

Extrait de Hill 1: Thermodynamique

Thermodynamique

Science qui étudie la relation entre la chaleur et le mouvement (ou le travail), de même que la conversion d'une forme d'énergie en une autre.



Les deux sens du terme «spontané»

Dans une «combustion spontanée», un matériau combustible s'enflamme soudainement, comme c'est le cas de la cargaison de gants de latex dont on voit ici les restes après qu'elle eut pris feu et provoqué un incendie, en 1995, au Brooklyn Naval Yard où elle était entreposée. Dans le langage courant, on dit que la combustion est «spontanée» parce qu'elle survient de façon soudaine et sans avertissement. Suivant l'usage en science, une réaction spontanée est une réaction qui a une tendance naturelle à se produire. Cependant, dire qu'elle est spontanée ne nous dit pas si la réaction se produira rapidement ou très lentement.

Processus spontané

Processus qui a lieu dans un système laissé à lui-même; il ne nécessite aucune intervention extérieure après avoir été déclenché.

Processus non spontané

Processus qui ne peut pas avoir lieu dans un système thermodynamique laissé à lui-même; il nécessite une intervention extérieure.

6.1 Pourquoi étudier la thermodynamique ?

L'étude de la **thermodynamique** permet d'acquérir des connaissances qui facilitent la vie. Les scientifiques et les ingénieurs possédant des notions de thermodynamique peuvent ainsi effectuer des calculs qui leur permettent d'épargner beaucoup de temps et d'argent et, dès lors, bien des frustrations, quand ils essaient d'établir des protocoles de recherche. Qu'on se souvienne de la déclaration de Le Chatelier sur l'importance de l'équilibre chimique, un concept clé de la thermodynamique (page 133).

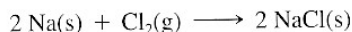
Deux chimistes américains, G. N. Lewis et Merle Randall, ont reconnu très tôt, au début du XX^e siècle, l'utilité de la thermodynamique; ils l'ont d'ailleurs mentionné dans l'introduction de leur ouvrage devenu un classique*.

Pour le chimiste industriel, la thermodynamique offre des renseignements sur la stabilité des substances qu'il fabrique, sur le rendement qu'il peut espérer atteindre, sur les méthodes permettant d'éviter la formation de substances indésirables, sur l'écart optimal de températures et de pressions, sur le bon choix de solvants...

Avec beaucoup de clairvoyance, ils ont plus tard émis l'opinion que «les progrès les plus importants en thermodynamique appliquée sont encore à venir». Même Lewis et Randall seraient surpris de voir l'ampleur des résultats de leur prédiction. Dans notre étude, nous verrons qu'on peut appliquer la thermodynamique non seulement à des réactions dans des béchers, des batteries et des hauts fourneaux, mais aussi à des systèmes aussi complexes que les organismes vivants.

6.2 Les transformations spontanées

On sait par expérience que certains processus se produisent sans intervention extérieure. La glace fond dans un verre de thé glacé laissé à la température ambiante. Un clou en fer rouille quand on l'expose à l'oxygène et à la vapeur d'eau de l'air humide. Il se produit une violente réaction lorsque le sodium métallique et le chlore gazeux sont mis en présence l'un de l'autre.



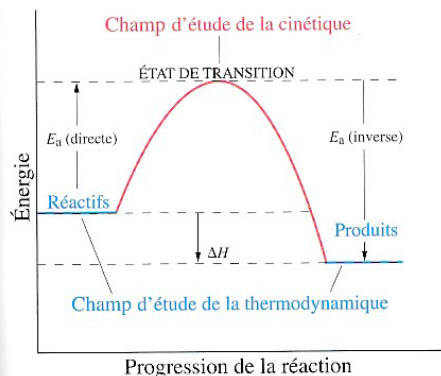
Ce sont tous des exemples de processus spontanés. Un processus qui se produit dans un système laissé à lui-même est un **processus spontané**; aucune intervention extérieure au système n'est requise pour le provoquer.

On sait très bien, par ailleurs, que certains autres processus ne se produisent pas sans aide. Ils sont *non spontanés*. L'eau ne gèle pas à la température ambiante. L'oxyde de fer d'un clou rouillé ne redevient pas du fer métallique et de l'oxygène gazeux. Le chlorure de sodium solide ne se décompose pas en sodium métallique et en chlore gazeux. Un **processus non spontané** est un processus qui ne peut pas se produire dans un système sans intervention extérieure. L'énoncé suivant résume ces observations.

Un processus spontané dans un sens est non spontané dans le sens inverse et vice versa.

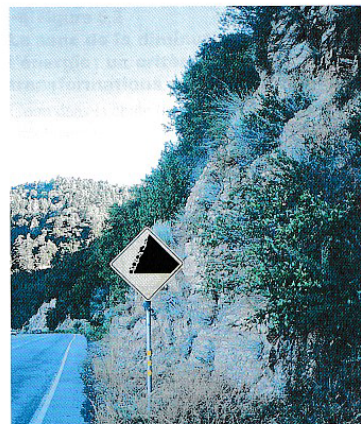
Certains processus non spontanés sont impossibles, comme congeler de l'eau liquide à la pression atmosphérique normale et à une température constante de 25 °C. D'autres, telle la conversion du chlorure de sodium en sodium métallique et en chlore gazeux, ne sont pas impossibles, mais pour qu'ils se produisent, il faut leur imposer une action provenant de

* G. N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill, 1923.



◀ **Figure 6.1**
Champs d'étude de la thermo-
dynamique et de la cinétique

La thermodynamique nous indique si un processus sera spontané ou non. La cinétique nous informe plutôt de la vitesse à laquelle la réaction aura lieu en fonction de l'importance de son énergie d'activation (page 89).



Le panneau routier signale un risque d'éboulis, un processus spontané. D'ailleurs, cette indication implique que peu de choses s'opposent à la chute de pierres (énergie d'activation faible). Une pluie abondante ou une faible secousse sismique pourraient produire une « poussée » suffisante pour faire bouger quelques roches.

l'extérieur du système. Le chlorure de sodium, NaCl , peut fondre, et on peut convertir celui qui est fondu en sodium et en chlore. On peut effectuer cette transformation au moyen, par exemple, de l'action d'un courant électrique, dans un processus appelé *électrolyse*.

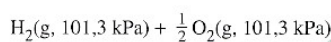
Le terme « spontané » ne dit rien de la vitesse du processus. La réaction entre le sodium et le chlore est extrêmement rapide; l'oxydation du fer entraînant la formation de rouille est beaucoup plus lente. Si on mélange H_2 et O_2 gazeux à la température ambiante, on n'observe aucune réaction chimique. Pourtant, les critères thermodynamiques indiquent que la formation de l'eau est bel et bien spontanée. Donc, si la thermodynamique peut nous informer de la *possibilité* d'un processus, seule la cinétique chimique (chapitre 2) peut nous informer de la *vitesse* à laquelle il se produira. La cinétique chimique indique que la réaction entre H_2 et O_2 sera infiniment lente à température ambiante en raison de son énergie d'activation élevée. À température élevée, la thermodynamique prédit encore que la réaction sera spontanée, et la cinétique chimique prévoit que la réaction sera rapide. Conformément à ces prédictions, à température élevée, l'hydrogène et l'oxygène se combinent à la vitesse de l'explosion. En d'autres termes, la thermodynamique détermine l'état d'équilibre d'un système; la cinétique détermine la *voie empruntée* par les réactifs pour atteindre l'équilibre (figure 6.1). Les deux disciplines fournissent d'importants éléments de réponse à la question : la réaction aura-t-elle lieu ?

