

La réaction chimique

I_ Grandeurs thermodynamiques liées à la réaction

A. Avancement de la réaction

Soit la réaction $aA + bB \dots \rightarrow cC + dD \dots$

Cette écriture nous donne les produits et les réactifs intervenant dans la réaction, ainsi que leurs quantités stœchiométriques. Elle doit respecter la **conservation des masses et des charges**.

On peut aussi l'écrire avec ν_i qui est le **coefficient stœchiométrique**. Il est négatif pour un réactif, et positif pour un produit.

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

La variation du nombre de moles d'un constituant est donnée par l'**avancement** ξ , tel que $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$ ou pour un avancement élémentaire $d\xi = d(n_i) / \nu_i$.

Quand un réactif participe à plusieurs réactions, il faut toutes les prendre en compte : $n_i = n_i^0 + \nu_i^1 \xi^1 + \nu_i^2 \xi^2$.

Le **taux d'avancement** d'une réaction est défini par $\tau = \xi / \xi_{\max}$. Lors d'une dissociation, on parle de taux de dissociation, et on trouve $\alpha = \xi / n_A^0$.

B. Grandeurs de réaction

Pour une grandeur extensive à une température T et une pression P, on a :

$$B(T, P, n_1 \dots n_N) = \sum_{i=1}^N n_i b_i \quad \text{où} \quad b_i = \left(\frac{\partial B}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Or l'avancement ξ dépend du nombre de moles n_i . On peut donc écrire les grandeurs de réaction en fonction de l'avancement, ainsi dans une réaction :

$$\Delta_r B = \sum_i \nu_i b_i = \left(\frac{\partial B}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

C. Grandeurs propres et standard de réaction

Lorsqu'on étudie une réaction chimique, on fait appelle à une **réaction de référence**. C'est une réaction théorique idéale, avec les même réactants, mais où tous les réactants ne sont pas mélangés et sont dans leur état de référence.

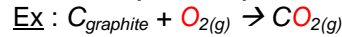
On écrit les grandeurs : $\Delta_r B^* = \sum \nu_i b_i^*$

Si cette réaction s'effectue à pression standard ($P^0 = 1 \text{ bar}$), les grandeurs s'écrivent : $\Delta_r B^0 = \sum \nu_i b_i^0$

L'état **standard de référence** est le corps pur, dans l'état physique thermodynamiquement stable à la température considérée, à pression standard. Pour un élément, c'est son **corps simple** (un seul type d'atome).

D. Grandeurs de formation

La **réaction de formation** standard d'un composé correspond à la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments dans leur état de référence.



Pour un corps simple dont la température d'ébullition est inférieure à 25°C à pression atmosphérique, l'état de référence est le corps simple gazeux, quelque soit la température (ex : H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 ...).

La grandeur standard de formation d'un élément dans son état standard de référence est nulle à toute température.

En solution aqueuse, on définit par convention pour l'ion **hydronium** H_3O^+ ou H^+_{aq} : $\Delta_f H^0 = 0$, $\Delta_f G^0 = 0$, $s^0 = 0$, $c_p^0 = 0$ à toute température.

E. Enthalpie et énergie interne de réaction Thermochimie

1) Réactions chimiques isothermes et isobares

On trouve pour l'enthalpie :

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q - P_{\text{ext}}dV + PdV + VdP$$

→ Ce qui donne à pression et température constantes :

$$dH_{T,P} = (\delta Q - PdV + PdV + VdP)_{T,P} = \delta Q_P$$

Ainsi à partir de l'équation $dH_{T,P} = \Delta_r H \times d\xi_{T,P}$, on

trouve :

$$dH_{T,P} = \delta Q_P = \Delta_r H \times d\xi_{T,P}$$

$$\rightarrow \Delta H_{T,P} = Q_P = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H \times d\xi_{T,P}$$

► Système idéal

Dans un système idéal, $\Delta_r H = \Delta_r H^*(T,P)$, ainsi l'enthalpie ne dépend plus de l'avancement, et vaut :

$$\Delta H_{T,P} = Q_P = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H^* \times d\xi_{T,P} = \Delta_r H^* \times \xi_f$$

► Gaz parfaits

Pour un gaz parfait, $\Delta_r H = \Delta_r H^*(T,P) = \Delta_r H^0(T)$, et on trouve $Q_P = \Delta_r H^0 \times \xi_f$.

