LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

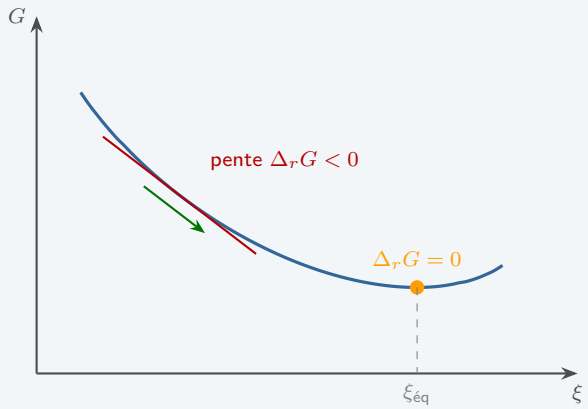
Classes préparatoires aux grandes écoles
**MP — Physique-chimie**
Année 2026-2027

# TC2

## THERMOCHIMIE

# Enthalpie libre et potentiel chimique

Potentiel thermodynamique — Potentiel chimique et activité — Gibbs-Duhem — Enthalpie libre standard de réaction — Loi d'action des masses — Relation de van't Hoff




« *L'énergie du monde est constante. L'entropie du monde tend vers un maximum.*

— Rudolf Clausius, *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur* (1865)

physionova
physionova.academy

**Pr. CHARIFI**
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Enthalpie libre et équilibre »

# TC2 — Enthalpie libre

## Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Définir l'enthalpie libre $G = H - TS$ et justifier qu'elle est le potentiel thermodynamique des transformations monothermes et monobares ; relier $\Delta G$ à l'entropie créée.
- Écrire les différentielles de $U$, $H$ et $G$ en variables naturelles ; distinguer variables intensives et extensives.
- Définir le potentiel chimique ; établir $G = \sum_i n_i \mu_i$ et la relation de Gibbs-Duhem.
- Écrire le potentiel chimique d'un constituant (gaz parfait, mélange idéal, phase condensée pure, soluté, solvant) à l'aide de son activité.
- Calculer $\Delta_r G^\circ(T)$ à partir des tables ; utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz.
- Établir la loi d'action des masses $K^\circ(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$ et la relation de van't Hoff ; déterminer l'état final : équilibre chimique ou transformation totale.

### Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. Le chapitre TC1 traitait des *effets thermiques* des réactions (premier principe) ; celui-ci exploite le *second principe* pour prévoir le sens d'évolution et l'état d'équilibre. La simulation PhysioNova « Enthalpie libre et équilibre » trace $G(\xi)$ pour une réaction en phase gazeuse et montre comment son minimum se déplace quand on modifie $\Delta_r G^\circ$ ou la température.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

## Table des matières

I Enthalpie libre et potentiel thermodynamique . . . 3
I.1 Définition . . . 3
I.2 Critère d'évolution spontanée . . . 3
I.3 Identités thermodynamiques . . . 3
II Potentiel chimique . . . 4
II.1 Définition et propriétés . . . 4
II.2 Expressions du potentiel chimique ; activité . . . 5
III Enthalpie libre de réaction . . . 6
III.1 Grandeurs de réaction . . . 7
III.2 Enthalpie libre standard de réaction . . . 7
III.3 Influence de la température . . . 7
III.4 Enthalpie libre de réaction et quotient de réaction . . . 8
IV Équilibre chimique . . . 8
IV.1 Condition d'équilibre et constante d'équilibre . . . 8
IV.2 Influence de la température : relation de van't Hoff . . . 9
IV.3 État final : équilibre chimique ou transformation totale . . . 9
V Synthèse . . . 10
VI Exercices d'approfondissement . . . 11
VII Classiques des concours . . . 11

# I Enthalpie libre et potentiel thermodynamique

## I.1 Définition

**Définition — Enthalpie libre (fonction de Gibbs)** R

L'enthalpie libre d'un système est la fonction d'état extensive, homogène à une énergie (en J) :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Elle combine la tendance d'un système à diminuer son énergie ($H$) et à augmenter son entropie ($S$), le poids relatif des deux étant fixé par la température.