L'exemple 6.1 nous montre déjà à cette étape de nos explications la façon de reconnaître si un processus est spontané ou non. Cependant, il existe des cas où l'incertitude subsiste.

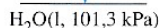
Les cas sans solution dans l'exemple 6.1 indiquent qu'il serait utile d'avoir des critères pour savoir si un processus peut se produire spontanément. Le bon sens peut aider. On sait qu'une auto descendra une pente si on la laisse au point mort et qu'on oublie de mettre le frein à main. On sait également que, dans un ruisseau, l'eau coule toujours dans la même direction — vers le bas. Qu'est-ce qui explique ces phénomènes ? C'est l'attraction terrestre. Si aucune force ne s'y oppose, elle entraîne les corps vers le centre de la Terre, c'est-à-dire dans le sens de l'énergie potentielle *décroissante*.

Grâce à un raisonnement semblable, les premiers chimistes ont avancé l'idée que les réactions chimiques spontanées se produisent dans le sens de l'énergie décroissante. L'énergie interne, U , est définie comme le contenu énergétique total d'un système, et ΔU , comme la variation d'énergie interne qui accompagne un processus tel qu'une réaction chimique. Toutefois, parce que la plupart des réactions chimiques ont lieu dans des récipients ouverts, on a trouvé commode d'utiliser une quantité d'énergie étroitement liée, appelée *enthalpie*, H . Au cours d'une réaction chimique à pression constante, la variation d'enthalpie, ΔH , est égale à la chaleur de réaction, q_p , c'est-à-dire à la quantité de chaleur qui entre dans le système ou qui le quitte.

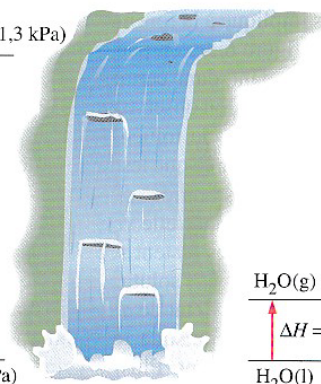
La figure 6.2 permet de comparer un processus mécanique spontané — une chute d'eau — avec deux processus chimiques. L'écoulement *spontané* de l'eau d'une chute s'effectue vers le bas, vers une énergie potentielle plus faible. L'énergie interne dans un système chimique est analogue à l'énergie potentielle dans un système mécanique. Toutefois, à la place de l'énergie interne, utilisons l'enthalpie, H , qui est plus familière et qui en découle directement. Grâce à l'analogie de la chute, on peut s'attendre à ce que les réactions dans lesquelles l'enthalpie diminue soient spontanées. Ces réactions, c'est-à-dire celles dont $\Delta H < 0$, sont *exothermiques*. De même, on peut s'attendre à ce que les réactions dans lesquelles l'enthalpie augmente soient non spontanées. Il s'agit alors de réactions dont $\Delta H > 0$, et qu'on appelle *endothermiques*. La figure 6.2 illustre le caractère *exothermique* de la réaction de $\text{H}_2(\text{g})$ avec $\text{O}_2(\text{g})$ pour produire $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; il s'agit aussi d'une réaction *spontanée*. La figure montre que l'évaporation de l'eau est un processus *endothermique*. Pourtant, à 25°C et sous une pression inférieure à 3,17 kPa, l'évaporation de l'eau est également *spontanée*.



$$\Delta H = -286 \text{ kJ}$$



La formation d'eau liquide à 25 °C, sous une pression de 101,3 kPa : un processus spontané et exothermique



$$\Delta H = +44 \text{ kJ}$$



L'évaporation de l'eau à 25 °C, sous une pression inférieure à 3,17 kPa : un processus spontané et endothermique

◀ **Figure 6.2**

Le sens de la diminution de l'énergie : un critère pour les transformations spontanées ?

L'eau dans la chute (au centre) s'écoule spontanément vers le bas, où l'énergie potentielle est moins élevée. Le diagramme d'enthalpie (à gauche) illustre la diminution d'enthalpie quand l'eau liquide se forme spontanément à partir de ses éléments, à 25 °C et sous une pression de 101,3 kPa. Les situations semblent analogues. Le diagramme d'enthalpie (à droite) représente l'évaporation de l'eau pour produire $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à sa pression de vapeur à l'équilibre et à 25 °C. Ce processus aussi est spontané, mais l'enthalpie *augmente*, de sorte que l'analogie avec la chute ne s'applique pas dans ce cas.

L'idée que les réactions exothermiques sont spontanées, alors que les réactions endothermiques ne le sont pas, se vérifie dans de nombreux cas. Toutefois, comme on vient de le voir pour l'évaporation de l'eau, la variation d'enthalpie ne constitue pas un critère suffisant pour prédire les transformations spontanées. Il faut examiner d'autres facteurs.

6.3 L'entropie : désordre et spontanéité

Supposons que l'on dépose sur une table un jeu de cartes neuf. Les cartes sont bien empilées et disposées en ordre. Quelqu'un ouvre une fenêtre et le vent souffle les cartes par terre. Lequel des arrangements de cartes illustrés dans la **figure 6.3** verra-t-on à l'équilibre ? Certainement *pas* l'arrangement *a* : certaines cartes sont encore en vol, et l'énergie potentielle *n'a pas* encore atteint son minimum. Les arrangements *b* et *c* sont tous les deux dans l'état d'énergie minimal qu'ils peuvent atteindre. Si l'on ne considérait que leur état d'énergie, on dirait que les deux arrangements sont également probables. Pourtant, on sait que l'arrangement *c* est plus près de ce que l'on observerait. Un arrangement *en désordre* est nettement plus probable que l'arrangement de *b*, dans lequel toutes les cartes sont tournées du même côté. On pourrait passer sa vie à disperser des jeux de cartes et ne jamais observer l'arrangement *b*. Cet exemple donne à penser qu'il y a *deux* tendances naturelles derrière les processus spontanés : la tendance vers un état d'énergie plus faible et la tendance vers un état plus désordonné. Pour juger si une transformation est spontanée, il faut prendre en considération *deux* questions.

- L'enthalpie du système augmente-t-elle ou diminue-t-elle, et de combien ?
- Le système devient-il plus ou moins désordonné, et jusqu'à quel point ?



(a)



(b)



(c)

◀ **Figure 6.3**

L'entropie : l'importance du caractère aléatoire ou du désordre

Quand on ouvre un jeu de cartes neuf, les cartes sont placées par couleurs et par ordre de valeur. Si un courant d'air souffle les cartes par terre, on s'attend à trouver un arrangement comme celui que l'on voit en (c).

Quand un processus implique à la fois une diminution d'énergie et une augmentation du désordre, comme à la figure 6.3c, on peut facilement prédire la direction de la transformation spontanée. Cependant, dans certains cas, un des deux facteurs est négligeable et l'autre a la priorité. C'est ce qu'on observe, par exemple, lors de la formation d'une solution idéale de benzène, C_6H_6 , et de toluène, $C_6H_5CH_3$ (figure 6.4). Parce qu'il ne se produit aucune réaction et aussi parce que les forces intermoléculaires sont à peu près identiques dans la solution et dans les liquides purs, $\Delta H \approx 0$. Comme la variation d'enthalpie n'est pas importante, la tendance naturelle vers un désordre accru l'emporte. Un état dans lequel les deux types de molécules restent séparés les uns des autres est très organisé et ne peut pas durer. Il se forme alors une solution dans laquelle les molécules sont mélangées uniformément et au hasard. C'est l'état de *désordre* maximal. La probabilité de désordre est plus grande dans la solution puisque le volume total est plus important que dans chaque composante prise séparément. Plus le volume est grand, plus la probabilité de désordre est importante.