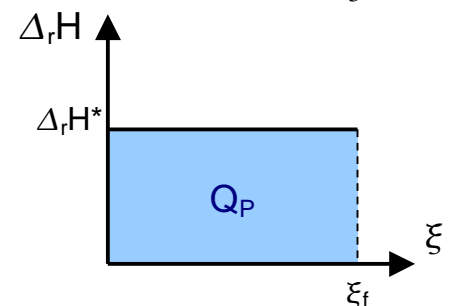
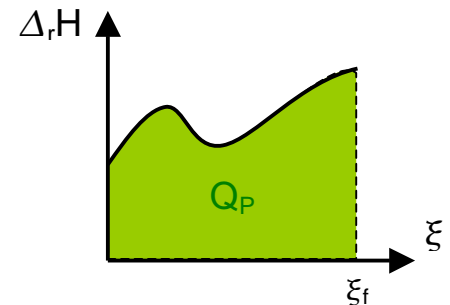
► Variation en fonction de la température

On peut en déduire la variation de l'enthalpie en fonction de la température.

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_{P,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \right]_{P,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right]_{T,P} = \left(\frac{\partial c_p}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r C_p = \sum \nu_i c_{p,i}$$

On trouve la **loi de Kirchoff**.

$$\Delta_r H^0(T_f) = \Delta_r H^0(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \Delta_r C_p^0(T) dT$$



2) Réactions isothermes et isochores

On trouve pour l'énergie interne :

$$dU = \delta Q - P_{\text{ext}} dV$$

→ Ce qui donne à volume et température constants :

$$dU_{T,V} = (\delta Q - P_{\text{ext}} dV)_{T,V} = \delta Q_V$$

Ainsi à partir de l'équation

$$dU_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \times d\xi_{T,V}, \text{ on}$$

trouve :

$$dU_{T,V} = \delta Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \times d\xi_{T,V}$$

$$\rightarrow \Delta U_{T,V} = Q_V = \int_0^{\xi_f} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \times d\xi_{T,V}$$

► Gaz parfaits

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, soit $\Delta_r U = \Delta_r U^0(T)$, et on trouve $Q_V = \Delta_r U^0 \times \xi_f$.

Comme la pression a peu d'influence sur les composés liquides ou solides, on applique quand même ces équations à n'importe quelle réaction, avec une bonne approximation.

► Variation en fonction de la température

On peut en déduire la variation de l'enthalpie en fonction de la température.

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U}{\partial T} \right)_{V,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P} \right]_{V,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right]_{T,P} = \left(\frac{\partial c_V}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r C_V = \sum v_i c_{V,i}$$

On trouve la loi suivante.

$$\Delta_r U^0(T_f) = \Delta_r U^0(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \Delta_r C_V^0(T) dT$$

3) Réactions endo ou exothermiques

Lorsque Q_P ou Q_V est négatif, la réaction est **exothermique**. Lorsque Q_P ou Q_V est positif, la réaction est **endothermique**.

4) Relation entre Q_P et Q_V

On a :

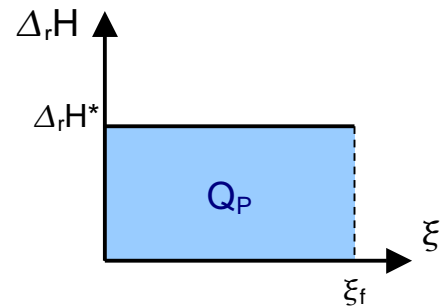
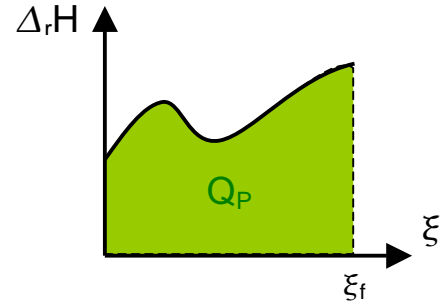
$$\delta Q = dU + P_{\text{ext}} dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{T,V} d\xi + P_{\text{ext}} dV$$

