

Cours Thermodynamique PC

Antoine CORNET

Chapitre 5

Applications du premier principe de la thermodynamique

I Enoncé du premier principe et définitions

I.1 Premier principe (rappels de première année)

Le thermodynamicien introduit une nouvelle grandeur pour décrire le système constitué d'un grand nombre de particules indépendantes : l'énergie interne, notée U .

Comme vu en première année, en physique, le premier principe de la thermodynamique pour un système fermé (système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur mais seulement de l'énergie) s'écrit sous la forme :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{cinétique macro.}} + \Delta E_{\text{potentielle, macro.}} + \Delta U = W + Q \quad (5.1)$$

avec W le travail reçu de l'extérieur, et Q le transfert thermique reçu de l'extérieur.

Or en chimie, le bécher ne bouge pas, donc l'énergie cinétique macroscopique et l'énergie potentielle macroscopique non plus. On a alors le premier principe qui s'écrit :

$$\boxed{\Delta U = W + Q} \quad (5.2)$$

On sépare habituellement le travail des forces de pression W_{pression} des autres travaux (électriques, ...) W' . Or d'après le cours de première année, on a : $W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}}\Delta V$ à P_{ext} constante.

On a alors :

$$\Delta U = -P_{\text{ext}}\Delta V + W' + Q$$

I.2 Définition de l'enthalpie

Lorsque le volume du système est constant, le travail des forces de pression est nul. Nous voyons ainsi que l'emploi du premier principe est approprié lorsque le volume est fixé. Lorsque c'est la pression qui est fixée, comme dans la majorité des cas en chimie, nous utiliserons une nouvelle grandeur appelée **enthalpie** H et définie par :

$$\boxed{H = U + PV} \quad (5.3)$$

Ainsi, le premier principe s'écrit alors :

$$\Delta H = W' + Q$$

II Cycles thermodynamiques et tables

Comme l'on ne sait mesurer que des différences d'énergie, il est nécessaire de définir une référence, un zéro pour mesurer des différences.

II.1 État standard et état de référence d'un élément

Définition :

L'état de référence d'un élément du tableau périodique est l'état sous lequel l'élément est stable à la température considérée.

Ainsi l'état de référence dépend de la température. Souvent, les grandeurs sont tabulées à 25°C. Il s'agit généralement (pour les métaux) de l'élément sous forme atomique solide, sauf quelques cas courants :

- la forme retenue pour le carbone est le graphite,
- pour certains éléments, c'est le gaz diatomique homonucléaire ($\text{H}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{F}_{2(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$),
- le dibrome et le mercure sont sous forme liquide,
- les gaz nobles sont sous forme gazeuse monoatomique.

Attention aux formes allotropiques (exemple, le fer)

Définition allotropie : faculté de certains corps simples d'exister sous plusieurs formes cristallines ou moléculaires différentes.

Exemples :

- Le fer α, β ou γ ;
- Carbone : graphite, diamant, fullerène, nanomousse
- Oxygène : O_2 ou O_3

Cependant, l'état stable d'un élément dépend aussi de la pression, il faut donc se fixer des conventions supplémentaires.

Définition :

L'état standard d'un constituant gazeux, pur ou au sein d'un mélange, est le gaz parfait à la même température et à la pression standard $P^\circ = 1$ bar. L'état standard d'un constituant d'une phase condensée (liquide ou solide) est le corps pur dans le même état physique, à la même température et à la pression standard P° . Pour une solution, il s'agit du soluté infiniment dilué.

Finalement, on peut définir l'état standard de référence d'un élément chimique. Il s'agit de l'état standard du corps simple dans l'état le plus stable à la température considérée.

Application : Indiquez l'état standard de référence de divers éléments à 25°C :

- | | | | |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 1. carbone (graphite) | 3. oxygène $\text{O}_{2(g)}$ | 5. sodium Na(s) | 7. brome $\text{Br}_2(l)$ |
| 2. hydrogène $\text{H}_{2(g)}$ | 4. azote $\text{N}_{2(g)}$ | 6. argent Ag(s) | 8. chlore $\text{Cl}_{2(g)}$ |

II.2 Grandeurs tabulées

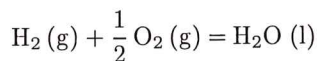
II.2.a Enthalpie de formation et de réaction

Nous avons vu que nous disposons de grandeurs de référence pour les **corps simples** (corps composés que d'un seul élément chimique), mais la richesse de la chimie impose de créer des grandeurs de référence pour les **corps composés**.

Attention à ne pas confondre "composé", "simple" et "pur". Un liquide ne contenant que des molécules d'eau est un corps pur et chaque molécule d'eau est bien un corps composé (deux hydrogènes et un oxygène).

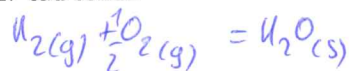
Pour former la molécule, nous allons utiliser les éléments constitutifs (atomes) qui la constituent dans leurs états standard de référence. Cette réaction est alors appelée **réaction de formation**. Par convention, le coefficient stœchiométrique associé à la molécule étudiée vaut un.

Par exemple, pour l'eau, les deux éléments constitutifs sont l'oxygène et l'hydrogène. Ainsi la réaction de formation de l'eau liquide à 25°C a pour équation :

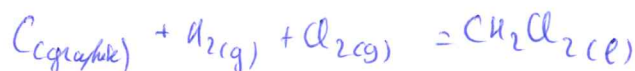


Application : Indiquez la réaction de formation des espèces suivantes :

1. eau solide



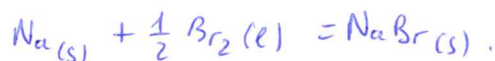
3. dichlorométhane liquide (CH_2Cl_2)



2. diazote gazeux



4. NaBr solide



La variation d'enthalpie associée à la formation d'eau liquide est appelée **enthalpie standard de formation** de l'eau liquide, notée $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$

Pour former deux moles d'eau liquide, la variation d'enthalpie sera deux fois plus grande (H est extensive). Ainsi, en notant $\Delta\xi$ la variation d'avancement, on a $\Delta H = \Delta_f H^\circ \Delta\xi$, donc $dH = \Delta_f H^\circ d\xi$

Ainsi, on a : $\Delta_f H^\circ = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P=P^\circ}$. Cela dépend bien de la température mais pas de la pression (à cause de l'adjectif standard).

Finalement, en généralisant à toutes les réactions, on définit l'**enthalpie standard de réaction** $\Delta_r H^\circ$ par :

$$\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P=P^\circ} \quad (5.4)$$

$\alpha)$ **Généralisation** Pour chaque grandeur extensive X , la **grandeur de réaction** associée est :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

et la **grandeur standard de réaction** associée est : $\Delta_r X^\circ = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P=P^\circ}$

$\beta)$ **Énergie interne standard de réaction (Ultra HP)** On peut aussi définir l'énergie interne standard $\Delta_r U^\circ$

Calcul de $\Delta_r U^\circ$:

$$H = U + PV \Leftrightarrow \Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \left(\frac{\partial PV}{\partial \xi} \right)_{T, P=P^\circ}$$

Pour les liquides et les solides, le terme $\left(\frac{\partial PV}{\partial \xi} \right)_{T, P=P^\circ}$ est négligeable devant celle des gaz.