## I.2 Critère d'évolution spontanée

**$G$, potentiel thermodynamique** R D

Un système fermé évolue au contact d'un thermostat de température $T_0$ et d'une atmosphère de pression $P_0$, entre deux états d'équilibre où $T = T_0$ et $P = P_0$ (transformation **monotherme et monobare**). En notant $W'$ le travail reçu autre que celui des forces de pression (travail électrique par exemple) et $S_c \geq 0$ l'entropie créée :

$$\Delta G = W' - T_0\, S_c \leq W'$$

Si seules les forces de pression travaillent ($W' = 0$) : $\Delta G = -T_0 S_c \leq 0$. L'enthalpie libre ne peut que **diminuer** ; elle est **minimale à l'équilibre**. Pour une transformation élémentaire à $T$ et $P$ fixées : $\mathrm{d}G = -T\,\delta S_c \leq 0$.

*Démonstration.* Premier principe : $\Delta U = -P_0\Delta V + W' + Q$. Second principe : $\Delta S = \frac{Q}{T_0} + S_c$. Comme $T$ et $P$ valent $T_0$ et $P_0$ dans les états initial et final, $\Delta G = \Delta U + P_0\Delta V - T_0\Delta S = (W'+Q) - (Q + T_0 S_c) = W' - T_0 S_c$.

**Remarque**

- Interprétation énergétique : $-\Delta G \geq -W'$ ; la diminution d'enthalpie libre est le **travail utile maximal** que le système peut fournir (autre que celui des forces de pression), atteint pour une transformation réversible. C'est le fondement de la relation entre tension d'une pile et $\Delta_r G$ (chapitre EC1).
- Pour un système isolé, c'est l'entropie qui joue ce rôle (elle est maximale à l'équilibre) ; pour une évolution monotherme à volume constant, c'est l'énergie libre $F = U - TS$ (hors programme). Le chimiste travaille presque toujours à $T$ et $P$ fixées : $G$ est l'outil adapté.

## I.3 Identités thermodynamiques

Pour un système fermé de composition fixée, l'identité $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ conduit, avec $H = U + PV$ et $G = H - TS$, à $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$ et $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$. Si la composition varie (échange de matière entre phases, réaction chimique), on décrit le système par les variables $(T, P, n_1, \ldots, n_k)$ :

### Différentielles en système de composition variable R

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i$$

où $\mu_i$ est le potentiel chimique de $\mathrm{A}_i$ (§ II). On en déduit $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$ et $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$, ainsi que

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} \qquad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

Les variables naturelles de $G$ mêlent deux variables **intensives** ($T$, $P$), imposées par le milieu extérieur, et des variables **extensives** ($n_i$) : c'est ce qui rend $G$ commode au laboratoire.

### Relation de Gibbs-Helmholtz R D

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\frac{H}{T^2}$$

*Démonstration.* $\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} = \frac{-TS-G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$.

☞ **Exercices d'application**

**EXERCICE 1** **Solidification de l'eau surfondue** ✦✦✧✧✧

De l'eau liquide surfondue à $-10\,^\circ\mathrm{C}$ ($263\,\mathrm{K}$) se solidifie brutalement sous $1\,\mathrm{bar}$. On donne à $273\,\mathrm{K}$ : $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6{,}01\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et l'on suppose $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$ indépendants de $T$.

**Q-1)** Calculer $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$. Exprimer et calculer la variation d'enthalpie libre $\Delta G$ pour la solidification d'une mole à $263\,\mathrm{K}$, l'état final étant à la même température.

**Q-2)** En déduire l'entropie créée. Conclure.

# II Potentiel chimique

## II.1 Définition et propriétés

### Définition — Potentiel chimique R

Le potentiel chimique du constituant $\mathrm{A}_i$ dans une phase est son enthalpie libre molaire partielle :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

C'est une grandeur **intensive** (en $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$), qui dépend de $T$, de $P$ et de la composition de la phase. Pour un corps pur, $\mu^* = G/n = G_m$.