→ à température et pression constantes :

$$\delta Q_{T,P} = \Delta_r H \times d\xi_{T,P} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + P \right] dV_{T,P} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{T,V} d\xi_{T,P}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H \times d\xi_{T,P} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + P \right] \times (\sum v_i v_i) d\xi_{T,P} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{T,V} d\xi_{T,P}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{T,V} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + P \right] \times \sum v_i v_i$$



► Gaz parfaits

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r U = \Delta_r U^0$$

Et avec la loi des gaz parfaits, on trouve :

$$v_i = v_i^* = \frac{RT}{P}$$

Ainsi :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \times \sum v_{i_{\text{gaz}}}$$

Pour une réaction quelconque, on ne considérera que les coefficients stœchiométriques des gaz.

F. Entropie de réaction

On a $\Delta_r S = \sum v_i s_i$ et $\Delta_r S^0 = \sum v_i s_i^0$

s^0 ne dépend que de la température. On peut ainsi le calculer d'une température à une autre, à condition qu'il n'y ait pas de changement de phase.

$$s^0(T_f) = s^0(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P^0}{T} dT$$

Pour $\Delta_r S$, on a :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T}\right)_{V,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}\right]_{V,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\xi}\right]_{T,P} = \frac{1}{T} \times \left(\frac{\partial C_P}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \frac{1}{T} \times \Delta_r C_P = \sum \frac{v_i C_{Pi}}{T}$$

Et donc on peut écrire :

$$\Delta_r S^0(T_f) = \Delta_r S^0(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta_r C_P^0}{T} dT$$

Remarque : Le signe de $\Delta_r S^0$ dépend de Δv_{gaz} .

G. Enthalpie libre de réaction

On a $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$ et $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

$\Delta_r G^0$ varie avec la température.

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

Et donc on peut écrire :

$$\frac{\Delta_r G^0(T_f)}{T_f} = \frac{\Delta_r G^0(T_i)}{T_i} - \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT$$

On sait aussi que

$$\Delta_r S^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{dT}$$

On écrit donc :

$$\Delta_r G^0(T_f) = \Delta_r G^0(T_i) - \int_{T_i}^{T_f} \Delta_r S^0 dT$$

H. Détermination de grandeurs standards de réaction

1) Détermination de l'enthalpie

► Loi de Hess

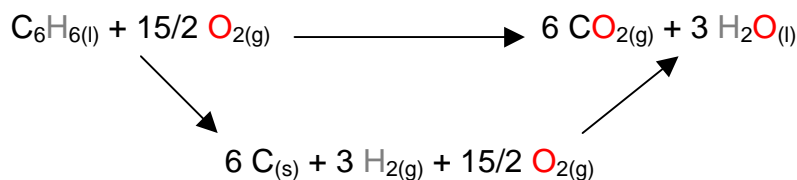
La chaleur de réaction est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires. Cela signifie que la variation d'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi.

On peut alors calculer l'enthalpie d'une réaction grâce aux **enthalpies de formations standard**.

$$\Delta_r H^0 = \sum v_i \Delta_f H_i^0$$

Ex :

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(C_6H_6(l)) + 6 \Delta_f H^0(CO_2(g)) + 3 \Delta_f H^0(H_2O(l))$$

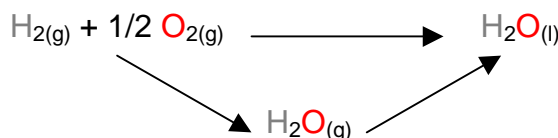


► Énergie de liaison

L'énergie de liaison est la variation d'enthalpie standard de dissociation de la liaison, ou tous les réactants sont gazeux. Elle est toujours positive, c'est-à-dire qu'il faut fournir de l'énergie pour briser la liaison.