Dans bien des cas cependant, les deux facteurs sont en opposition. L'enthalpie diminue et le degré de désordre diminue, ou l'enthalpie augmente et le degré de désordre augmente. Dans ces situations, il faut déterminer lequel des facteurs prédomine. Les substances ioniques solubles, dont la dissolution dans l'eau est endothermique ($\Delta H > 0$), constituent des exemples courants. L'énergie du système augmente mais, quand le soluté se dissout, le système devient généralement plus désordonné.

Entropie (S)

Mesure du caractère aléatoire, ou du degré de désordre, d'un système : plus le désordre est grand, plus l'entropie est élevée.

L'entropie

On appelle **entropie (S)** la propriété thermodynamique d'un système qui est liée à son caractère aléatoire ou à son désordre.

Plus le désordre est grand dans un système, plus l'entropie est élevée.

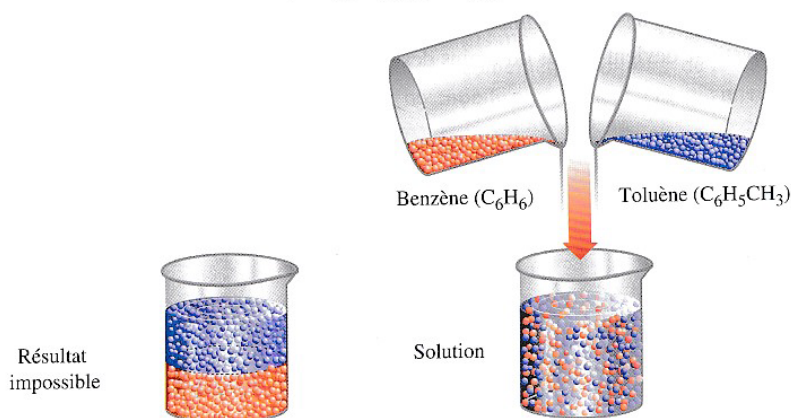
L'enthalpie et la variation d'enthalpie sont des *fonctions d'état*, c'est-à-dire qu'elles possèdent une valeur unique qui ne dépend que de l'état actuel du système et non pas de la façon dont ce système a atteint cet état. Nous allons démontrer un peu plus loin que l'entropie est aussi une *fonction d'état*, c'est-à-dire que l'entropie d'un système possède une valeur unique quand la composition, la température et la pression du système sont précisées. La différence d'entropie entre deux états, la **variation d'entropie (ΔS)** possède aussi une valeur unique.

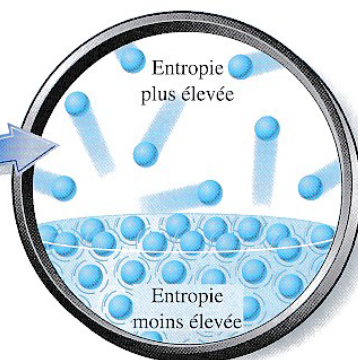
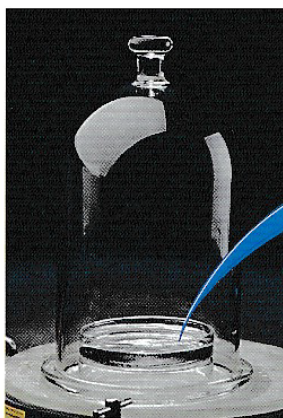
Nous avons indiqué que la solution idéale de la figure 6.4 est plus désordonnée que les composants qui la forment. L'entropie doit augmenter lors de la formation d'une solution idéale. C'est ce qu'illustre l'expression ci-dessous, dans laquelle nous écrivons S_{sln} pour l'entropie de la solution, S_A pour l'entropie du solvant (A) et S_B pour l'entropie du soluté (B).

$$\Delta S = S_{\text{sln}} - [S_{A(l)} + S_{B(l)}] > 0$$

► **Figure 6.4**
Formation d'une solution idéale

La solution à gauche, dans laquelle les molécules de benzène et de toluène demeurent séparées, est impossible. Cette solution est plus ordonnée que la solution dont les molécules sont mélangées au hasard. La tendance naturelle à atteindre l'état de désordre maximal entraîne la formation de la solution.





◀ **Figure 6.5**
Augmentation du désordre et de l'entropie lors de l'évaporation de l'eau

La photographie illustre l'évaporation de l'eau à l'échelle macroscopique, bien qu'il semble ne rien se passer. Dans la représentation à l'échelle moléculaire, on voit que les molécules sont très éloignées les unes des autres dans la phase vapeur (désordre élevé) et très rapprochées à l'état liquide (ordre élevé), et que toutes les molécules sont en mouvement.

La **figure 6.5** illustre l'augmentation de désordre et d'entropie qui accompagne l'évaporation de l'eau. En général, l'entropie *augmente* dans les cas suivants.

- Les solides fondent et deviennent liquides.
- Les solides ou les liquides se vaporisent pour produire des gaz.
- Les solides ou les liquides se dissolvent dans un solvant pour former des solutions de non-électrolytes.
- Une réaction chimique provoque une augmentation du nombre de molécules de gaz.
- Une substance est chauffée. (L'augmentation de la température signifie que les mouvements atomiques, ioniques ou moléculaires augmentent. L'augmentation du mouvement signifie que le désordre augmente.)

L'exemple 6.2 permet d'appliquer les principes qui se dégagent de ce que nous venons de dire. La représentation suivante peut aider à comprendre ce que signifie un degré de désordre ou un caractère aléatoire. Imaginons une classe de maternelle. Il existe un *ordre* maximal quand les élèves sont assis à leur pupitre et écoutent avec attention une histoire qu'on leur raconte. Quand ils deviennent fatigués et qu'ils se mettent à bouger, il y a une diminution de l'ordre au profit du désordre. Il y a encore plus de désordre quand ils sont libres de quitter leurs pupitres pour s'adonner à des activités. Le *désordre* est maximal quand on les laisse aller dans la cour de récréation.

Il est souvent nécessaire de *quantifier* les variations d'entropie, c'est-à-dire de leur attribuer une valeur numérique. Pour ce faire, il faut établir une relation entre la variation d'entropie d'un système, ΔS , et la quantité de chaleur, $q_{\text{rév}}$, qui est échangée de façon réversible entre le système et le milieu extérieur, à la température T , exprimée en kelvins.

Variation d'entropie d'un système

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rév}}}{T} \quad (6.1)$$

Chaleur (q)

Énergie absorbée ou émise par un système et causée par une différence de température entre le système et son environnement.

Travail (w)

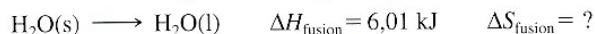
Énergie absorbée ou émise par un système thermodynamique. S'exprime sous forme de produit d'une force par une distance.

Que signifie $q_{\text{rév}}$? La variation d'énergie interne, ΔU , et la variation d'enthalpie, ΔH , sont des fonctions d'état, mais la quantité de **chaleur** (q) et le **travail** (w) n'en sont pas. Pour que la variation d'entropie, ΔS , soit une fonction d'état, il faut préciser la voie empruntée pour obtenir cette variation et ce, afin d'attribuer à q une valeur unique. Cette voie doit être un processus *réversible*. Un processus réversible n'est jamais plus qu'un écart infinitésimal par rapport à l'équilibre, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un processus qui peut être inversé par une infime variation d'une variable. Lors d'un transfert réversible de chaleur, il ne peut y avoir qu'une différence infinitésimale de température entre le système et le milieu extérieur. Peut-être est-il plus facile d'imaginer un processus dans lequel un *travail* est accompli de façon réversible, comme dans la **figure 6.6**.