**Expression de $G$ et relation de Gibbs-Duhem** R D

$$G = \sum_i n_i \mu_i \qquad S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}P + \sum_i n_i\,\mathrm{d}\mu_i = 0$$

À $T$ et $P$ fixées : $\sum_i n_i\,\mathrm{d}\mu_i = 0$ ; les potentiels chimiques des constituants d'une phase ne varient pas indépendamment.

*Démonstration.* À $T$ et $P$ fixées, $G$ est extensive : $G(T,P,\lambda n_i) = \lambda\,G(T,P,n_i)$. En dérivant par rapport à $\lambda$ puis en prenant $\lambda = 1$ : $\sum_i n_i \frac{\partial G}{\partial n_i} = G$ (identité d'Euler). En différentiant $G = \sum n_i\mu_i$ : $\mathrm{d}G = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i$ ; l'identification avec $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i$ donne Gibbs-Duhem.

**Influence de $P$ et de $T$** D

Le théorème de Schwarz appliqué à $\mathrm{d}G$ donne

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P} = V_{m,i} \qquad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P} = -S_{m,i}$$

**Équilibre d'un constituant entre deux phases** R D

Un constituant passe spontanément de la phase où son potentiel chimique est le plus élevé vers celle où il est le plus faible ; à l'équilibre, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$.

*Démonstration.* Si $\mathrm{d}n$ mol de $\mathrm{A}_i$ passent de $\alpha$ à $\beta$ à $T$ et $P$ fixées : $\mathrm{d}G = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)\mathrm{d}n \leq 0$. D'où $\mathrm{d}n > 0$ si $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$, et l'équilibre ($\mathrm{d}G = 0$ pour tout $\mathrm{d}n$) impose l'égalité. Le nom de « potentiel » est justifié : la matière « descend » les potentiels chimiques comme l'électricité descend les potentiels électriques.

## II.2 Expressions du potentiel chimique ; activité

**Gaz parfait pur** D. $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V_m = \frac{RT}{P}$ ; on intègre à $T$ fixée de $P^\circ$ à $P$ :

$$\mu^*(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

où $\mu^\circ(T) = \mu^*(T,P^\circ)$ est le potentiel chimique standard. Le résultat s'étend aux autres constituants sous une forme générale **admise** (son établissement est hors programme) :

**Potentiel chimique et activité** R

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

où $\mu_i^\circ(T)$ est le potentiel chimique du constituant dans son état standard à $T$ et $a_i$ son **activité** (sans dimension) :

| Constituant | Activité $a_i$ |
|---|---|
| Gaz parfait, pur ou en mélange | $p_i/P^\circ = x_i\,P/P^\circ$ |
| Constituant d'un mélange idéal de liquides (ou de solides) | fraction molaire $x_i$ |
| Solide ou liquide pur (non miscible) | $1$ (en bonne approximation) |
| Soluté en solution infiniment diluée | $c_i/c^\circ$, avec $c^\circ = 1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ |
| Solvant (solution diluée) | $1$ |

Comme $\mu_i^\circ$ est l'enthalpie libre molaire du constituant dans son état standard, $\mu_i^\circ(T) = H_{m,i}^\circ(T) - T\,S_{m,i}^\circ(T)$.

**Remarque**

- **Phase condensée pure.** $V_m$ est quasi constant et faible : $\mu^*(T,P) = \mu^\circ(T) + V_m(P-P^\circ)$, soit $a = \exp\frac{V_m(P-P^\circ)}{RT}$. Pour l'eau sous $10\,\mathrm{bar}$, $a = 1{,}007$ ; pour le fer, $a = 1{,}003$ : prendre $a = 1$ est justifié tant que $P$ reste inférieure à quelques dizaines de bars.
- Les mélanges non idéaux (coefficients d'activité), ainsi que les lois de Raoult et de Henry, sont hors programme.

**✗ Attention, erreurs fréquentes**

Ne pas confondre $\mu_i^\circ(T)$ (état standard, fonction de $T$ seule) et $\mu_i^*(T,P)$ (corps pur sous la pression $P$). Pour un gaz parfait en mélange, $\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT\ln x_i$ : le terme $RT\ln x_i < 0$ traduit la stabilisation par le mélange (entropie de mélange).