Ex :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_{diss} H^0_{H-H} + \Delta_{diss} H^0_{O=O} - 2 \Delta_{diss} H^0_{O-H} - \Delta_{vap} H^0(H_2O)$$



► Réaction de combustion

C'est la transformation d'un composé organique en CO₂ et H₂O en fournissant autant de O₂ que nécessaire.

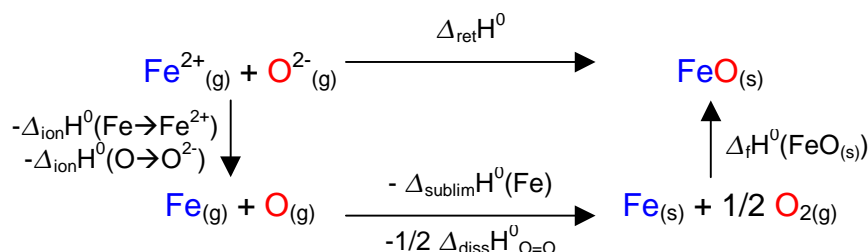


► Enthalpie réticulaire

C'est l'enthalpie de la formation d'un cristal à partir de ses ions à l'état gazeux.

Ex :

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_{ion} H^0(Fe \rightarrow Fe^{2+}) - \Delta_{ion} H^0(O \rightarrow O^{2-}) - \Delta_{sublim} H^0(Fe) - 1/2 \Delta_{diss} H^0_{O=O} + \Delta_f H^0(FeO(s))$$



► Énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation est l'enthalpie de la réaction d'ionisation. Elles sont souvent données en eV, mais on travaille plutôt en molaire en thermodynamique. La conversion est l'énergie d'une mole d'électron soumis à un potentiel d'1 V.

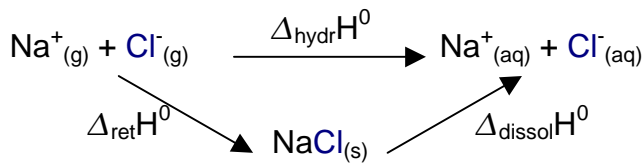
$$1 \text{ eV.mol}^{-1} = 1 \text{ Faraday} = |e| \times U / \mathcal{Q}_A = 96400 \text{ J.mol}^{-1}$$

► Réaction de solvatation et de dissolution

La solvatation est la mise dans un solvant d'un ion à l'état gazeux. C'est une **hydratation** pour l'eau.

Il ne faut pas la confondre avec la réaction de dissolution qui est la dissociation d'un sel en ions lorsqu'on le place dans un solvant.

Ex :



2) Calcul de l'entropie

On utilise simplement :

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_i S_i^0 = \sum \nu_i \Delta_f S_i^0$$

3) Calcul de l'enthalpie libre

On utilise l'une des équations suivantes :

$$\Delta_r G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0 = \sum \nu_i \Delta_f G_i^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K^0$$

II Évolution spontanée d'une réaction chimique

A. Affinité chimique et évolution spontanée d'une réaction

L'affinité chimique est définie par $\mathcal{Q} = -\Delta_r G^0$. Selon son signe, le sens de la réaction est modifié :

➔ $\mathcal{Q} > 0$, la réaction est **spontanée** (sens direct)

➔ $\mathcal{Q} < 0$, la réaction n'est **pas favorable** (sens indirect)

➔ $\mathcal{Q} = 0$, la réaction est **équilibrée**

Démonstration :

$$dG_{T,P} = dH_{T,P} - TdS_{T,P} = \delta Q_p - TdS_{T,P} = T(\delta S_{\text{éch}} - dS_{T,P}) = -T\delta S_{\text{créé}} = -T\delta S_U$$

L'entropie de l'Univers est forcément positive, et on sait que $dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi$.

➔ $\Delta_r G d\xi < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0$ pour une réaction spontanée.