De plus $PV = nRT$ donc :

$$\left(\frac{\partial PV}{\partial \xi} \right)_{T, P=P^\circ} = \left(\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right) RT$$

II.2.b Autres enthalpies

enthalpie chgn⁺ d'état

On peut ainsi définir l'enthalpie standard de réaction en fonction de celles-ci :

— **enthalpie standard de dissociation de liaison** :



— énergie d'ionisation : $\Delta_{ion}H^{\circ}$, associée à la réaction $A(g) = A^{+}(g) + e^{-}(g)$

— énergie d'attachement électronique : $\Delta_{att}H^{\circ}$ associé à la réaction : $A(g) + e^{-}(g) = A^{-}(g)$

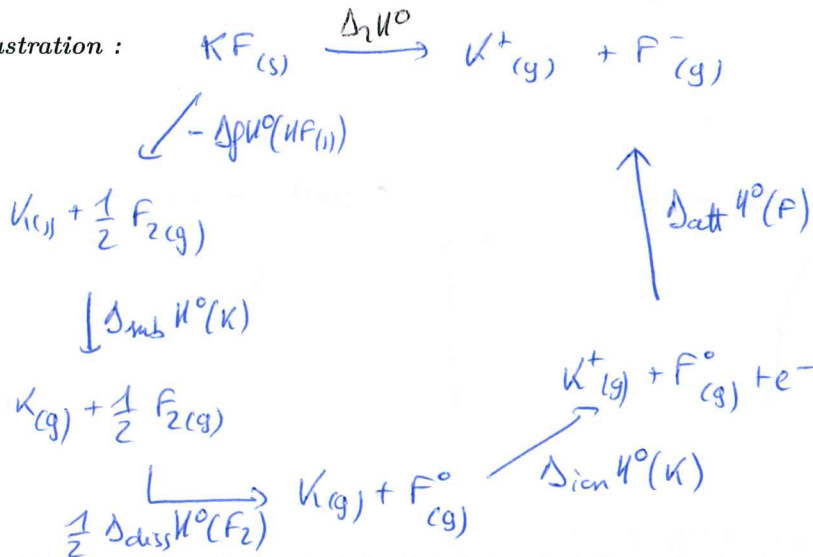
Attention ces réactions se font forcément en phase gazeuse!!

On peut aussi en outre définir l'enthalpie standard de changement d'état.

II.3 Cycles thermodynamiques et loi de Hess

Comme U , H est une **fonction d'état**, donc une variation d'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi ("ça c'est puissant"). Ainsi, on crée un chemin pour lequel on a les valeurs d'enthalpie de réaction.

Exemple / Illustration :

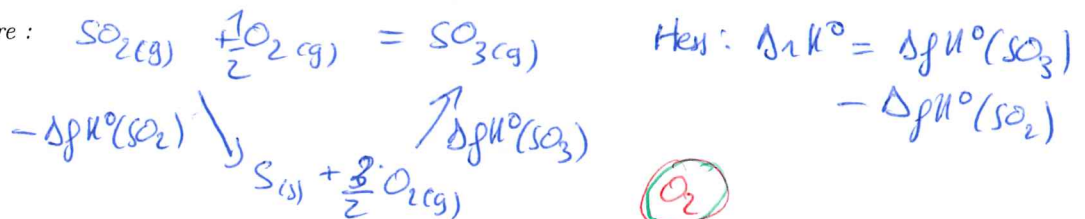


Un cas particulier très courant consiste à obtenir l'enthalpie standard d'une réaction à partir des enthalpies standard de formation de ces constituants. De la même manière, on aboutit à la **loi de Hess** :

$$\Delta_r H^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^{\circ} \quad (5.5)$$

avec ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique du constituant i .

Démonstration légère :



Application :

Calculer l'enthalpie standard de réaction de : $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$. Données : $\Delta_f H^{\circ}(N_2O_4(g)) = 9.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^{\circ}(NO_2(g)) = 33.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H^{\circ} = 2 \Delta_f H^{\circ}(NO_2) - \Delta_f H^{\circ}(N_2O_4) = 57,2 \text{ kJ/mol} \quad (\Delta C.S.)$$

α) **Généralisation** La loi de Hess est généralisable à n'importe quelle fonction d'état. Soit X une fonction d'état, on a forcément :

Exemple loi de Hess avec chgn⁺ d'état

→ DIPDP 2007
enthalpie de combustion
de P4

$$\Delta_r X^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f X^\circ \quad (5.6)$$

On s'en servira notamment pour calculer l'entropie standard de réaction. Et plus rarement l'enthalpie libre de réaction.

III Effets thermiques en réacteur monobare

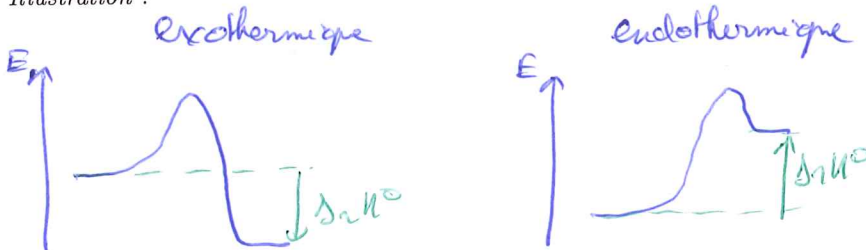
III.1 Transfert thermique

En réacteur isobare et monotherme, le premier principe donne $\Delta H = Q_p$. Or $\Delta H = \Delta_r H^\circ \cdot \xi_{final}$. Ainsi on a : $Q_p = \Delta H = \Delta_r H^\circ \times \xi_{final}$.

De cela, vu que Q_p est le transfert thermique reçu par le système, il subvient deux cas :

1. si $\Delta_r H^\circ > 0$ alors $Q_p > 0$ donc la réaction consomme l'énergie fournie par l'extérieur (la température baisse), la réaction est alors dite **endothermique**.
2. si $\Delta_r H^\circ < 0$ alors $Q_p < 0$ donc la réaction cède de l'énergie à l'extérieur (la température augmente), la réaction est alors dite **exothermique**.

Illustration :



III.2 Variation de température

Si une transformation est adiabatique, alors il n'y a pas de transfert thermique avec l'extérieur. Ceci arrive dans deux cas principalement :

1. la réaction se fait dans un réacteur calorifugé (ex : Thermos)
2. la réaction est tellement rapide qu'elle n'a pas le temps d'échanger avec l'extérieur (combustion !)

On cherche ainsi à déterminer la température finale atteinte par le système.

On a, d'après le premier principe : $\Delta H = 0$. Vu que H est une fonction d'état, on décompose la réaction en deux étapes :

1. Le passage des réactifs à la température T_i aux produits à la température T_i : c'est la réaction qui se fait. On note l'enthalpie de ce passage : $\Delta H_{réaction} = \Delta_r H^\circ \cdot \xi_{final}$
2. Le passage des espèces présentes à la fin (réactifs en excès, produits, solvant, composés inertes) de la température T_i à la température T_f : c'est l'échauffement de ce qui reste (ou refroidissement si la réaction est endothermique), notée $\Delta H_{échauff}$

Or, d'après le cours de première année, il a été introduit la notion de **capacité thermique (ou calorifique)** à pression constante C_p° . On utilisera le plus souvent la **capacité thermique molaire**, notée $C_{p,m}^\circ$ ou c_p° . Elles sont fournies dans des tables.

On a ainsi :

$$\Delta H_{échauff} = \sum_i n_i c_{p,i}^\circ \Delta T \quad (5.7)$$

Ainsi,

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}} \quad (5.8)$$

2) Approximation d'Ellingham

N'oublions pas que $\Delta_r H^\circ$ dépend de la température. En réalité, cette valeur ne dépend que très peu de la température, donc on la considérera comme constante : c'est l'**approximation d'ELLINGHAM**.

(HP) Si nous ne sommes plus dans cette approximation, on peut calculer l'enthalpie standard à une autre température grâce à la formule :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i \nu_i c_{p,i}^\circ \right) dT$$

Cela vient de ce que l'on appelle les relations de Kirchhoff : en isobare :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i c_{p,i}^\circ \quad (5.9)$$

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} \quad (5.10)$$

Pour rappel : pour toute grandeur extensive X , on a :

$$\Delta_r X^\circ = \sum_i \nu_i \bar{X}_i^\circ \quad (5.11)$$

avec $\bar{X}_i$ la grandeur molaire du corps i dans son état standard à la température T .