### ☞ Exercices d'application

#### EXERCICE 2 — Potentiel chimique dans un mélange binaire ✦✦✧✧✧

L'enthalpie libre d'un mélange liquide de $n_1$ mol de $\mathrm{A_1}$ et $n_2$ mol de $\mathrm{A_2}$ à $T$ et $P^\circ$ est modélisée par

$$G = n_1\,(\mu_1^\circ + RT\ln x_1) + n_2\,(\mu_2^\circ + RT\ln x_2) + W\frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}, \qquad W \text{ constante.}$$

**Q-1)** Montrer que $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT\ln x_1 + W\,x_2^2$.

**Q-2)** Que représente $\mu_1^\circ$ ? Dans quel cas le mélange est-il idéal ? Vérifier la relation de Gibbs-Duhem.

#### EXERCICE 3 — Pression de vapeur saturante de l'eau ✦✦✧✧✧

On donne à $298\,\mathrm{K}$ : $\Delta_f G^\circ(\mathrm{H_2O,l}) = -237{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_f G^\circ(\mathrm{H_2O,g}) = -228{,}6\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

**Q-1)** Écrire la condition d'équilibre entre l'eau liquide pure et sa vapeur (gaz parfait).

**Q-2)** En déduire la pression de vapeur saturante de l'eau à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

## III Enthalpie libre de réaction

## III.1 Grandeurs de réaction

Pour un système fermé siège de la réaction $0 = \sum_i \nu_i \mathrm{A}_i$, $\mathrm{d}n_i = \nu_i \mathrm{d}\xi$ et la différentielle de $G$ devient

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T + \Delta_r G\,\mathrm{d}\xi \qquad \text{avec} \qquad \Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i\,\mu_i$$

De même $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$ et $\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{m,i}$ ; en dérivant $G = H - TS$ par rapport à $\xi$ à $T$, $P$ fixées : $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$.

## III.2 Enthalpie libre standard de réaction

**Calcul de $\Delta_r G^\circ$** R D

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i\,\mu_i^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\,\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i\,\Delta_f G_i^\circ(T)$$

*Démonstration.* $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ = \sum \nu_i (H_{m,i}^\circ - T S_{m,i}^\circ) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. L'enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ$ est définie, comme $\Delta_f H^\circ$, à partir de la réaction de formation ; elle est nulle pour un corps simple dans son état standard de référence, et la loi de Hess s'applique. Pour les ions en solution aqueuse, on adopte la convention $\Delta_f G^\circ(\mathrm{H}^+, \mathrm{aq}) = 0$ à toute température.

## III.3 Influence de la température

**Variation de $\Delta_r G^\circ$ avec $T$** R D

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^\circ}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^\circ \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ est **affine** par morceaux, de pente $-\Delta_r S^\circ$, et continue aux températures de changement d'état d'un constituant (où sa pente change).

*Démonstration.* On dérive $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$ : $\frac{\mathrm{d}\mu_i^\circ}{\mathrm{d}T} = -S_{m,i}^\circ$, d'où la première relation ; la seconde est la relation de Gibbs-Helmholtz appliquée aux grandeurs standard de réaction. Continuité : à $T_{\mathrm{tr}}$, les deux phases du constituant ont le même potentiel chimique standard.