On peut expliquer l'équation $\Delta S = q_{\text{rév}}/T$ en rappelant que, sous l'influence de la chaleur, le mouvement des atomes et des molécules d'une substance augmente. Cette augmentation du mouvement introduit un désordre plus grand dans la substance et son entropie augmente. Cette observation est vraie, que la substance soit un solide, un liquide ou un gaz. L'importance de l'augmentation du désordre dépend de la quantité de chaleur et, par conséquent, ΔS est directement proportionnelle à $q_{\text{rév}}$.

Enfin, la relation *inverse* entre ΔS et la température, T , en kelvins, exprime le fait qu'une quantité de chaleur produit plus de désordre dans un système très ordonné que dans un système très désordonné. Par exemple, une quantité donnée de chaleur produit plus de désordre dans un solide à *basse* température que dans un gaz à température *élevée*. Prenons les tremblements de terre comme analogie : une secousse sismique de magnitude 5,0 sur l'échelle de Richter peut causer un désordre considérable sur les tablettes bien garnies d'un supermarché. Toutefois, une onde de choc de 5,0, consécutive à un tremblement de terre de magnitude 6,7, contribuerait très peu au désordre produit par la secousse initiale (**figure 6.7**).

La variation d'enthalpie correspondant à la transition entre deux phases à leur température d'équilibre a une valeur unique. Cette variation d'enthalpie est la $q_{\text{rév}}$ dont nous avons besoin pour calculer la variation d'entropie de la transition. Par exemple, on peut représenter la fusion de la glace à 273 K par l'équation suivante.



On peut alors calculer la variation d'entropie, ΔS_{fusion} , de la façon suivante.

$$\Delta S_{\text{fusion}} = \frac{q_{\text{rév}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T} = \frac{6,01 \text{ kJ}}{273 \text{ K}} = 0,0220 \text{ kJ/K} = 22,0 \text{ J/K}$$

Dans ce calcul, on voit que les unités de la variation d'entropie sont celles de l'énergie divisée par la température : kJ/K ou J/K.

Un peu plus loin, nous utiliserons l'entropie pour énoncer la *deuxième loi de la thermodynamique*, et nous obtiendrons ainsi un critère pour les transformations spontanées. Cependant, examinons d'abord de plus près la façon d'évaluer l'entropie et ses variations.

Les entropies molaires standard

Comme elle est associée au désordre, l'entropie doit être nulle dans un système parfaitement régulier et sans désordre. Une substance cristalline au zéro absolu de température, où les mouvements atomique et moléculaire cessent, constitue un exemple d'ordre parfait. La **troisième loi de la thermodynamique** peut s'énoncer de la façon suivante.

L'entropie d'une substance parfaitement cristalline est nulle à 0 K.

La troisième loi de la thermodynamique permet de connaître l'entropie d'une substance à partir de données expérimentales. Par exemple, on transfère lentement de la chaleur à une substance qui se trouve à 0 K, et on mesure sa température. Les variations d'entropie sont calculées à l'aide de l'expression $\Delta S = q_{\text{rév}}/T$. Puisque l'entropie à 0 K est nulle, lorsque les variations d'entropie sont additionnées, il en résulte une entropie *absolue*.

Dans la **figure 6.8**, l'entropie absolue est représentée en fonction de la température en kelvins de deux substances, l'hydrogène et le chlorométhane, CH_3Cl . Chaque courbe possède des caractéristiques intéressantes. Il y a des bonds importants de l'entropie au point de fusion, là où le solide se transforme en liquide, lequel est plus désordonné. Au point d'ébullition, il y a un saut encore plus prononcé, ce qui laisse entrevoir que le plus grand accroissement du désordre survient lors de la transformation d'un liquide en gaz.

En comparant l'hydrogène et le chlorométhane, à 298 K, on s'aperçoit que l'entropie de $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ est beaucoup plus grande que celle de $\text{H}_2(\text{g})$. Une des différences importantes réside dans leurs structures moléculaires : les molécules CH_3Cl ont cinq atomes, alors que les molécules H_2 en ont deux. Les cinq atomes des molécules CH_3Cl peuvent se mouvoir les uns par rapport aux autres de manières plus variées — ils ont plus de modes vibratoires — que les deux atomes des molécules H_2 . Plus les molécules possèdent de façons d'absorber de l'énergie, plus l'entropie est grande. Cette observation nous incite à ajouter aux cinq cas d'augmentation de l'entropie, énoncés à la page 297, la règle suivante.

En général, plus il y a d'atomes dans une molécule d'une substance, plus l'entropie est grande.



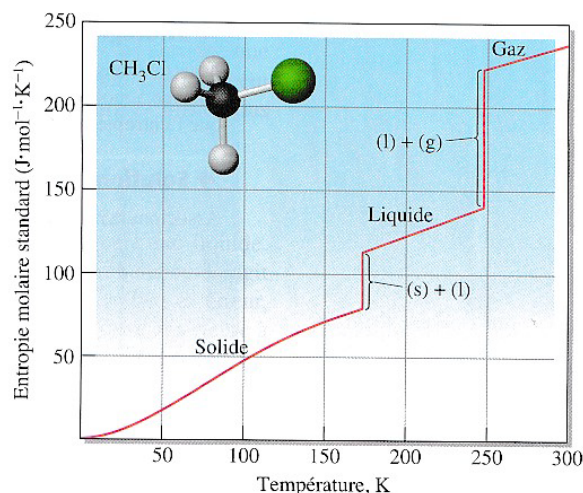
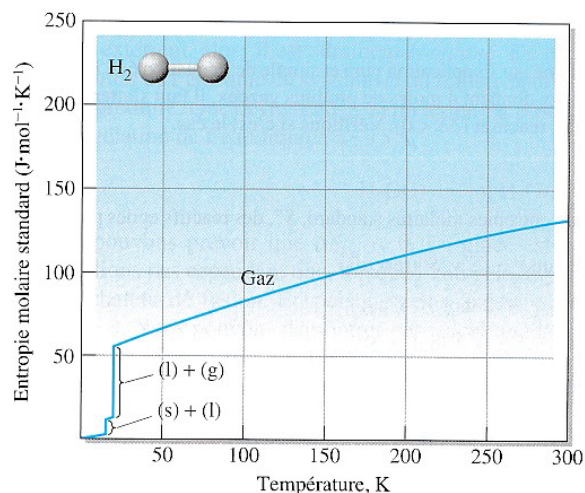
▲ **Figure 6.7**
Analogie pour une variation d'entropie

En 1994, le tremblement de terre d'une magnitude de 6,7 qui a secoué Northridge, en Californie, a généré beaucoup de désordre dans ce supermarché de la région de Los Angeles. Les plus petites ondes de choc qui ont suivi n'ont cependant produit que peu de désordre supplémentaire.

Troisième loi de la thermodynamique

L'entropie d'une substance pure, parfaitement cristalline, est nulle à 0 K.

Il faut se rappeler qu'il n'existe aucune manière de mesurer la valeur absolue de l'énergie interne U et de l'enthalpie H . On ne mesure que des variations, c'est-à-dire ΔU et ΔH .