Démonstration : à P constante, et $\forall$ composé i , par définition : $\frac{d\bar{H}_i^\circ}{dT} = C_{p,i}^\circ$

Puis on somme de chaque côté en prenant aussi en compte les coeffs stœchiométriques :

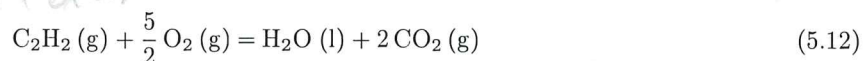
$$\sum_i \nu_i \frac{d\bar{H}_i^\circ}{dT} = \frac{d\Delta_r H^\circ}{dT}$$

Même démo pour l'entropie, car on a $\frac{d\bar{S}_i^\circ}{dT} = \frac{C_{p,i}^\circ}{T}$

III.3 Exemples : (hyper important, cœur du chapitre)

On cherche à déterminer la **température de flamme** (= température finale lors d'une combustion) de la combustion de l'éthylène ($C_2H_4(g)$)

Réaction :



Remarque : On prend le coefficient devant le combustible toujours égal à 1.

III.3.a Cas très simple

On fait la réaction dans un réacteur dans lequel on place un mélange stœchiométrique d'éthylène et de dioxygène. On pose n la quantité initiale d'éthylène.

Calculons l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O) + 2 \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(C_2H_4) = -1250 \text{ kJ/mol}$$

La réaction est totale (combustion) donc $\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta H^{\circ} \xi_p = \Delta H^{\circ} n$

On part de la température initiale $T_0 = 298 \text{ K}$ et on réchauffe les produits. Écrire $\Delta H_{\text{échauff}}$:

À réchauffer : $- n \text{ moles de } \text{H}_2\text{O} (\ell)$
 $- 2n \text{ " de } \text{CO}_2 (\text{g})$

$$\Delta H_{\text{échauff}} = n c_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T_f - T_0) + 2n c_p^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g}))(T_f - T_0)$$

Appliquer le premier principe et extraire la température de flamme :

$$\Delta H = Q_p = 0 \\ = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauff}}$$

$$\Rightarrow T_f = T_0 - \frac{\Delta H^{\circ}}{c_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\ell)) + 2c_p^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g}))} = 13500 \text{ K}$$

Attention aux unités : $\Delta_r H^{\circ}$ est en kJ/mol alors que les c_p° sont en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Normalement, l'élève crie à la supercherie, on arrive à une température de 13500 K et on obtient de l'eau liquide ? ? !

III.3.b Cas le plus dur

On part toujours de $T_0 = 298 \text{ K}$ mais on ne va pas négliger l'échauffement de l'eau liquide et sa vaporisation. De plus, on va se placer dans l'air.

Pour être honnête avec vous, je suis allé un peu vite pour l'expression de $\Delta H_{\text{échauff}}$, en réalité, la vraie expression est :

$$\Delta H_{\text{échauff}} = \int_{T_i}^{T_f} \left(\sum_i n_i c_{p,i}^{\circ} \right) dT \quad (5.13)$$

sans tenir compte des changements d'états !!

(THP) Ainsi, on ne peut pas aussi facilement sortir les $c_{p,i}^{\circ}$ de l'intégrale car ils peuvent dépendre de la température (cf TD)

Calculons ensemble $\Delta H_{\text{échauff}}$: Une fois la réaction faite, on réchauffe :

1. les $2n$ moles de CO_2 (comme avant)
2. vu que la réaction se fait dans l'air, on doit réchauffer de diazote, mais combien ? Dans l'air on a $4/5$ de diazote pour $1/5$ de dioxygène. Ainsi, si on a $\frac{5}{2}n$ moles de O_2 on a alors $4 \times \frac{5}{2}n = 10n$ moles de N_2
3. Réfléchissons au cas de l'eau, on doit en réchauffer n moles.
 - on réchauffe d'abord l'eau de $T_0 = 298 \text{ K}$ à sa température d'ébullition ($T_{eb} = 373 \text{ K}$) $\rightarrow c_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\ell))$
 - ensuite on vaporise cette eau : $\Delta_{vap} H^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$
 - on réchauffe finalement la vapeur d'eau de T_{eb} à $T_f \rightarrow c_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$

L'élève aura bien sûr remarqué que $c_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \neq c_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$

L'élève intrigué aura compris que nous avons changé de réaction et que l'on doit alors recalculer l'enthalpie standard de réaction.

On a alors pour $\Delta H_{\text{échauff}}$:

$$\Delta H_{\text{échauff}} = [2n c_p^\circ(\text{CO}_2\text{g}) + 10n c_p^\circ(\text{N}_2\text{g})] (T_f - T_0) + n [c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) (T_{\text{eb}} - T_0) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ + c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) (T_f - T_{\text{eb}})]$$

Ainsi, en isolant T_f : $\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{réact}}^\circ + \Delta H_{\text{échauff}}.$

$$T_f = T_0 \frac{[2c_p^\circ(\text{CO}_2\text{g}) + 10c_p^\circ(\text{N}_2)] - [c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) (T_{\text{eb}} - T_0) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ - T_{\text{eb}} c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))]}{2c_p^\circ(\text{CO}_2\text{g}) + 10c_p^\circ(\text{N}_2) + c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} - \Delta_{\text{vap}} H^\circ$$

A.N. $T_f = 3300 \text{ K}$

Données :

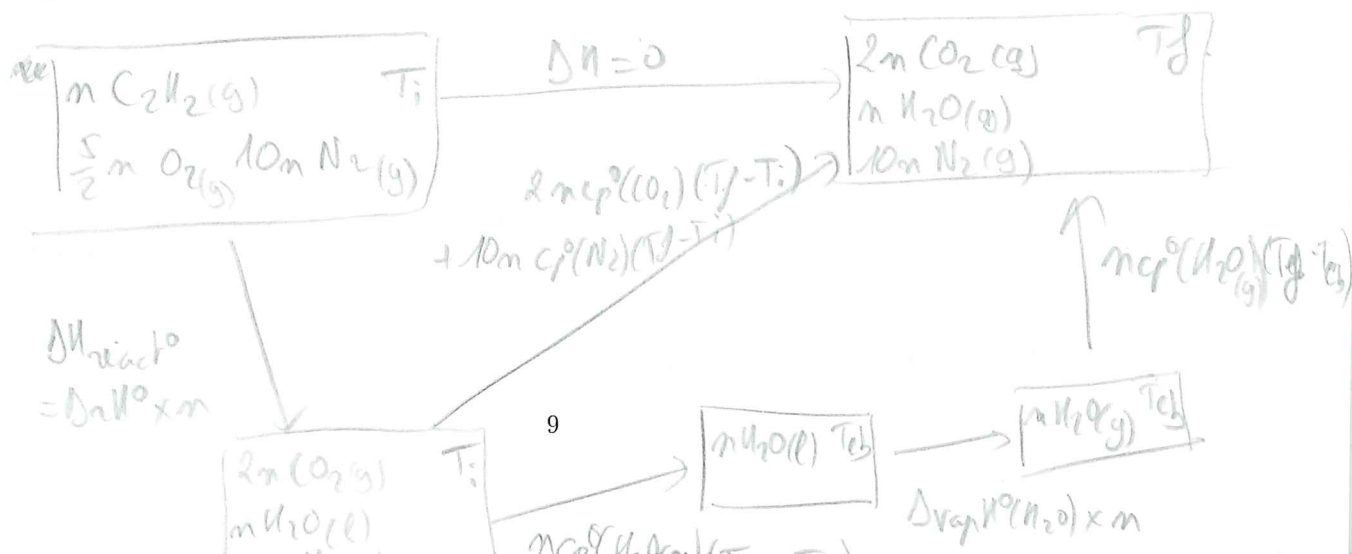
Enthalpie de vaporisation de l'eau : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$.

