



Partie 3. Application du second principe

3.3. Grandeurs standard de réaction $\Delta_r X^\circ$

Par analogie avec l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ qui renseigne sur les transferts thermiques dus à la transformation chimique, on peut définir d'autres grandeurs standard de réaction :

- $\Delta_r S^\circ$: entropie standard de réaction,
- $\Delta_r G^\circ$: enthalpie libre standard de réaction.

Problématique

- Quels renseignements apportent l'entropie $\Delta_r S^\circ$ et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$?
- Qu'est-ce que la constante d'équilibre K° associée à une équation de réaction ?
- Comment varie la constante d'équilibre K° avec la température ?

Objectifs du chapitre

→ Notions à connaître :

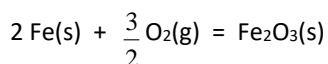
- Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$
- Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ$
- Constante d'équilibre K°
- Relation de Van't Hoff

→ Capacités minimales :

- Justifier ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
- Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données tabulées et de la loi de Hess.
- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.

1. Entropie de réaction $\Delta_r S$ et Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

- Définir l'entropie de réaction et l'entropie standard de réaction.
- Avec quelle unité sont-elles exprimées ?
- Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction associées à l'équation de réaction :

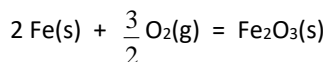


à 298 K	Fe(s)	O ₂ (g)	Fe ₂ O ₃ (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-825,5
S_m° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	27,2	205,1	87,5

- Interpréter le signe de l'entropie de réaction.
- Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction pour les deux équations de réaction suivantes =
 - $2 \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} = (\text{CH}_3)_2\text{O}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
 - $2 \text{Fe}(s) + \frac{3}{2} \text{O}_2(g) = \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$

2. Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$

- Définir l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. Dans quelle unité est-elle exprimée ?
- Comment calcule-t-on généralement $\Delta_r G^\circ$?
- Application : calculer l'enthalpie libre standard de réaction associée à l'équation de réaction suivante à 298 K :



- Que dit l'approximation d'Ellingham ? Quelle est la conséquence sur la dépendance de $\Delta_r G^\circ$ avec la température ?

3. Constante d'équilibre $K^\circ(T)$

3.1. Sens physique de K°

- Définir la constante d'équilibre thermodynamique K° associée à une équation de réaction. Possède-t-elle une unité ?
- De quoi dépend sa valeur :
 - Température ?
 - Pression ?
 - Composition ?
 - Equation de réaction ?
- Comment interpréter sa valeur ? Et celle de $\Delta_r G^\circ$?

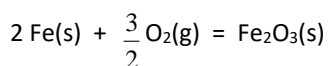


Il faut convertir les kJ en J dans les calculs de K° .

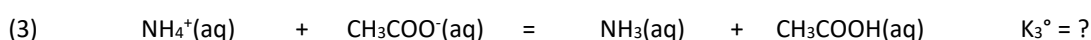
Si la valeur trouvée pour K° est très proche de 1, vérifiez que vous n'avez pas oublié cette conversion.

3.2. Modes de calcul

- Application 1 : dans l'approximation d'Ellingham, calculer à 298 K et 350 K la valeur de K° associée à l'équation de réaction :



- Application 2 : Calculer la constante d'équilibre $K^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction acido-basique (3) à partir des constantes d'équilibre des couples impliqués (équations (1) et (2)) :

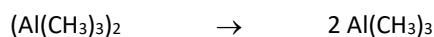


3.3. Température d'inversion

- Dans l'approximation d'Ellingham, tracer la courbe donnant les variations de $\Delta_r G^\circ(T)$ est une fonction affine de la température. Interpréter les différents domaines.
- Qu'est-ce que la température d'inversion ? Que représente-t-elle ?

3.4. Relation de Van't Hoff

- Enoncer la relation de van't Hoff.
- Comment varie la constante d'équilibre K° avec T :
 - Pour une transformation endothermique ?
 - Pour une transformation athermique ?
 - Pour une transformation exothermique ?
- Application : La dissociation de $(\text{Al}(\text{CH}_3)_3)_2$ est modélisée par l'équation de réaction suivante. Calculer $K^\circ(250^\circ\text{C})$.



- A 148°C , $K^\circ(148^\circ\text{C}) = 0,0605$
- $\Delta_r H^\circ = 85,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (considérée comme indépendante de la température)