▲ **Figure 6.8 L'entropie en fonction de la température**

Les entropies de l'hydrogène, H_2 , et du chlorométhane, CH_3Cl , sont représentées graphiquement en fonction de la température, de 0 K à 300 K. Les données de chaque composé sont exprimées en moles. Les phases présentes à différentes températures sont indiquées. Le premier segment de ligne verticale sur chaque courbe représente la fusion, (s) + (l); le second représente l'évaporation, (l) + (g).

La figure 6.8 indique également que l'entropie, comme l'énergie interne et l'enthalpie, est une propriété *extensive* — sa grandeur dépend de la quantité de matière. Les données de la figure sont les entropies *molaires* standard. L'**entropie molaire standard (S°)** est l'entropie d'une mole d'une substance dans son état standard. Habituellement, les entropies molaires standard sont présentées sous forme de tableaux à une température de 25°C (298 K). L'annexe C.1 fournit une liste de données typiques.

Dans le présent ouvrage, les entropies molaires standard servent surtout à calculer les variations d'entropie standard des réactions chimiques. En effet, on peut associer la variation d'entropie aux entropies des réactifs et des produits de la même manière qu'on relie la variation d'enthalpie aux enthalpies de formation. Autrement dit, on peut écrire l'expression suivante.

Entropie molaire standard (S°)

Entropie d'une mole d'une substance à la pression normale et à une température donnée.

Variation d'entropie d'une réaction chimique

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{réactifs}) \quad (6.2)$$

Dans cette équation, Σ désigne une somme, et ν_p et ν_r sont les coefficients des produits et des réactifs dans l'équation de la réaction. L'exemple 6.3 est une application de cette expression et des données de l'annexe C.1.

La deuxième loi de la thermodynamique

Nous avons vu qu'il n'est pas possible d'utiliser la variation d'enthalpie dans une réaction (ΔH) comme seul critère pour juger du caractère spontané d'une transformation. Peut-on utiliser la tendance vers un désordre croissant ($\Delta S > 0$) comme seul critère ?

En fait, c'est possible, mais seulement si on prend en considération la variation d'entropie du système *et* du milieu extérieur. On appelle cette variation d'entropie totale *variation d'entropie de l'Univers*.

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} \quad (6.3)$$

Deuxième loi de la thermodynamique

Tous les processus spontanés ou naturels augmentent l'entropie de l'Univers :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{univers}} \\ &= \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} \end{aligned}$$

La **deuxième loi de la thermodynamique** stipule que *tous les processus spontanés ou naturels augmentent l'entropie de l'Univers*. Dans un processus spontané, on a la relation suivante.

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

Si un processus entraîne une *augmentation* de l'entropie à la fois du système et du milieu extérieur, alors il est sûrement *spontané*. De même, si un processus entraîne une *diminution* de l'entropie du système et du milieu extérieur, il est *non spontané* et il ne peut pas se produire. Que devient ΔS_{univ} si un terme est positif, et l'autre, négatif ? Considérons la congélation de l'eau liquide à -15°C .



Nous pouvons prévoir que $\Delta S_{\text{sys}} < 0$. La glace est plus ordonnée que l'eau liquide. N'oublions pas cependant que, lorsque l'eau gèle, il y a dégagement de chaleur ; il s'agit de la chaleur de fusion. Et, puisque cette chaleur est absorbée par le milieu extérieur, $\Delta S_{\text{ext}} > 0$. Nous pouvons démontrer par calcul que la grandeur de ΔS_{ext} est supérieure à celle de ΔS_{sys} *. La variation d'entropie totale, ΔS_{univ} , est supérieure à zéro, et le processus global est *spontané*, comme nous le savions déjà par intuition.

Bien que ΔS_{univ} constitue un critère pour juger du caractère spontané d'une transformation, il est difficile de l'appliquer, parce qu'il faut souvent considérer des interactions complexes entre le système et le milieu extérieur. La section 6.4 présente une approche plus simple.

6.4 L'énergie libre et la variation d'énergie libre

L'objectif de cette section est de proposer une nouvelle fonction thermodynamique et un nouveau critère de transformation spontanée, fondé *uniquement sur le système*, c'est-à-dire indépendant du milieu extérieur.

Pour ce faire, imaginons un procédé effectué à une température et à une pression constantes, et dont le travail ne fait intervenir que la pression et le volume. Dans ce processus, $\Delta H_{\text{sys}} = q_p$. Puisque le processus s'effectue à une température constante, il y a échange de chaleur avec le milieu extérieur, c'est-à-dire $q_{\text{ext}} = -q_p = -\Delta H_{\text{sys}}$. Nous pouvons utiliser cette information pour évaluer ΔS_{ext} **.

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{q_{\text{ext}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T} \quad (6.4)$$

Considérons alors l'expression

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

et remplaçons l'expression ci-dessus par le facteur équivalent de ΔS_{ext} .

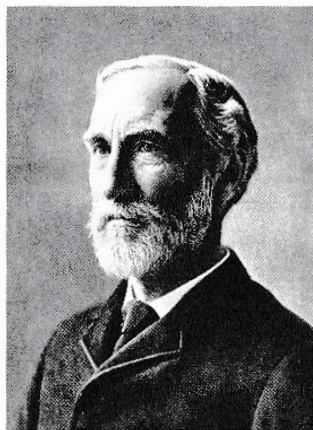
$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$

Nous pouvons ensuite multiplier par T ,

$$T\Delta S_{\text{univ}} = T\Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}} = -(\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}})$$

* Il faut calculer ces variations d'entropie pour un processus *réversible* hypothétique ayant les mêmes états initial et final que la congélation de l'eau en surfusion à -15°C . Cependant, ce genre de calculs dépasse les limites de ce manuel.

** Pour que cette équation soit valide, le milieu extérieur doit gagner ou perdre de la chaleur par une voie *réversible*, c'est-à-dire $q_{\text{ext}} = q_{\text{rev}}$.



J. Willard Gibbs (1839-1903), professeur de physique mathématique à l'Université Yale, était peu connu de ses contemporains, surtout parce que ses idées très abstraites étaient publiées dans des revues sans renom. Ses idées ont fini par être comprises, et sa réputation de géant dans un domaine en émergence, la thermodynamique, s'est répandue.

Énergie libre de Gibbs (G)

Fonction thermodynamique servant à fixer des critères d'équilibre et de variation spontanée: $G = H - TS$ où H est l'enthalpie d'un système, T sa température en kelvins, et S son entropie.

Variation d'énergie libre (ΔG)

À température constante, différence entre les valeurs de l'énergie libre associées à deux états d'un système (par exemple les valeurs associées à l'énergie libre des produits et des réactifs d'une réaction chimique); cette différence est donnée par l'équation de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ où H est l'enthalpie du système, T sa température en kelvins, et S son entropie.

puis par -1 pour changer de signes.

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} \quad (6.5)$$

Cette équation est importante, parce qu'elle relie ΔS_{univ} , qui est inaccessible, à deux quantités, ΔH_{sys} et $-T\Delta S_{\text{sys}}$, qui, elles, sont fondées entièrement sur le système lui-même. Il n'est pas nécessaire de prendre en considération le milieu extérieur.

Faisons maintenant appel à une autre fonction thermodynamique. Le terme de gauche de l'équation 6.5 est égal à la variation d'une fonction appelée **énergie libre de Gibbs (G)**, c'est-à-dire

Variation d'énergie libre

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{univ}} \quad (6.6)$$

Alors, la **variation d'énergie libre (ΔG)** d'un processus à température constante est donnée par l'équation de Gibbs.

