82e Année - N° 704 Mai 1988

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Le moteur des réactions chimiques

par Françoise ROUQUEROL et Marc LAFFITTE,
Université de Provence, Marseille.

Quel est le poids qui me tire
vers la maison de cet ami ?
A. DE SAINT-EXUPÉRY.

Les étudiants qui étudient, c'est-à-dire ceux qui cherchent à comprendre, se posent très vite la question de savoir ce qui gouverne les réactions chimiques. Ils aimeraient comprendre ce qui pousse un ensemble de réactifs à donner les produits de réaction qu'expérimentalement on peut observer.

Certains ouvrages leur répondent qu'une réaction chimique a deux moteurs, l'énergie (interne) de réaction $\Delta_r U$ et l'entropie de réaction $\Delta_r S$, et que leurs efforts conjugués se retrouvent dans une expression (*)

$$\Delta_r U - T\Delta_r S \text{ pour les réactions à volume constant}$$

(ou $\Delta_r H - T_r \Delta S$ pour les réactions à pression constante).

Ils en concluent que si le moteur entropie de réaction $\Delta_r S$ est assez fort à la température de réaction envisagée, on peut accep-

(*) Conformément aux recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.) (cf. réf. 1), dans tout cet article, la notation ΔZ représente la différence $Z_2 - Z_1$, variation de la grandeur Z du système dans les états final 2 et initial 1. (Certains auteurs utilisent d'autres significations pour le symbole Δ, mais elles ne sont pas conformes aux recommandations de l'I.U.P.A.C., mis à part le laplacien). $\Delta_r Z$ représente de même la variation de la grandeur Z attachée à une réaction chimique et $\Delta_r Z_m$ la variation de Z pour une variation de l'avancement de la réaction égale à une mole (on l'appelle fonction molaire de réaction).

ter un frein ($\Delta_r U$ (ou $\Delta_r H$) > 0 suivant le cas) pour peu que le produit $T\Delta_r S$ soit plus grand que $\Delta_r U$ (ou $\Delta_r H$), justifiant par là l'existence de réactions endothermiques si l'augmentation d'entropie concomitante est suffisante.

Ils en concluent de même que si la réaction est exothermique, on peut accepter une diminution de l'entropie, qui agirait alors comme un frein, à condition de rester dans la limite :

$$\Delta_r U \text{ ou } \Delta_r H < T\Delta_r S,$$

et que, dans ces conditions, c'est le moteur énergie interne de réaction $\Delta_r U$ ou enthalpie $\Delta_r H$ négatif suivant le cas qui entraînerait la réaction.

Nous voulons montrer ici que cette vision est fausse, qu'il n'y a en fait qu'*un seul moteur*, quelle que soit la réaction chimique à laquelle on s'intéresse, et que ce moteur est l'*entropie*.

Pour cela, rappelons l'expression des premier et second principes de la thermodynamique, ce qu'ils signifient et quelles en sont les limites.

LE PREMIER PRINCIPE.

C'est le principe de la conservation de l'énergie qui exprime que, pour toute transformation faisant avancer un système fermé d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre, la variation d'énergie interne du système, $\Delta_t U$, liée à cette transformation, ne dépend pas de la manière dont la transformation est réalisée. Cela s'exprime par la relation :

$$\Delta_t U = Q + W,$$

où Q représente l'énergie calorifique et W la somme des énergies mécanique, électrique, magnétique... reçues par le système. U, énergie interne du système, est fonction de l'état de celui-ci.

La formulation du premier principe symbolise le fruit de l'expérience : on a constaté — à l'occasion de toutes les expériences faites jusqu'à présent (**) — que la somme $Q + W$ reçue

(**) La puissance de prédiction de la thermodynamique chimique est tout entière incluse dans les principes et plus précisément dans l'extrapolation faite en admettant que le résultat observé sur les expériences effectivement réalisées doit se retrouver pour les expériences non encore faites et est donc absolument général.

Dans un autre domaine, c'est ainsi que nous pouvons prévoir que nous mourrons tous, grâce au principe « Tous les hommes sont mortels », bâti sur l'expérience qui nous apprend que les hommes avant nous sont morts, résultat que le principe généralise.

par un système en cours de transformation augmente son énergie interne d'une quantité $\Delta_t U$. Ceci est vrai en grandeur et en signe : si $Q + W$ est négatif, $\Delta_t U$ l'est également. L'énergie ne disparaît pas ; l'énergie ne se crée pas. Elle se transforme éventuellement d'une forme en une autre, mais elle est conservée.

L'expérience nous apprend que l'on peut transformer de la chaleur en travail mécanique et inversement du travail en chaleur : la machine à vapeur utilise de la chaleur issue de la combustion d'un combustible, charbon ou fioul, dans la chaudière pour produire du travail ; le frottement sur des disques de freinage transforme de l'énergie cinétique en chaleur. Dans les deux cas, tout se fait en accord avec le premier principe.

En spectroscopie d'émission, une substance peut descendre d'un niveau d'énergie à un autre en émettant de l'énergie lumineuse en quantité égale à l'énergie qu'elle perd. Inversement, en spectroscopie d'absorption, la substance absorbe de l'énergie en accord avec le premier principe.