Composé	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	227	-393	-242	-286	
$c_p^\circ [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	44.0	37.1	33.6	75.3	29.1

III.4 Aspects expérimentaux

Calorimétrie et calorimètre : sera vu en Travaux Pratiques

faire un cycle pour montrer qu'on réchauffe



Chapitre 6

Applications du second principe de la thermodynamique

I La grandeur de l'évolution : l'entropie

I.1 Second et troisième principe de la thermodynamique (rappels de première année)

Il existe une fonction d'état extensive, appelée **entropie**, notée S , telle que l'entropie d'un système isolé ne peut que croître lors d'une évolution spontanée.

Mathématiquement parlant, l'énoncé du second principe est :

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} \quad (6.1)$$

Avec $S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_{th}}$ et $S_{\text{créée}} \geq 0$, en notant T_{th} la température du thermostat avec lequel le système est en contact.

Énoncé du troisième principe : L'entropie d'un solide cristallisé à 0 K est nulle.

Une interprétation usuelle de l'entropie consiste à la considérer comme une mesure du **désordre**.

(HP) Cela vient du fait que $S = k_B \ln(\Omega)$ avec Ω le nombre de complexation, c'est à dire le nombre de microétats différents menant à un seul macroétat (avec k_B la constante de Boltzmann). Allez demander à votre professeur de physique, il sera content.

I.2 Première identité thermodynamique (rappels de première année)

I.2.a Extensif ou Intensif ?

Définitions :

- *Variable extensive* : Leur valeur est proportionnelle à la taille du système défini par sa masse, son volume, sa quantité de matière, ... (ex : $U, H, V, \dots$)
- *Variable intensive* : Leur valeur est indépendante de la taille du système. (ex : $P, T, \dots$)

Propriétés :

- un produit d'une grandeur extensive par une grandeur intensive est une grandeur extensive.

Démonstration :

$$\begin{aligned} X &= x E \\ &\quad \uparrow \text{intensif} \\ XY &= (xY) \cdot E \Rightarrow \text{extensif} \end{aligned}$$

E : étendue du système

— le rapport entre deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

Démonstration :
$$\begin{aligned} X &= x E \\ Y &= y E \\ \frac{X}{Y} &= \frac{x}{y} \end{aligned}$$

Application :

Quelles sont les variables intensives et extensives de l'équation d'état des gaz parfaits ? La relation est-elle cohérente de ce point de vue ?

extensives : V, n } PV : extensif } ok.
intensives : P, T } nRT : extensif }

I.2.b Première identité thermodynamique

Pour un système fermé sans réaction chimique, c'est-à-dire une transformation réversible avec pour seul travail celui des forces de pression.

1er principe : $dU = \delta W + \delta Q$

Or : $\delta W = -PdV$ et par le second principe $dS = \delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T}$ donc $\delta Q = TdS$

Ainsi, la **première identité thermodynamique** s'écrit :

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \quad (6.2)$$

Attention à la différence entre d et δ , les deux représentent des variations infinitésimales, mais le d est pour les fonctions d'état ($U, H, S, \dots$) et δ pour les autres ($W, Q, \dots$)

I.3 Deuxième identité thermodynamique

I.3.a Petit rappel sur la forme différentielle

Si on a $f(x, y)$ alors

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Ainsi, si on applique ceci à $U(S, V)$, on a

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Ainsi, en comparant à la première identité thermodynamique, on obtient que :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

I.3.b Deuxième identité thermodynamique

On va essayer de trouver la différentielle de H . On a : $dH = d(U + PV) = dU + d(PV)$

(Rappel : On a $d(fg) = df \times g + f \times dg$)

Ainsi, grâce à la première identité thermodynamique, on a : $dH = TdS - PdV + VdP + PdV = TdS + VdP$

Finalement :

$$\boxed{dH = TdS + VdP} \quad (6.3)$$

II Un potentiel thermodynamique : l'enthalpie libre

II.1 Variables naturelles du chimiste et enthalpie libre G

On cherche une grandeur dont les variables naturelles sont la température et la pression (*malin ces chimistes !*). Ainsi, on définit une nouvelle grandeur, notée G , appelée **enthalpie libre**, et définie par :

$$\boxed{G = H - TS} \quad (6.4)$$

Attention au signe -, je sais que l'erreur va être faite

(HP) On peut aussi définir l'énergie libre F par $F = U - TS$ qui présente des particularités intéressantes mais totalement HP.

On exprime la différentielle de G :

$$dG = d(H - TS) = dH - d(TS) = TdS + VdP - TdS - SdT = \boxed{-SdT + VdP}$$

II.2 Relation de Gibbs-Helmholtz (HP)

Nous pouvons démontrer la relation de Gibbs-Helmholtz qui nous servira dans le chapitre suivant.

Énoncé :

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Preuve : $G = H - TS$ on dérive le pdr $G \times \frac{1}{T}$

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

Rien de bien compliqué si on sait manipuler les différentielles !

II.3 Critère d'évolution et d'équilibre

Considérons le cas classique d'une transformation à température et pression fixées, sans apport d'énergie autre que le travail des forces de pression. Ainsi, pour un système de composition constante, $\Delta H = Q$.

$$\text{Or : } Q = TS_{ech} \leq T\Delta S$$

$$\text{Ainsi } \Delta H - T\Delta S = \Delta(H - TS) = \Delta G \leq 0$$

Ce qui a pour conséquence que :

— **L'enthalpie libre décroît lors d'un évolution spontanée et est extrême à l'équilibre.**

— Elle est minimale pour un équilibre stable et maximale pour un équilibre instable.

Ceci forme la condition d'évolution et la condition d'équilibre pour l'enthalpie libre. Nous disons alors que l'enthalpie libre est le **potentiel thermodynamique** adapté à la transformation étudiée.

L'élève sérieux pourra voir le parallèle avec la mécanique ou d'autres domaines de la physique

Interprétation de l'enthalpie libre :

Elle traduit la compétition entre les effets enthalpiques, qui conduisent à une structuration du système, et les effets entropiques, qui ont tendance à les déstructurer.

III Le potentiel chimique μ

L'enthalpie libre est une grandeur adaptée aux chimistes mais elle a le défaut d'être extensive. On va alors définir une nouvelle grandeur proche de cette dernière mais intensive : le potentiel chimique.

III.1 Grandeur molaire partielle

→ revient à parler de la

La notion de grandeur molaire partielle n'est pas exigible en tant que telle. Les éléments suivants sont présentés pour aider à comprendre la problématique de la description d'un mélange.

Considérons l'expérience suivante : nous disposons de 1.00 L d'eau pure et de 1.00 L d'éthanol pur, tout deux à température ambiante. Nous mélangeons ces deux liquides. Qu'obtenons-nous ?

On obtient une seule phase liquide de volume 1.92 L et non 2 L.

Un tel mélange est qualifié de non-idéal (cette notion sera approfondie dans le chapitre des diagrammes binaires). On est alors obligé d'introduire le **volume molaire partiel** : celui de l'eau donne :

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{T, P, n_{\text{EtOH}}}$$

Application : Quel est le volume du mélange de fraction molaire en eau $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.40$ obtenu à partir d'une mole d'eau ?