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

Comme tous les termes concernent le système, nous pouvons laisser tomber les indices.

Équation de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.7)$$

Puisque le critère d'une transformation spontanée est $\Delta S_{\text{univ}} > 0$, et parce que $\Delta G = -T\Delta S_{\text{univ}}$, il faut que $\Delta G < 0$, ce qui veut dire que la variation d'énergie libre doit être *négative*. En résumé, les critères qui s'appliquent dans le cas d'un processus à une température et à une pression constantes sont les suivants :

- Si $\Delta G < 0$ (négative), le processus est *spontané*.
- Si $\Delta G > 0$ (positive), le processus est *non spontané*.
- Si $\Delta G = 0$, ni le processus direct ni le processus inverse ne sont favorisés ; il n'y a pas de transformation globale, et le processus est à l'*équilibre*.

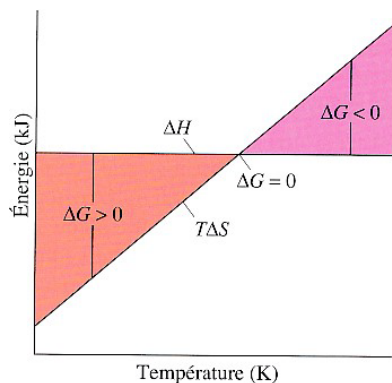
L'utilisation de ΔG comme critère d'une transformation spontanée

Considérons d'abord quelques applications qualitatives de l'équation de Gibbs.

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

Dans l'équation, on voit que, si ΔH est *négative* et ΔS *positive*, alors ΔG doit être *négative*, et la réaction sera *spontanée*. On peut tout aussi facilement voir que, si ΔH est *positive* et ΔS *négative*, alors ΔG doit être *positive*, et la réaction est *non spontanée*.

Les situations dans lesquelles ΔH et ΔS sont *toutes les deux positives* ou *toutes les deux négatives* exigent plus de réflexion. Dans ces cas, qu'une réaction soit spontanée ou non — c'est-à-dire que ΔG soit négative ou positive — dépend de la température. Habituellement, toutefois, le terme ΔH domine à une température *plus basse* et le terme $T\Delta S$ domine à une température *plus élevée*, comme le laisse voir la **figure 6.9**. En tout, il y a *quatre* possibilités de ΔG , selon les signes de ΔH et de ΔS . Ces quatre possibilités sont résumées dans le **tableau 6.1** et illustrées dans l'exemple 6.4.



◀ **Figure 6.9**
 ΔG comme critère d'une transformation spontanée

Les unités de ΔG , ΔH et $T\Delta S$ sont celles de l'énergie (joule). À toute température, la valeur de ΔG est la valeur de la droite de ΔH moins la valeur de la droite de $T\Delta S$, c'est-à-dire que ΔG est l'écart entre les deux droites. À la température à laquelle les droites se coupent, cette différence est *nulle* ($\Delta G = 0$), et le système est à l'équilibre. Au-dessous de cette température, $\Delta G > 0$, et la réaction est *non spontanée* (section orange). Au-dessus de cette température, $\Delta G < 0$, et la réaction est *spontanée* (section rose). La situation décrite dans la figure est celle du cas 3 dans le tableau 6.1.

TABEAU 6.1 Critères d'une transformation spontanée: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Cas	ΔH	ΔS	ΔG	Transformation	Exemple
1	–	+	–	Spontanée à toute T	$2 \text{ O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{ O}_2(\text{g})$
2	{ – –	{ – –	–	Spontanée vers les basses T	$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ NH}_3(\text{g})$
			+	Non spontanée vers les T élevées	
3	{ + +	{ + +	+	Non spontanée vers les basses T	$2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
			–	Spontanée vers les T élevées	
4	+	–	+	Non spontanée à toute T	$2 \text{ C}(\text{graphite}) + 2 \text{ H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

6.5 La variation d'énergie libre standard

La **variation d'énergie libre standard** (ΔG°) d'une réaction est la variation d'énergie libre au moment où les réactifs et les produits sont dans leur état standard. La convention pour les états standard est la même que celle qui est utilisée pour ΔH° : l'état standard d'un solide ou d'un liquide est la substance pure à une pression de 101,3 kPa* et à la température voulue. Pour un gaz, l'état standard est le gaz pur qui se comporte comme un gaz parfait à une pression de 101,3 kPa et à la température voulue. Pour évaluer la variation d'énergie libre standard d'une réaction, on peut utiliser les variations d'entropie et d'enthalpie standard dans l'équation de Gibbs.

Variation d'énergie libre standard (ΔG°)

Variation d'énergie libre au point d'une réaction chimique où les réactifs et les produits sont dans leur état standard.

Variation d'énergie libre standard

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6.8)$$

En ayant recours à cette équation, il faut veiller à utiliser les mêmes unités d'énergie pour ΔH° et ΔS° . Par exemple, les données présentées sous forme de tableau sont généralement en *kilojoules* pour les variations d'enthalpie et en *joules par kelvin* pour les entropies.

Pour évaluer ΔG° , on peut aussi utiliser les énergies libres standard de formation des tables. L'**énergie libre standard de formation** (ΔG_f°) est la variation d'énergie libre qui se produit lors de la formation de une mole d'une substance dans son état standard à partir des formes de référence de ses éléments dans leur état standard. Les formes de référence des éléments sont généralement leur forme la plus stable. Comme les enthalpies standard de formation, les énergies libres standard de formation des *éléments* dans leur forme de référence ont des valeurs de *zéro*. L'annexe C.1 contient les énergies libres standard de formation de nombreuses substances à 25 °C (298 K), la température habituelle des données dans les tableaux.

Pour obtenir l'énergie libre standard d'une réaction à partir des énergies libres standard de formation, on utilise la relation suivante:

Énergie libre standard de formation (ΔG_f°)

Variation d'énergie libre ayant lieu lors de la formation d'une mole d'une substance dans son état standard, à partir des formes de référence de ses éléments dans leur état standard; les formes de référence des éléments sont généralement leur forme la plus stable à la pression normale et à une température donnée.

Variation des énergies libres standard de formation d'une réaction

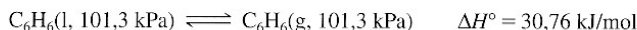
$$\Delta G^\circ = \sum \nu_p \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_r \Delta G_f^\circ(\text{réactifs}) \quad (6.9)$$

Jusqu'à présent, nous avons traité des conditions dans lesquelles $\Delta G < 0$ (processus spontané) et dans lesquelles $\Delta G > 0$ (processus non spontané). Considérons maintenant un processus qui n'est ni spontané ni non spontané. Dans ce cas, il n'y a aucune transformation globale, parce qu'un processus direct et un processus inverse se produisent à la même vitesse. C'est la condition d'équilibre à laquelle $\Delta G = 0$.

$$\begin{aligned} \text{et} \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = 0 & (\text{à l'équilibre}) \\ \Delta H &= T\Delta S & (\text{à l'équilibre}) \end{aligned}$$

À la température d'équilibre, on peut utiliser cette expression pour déterminer ΔH à partir d'une valeur de ΔS , ou ΔS à partir d'une valeur de ΔH .

