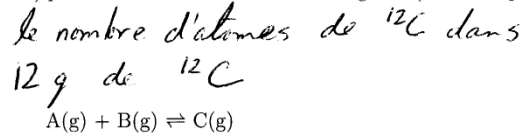
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \therefore \quad \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{[(-55\,600) - (-56\,900)] \text{ J}}{298 \text{ K}} = +4.4 \text{ J/K}$$

1 point

Donnez la définition rigoureuse (en mots) pour une mole ou le nombre d'Avogadro (N.B. la réponse n'est pas tout simplement 6.022×10^{23}).

9 points

Pour la réaction



la constante d'équilibre est 3520 à 25.0°C et 211 à 75.0 °C. Faisant l'approximation que ΔH° et ΔS° ne varient pas avec la température, estimez les valeurs de ΔH° , ΔS° , ΔG° à 50.0°C, et la constante d'équilibre à 50.0°C.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta H^\circ = \frac{-R \ln K_2/K_1}{(1/T_2 - 1/T_1)}$$

$$\Delta H^\circ = \frac{-(8.3145) \ln 211/3520}{(1/348.15 - 1/298.15)} = -48579 \text{ J} = \underline{\underline{-48.6 \text{ kJ}}}$$

$$\Delta G^\circ(25^\circ\text{C}) = -RT \ln K_{25^\circ\text{C}} = -(8.3145)(298.15) \ln 3520 = -20243 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-48579 - (-20243)}{298.15} = \underline{\underline{-95.0 \text{ JK}^{-1}}}$$

$$\Delta G^\circ(50^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -48579 - (323.15)(-95.0) = -17880 \text{ J} = \underline{\underline{-17.9 \text{ kJ}}}$$

$$K(50^\circ\text{C}) = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-(-17880)/(8.3145)(323.15)} = \underline{\underline{776}}$$

Version (K 's)	3620/222	3720/233	3820/244	3920/255
ΔH° (kJ)	-48.2	-47.8	-47.5	-47.2
ΔS° (JK ⁻¹)	-93.5	-92.0	-90.7	-89.4
ΔG° (kJ)	-18.0	-18.1	-18.2	-18.3
K	805	836	868	900