B. Constante d'équilibre

1) Réaction en phase gazeuse

Pour un gaz parfait

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$$

On obtient alors $\Delta_r G^0$:

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum v_i \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \\ &= \Delta_r G^0 + RT \times \ln \left[\prod \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{v_i} \right] \\ &= \Delta_r G^0 + RT \times \ln Q\end{aligned}$$

Où **Q** est le **quotient de réaction**, tel que :

$$Q = \prod \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{v_i}$$

► À l'équilibre

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^0 + RT \times \ln Q^{\text{eq}} = \Delta_r G^0 + RT \times \ln K^0$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^0 = -RT \times \ln K^0$$

Où **K⁰** est la **constante d'équilibre**, telle que $K^0 = Q^{\text{eq}}$

C'est une constante sans dimension, qui ne dépend que de la température. Elle définit les pressions partielles de chaque constituant lorsque la réaction est à l'équilibre.

On peut l'écrire aussi en fonction des fractions molaires gazeuses ou des concentrations.

$$K^0 = K_P \times \left(\frac{1}{P^0} \right)^{\sum v_i} \quad \text{où} \quad K_P = \prod (P_i^{\text{eq}})^{v_i}$$

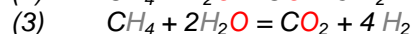
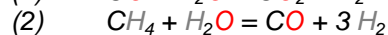
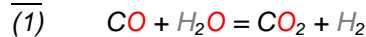
$$K^0 = K_C \times \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{\sum v_i} \quad \text{où} \quad K_C = \prod (C_i^{\text{eq}})^{v_i}$$

► Système avec des réactions simultanées

Si chaque réaction est indépendante, elles possèdent chacune une constante d'équilibre qui doivent être respectées simultanément.

Lorsqu'elles ne sont pas indépendantes, on peut déduire les constantes d'équilibre d'une réaction à partir d'une autre.

Ex :



On observe que (3) = (1) + (2), alors on a :

$$\Delta_r G^0_3 = \Delta_r G^0_1 + \Delta_r G^0_2 \quad \text{et} \quad K^0_3 = K^0_1 \times K^0_2$$

Petite histoire : La deuxième réaction est la **réaction de conversion du méthane**. Elle est très importante, car c'est le point de départ de la pétrochimie. Elle permet de fabriquer du dihydrogène.

Une technologie récente affirme pouvoir faire rouler des voitures à l'hydrogène (ou pour l'instant des modèles hybrides), moins polluantes car elles ne libèreraient que de l'eau. Hors on observe que pour fabriquer ce dihydrogène, on consomme ... Du pétrole ! Avec libération de CO₂ dans l'atmosphère ! :-D

2) Réactions dans une phase condensée homogène

Dans une phase condensée, on a : $\mu_i \approx \mu_i^{\oplus \text{ou } 0} + RT \times \ln(a_i)$

Ainsi l'enthalpie libre de la réaction :

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \Delta_r G^0 + RT \times \sum \nu_i \ln(a_i) = \Delta_r G^0 + RT \times \ln \left[\prod (a_i)^{\nu_i} \right]$$

► À l'équilibre

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^0 + RT \times \ln \left[\prod (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \right] = \Delta_r G^0 + RT \times K$$

Où **K** est la **constante d'équilibre**

→ Réaction en phase liquide, aucun composé n'est le solvant : la référence est le corps pur, l'activité tend donc vers la fraction molaire.

$$K = \prod (x_i^{\text{eq}})^{\nu_i}$$

→ Réaction en solution diluée, le solvant ne participe pas à la réaction : la référence est la solution infiniment diluée

$$K = \prod (\gamma_i)^{\nu_i} \times \prod \left(\frac{C_i^{\text{eq}}}{C^0} \right)^{\nu_i}$$

Dans une solution idéale, le coefficient d'activité tend vers 1.

→ Réaction en solution diluée, le solvant participe à la réaction : la référence pour le solvant est le corps pur, et il est majoritaire, ainsi a_{solvant} tend vers 1.

$$K = \prod (\gamma_i)^{\nu_i} \times \prod \left(\frac{C_i^{\text{eq}}}{C^0} \right)^{\nu_i} \quad \text{où } i \neq \text{solvant}$$

Pour une solution très diluée, le coefficient d'activité tend vers 1.