Mais il y a une question à laquelle ne répond pas le premier principe : dans quel sens un système peut-il évoluer spontanément (c'est-à-dire sans intervention extérieure) ?

L'électron d'un atome d'hydrogène monte-t-il spontanément vers un niveau supérieur à son niveau de départ ou descend-il spontanément vers un niveau inférieur ?

La soude et l'acide chlorhydrique peuvent-ils réagir spontanément pour donner du chlorure de sodium et de l'eau ou peut-on obtenir un mélange d'acide chlorhydrique et de soude en salant sa soupe ? Autrement dit, la réaction :

$$NaOH + HCl = H_2O + NaCl$$

peut-elle se faire spontanément de droite à gauche ou de gauche à droite ?

Le premier principe ne dit rien au sujet de la réponse à ce type de question. Il se contente de dire que la réaction doit respecter la conservation de l'énergie, mais changer le sens d'une réaction revient seulement à changer tous les signes des énergies mises en cause : le premier principe est donc aussi bien respecté par une réaction que par la réaction opposée.

Arrivés à ce point de nos réflexions, nous voyons donc bien que l'énergie ne peut pas être considérée comme moteur des réactions chimiques !

LE SECOND PRINCIPE.

C'est le second principe qui impose l'évolution d'un système dans un sens déterminé et non dans l'autre.

Il postule, en s'appuyant sur l'expérience et en généralisant les résultats observés, l'existence d'une fonction d'état extensive, appelée entropie (symbole S), telle que pour une transformation quelconque au sein d'un système la variation de l'entropie de celui-ci, $\Delta_t S$, soit la somme de deux termes :

$$\Delta_t S = (\Delta_t S)_e + (\Delta_t S)_{irr},$$

où $(\Delta_t S)_e$ correspond à la variation d'entropie du système qui échange avec l'extérieur (se trouvant à la température T) la quantité de chaleur Q, soit :

$$(\Delta_t S)_e = Q/T.$$

Le signe de $(\Delta_t S)_e$ dépend de la transformation envisagée, qui peut être soit endothermique, soit exothermique. $(\Delta_t S)_{irr}$ correspond à une *création* (irréversible) d'entropie au sein du système.

Le second principe postule ainsi que, pour toutes les transformations naturelles, qui sont irréversibles, il y a création d'entropie à l'intérieur du système, soit :

$$(\Delta_t S)_{irr} > 0.$$

A la limite, lorsqu'un système est en équilibre stable (ce qui signifie qu'il revient dans l'état correspondant lorsqu'il est déplacé dans quelque direction que ce soit),

$$(\Delta_t S)_{irr} = 0 :$$

aucune entropie n'est créée.

On notera qu'en conséquence il n'existe pas de transformation naturelle pour laquelle $(\Delta_t S)_{irr}$ soit négative.

Il est intéressant de noter que la variation de l'entropie TOTALE du système réactionnel ET de son environnement est en conséquence obligatoirement positive (autrement dit il s'agit d'un accroissement de l'entropie totale). En effet, l'entropie étant une fonction extensive peut s'écrire :

$$(\Delta_t S)_{totale} = (\Delta_t S)_{système} + (\Delta_t S)_{environnement},$$

avec :

$$(\Delta_t S)_{système} = (\Delta_t S)_{irr} + (Q/T).$$

Or :

$$(\Delta_t S)_{environnement} = (-Q/T),$$

puisque Q/T est simplement échangé entre le système et son environnement ; il vient :

$$(\Delta_t S)_{\text{totale}} = (\Delta_t S)_{\text{irr}} > 0.$$

Le second principe introduit ainsi une fonction d'état, l'entropie. De l'entropie est créée dans un système qui se transforme spontanément. Pour l'ensemble (système + environnement) l'entropie ne peut donc que croître au cours d'une transformation spontanée : c'est *cette croissance obligatoire de l'entropie — l'impossibilité d'une décroissance* — qui *traduit l'observation d'un sens déterminé pour toutes les transformations spontanées,* sens que la seule égalité dans l'expression du premier principe ne permet pas de prévoir.

On notera que cela ne signifie pas qu'un système ne puisse évoluer dans un sens tel que son entropie propre diminue ; on peut avoir :

$$(\Delta_t S)_{\text{système}} < 0 ;$$

il faut néanmoins pour cela que :

$$(\Delta_t S)_{\text{irr}} < -Q/T,$$

c'est-à-dire que l'entropie créée à l'intérieur du système soit inférieure à l'entropie perdue par le système par échange de chaleur avec son environnement. C'est ce que n'ont pas compris ceux qui pensent que les êtres vivants sont en contradiction avec le second principe lorsque leur entropie diminue, comme s'ils étaient isolés du monde qui les entoure ($Q < 0$).