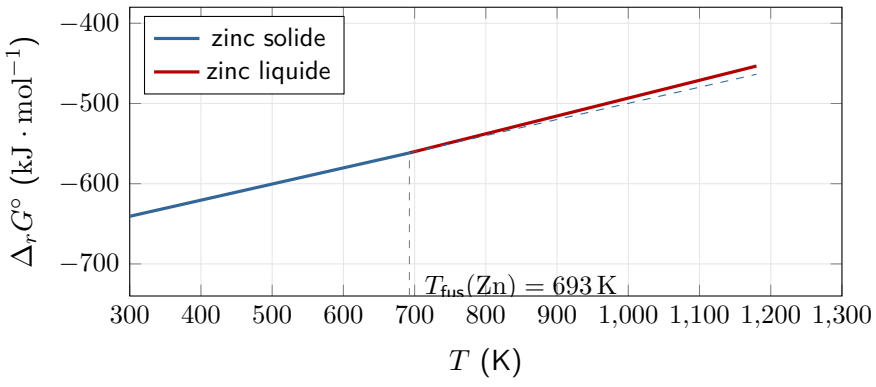



**Fig. 1 :** $\Delta_r G^\circ(T)$ pour $2\,\mathrm{Zn} + \mathrm{O_2} = 2\,\mathrm{ZnO}$ dans l'approximation d'Ellingham : la courbe reste continue et sa pente $-\Delta_r S^\circ$ augmente à la fusion du zinc (réactif), car $\Delta_r S^\circ$ diminue de $2\Delta_{\mathrm{fus}} S^\circ$.

### III.4 Enthalpie libre de réaction et quotient de réaction

**Expression de $\Delta_r G$ R D**

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT\ln Q \qquad \text{avec} \qquad Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

*Démonstration.* $\Delta_r G = \sum_i \nu_i\,(\mu_i^\circ + RT\ln a_i) = \sum_i \nu_i\mu_i^\circ + RT\sum_i \ln a_i^{\nu_i}$.

Le quotient de réaction $Q$ est celui de MPSI : il dépend de $T$, $P$ et de la composition, donc de $\xi$. Pour une phase gazeuse, $Q = \prod_i x_i^{\nu_i}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta\nu_g}$.

☞ **Exercices d'application**

**EXERCICE 4** **Calculs d'enthalpies libres standard** ✦✧✧✧✧

**Q-1)** Pour $H_2(g) + Cl_2(g) = 2\,HCl(g)$, calculer $\Delta_r G^\circ(298)$ à partir de $\Delta_f G^\circ(HCl) = -95{,}3\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, puis à partir de $\Delta_f H^\circ(HCl) = -92{,}3\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $\Delta_r S^\circ = 19{,}8\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comparer.

**Q-2)** Exprimer $\Delta_r G^\circ(T)$ pour la synthèse de l'ammoniac ($\Delta_r H^\circ = -92{,}2\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -198{,}7\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Calculer la température d'inversion $T_i$ telle que $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.

**Q-3)** Pour $2\,Zn(s) + O_2(g) = 2\,ZnO(s)$ : $\Delta_r H^\circ = -701{,}0\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $S_m^\circ$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Zn 41,6 ; ZnO 43,6 ; $O_2$ 205,2. Zinc : $T_{fus} = 692{,}7\,\text{K}$, $\Delta_{fus}H^\circ = 7{,}32\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Établir $\Delta_r G^\circ(T)$ de part et d'autre de $T_{fus}$ et vérifier la continuité.

## IV Équilibre chimique

### IV.1 Condition d'équilibre et constante d'équilibre

**Loi d'action des masses (Guldberg et Waage, 1864) R D**

À $T$ et $P$ fixées, un système siège d'une réaction unique est en équilibre chimique si $\Delta_r G = 0$. Le quotient de réaction prend alors une valeur qui ne dépend que de $T$ :

$$Q_{éq} = K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

*Démonstration.* À $T$, $P$ fixées, $\mathrm{d}G = \Delta_r G\,\mathrm{d}\xi \leq 0$. Un état d'équilibre où $\xi$ peut varier dans les deux sens (aucune espèce épuisée) correspond au minimum de $G(\xi)$, donc à $\Delta_r G = 0$, c'est-à-dire $\Delta_r G^\circ + RT\ln Q_{éq} = 0$.