Quand on associe l'enthalpie et l'entropie de vaporisation au point d'ébullition *normal* d'un liquide, on traite des variations d'entropie et d'enthalpie *standard*. Le liquide et la vapeur sont tous les deux à l'état standard: une pression de 101,3 kPa. Considérons l'ébullition du benzène à 80,10 °C.



$$\Delta S^\circ_{\text{vap}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{T_{\text{eb}}} = \frac{30,76 \text{ kJ/mol}}{(80,10 + 273,15) \text{ K}} = 0,08708 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

On peut également exprimer l'entropie molaire standard de vaporisation du benzène à 80,10 °C en joules par mole par kelvin ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

$$\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 0,08708 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 87,08 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Les chimistes ont remarqué que de nombreux liquides possèdent à peu près la même entropie molaire standard de vaporisation à leur point d'ébullition normal — environ $87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ —, une observation que résume la **loi de Trouton**.

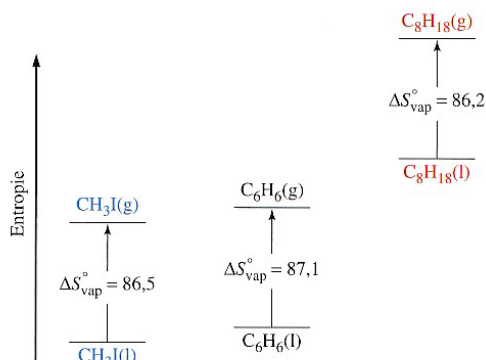
Loi de Trouton

$$\Delta S^\circ_{\text{vap}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{T_{\text{eb}}} \approx 87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad (6.10)$$

La loi de Trouton implique qu'à peu près la même quantité de désordre est générée quand une mole de substance passe de l'état liquide à l'état gazeux si les comparaisons sont faites à la température d'ébullition normale. La loi fonctionne bien pour les substances *non polaires*, comme celles de la **figure 6.11**. Elle fait généralement défaut dans le cas de liquides de structures plus ordonnées, comme ceux qui comportent un réseau étendu de liaisons hydrogène. Dans ces cas, il se produit une augmentation plus grande du désordre durant l'évaporation, et $\Delta S^\circ_{\text{vap}}$ est supérieure à $87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Par exemple, pour l'évaporation de H_2O à 100 °C, $\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 109 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Loi de Trouton

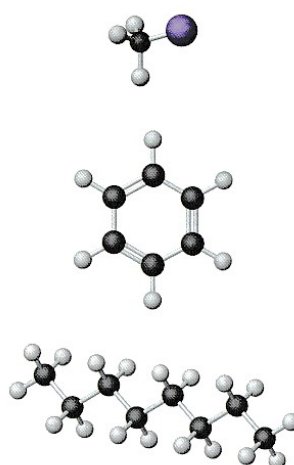
L'entropie de vaporisation d'un liquide non polaire est approximativement de $87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, c'est-à-dire que $S^\circ_{\text{vap}} = \Delta H^\circ_{\text{vap}}/T_{\text{eb}} \approx 87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.



▲ **Figure 6.11 Illustration de la loi de Trouton**

Les entropies de vaporisation sont données en joules par mole par kelvin ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de liquide vaporisé. Les trois liquides ont tous une entropie molaire de vaporisation d'environ $87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Cependant, le tableau suivant montre que les liquides ont peu d'autres points communs.

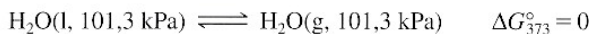
	Masse moléculaire (u)	Entropie molaire $S^\circ_{298\text{K}}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Au point d'ébullition normal		
			T_{eb} (K)	$\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\circ_{\text{vap}}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
CH_3I , iodométhane	142	163	315,6	27,3	86,5
C_6H_6 , benzène	78	173	353,3	30,8	87,1
C_8H_{18} , octane	114	358	398,9	34,4	86,2



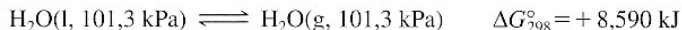
(De haut en bas) Modèles moléculaires de l'iodométhane, du benzène et de l'octane.

La relation entre ΔG° et la constante d'équilibre (K_{eq})

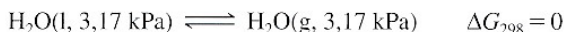
L'eau à l'état liquide est en équilibre avec l'eau à l'état gazeux à une pression de 101,3 kPa et à une température de 100 °C (373 K). Comme on vient tout juste de le voir, dans ce processus (ou n'importe quel autre), ΔG à l'équilibre est nulle. De plus, comme le liquide et la vapeur sont tous les deux dans leur état standard (101,3 kPa), on peut écrire



On peut écrire la même équation pour exprimer l'évaporation de l'eau à 25 °C (298 K) et déterminer ΔG_{298}° à partir des valeurs des tables des énergies libres standard de formation.



La valeur *positive* de ΔG_{298}° indique que le processus est *non spontané*. Cela ne signifie pas que l'eau ne s'évaporerait pas à 25 °C, mais seulement que la vapeur produite n'aurait pas une pression de 101,3 kPa ; l'équilibre est déplacé vers la gauche. La pression de vapeur à l'équilibre de l'eau à 25 °C est de 3,17 kPa. Cette observation peut être représentée par l'équation suivante.



Pour résumer ce qui a été dit, $\Delta G^\circ = 0$ constitue un critère qui permet de définir l'équilibre, mais ce critère est valable seulement à une température, celle à laquelle il y a équilibre entre les réactifs et les produits tous présents dans leur état standard. Lorsque l'équilibre s'établit à toute autre température, certains réactifs et certains produits, ou tous les réactifs et tous les produits, sont alors dans un état *non standard*. Dans ces conditions *non standard*, le critère de l'équilibre est $\Delta G = 0$ (et non $\Delta G^\circ = 0$). Il semble ainsi que ΔG° soit d'une utilité limitée, mais nous allons voir maintenant qu'elle est cependant tout à fait pratique.

Les quantités ΔG et ΔG° sont reliées par le *quotient réactionnel*, Q , selon l'équation suivante.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (6.11)$$

Considérons alors une réaction à l'équilibre pour laquelle $\Delta G = 0$ et $Q = K_{\text{eq}}$, ce qui conduit à l'expression

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{\text{eq}} \quad (\text{à l'équilibre})$$

et

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}} \quad (\text{à l'équilibre}) \quad (6.12)$$

Cette équation est l'une des plus importantes de toute la thermodynamique chimique. Elle nous apprend que, si on connaît ΔG° d'une réaction à une température donnée, on peut *calculer* la constante d'équilibre à cette température. Connaissant la constante d'équilibre, on peut alors calculer les concentrations ou les pressions partielles à l'équilibre, tout comme nous l'avons fait dans les chapitres précédents. Pour appliquer cette équation, il faut noter les points suivants.

- R , la constante des gaz, prend généralement la valeur de $8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- T , la température, est exprimée en kelvins (K).
- K_{eq} doit prendre la forme décrite dans la section ci-dessous.

Constante d'équilibre (K_{eq})

Constante utilisée dans les relations thermodynamiques, telle $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$; dans l'expression de K_{eq} , les espèces en solution sont représentées par leurs concentrations molaires volumiques, et les gaz par leurs pressions partielles en atmosphères.

La constante d'équilibre (K_{eq})

Nous avons vu au chapitre 3 qu'on écrit une expression de K_c si les réactifs et les produits sont définis en termes de concentrations, et une expression de K_p , si on utilise les pressions partielles. Dans l'expression $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$, on représente la **constante d'équilibre** par le symbole K_{eq} plutôt que par K_c ou K_p , et K_{eq} peut être différente des deux autres constantes. Comme l'expression qui lie la variation d'énergie libre standard et la constante d'équilibre comporte le terme « $\ln K_{\text{eq}}$ », une condition particulière s'applique à K_{eq} : elle doit être un nombre *sans dimension*. En effet, elle ne doit pas comporter d'unités, parce qu'on ne peut pas obtenir le logarithme d'une unité.