Données pour un mélange $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4$: $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 17.4 \text{ mL/mol}$ et $\bar{V}_{\text{EtOH}} = 56.8 \text{ mL/mol}$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{EtOH}}} \Rightarrow n_{\text{EtOH}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{1}{x_{\text{H}_2\text{O}}} - 1 \right) = 1.5 \text{ mol}$$

$$V = \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}} + \bar{V}_{\text{EtOH}} n_{\text{EtOH}} = 102.6 \text{ mL}$$

Pour conclure, les mélanges ne peuvent généralement pas être décrits comme une simple juxtaposition de deux sous-systèmes. Les propriétés d'un mélange ne sont pas la somme des propriétés des corps purs.

Expliquez
l'effet
de la
composition
sur le
volume

III.2 Enthalpie libre d'un système de composition variable

Jusqu'à présent nous étions dans un système sans réaction chimique, or la chimie ce n'est pas que ça (et heureusement). Dorénavant, nous allons considérer l'enthalpie libre comme fonction de T , P mais aussi des quantités de matières $n_1, n_2, \dots$ où n_i représente la quantité de matière du constituant i .

Ainsi, la différentielle de G donne :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{i \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{i \neq 2}} dn_2 + \dots$$

Ainsi, on va poser

$$\boxed{\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}} \quad (6.5)$$

que l'on appellera le **potentiel chimique**.

La forme différentielle s'écrit alors pour N constituants :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

Interprétation du potentiel chimique :

D'une certaine manière, le potentiel chimique quantifie la contribution de chaque espèce à l'enthalpie libre G . En effet, la variation de quantité de matière n_1 de dn_1 à température, pression et autres quantités de matière fixées (donc $dT = 0, dP = 0$ et $dn_{i \neq 1} = 0$), on a : $dG = \mu_1 dn_1$.

L'enthalpie libre peut se calculer à partir des potentiels standard uniquement selon la relation d'Euler :

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i \quad (6.6)$$

Démonstration (HP) :

Dans un mélange, G , variable extensive, est fonction des variables intensives P et T , et des variables extensives n_i . Si l'on multiplie tous les n_i par λ , G est elle-même multipliée par λ .

Donc : $G(T, P, \lambda n_i) = \lambda G(T, P, n_i)$.

Dérivons par rapport à λ :

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial \lambda n_i} \times \frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} = G(T, P, n_i)$$

$$\sum_i n_i \frac{\partial G}{\partial \lambda n_i} = G(T, P, n_i)$$

En prenant $\lambda = 1$, on obtient :

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i$$

Cette relation est beaucoup plus utilisée sous une autre forme. En dérivant de chaque côté par rapport à l'avancement et en se plaçant dans les conditions standard, on obtient :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad \& \quad \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (6.7)$$

avec $\mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique standard du constituant i (qui ne dépend que de T).

III.3 Expression du potentiel chimique

III.3.a Corps purs

1) Cas des gaz parfaits

On montre que $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_{j \neq i}} = V_i$ avec V_i le volume molaire de l'espèce i .

On adopte le symbole $*$ pour désigner le corps pur. On a alors $\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_{T, n_{j \neq i}} = V_i^* = \frac{RT}{P}$ pour un gaz assimilé à un gaz parfait.

On intègre entre P et P° , et on obtient :

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \quad (6.8)$$

On a introduit le potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$.

2) Cas des liquides ou des solides

Pour les liquides et les solides purs : $V_i^* \approx cte = \frac{M_i}{\rho_i^*}$. Cependant, V_i^* est assez faible.

Ainsi, pour les liquides ou solides PURS, on a :

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_i^* dP \approx \mu_i^\circ(T) \quad (6.9)$$

Remarque : Le second terme est souvent négligé car V_i^* est beaucoup plus petit pour un liquide/solide que pour un gaz. Ce terme sera négligé sauf dans un cas précis : "Rechercher à quelle pression il y a équilibre entre deux formes solides."

III.3.b Mélanges (idéaux)

Dans cette partie on note "GP" pour "gaz parfait".
On a :

$$\mu_{i_{GP \text{ en mélange idéal}}}(T, P, \text{composition}) = \mu_{i_{GP \text{ pur}}}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right) \quad (6.10)$$

Or par la loi de Dalton, $P_i = x_i P$, on peut ainsi écrire :

$$\mu_{i_{GP \text{ en mélange idéal}}}(T, P, \text{composition}) = \mu_{i_{GP \text{ pur}}}^*(T, P) + RT \ln(x_i)$$

Attention à la différence entre μ_i° et μ_i^*

Dans le cas d'une phase condensée, on note "cd" pour "phase condensée". Ainsi, pour un constituant d'un mélange idéal en phase condensée, on a :

$$\mu_{i_{cd \text{ idéale}}}(T, P, \text{composition}) = \mu_{i_{cd \text{ pure}}}^{\circ}(T) + RT \ln(x_i^{cd}) \quad (6.11)$$

Rappel : On a négligé le terme $\int_{P^{\circ}}^P V_i^* dP$.

L'expression précédente présente toutefois un inconvénient dans le cas des solutions. Pour le soluté, on prend un état de référence à la concentration C° , concentration standard, fixée à 1 mol/L

Cependant, lorsque la concentration devient trop importante, le potentiel ne peut plus s'écrire sous cette forme. Il faut introduire un coefficient correctif. Pour pouvoir caractériser ce coefficient, il faut choisir un état de référence dans lequel les interactions entre les molécules de soluté puissent être négligées, ce qui correspond à une **solution infiniment diluée**.

Ainsi, on écrit le potentiel d'un soluté infiniment dilué :

$$\mu_{i_{\text{solution}}}(T, P, \text{composition}) = \mu_{i_{\text{cd pure}}}^{\circ, \infty}(T) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^{\circ}} \right) \quad (6.12)$$

Application : Donner l'expression du potentiel chimique du dibrome gazeux, au sein d'un mélange considéré comme parfait.

Handwritten derivation:

$$P_{Br_2} = P_{Br_2}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_{Br_2}}{P^{\circ}} \right) \xrightarrow{\text{dém.}} P_{Br_2} = x_{Br_2} P$$

$$P_{Br_2} = P_{Br_2}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_{Br_2}}{P^{\circ}} \right) = \mu_{Br_2}^*(T, P) + RT \ln(x_{Br_2})$$
Labels: "Standard" under $P_{Br_2}^{\circ}$, "corps pur" under $\mu_{Br_2}^*$

Finalement, pour résumer :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln(a_i) \quad (6.13)$$

avec a_i l'activité du constituant.

Dans les deux derniers cas (solution et phase condensée), on a négligé un terme comme dans le cas du corps pur. Ce terme est : $\int_{P^{\circ}}^P V_i^* dP$

III.4 Critère d'évolution et d'équilibre des phases

Considérons tout d'abord un système constitué par une espèce liquide et de la même espèce pure à l'état gazeux, le dibrome par exemple. Supposons que la température et la pression soient fixées.

On a alors :

$$dG = \mu_{\text{Br}_2(l)} dn_{\text{Br}_2(l)} + \mu_{\text{Br}_2(g)} dn_{\text{Br}_2(g)}$$

Or $dG < 0$ si le système n'est pas à l'équilibre et le système est fermé donc $dn_{\text{Br}_2(l)} = -dn_{\text{Br}_2(g)}$.

Ainsi : $(\mu_{\text{Br}_2(l)} - \mu_{\text{Br}_2(g)}) dn_{\text{Br}_2(l)} < 0$

Il y a alors **transfert spontané de la phase de plus haut potentiel chimique vers la phase de plus bas potentiel chimique**. Ainsi l'équilibre entre phases impose l'égalité des potentiels chimiques.

debut: mtr $G(T, P, \xi)$ car n_i les par 1
tableau d'av

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$\Delta_r S^\circ \rightarrow$ explicité etc...