C'est ce qui explique également que la synthèse de l'eau (liquide) à partir d'hydrogène et d'oxygène se fasse avec une très forte diminution d'entropie du système, $\Delta_t S$, car — la réaction étant très exothermique — la variation d'entropie du système due à l'échange de cette grande quantité de chaleur est négative :

$$(\Delta_t S)_e < 0$$

et n'est pas compensée par la création d'entropie, $(\Delta_t S)_{\text{irr}} > 0$, au sein du système du fait de la spontanéité de la réaction.

Arrivés à ce point de nos réflexions, nous pouvons affirmer que l'entropie apparaît bien comme moteur de toutes les transformations, et donc en particulier des réactions chimiques. Mais est-ce bien le seul ?

L'UNIQUE MOTEUR DES REACTIONS CHIMIQUES.

Pour les réactions *chimiques effectuées* dans un système fermé (ce qui ne signifie pas que le volume est constant), placé

dans un réacteur thermoréglé à la température T et soumis *à une pression extérieure constante,* la variation d'enthalpie depuis l'état initial (avancement de la réaction nul) jusqu'à l'état caractérisé par l'avancement ξ est égale à (*cf* réf. 2) :

$$\Delta_r H = H(p, T, 0) - H(p, T, \xi),$$

soit :

$$\Delta_r H = \int_0^{\xi} \left(\frac{\delta H}{\delta \xi} \right)_{p,\,T} d\xi = \xi \cdot \Delta_r H_m = Q_{p,\,T}$$

où $\Delta_r H_m$ symbolise l'enthalpie molaire de réaction, comme le recommande l'I.U.P.A.C.

Avant et après la réaction, le système se trouve dans un état d'équilibre pour la même valeur de T et la même valeur de p.

La réaction chimique est responsable d'une variation d'entropie du système telle que :

$$\Delta_r S = Q_p/T + (\Delta_r S)_{irr} = \Delta_r H/T + (\Delta_r S)_{irr},$$

avec :

$$(\Delta_r S)_{irr} = \Delta_r S - \Delta_r H/T > 0,$$

soit :

$$(\Delta_r H - T\Delta_r S)_{p,\,T} < 0.$$

En introduisant l'enthalpie libre G ($= H - TS$) du système, on arrive à la condition :

$$(\Delta_r G)_{p,\,T} = (\Delta_r H)_{p,\,T} - T(\Delta_r S)_{p,\,T} < 0 \qquad (1)$$

pour toute réaction chimique susceptible de s'effectuer spontanément. On retrouve le fait bien connu que le système peut réagir chimiquement en condition monotherme et pour une pression extérieure constante tant que son enthalpie libre peut diminuer.

Lorsque $(\Delta_r G)_{p,\,T} = 0$, le système a atteint un équilibre chimique.

Pour les *réactions chimiques effectuées dans un réacteur fermé à volume constant et thermoréglé à la température T,* on a de même :

$$\Delta_r U = \int_0^{\xi} \left(\frac{\delta U}{\delta \xi} \right)_{V,\,T} d\xi = \xi \cdot \Delta_r U_m = Q_{V,\,T}.$$

Cette fois :

$$\Delta_r S = Q_V/T + (\Delta_r S)_{irr}$$

ou :

$$\Delta_r U - T\Delta_r S < 0.$$

En introduisant l'énergie libre (énergie de Helmholtz) du système :

$$A = U - TS,$$

on arrive de même à la condition :

$$(\Delta_r A)_{V,T} = (\Delta_r U)_{V,T} - T(\Delta_r S)_{V,T} < 0. \qquad (2)$$

Nous avons rappelé comment on obtient les inégalités (1) et (2), qui sont les conditions d'évolution spontanée des systèmes susceptibles de réagir chimiquement de façon monotherme et selon les cas à p ou V constant, pour bien faire apparaître l'origine des termes $\Delta_r U$ ou $\Delta_r H$: ils proviennent de la variation d'entropie du système $(\Delta_r S)_e$ due à l'échange d'énergie avec la source de chaleur se trouvant à la température T.

Si l'on s'intéresse plus généralement à une *réaction chimique quelconque*, la seule contrainte étant cette fois que l'environnement soit à une température T quelconque, mais bien définie, ce qui signifie que tout échange du système réactionnel se fait nécessairement avec un environnement à cette température, on a encore :

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} = \Delta S_{\text{système}} - (Q/T) > 0,$$

où Q est la chaleur transférée du système vers son environnement ou inversement, selon son signe que rien n'impose *a priori*.

CONCLUSION.

C'est donc bien en fait toujours *l'entropie* qui *est l'unique moteur des réactions chimiques*, comme d'une manière générale de toutes les transformations, les principes de la thermodynamique étant universels.

REFERENCES

(1) *Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques*, supplément à l'Actualité Chimique, 1982, n° 9 (novembre). Traduction française des recommandations de l'I.U.P.A.C.

(2) Françoise ROUQUEROL et Marc LAFFITTE, *Plaidoyer pour l'utilisation de la variable « avancement de réaction » dans l'étude de la réaction chimique*, B.U.P. n° 674, 1985, p. 1073 et sq. et l'Actualité Chimique, n° 9, 1985, p. 51 et sq., éditions conjointes.