3) Réactions chimiques hétérogènes

► Phase gazeuse en équilibre avec des phases condensées pures

Valeur des enthalpies libres molaires :

_ Pour un gaz :

$$\mu_{\text{gaz}} = \mu_{\text{gaz}}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{\text{gaz}}}{P^0} \right)$$

_ Pour une phase condensée : $\mu_{\text{cond}} = \mu_{\text{cond}}^0 + RT \ln(x_i) = \mu_{\text{cond}}^0$ Les phases condensées étant pures, leur fraction molaire est égale à 1.

Ainsi $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \Delta_r G^0 + RT \times \ln \left(\frac{P_{\text{gaz}}}{P^0} \right)$$

► Solution homogène en présence de corps solides purs

C'est le cas d'un sel faiblement soluble. La constante obtenue est la **constante de solubilité K_s** .

Valeur des enthalpies molaires :

_ Pour le sel (la référence est le corps pur) : $\mu_{\text{sel}} = \mu_{\text{sel}}^0 + RT \ln(x_i) = \mu_{\text{sel}}^0$

_ Pour les ions (la référence est la solution infiniment diluée) : $\mu_{\text{ion}} = \mu_{\text{ion}}^{\oplus} + RT \ln(a_{\text{ion}})$

Ainsi $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i = \Delta_r G^0 + RT \times \sum v_i \ln(a_{ion}) = \Delta_r G^0 + RT \times \ln \left[\prod (a_{ion})^{v_i} \right]$$

La constante de solubilité est donc :

$$K_s = \prod (a_{ion})^{v_i} = \prod (\gamma_{ion})^{v_i} \times \prod \left(\frac{C_{ion}}{C^0} \right)^{v_i}$$

Le coefficient d'activité tendant vers 0 en solution très diluée.

On calcule la **solubilité** du sel comme suit. Si d'autres sels en solution partagent un des ions, on calcule la solubilité par rapport à l'ion non commun.

$$S = \frac{C_{anion}}{v_{anion}} = \frac{C_{cation}}{v_{cation}}$$

4) Influence de la température et de la pression

Dans une phase condensée, la pression a peu d'influence sur le potentiel chimique. Dans un gaz parfait, le potentiel chimique standard ne dépend que de la température.

On en conclut que la constante d'équilibre ne dépend pas de la pression ; elle ne dépend que de la température.

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

→ on obtient la **loi de Van't Hoff**, qui permet de déterminer la constante d'équilibre en fonction de la température.

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

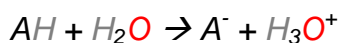
En faisant l'hypothèse que la variation d'enthalpie est constante dans l'intervalle de température considérée, la valeur de K^0 :

$$\ln[K^0(T_f)] = \ln[K^0(T_i)] - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$

On appelle **température d'inversion**, la température à laquelle $K^0 = 1$ ($\Delta_r G^0 = 0$). En dessous ou au dessus de cette température, la réaction est favorisée ou défavorisée.

5) Constante d'équilibre apparente

En chimie en solution, on utilise rarement la constante d'équilibre exacte. On manipule plutôt des **constantes d'équilibre apparentes**, plus faciles à calculer, mais moins précises. On prendra l'exemple de la constante d'acidité.



$$K_A = \frac{a_{A^-} \times a_{H_3O^+}}{a_{AH} \times a_{H_2O}}$$

On est en milieu aqueux dilué, l'eau est donc presque pure : $a_{H_2O} = 1$. AH est un soluté non chargé, l'écart à la réalité est donc faible lorsqu'on ignore le coefficient d'activité : $a_{AH} = [AH] / C^0$. On trouve alors

$$K_A = \gamma_{A^-} \gamma_{H_3O^+} \times \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{1}{C^0}$$

Le coefficient d'activité dépend de la force ionique. On fixe alors expérimentalement la force ionique en ajoutant un **sel de fond** (ex : KCl). Les ions de ce sel se trouvent alors beaucoup plus concentrés que ceux de l'acide.