Puis enchaîner II de deg
dans I de III

Chapitre 7

Équilibres chimiques

I Évolution d'un système chimique

I.1 Lien entre les potentiels chimiques et affinité chimique

Dans une réaction chimique, les variations de quantités de matière donc les potentiels chimiques ne sont pas indépendants (*tableau d'avancement*). Ainsi, l'enthalpie libre s'écrit comme une somme de terme $n_i \mu_i$, dont certains augmentent et d'autres diminuent. Le potentiel chimique n'est alors pas la grandeur optimale dans ce contexte, même s'il caractérise chaque espèce du point de vue thermodynamique.

Ainsi, on va introduire une espèce qui dépend directement de l'avancement ξ . Appelons **affinité chimique** la grandeur, notée A , définie par :

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = -\Delta_r G \quad (7.1)$$

Ainsi G ne dépend plus que de T, P et ξ , donc plus des quantités de matière. Finalement, on peut écrire la différentielle de G :

$$dG = -SdT + VdP - Ad\xi$$

Par identification : $Ad\xi = - \sum_i \mu_i dn_i$. Or, pour chaque espèce : $dn_i = \nu_i d\xi$, avec ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce i . On obtient finalement :

$$A = - \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \quad \Delta_r G^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^\circ$$

Écrivons la différentielle de G à partir des deux premiers principes de la thermodynamique :

$$\begin{aligned} dG &= d(U + PV - TS) \\ &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= -PdV + \delta W' + \delta Q + PdV + VdP - T \left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \right) - SdT \\ &= -SdT + VdP + \delta W' - T\delta S_c \end{aligned}$$

Soit, par comparaison avec $dG = -SdT + VdP - Ad\xi$ et en absence de travail en dehors de celui des forces de pression ($\delta W' = 0$), on obtient :

$$Ad\xi = T\delta S_c \quad (7.2)$$

L'affinité chimique, donc l'évolution du système, provient de l'entropie de création. Il est possible de lutter contre cette évolution spontanée en fournissant un travail utile W' au système. Ceci ne contredit

pas le second principe car le système n'est alors plus isolé. C'est ce qui est utilisé dans la photosynthèse : les plantes exploitent l'énergie du Soleil pour former du glucose à partir de dioxyde de carbone et d'eau, alors que c'est la réaction inverse qui se produit spontanément (et que nous, humains, exploitons pour en tirer de l'énergie).

Or $\delta S_c \geq 0$, donc :

$$Ad\xi \geq 0 \Leftrightarrow \Delta_r G d\xi \leq 0 \quad (7.3)$$

Interprétation :

L'état d'équilibre est atteint si l'affinité chimique est nulle. Sinon il y a évolution : dans le sens direct si $A > 0$ et inversement pour le sens indirect. Et inversement pour $\Delta_r G$.

Ainsi, à mon avis, le signe - évoqué au début du paragraphe vient du fait que si $A > 0$ on va de gauche à droite, dans le sens intuitif, d'où le signe positif. Bref, ce ne sont que des spéculations ...

II Constante d'équilibre

II.1 Expression de l'affinité chimique

On a vu dans le chapitre précédent que : $\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$

Ainsi, on peut écrire différemment A :

$$\begin{aligned} A &= -\sum_i \nu_i \mu_i = -\sum_i \nu_i (\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)) \\ &= -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) - \sum_i \nu_i RT \ln(a_i) \\ &= -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) - RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) = A^\circ + RT \ln(Q_r) \end{aligned}$$

Le premier terme $-\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^\circ(T)$ est noté A° Il sera vite remplacé par la suite.

Et on note $Q_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$, appelé le **quotient réactionnel**.

De plus, on sait que l'affinité chimique est nulle à l'équilibre thermodynamique, donc : $A^\circ = RT \ln(Q_{r,eq})$

Posons alors :

$$K^\circ(T) = Q_{r,eq} = \prod_{i=1}^N a_{i,eq}^{\nu_i} \quad (7.4)$$

avec $K^\circ(T)$ la **constante d'équilibre thermodynamique** ou plus simplement constante d'équilibre.

Interprétation :

La constante d'équilibre s'exprime donc à partir des potentiels chimiques standards, donc ils découlent de G , qui contient à la fois une information sur l'enthalpie H ("Est-il favorable de couper une telle liaison pour former telle autre?") et une information sur S ("Le désordre induit par la formation d'espèces gazeuses est-il suffisant pour contrer les effets enthalpiques?"). Ainsi, ce simple nombre, qui ne dépend que de T , cache en fait une information très riche.

II.2 Enthalpie libre standard de réaction

Par définition, l'enthalpie libre de réaction s'exprime comme :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -A \quad (7.5)$$

et l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P=P^\circ} = -A^\circ \quad (7.6)$$

Finalement, on peut écrire $A = -\Delta_r G^\circ - RT \ln(Q_r)$. Or $A^\circ = RT \ln(K^\circ(T))$
d'où :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ(T)) \quad (7.7)$$

et :

$$A = RT \ln \left(\frac{K^\circ(T)}{Q_r} \right) \Leftrightarrow \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \quad (7.8)$$

de la relation 7.5
etant à l'équilibre

On va maintenant chercher à exprimer $\Delta_r G^\circ$ (pour exprimer ensuite $K^\circ(T)$)

On a : $G = H - TS$, donc en dérivant par rapport à ξ à T et $P = P^\circ$, on obtient directement :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (7.9)$$

Attention au signe -, cette remarque déjà faite dans le chapitre précédent prend tout son sens ici, car un $\Delta_r G^\circ$ faux donne K° faux donc tout faux.

$\alpha)$ Comment calculer $\Delta_r S^\circ$? On va avoir une formule analogue à la loi de Hess :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

avec S_m° l'entropie molaire standard.

Interprétation :

— Si $\Delta_r S^\circ > 0$ alors le désordre augmente, donc sûrement le nombre de moles de gaz.

— Si $\Delta_r S^\circ < 0$ alors le désordre diminue, donc sûrement le nombre de moles de gaz.

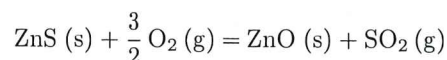
En effet, l'entropie molaire d'un gaz est supérieure au liquide correspondant, elle-même supérieure au solide.

En effet, un gaz est plus désordonné qu'un liquide, et un solide est plus ordonné qu'un liquide

De plus, on se placera encore dans l'**approximation d'Ellingham** qui dit que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température

Application :

Déterminez l'enthalpie libre standard de réaction et la constante d'équilibre à 1350 K associée à l'équation :



Composé	ZnS (s)	O ₂ (g)	ZnO (s)	SO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-202.9		-348.0	-296.9
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	57.7	205.0	43.5	248.5

TABLEAU 7.1 – Données

AN: $\Delta_r H^\circ = -442 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_r S^\circ = -73,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = -363 \text{ kJ/mol}$

II.3 Combinaisons de réaction

Si un équilibre (3) peut s'écrire comme combinaison linéaire d'autres équilibres : ex : (3) = p (1) + q (2), alors

$$\Delta_r G_3^\circ = p \Delta_r G_1^\circ + q \Delta_r G_2^\circ \quad (7.10)$$

Cela vient encore du fait que G est une fonction d'état (je vous avais dit que c'était puissant)

On peut appliquer la même chose pour trouver une relation entre les constantes d'équilibres mais elle est moyennement utile.

Démonstration :

$$\begin{aligned} -RT \ln(K_3^\circ) &= p \times (-RT \ln(K_1^\circ)) + q \times (-RT \ln(K_2^\circ)) \\ \ln(K_3^\circ) &= p \ln(K_1^\circ) + q \ln(K_2^\circ) \\ \ln(K_3^\circ) &= \ln((K_1^\circ)^p (K_2^\circ)^q) \\ K_3^\circ &= (K_1^\circ)^p (K_2^\circ)^q \end{aligned}$$

Il suffit de connaître les propriétés de $\ln$...