**Définition — Propriétés de la constante d'équilibre R**

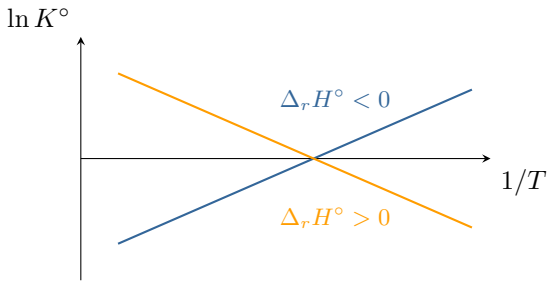
- $K^\circ$ est sans dimension ; elle ne dépend que de la **température** et de l'**écriture** de l'équation : multiplier l'équation par $\lambda$ élève $K^\circ$ à la puissance $\lambda$ ; inverser l'équation donne $1/K^\circ$ ; additionner deux équations multiplie leurs constantes.
- Elle se **calcule** à partir des tables ($\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$) ou se **mesure** à partir de la composition d'équilibre.
- On retrouve les constantes de MPSI : $K_a$, $K_s$, $\beta$, $K_e$... ainsi que la relation entre $K^\circ$ et les potentiels standard d'oxydoréduction (chapitre EC1).

## IV.2 Influence de la température : relation de van't Hoff

**Relation de van't Hoff** R D

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \xrightarrow{\text{Ellingham}} \ln\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

*Démonstration.* $\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$ ; Gibbs-Helmholtz donne $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$. On intègre à $\Delta_r H^\circ$ constant.




**☞ Méthode — Exploiter la relation de van't Hoff** M

Dans l'approximation d'Ellingham, $\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\cdot\frac{1}{T}+\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$ : le tracé de $\ln K^\circ$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-\Delta_r H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r S^\circ/R$. Deux mesures de $K^\circ$ suffisent à déterminer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

Conséquence : $K^\circ$ croît avec $T$ si la réaction est endothermique, décroît si elle est exothermique. L'exploitation de ce résultat pour optimiser un procédé fait l'objet du chapitre TC3.

## IV.3 État final : équilibre chimique ou transformation totale

**☞ Méthode — Déterminer l'état final d'un système** M

1. Calculer $K^\circ(T)$ et le quotient initial $Q_0$ : le signe de $\Delta_r G = RT\ln(Q_0/K^\circ)$ donne le sens d'évolution.
2. Faire un tableau d'avancement (avec la quantité totale de gaz si nécessaire) et exprimer $Q(\xi)$.
3. **Supposer l'équilibre** et résoudre $Q(\xi) = K^\circ$ (calculatrice ou dichotomie si l'équation est de degré élevé ; $Q$ est monotone en $\xi$).
4. Vérifier que la solution est compatible avec les quantités initiales ($\xi_{\min} < \xi < \xi_{\max}$, présence de chaque phase condensée). Sinon l'équilibre n'est pas atteint : la transformation est **totale** ($\xi = \xi_{\max}$ ou $\xi_{\min}$), on parle de **rupture d'équilibre**, et $\Delta_r G$ reste non nul dans l'état final.

**✗ Attention, erreurs fréquentes**

- Une réaction faisant intervenir des phases condensées pures peut ne pas atteindre l'équilibre : par exemple $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ impose $p_{CO_2} = K^\circ P^\circ$ à l'équilibre ; si le calcaire est en quantité insuffisante, il disparaît entièrement.
- « $K^\circ$ grand » ne signifie pas toujours « réaction totale » : il faut comparer $Q$ et $K^\circ$, en tenant compte des quantités introduites et, pour les gaz, de la pression.

**Ordres de grandeur**

- $RT \approx 2{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $298\,\mathrm{K}$ : une variation de $\Delta_r G^\circ$ de $5{,}7\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ change $K^\circ$ d'un facteur 10 à $298\,\mathrm{K}$.
- $\Delta_r G^\circ < -40\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ ($K^\circ > 10^7$ à $298\,\mathrm{K}$) : réaction en général quasi totale ; $\Delta_r G^\circ > 40\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ : quasi nulle.

- Synthèse de l'ammoniac : $K^\circ(298\,\mathrm{K}) \approx 6 \times 10^5$ mais $K^\circ(700\,\mathrm{K}) \approx 3 \times 10^{-4}$ : la température change la constante de plusieurs ordres de grandeur.

## ☞ Exercices d'application

### EXERCICE 5 Isomérisation du butane ✦✦✧✧✧

On considère l'équilibre en phase gazeuse butane = isobutane (méthylpropane), avec $\Delta_r G^\circ = -2{,}3\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $298\,\mathrm{K}$, sous $P^\circ$. On part d'une mole de butane.