On dit alors que la *force ionique est constante*, et donc γ_{A^-} et $\gamma_{H_3O^+}$ le sont aussi. On définit une nouvelle constante K_γ , qui n'est valable que pour la force ionique en question.

$$K_A = K_\gamma \times \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{1}{C^0} = K_\gamma \times K_{app}$$

D. Évolution d'une réaction selon les quantités initiales

On a

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \times \ln Q \quad \text{et} \quad \Delta_r G^0 = -RT \times \ln K^0$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = RT \times \ln \frac{Q}{K^0}$$

Ainsi le sens de la réaction :

- ➔ Quand $Q < K^0$, $\Delta_r G < 0$, la réaction s'effectue dans le **sens direct**
- ➔ Quand $Q > K^0$, $\Delta_r G > 0$, la réaction s'effectue dans le **sens indirect**

E. Variance d'un système thermodynamique ou une réaction a lieu

Pour un système chimique : $v = 2 + n - \varphi - r$

Où 2 est la pression et la température

n est le nombre de constituants

φ est le nombre de phases

r est le nombre de réactions qui ont lieu dans le milieu

Ex : $CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow v = 2 + 3 - 3 - 1 = 1$

III Déplacement de l'équilibre chimique

A. Effet de la température

K^0 varie avec la température, selon la loi de Van't Hoff.

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

- ➔ Ainsi pour une réaction **endothermique** ($\Delta_r H^0 > 0$), K^0 augmente avec la température, la réaction est donc favorisée par une élévation de la température.

➔ Ainsi pour une réaction **exothermique** ($\Delta_r H^0 > 0$), K^0 diminue avec la température, la réaction est donc favorisée par un abaissement de la température.

B. Effet de la pression ou de l'addition d'un composé

Lorsque la température est constante, K^0 est constante. La réaction évoluera alors selon le principe de Le Châtelier :

"Tout système chimique tend à réagir en modifiant les effets de la perturbation, en s'y opposant."

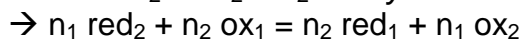
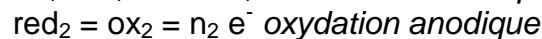
Ainsi en augmentant la pression, la réaction se déroulera de manière à diminuer le volume, c'est-à-dire à diminuer la quantité de gaz.

De même en ajoutant un composé actif, la réaction se déroulera de manière à consommer ce composé, dit **en excès**.

IV Thermodynamique des oxydoréductions

C'est le retour des **Redox Chili Peppers** !!!

Soit une pile où se déroulent les réactions d'oxydoréduction suivantes ;



Le nombre d'électrons échangés est donné par **$n = n_1 n_2$** .

À pression et température constantes, on a :

$$\Delta G_{T,P} = \Delta_r G \, d\xi_{T,P} = \delta W'_{\text{rev}}$$

→ Dans une pile, le travail extérieur est le travail électrique de la pile. Il est donné par

$$\delta W' = -\Delta E \, dq = -(E_+ - E_-) \times n \times F \, d\xi$$

Où ΔE est la différence de potentiel des électrodes

dq est la charge qui traverse la pile

n est le nombre d'électrons échangés

F est la conversion en moles d'électrons. Il vaut un **Faraday** : $F = |e| \times \mathcal{N}_a = 96500$

Ainsi on en déduit :

$$\Delta G_{T,P} = \Delta_r G \, d\xi_{T,P} = -\Delta E \times nF \, d\xi_{T,P}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = -\Delta E \times nF \quad \text{et} \quad \Delta_r G^0 = -\Delta E^0 \times nF$$

$$\text{Or} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \times \ln Q \Leftrightarrow -\Delta E \times nF = -\Delta E^0 \times nF + 2,3 RT \times \log Q$$

Et on trouve :

$$\Delta E = E_+ - E_- = \Delta E^0 - \frac{2,3 RT}{nF} \times \log Q$$

Et pour une seule électrode :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{2,3 RT}{n_1 F} \times \log \left(\frac{\text{ox}_1}{\text{red}_1} \right)$$

On appelle le coefficient placé avant le logarithme, le **coefficient de Nernst**. Il dépend de la température, et vaut $0,059$ à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.