III Déplacement d'équilibre

III.1 Variance et degrés de liberté (rappels de première année)

Définition :

La **variance** de l'ensemble des états d'équilibres d'un système physico-chimique en équilibre est le nombre nécessaire et suffisant de **variables intensives indépendantes** dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système physico-chimique.

Calcul de la variance :

- X est le nombre de variables intensives qui décrivent le système à l'équilibre : P, T et x_i la fraction molaire de chaque constituant physico-chimique B_i ;
- Y est le nombre de relations indépendantes entre les X variables intensives ;
- on définit alors la variance V comme $V = X - Y$

Exemples : Les exemples de physique.

1. Un système ne comportant que Hg (l) et Hg (g)

On a : $P, T, x_{\text{Hg}}^{\text{liq}}$ et $x_{\text{Hg}}^{\text{gaz}}$ donc $X = 4$

On a : $x_{\text{Hg}}^{\text{liq}} = 1$; $x_{\text{Hg}}^{\text{gaz}} = 1$ et $\mu(\text{Hg}_{(l)}) = \mu(\text{Hg}_{(g)})$ (équilibre des phases)

Ainsi $V = 1$. Si P est fixée, alors T l'est aussi, et inversement. cf *diagramme(P, T)*

2. Un système comportant NH_3 (g), NH_3 (l) et NH_3 (s).

On a : $T, P, x_{\text{NH}_3(\text{g})}, x_{\text{NH}_3(\text{l})}, x_{\text{NH}_3(\text{s})}$

$X = 5$

On a : $x_{\text{NH}_3(\text{g})} = 1, x_{\text{NH}_3(\text{l})} = 1, x_{\text{NH}_3(\text{s})} = 1, p(\text{NH}_3(\text{g})) = p(\text{NH}_3(\text{l})), p(\text{NH}_3(\text{l})) = p(\text{NH}_3(\text{s}))$

$Y = 5$

Ainsi $V = 0$, la pression et la température ne peuvent valoir que celles du point triple, l'expérimentateur ne peut rien fixer à son gré.

à ne pas manquer
 $p(\text{NH}_3(\text{g})) = p(\text{NH}_3(\text{s}))$

différence variance et nb de deg de liberté

c'est dur en chimie

3. Une solution aqueuse comportant de l'eau, de l'ammoniac, des ions ammonium, des ions chlorure, des ions hydroxyde et des ions oxonium.

Nombre de constituants physico-chimiques : 6, donc $X = 8$

— Phase liquide : $\sum x_i = 1$

— équilibre $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$: K_a

— équilibre $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$: K_e

— solution électriquement neutre : $x_{\text{NH}_4^+} + x_{\text{H}^+} = x_{\text{Cl}^-} + x_{\text{HO}^-}$

Ainsi la variance vaut : $V = X - Y = 4$

→ prendre par exemple n'importe quel Agroveto TB 2009

La notion de variance sera revue au moment du chapitre sur les diagrammes binaires

α) **Simplification** Vu que le calcul de variance est parfois un peu subtil, voici un calcul qui marche assez souvent :

— X est le nombre de constituant + 2 (P et T) ;

— Y est le nombre d'équilibres du système + le nombre de phases

Attention : Cette simplification ne marche pas tout le temps !

Remarque : Deux solides seront toujours supposés non miscibles, donc seuls dans leur phase, donc pour un solide S_i on a forcément $x_{S_i} = 1$. chaque

β) **Exemple d'équilibre monovariant** Considérons l'équilibre suivant :



Les deux solides sont supposés non miscibles (sinon leur activité ne serait pas de 1). Les paramètres intensifs descriptifs du système sont la température T et la pression P . La pression partielle P_{CO_2} est égale à la pression totale.

Ainsi, on peut penser qu'il existe 2 degrés de liberté (T et P), mais ils sont reliés par l'expression de la constante d'équilibre : + 1 eq

$$K^\circ(T) = \frac{P}{P^\circ}$$

Finalement, l'opérateur n'a qu'un seul degré de liberté : si P est fixé, alors T aussi et inversement. Le système est alors **monovariant**.

γ) **Rupture d'équilibre** Mais si l'opérateur fixe T et $P \neq K^\circ(T) \times P^\circ$ alors le système ne peut pas être à l'équilibre : **une des phases disparaît**. Cette situation est qualifiée de **rupture d'équilibre**.

Une autre situation de rupture d'équilibre peut se produire : s'il n'y a pas assez de réactif !

D'après Agro-Véto 2011 :

On souhaite réaliser l'équilibre suivant en plaçant 0.25g de carbonate de calcium solide dans un récipient de 41.5L maintenu à 1093K.

Données : $K^\circ(1093 \text{ K}) = 0.2$ et $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol}$

Calculons n_{CaCO_3} : $n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m}{M} = \frac{0,25}{100} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Pour satisfaire la condition d'équilibre, on doit avoir :

$$n_{\text{CO}_2, \text{eq}} = \frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}} V}{RT} = \frac{K^0 P^0 V}{RT} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Or la réaction ne peut produire que $2,5 \times 10^{-3}$ mol de CO_2 . Ainsi la réaction se produira jusqu'à épuisement du carbonate de calcium.

Calculons l'affinité chimique au final :

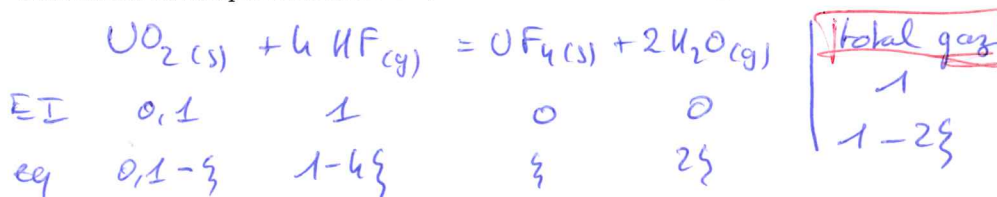
$$A = RT \ln \left(\frac{K^0}{Q_f} \right) = RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{P_{\text{CO}_2, \text{fin}}} \right) = RT \ln \left(\frac{n_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{n_{\text{CO}_2, \text{fin}}} \right) = 33 \text{ kJ/mol} > 0.$$

L'élève intrigué remarquera que la constante d'équilibre ne vaut que 0.2 et on arrive quand même à l'épuisement du réactif.

Application : D'après Centrale-Supélec TSI 2012

On considère la réaction : $\text{UO}_2(\text{s}) + 4\text{HF}(\text{g}) = \text{UF}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. On maintient la température à 700 K et la pression totale à 1 bar. On donne : $\Delta_r G^0(T) = -235.2 + 0.2435 \times T$ en kJ/mol.

Déterminer la composition finale en partant de 0.1 mol de UO_2 et 1 mol de HF.



$$K^0 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 (P^0)^2}{P_{\text{HF}}^4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot}}^2 (P^0)^2}{n_{\text{HF}}^4 P^2} = \frac{(2\xi)^2 (1-2\xi)^2 (P^0)^2}{(1-4\xi)^4 P^2}$$

méthode de calcul ??
2 racines pour chercher
ξ = 0,242 ou ξ = 0,258
ξ_{eq} = 0,242
↳ aucune sens
↳ rupture d'eq !!

ou $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = 6,79 \times 10^4$

L'élève perspicace remarquera qu'une rupture d'équilibre ne peut intervenir que dans le cas d'équilibre hétérogènes.

III.2 Effet de la température

Énoncé de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (7.11)$$

Un moyen simple de vérifier si on a pas oublié le carré est de vérifier l'homogénéité.