**Q-1)** Exprimer $G(\xi)$ en fonction de $\mu^\circ_{\mathrm{B}}$, $\mu^\circ_{\mathrm{I}}$ et $\xi$, puis $\Delta_r G(\xi)$.

**Q-2)** Déterminer la composition d'équilibre. Tracer l'allure de $G(\xi)$.

### EXERCICE 6 Vaporeformage du méthane ✦✦✧✧✧

$\mathrm{CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3\,H_2(g)}$ : $\Delta_r H^\circ = 206{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_r S^\circ = 214{,}7\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ (Ellingham).

**Q-1)** Calculer $K^\circ$ à $1173\,\mathrm{K}$.

**Q-2)** On part de $n_0$ mol de $\mathrm{CH_4}$ et $n_0$ mol de $\mathrm{H_2O}$ sous $P = 5{,}0\,\mathrm{bar}$. Exprimer $K^\circ$ en fonction du taux de conversion $\alpha$ du méthane, puis calculer $\alpha$.

### EXERCICE 7 Équilibre ou rupture d'équilibre ✦✦✧✧✧

Pour $\mathrm{CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)}$ : $\Delta_r H^\circ = 178{,}3\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $\Delta_r S^\circ = 160{,}6\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$. Dans une enceinte initialement vide de $10{,}0\,\mathrm{L}$ maintenue à $1073\,\mathrm{K}$, on introduit $n$ mol de $\mathrm{CaCO_3}$.

**Q-1)** Calculer $K^\circ(1073\,\mathrm{K})$ et la pression de $\mathrm{CO_2}$ à l'équilibre.

**Q-2)** Déterminer l'état final pour $n = 0{,}100\,\mathrm{mol}$ puis pour $n = 0{,}040\,\mathrm{mol}$.

## V Synthèse

**★ À retenir**

- $G = H - TS$ ; monotherme et monobare : $\Delta G = W' - T_0 S_c \leq W'$ ; si $W' = 0$, $G$ décroît et est minimale à l'équilibre.
- $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$ ; $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ ; $G = \sum n_i\mu_i$ ; Gibbs-Duhem $\sum n_i \mathrm{d}\mu_i = 0$ à $T$, $P$ fixées.
- $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln a_i$ : $a = p_i/P^\circ$ (gaz), $x_i$ (mélange idéal), $1$ (phase condensée pure, solvant), $c_i/c^\circ$ (soluté).
- $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ$ ; $\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^\circ}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^\circ$ ; Gibbs-Helmholtz.
- $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$ ; équilibre : $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ/RT} = Q_{\text{éq}}$ ; van't Hoff $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$.
- État final : supposer l'équilibre, puis vérifier ; sinon transformation totale (rupture d'équilibre).

# VI Exercices d'approfondissement

## EXERCICE 8 Température d'ébullition et van't Hoff

On assimile la vaporisation de l'eau à la réaction $H_2O(l) = H_2O(g)$ ; données à $298\,K$ : $\Delta_f H^\circ$ et $S_m^\circ$ du tableau de TC1 ($H_2O(l)$ : $-285{,}8$ et $70{,}0$ ; $H_2O(g)$ : $-241{,}8$ et $188{,}8$).

**Q-1)** Calculer $\Delta_{vap}H^\circ$ et $\Delta_{vap}S^\circ$ ; en déduire, dans l'approximation d'Ellingham, la température d'ébullition sous $1\,bar$.

**Q-2)** Montrer que $\ln\frac{p_{sat}}{P^\circ} = -\frac{\Delta_{vap}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{vap}S^\circ}{R}$. Calculer la température d'ébullition au sommet du Toubkal ($4167\,m$), où $P \approx 0{,}61\,bar$.

## EXERCICE 9 Dissociation du tétraoxyde de diazote

Pour $N_2O_4(g) = 2\,NO_2(g)$ sous $P = P^\circ$, on mesure le coefficient de dissociation $\alpha = 0{,}19$ à $298\,K$ et $\alpha = 0{,}73$ à $350\,K$.