On appelle *activités* les quantités sans dimension nécessaires dans l'expression de la constante d'équilibre K_{eq} , mais on peut continuer à utiliser les concentrations molaires volumiques et les pressions partielles si on utilise les conventions suivantes par rapport aux activités.

- Pour les phases solides et liquides pures : l'activité $a = 1$.
- Pour les gaz : on suppose un comportement de gaz parfait et on remplace l'activité par la valeur *numérique* de la pression partielle du gaz, établie selon les formules suivantes.

$$p_{\text{gaz}} = (p(\text{atm})/1,00 \text{ atm}) = (p(\text{kPa})/101,3 \text{ kPa})$$

Ces formules permettent d'obtenir des facteurs sans unités. Lors de la détermination de la constante d'équilibre à partir des pressions partielles, on utilisera donc exceptionnellement les atmosphères comme unité afin de simplifier les calculs.

- Pour les solutés en solution aqueuse : on suppose que les interactions intermoléculaires ou ioniques sont négligeables — c'est-à-dire que la solution est *diluée* — et on remplace l'activité du soluté par la valeur *numérique* de la concentration molaire volumique de ce dernier.

Le calcul des constantes d'équilibre (K_{eq})

Nous pouvons maintenant faire appel à plusieurs notions pour calculer une constante d'équilibre, K_{eq} , et examiner sa signification. Calculons K_{eq} dans le cas de l'évaporation de l'eau à 25 °C, sachant que nous avons déjà écrit



Nous commençons par réarranger l'équation $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$ afin de la présenter sous la forme

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

Puis nous substituons les valeurs de ΔG° , de R et de T . En effectuant ces substitutions, nous remplaçons la valeur de ΔG° d'abord par 8,590 kJ·mol⁻¹, puis par 8,590 × 10³ J·mol⁻¹. L'indication « mol⁻¹ » du symbole kJ·mol⁻¹ signifie que les quantités dans l'équation chimique sont données en fonction d'une mole*. Comme le montre le calcul ci-dessous, lorsque l'on convertit des kilojoules par mole en joules par mole, les unités se simplifient correctement.

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-8,590 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298,15 \text{ K}} = -3,465$$
$$K_{\text{eq}} = e^{-3,465} = 0,0313$$

Selon les conventions se rapportant aux activités, l'activité de H₂O(l) est de un, et l'expression appropriée de K_{eq} est

$$K_{\text{eq}} = P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 0,0313$$

La pression de vapeur à l'équilibre de l'eau à 25 °C est donc de 0,0313 atm (3,17 kPa). Cette valeur calculée est la même que la valeur mesurée expérimentalement.

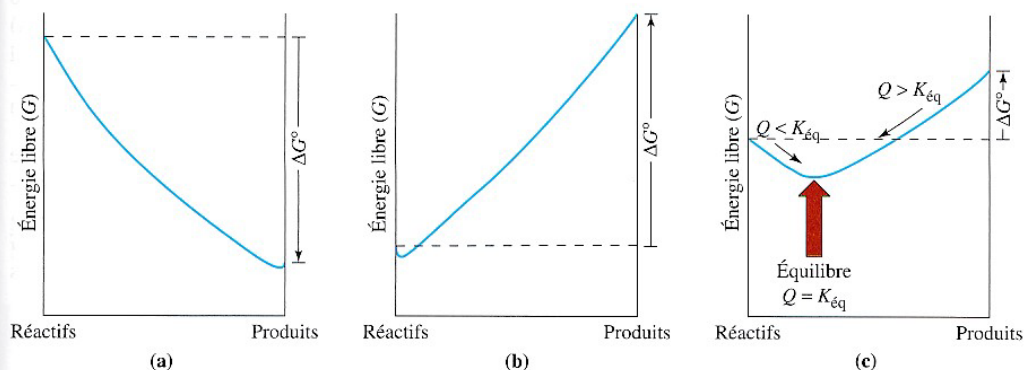
* Nous pouvons dire également que l'équation équilibrée représente « une mole de réaction » et que $\Delta G^\circ = 8,590 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ signifie 8,590 kilojoules par mole de réaction. La variation d'énergie libre d'une réaction doit toujours être liée à une équation équilibrée, et c'est l'équation qui permet d'établir une mole de réaction.

La signification du signe et de la grandeur de ΔG°

Au chapitre 3 (page 129), nous avons trouvé que la grandeur de K_{eq} pouvait être utilisée pour décider, *grosso modo*, si une réaction : (a) est pratiquement complète, (b) ne se produit que très faiblement dans le sens direct ou (c) atteint une condition d'équilibre qui doit être décrite par K_{eq} . Nous avons maintenant une équation qui relie K_{eq} et ΔG° .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Nous pouvons utiliser ΔG° seule pour choisir parmi les trois possibilités que nous venons d'énumérer. Le **figure 6.13** présente trois profils évolutifs d'une réaction, qui indiquent la façon dont l'énergie libre peut varier au cours de celle-ci à partir des réactifs dans leur état standard (à gauche) en allant vers les produits également dans leur état standard (à droite). Dans un profil évolutif, la valeur minimale représente l'équilibre chimique. Ce point minimal peut être atteint dans les deux directions, selon la valeur du quotient réactionnel, Q . Cependant, une fois ce minimum atteint, la réaction cesse de progresser.



▲ **Figure 6.13**
 ΔG° et la direction et l'importance d'une transformation spontanée

(a) ΔG° est élevée et négative : la position d'équilibre se situe très à droite. La réaction est presque complète. (b) ΔG° est élevée et positive : la position d'équilibre se situe très à gauche. La réaction se produit à peine. (c) ΔG° n'est ni très élevée ni très faible et est positive ou négative : la position d'équilibre se situe bien à l'intérieur du profil évolutif de la réaction. Si $Q < K_{\text{eq}}$, une réaction nette a lieu dans le sens direct ; si $Q > K_{\text{eq}}$, une réaction nette a lieu dans le sens inverse.

Dans le cas a, l'énergie libre des produits est très inférieure à celle des réactifs. La différence d'énergie libre entre les deux — la variation d'énergie libre standard, ΔG° — est une quantité *élevée* et *négative*, et la position d'équilibre est tellement loin à droite que la réaction est considérée comme complète. Dans le cas b, la situation est inversée : l'énergie libre des produits est beaucoup plus élevée que celle des réactifs, la variation d'énergie libre standard est une quantité *élevée* et *positive*, et la position d'équilibre est située tellement loin à gauche que l'on considère qu'aucune réaction n'a lieu. Dans le cas c, la différence entre les énergies libres des réactifs et des produits est petite, et la position d'équilibre se situe plutôt vers le milieu du profil évolutif de la réaction.

Il n'est pas possible de dire avec beaucoup de précision ce qu'on entend par valeur « élevée » et valeur « faible » de ΔG° . En règle générale, toutefois, si ΔG° atteint plusieurs centaines de kilojoules par mole et a un signe négatif, il est tout à fait probable que la réaction sera complète ou presque. Si ΔG° atteint plusieurs centaines de kilojoules par mole et porte un signe positif, il est tout aussi probable qu'aucune réaction mesurable n'aura lieu. Quand la valeur négative ou positive de ΔG° est très près de zéro, il faut généralement faire un calcul d'équilibre.