Démonstration (HP) :

On part de la relation de Gibbs-Helmholtz (je vous avais dit qu'elle allait resservir) :

On a :

$$\left(\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

En dérivant le tout par rapport à ξ à T et $P = P^\circ$:

$$\left(\frac{\partial(\frac{\Delta_r G^\circ}{T})}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Or, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ(T))$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d(-R \ln(K^\circ(T)))}{dT} \right)_P &= -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \\ \Leftrightarrow \frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} &= \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \end{aligned}$$

D'où la relation ! On peut bien sûr la retrouver sans connaître Gibbs-Helmholtz, en connaissant ses relations de base.

Finalement trois cas s'offrent à nous :

- si $\Delta_r H^\circ > 0$ alors la réaction est endothermique. De plus, on a $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} > 0$ donc la constante d'équilibre croît avec la température donc la réaction est favorisée si T augmente. *Autrement dit, la réaction, vu qu'elle est endothermique, a besoin de chaleur pour se faire, donc plus il y en a, plus elle va se faire.*
- si $\Delta_r H^\circ < 0$ alors la réaction est exothermique. De plus, on a $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} < 0$ donc la constante d'équilibre décroît avec la température donc la réaction est favorisée si T diminue. *Autrement dit, la réaction, vu qu'elle est exothermique, libère de la chaleur, donc plus il fait chaud, moins elle va se faire.*
- si $\Delta_r H^\circ = 0$ alors la réaction est **athermique**. Ainsi, la température ne joue aucun rôle dans la réaction (*c'est le cas par exemple de l'estérification de Fischer*).

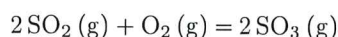
Méthode : Pour connaître la constante d'équilibre à une autre température que celle donnée, on peut intégrer la relation de Van't Hoff :

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln(K^\circ(T)) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \Leftrightarrow \ln(K^\circ(T_2)) - \ln(K^\circ(T_1)) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

III.3 Modification du quotient réactionnel

Au lieu de faire varier la constante d'équilibre, on peut faire varier le quotient réactionnel. On peut changer les quantités de matière, voire la pression s'il y a des gaz.

Considérons l'équilibre suivant :



Alors :

$$Q_r = \frac{P_{\text{SO}_3}^2 P^\circ}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2} P^\circ} = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 n_{\text{tot}}^{g_{\text{az}}} P^\circ}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2} P}$$

Partons d'un état d'équilibre : $Q_r = K^\circ$

α) **Augmentation de la pression** : Si on augmente P alors Q_r diminue donc $Q_r < K^\circ$ donc l'affinité est positive : la réaction se fait dans le sens direct.

L'élève réveillé pourra remarquer que : si la somme des coefficients stœchiométriques des gaz est nulle, alors Q_r est indépendant de P

β) **Ajout de SO_3** : Alors n_{SO_3} et $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$ augmentent donc $Q_r > K^\circ$ donc l'affinité est négative donc la réaction se fait dans le sens indirect.

γ) **Ajout de SO_2 ou de O_2** : Le raisonnement est alors plus complexe car on augmente à la fois le numérateur et le dénominateur.

δ) **Ajout d'un constituant inactif** : Un constituant inactif est une espèce qui ne réagit pas avec ce qu'il y a dans le réacteur. Ici, prenons le diazote N_2 . On a alors juste $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$ qui augmente, donc Q_r augmente donc l'affinité est négative donc la réaction se fait dans le sens indirect.

ϵ) **Loi de modération de Le Châtelier** Principe de Le Châtelier (1884) : « Si on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer partiellement aux changements qu'on lui impose jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre. »

Reformulation en thermodynamique : Loi de Le Châtelier : une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de constituants dans le mélange et donc qui diminue la pression.

Utilité : Cette loi ne doit pas être citée telle qu'elle, sinon vous n'aurez pas de points aux concours. Cependant, elle peut servir pour vérifier votre raisonnement.

IV Exemple d'exercice très classique

La rédaction donnée dans cet exemple sera celle à adopter dans les devoirs !

D'après E3A MP 2022

S'il est un constituant essentiel des diaposons, le fer intervient également comme catalyseur dans certaines réactions chimiques, telles que la synthèse de l'ammoniac NH_3 dans le procédé Haber-Bosch selon la réaction :



Réaction effectuée par Fritz Haber en 1909. Pression de 200 bar, 500°C et une catalyse au fer. Industrialisation par Carl Bosch. La réaction a vraiment un très faible rendement, encore aujourd'hui ! Fritz Haber a gagné le prix Nobel en 1918 pour cette révolution, mais les alliés ont boycotté la cérémonie. Pourquoi ? Car il a aussi travaillé à faire beaucoup de poisons : le dichlore pour la 1^{re} guerre mondiale (et le zyklon B pour la 2^{de}, même si c'était pas son but initialement)

Pourquoi c'est une révolution : la synthèse du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est devenue beaucoup plus facile : ammoniac + acide nitrique = nitrate d'ammonium. Et l'acide nitrique est lui aussi synthétisé à partir d'ammoniac (par réaction avec le dioxygène). Ceci a contribué à l'explosion des rendements : plus de récoltes = plus de nourriture = plus de gens = surpopulation de maintenant.

La réaction est réalisée à 450 °C, et à 450 °C : $\Delta_r H^\circ = -114,7 \text{ kJ/mol}$, et $\Delta_r S^\circ = -245,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Commenter ces deux valeurs numériques.

$\Delta_r H^\circ < 0$: $\Delta_r H^\circ$ exothermique.

$\Delta_r S^\circ < 0$: on a la gte de gaz.

2. Déterminer à 450 °C, la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction de la synthèse de l'ammoniac.

$$\Delta_r G^\circ = 63 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 2,76 \times 10^{-5} \rightarrow \text{convenable}$$

Le diazote et le dihydrogène sont introduits en proportions stoechiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale P de 300 bars et à une température de 450 °C. Le mélange initial contient exclusivement du diazote et du dihydrogène.

3. Que vaut la variance de cet équilibre?

$$X: T, P, x_{\text{N}_2}, x_{\text{H}_2}, x_{\text{NH}_3} \quad X=5 \quad \left. \begin{array}{l} \rightarrow V=X-4=3 \\ \text{ophiannel.} \\ \text{prop. stoe: } x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2} \end{array} \right\}$$

On définit le rendement r de la synthèse comme le rapport de la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité de matière d'ammoniac que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

4. Exprimer K° en fonction de r , P et P° .

$$r = \frac{\xi}{n}$$

$$\begin{array}{l} \text{E.I.} \quad n \quad 3n \quad 0 \\ \text{eq} \quad n-\xi \quad 3n-3\xi \quad 2\xi \\ = n(1-r) \quad 3n(1-r) \quad 2rn \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \text{total gaz} \\ 4n \\ 4n-2\xi \\ n(4-2r) \end{array} \right.$$

$$K^\circ = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2 (p^\circ)^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3 p^2} = \frac{(2r)^2 (4-2r)^2 (p^\circ)^2}{3^3 (1-r)^4 p^2}$$

5. Quel est l'effet d'une augmentation de la pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse? Commenter le choix de la valeur de 300 bars pour la pression totale de la synthèse industrielle.

Partons d'une situation d'équilibre où $K^\circ = Q_r$. Si P augmente, $Q_r = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 (p^\circ)^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 p^2}$ diminue et $K^\circ(T) = \text{cte}$. Alors $Q_r < K^\circ$. Or $\Delta = RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q_r}\right) > 0$ donc la réaction se fait dans le sens direct ($\Delta G = -RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q_r}\right) < 0$).

6. Quel est l'effet d'une augmentation modérée de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse?

$\Delta_r H^\circ < 0$, donc par la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$. Ainsi, une augmentation de température diminue K° la réaction se fait alors dans le sens indirect.

7. En quoi aurait-il été préférable de se placer à 25°C? Quelle peut être la raison du choix de 450 °C pour la synthèse industrielle? Quel est le rôle d'un catalyseur?

Cinétique!!