**Q-1)** Montrer que $K^\circ = \dfrac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\dfrac{P}{P^\circ}$.

**Q-2)** En déduire $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Commenter le signe de $\Delta_r H^\circ$.

## EXERCICE 10 Décomposition de l'oxyde d'argent

$2\,Ag_2O(s) = 4\,Ag(s) + O_2(g)$. Données à $298\,K$ : $\Delta_f H^\circ(Ag_2O) = -31{,}1\,kJ\cdot mol^{-1}$ ; $S_m^\circ$ ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$) : $Ag_2O$ 121,3 ; Ag 42,6 ; $O_2$ 205,2.

**Q-1)** Calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et exprimer $\Delta_r G^\circ(T)$.

**Q-2)** Quelle est la température minimale de décomposition de l'oxyde d'argent à l'air libre ($p_{O_2} = 0{,}21\,bar$) ? Et sous $p_{O_2} = 1\,bar$ ?

**Q-3)** Décrire l'état final si l'on chauffe à $500\,K$ dans l'air un échantillon de $Ag_2O$.

## EXERCICE 11 Gibbs-Duhem et idéalité

Dans un mélange binaire liquide, on admet que $\mu_1 = \mu_1^*(T,P) + RT\ln x_1$ pour toute composition.

**Q-1)** À l'aide de la relation de Gibbs-Duhem, montrer que $d\mu_2 = RT\,d\ln x_2$ à $T$, $P$ fixées.

**Q-2)** En déduire l'expression de $\mu_2$. Conclure.

# VII Classiques des concours

## EXERCICE 12 Corrosion sèche du fer

On considère les équilibres suivants, écrits pour une mole de dioxygène, avec dans l'approximation d'Ellingham (en $kJ\cdot mol^{-1}$, $T$ en K) : (1) $2\,Fe(s) + O_2(g) = 2\,FeO(s)$, $\Delta_r G_1^\circ = -518{,}7 + 0{,}125\,T$ ; (2) $6\,FeO(s) + O_2(g) = 2\,Fe_3O_4(s)$, $\Delta_r G_2^\circ = -624{,}1 + 0{,}250\,T$.

**Q-1)** Donner les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1). Interpréter le signe de $\Delta_r S^\circ$.

**Q-2)** Pour la réaction (1), on définit la pression de corrosion $p_1(T)$ comme la pression de $O_2$ à l'équilibre. L'exprimer et la calculer à $1000\,K$. Le fer est-il oxydé à l'air à cette température ?

**Q-3)** Montrer que FeO n'est stable qu'au-dessus d'une température $T_e$ à déterminer. Écrire sa dismutation en dessous de $T_e$.

**Q-4)** Établir $\Delta_r G^\circ$ de l'équilibre (4) entre Fe et $Fe_3O_4$ pertinent en dessous de $T_e$ (pour une mole de $O_2$). Que vaut la variance au point où coexistent Fe, FeO, $Fe_3O_4$ et $O_2$ ?

## EXERCICE 13 Synthèse du méthanol

✦✦✦✧✧

Le méthanol est synthétisé selon $\mathrm{CO(g) + 2\,H_2(g) = CH_3OH(g)}$. Données à $298\,\mathrm{K}$ : $\Delta_f H^\circ$ ($\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) : CO $-110{,}5$ ; $\mathrm{CH_3OH(g)}$ $-201{,}0$ ; $S_m^\circ$ ($\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$) : CO 197,7 ; $\mathrm{H_2}$ 130,7 ; $\mathrm{CH_3OH(g)}$ 239,8.

**Q-1)** Calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, puis $\Delta_r G^\circ(T)$ et la température d'inversion.

**Q-2)** Calculer $K^\circ$ à $523\,\mathrm{K}$, température de travail du catalyseur.

**Q-3)** Le réacteur est alimenté par CO et $\mathrm{H_2}$ dans les proportions stœchiométriques, sous $P = 50\,\mathrm{bar}$. Établir l'équation vérifiée par l'avancement $\xi$ (pour une mole de CO) à l'équilibre et la résoudre numériquement.

**Q-4)** Pourquoi ne pas travailler à plus basse température ? Proposer un moyen d'améliorer le rendement.