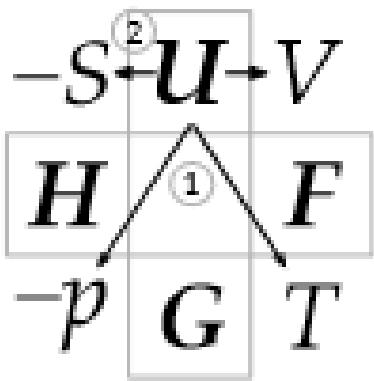


# Poly

07 September 2024 16:52



Thermodyn  
amique-c...



$$\begin{aligned} dU &= \overset{\textcircled{1}}{-pdV} + \overset{\textcircled{2}}{TdS} \\ dF &= -pdV - SdT \\ dG &= VdP - SdT \\ dH &= VdP + TdS \end{aligned}$$

# Thermodynamique

Thibault BOGEACON



Ce cours s'adresse initialement aux étudiants préparant l'agrégation de sciences physiques option physique à l'ENS de Lyon. Cependant, il peut convenir également aux personnes préparant les concours pour l'enseignement supérieur (CAPES de physique-chimie) et plus généralement à tous les étudiants en sciences physiques, aussi bien à l'université qu'en classe préparatoire.

Ces notes sont mises à disposition selon les termes de la Licence-Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale, version 3.0 non transposé. Si vous voyez des erreurs ou si vous avez des réflexions sur ces notes, vous pouvez m'envoyer un e-mail à thihault.sogerma@ens-lyon.fr avec un @@ à la place du @. J'y répondrai avec plaisir.

Je tiens à remercier Martin Vitacr, qui m'a transmis son cours ainsi ses sujets d'exercices et de problèmes. Ce document est largement inspiré de son cours que vous pourrez trouver sur le site <http://aggregatienchimie.free.fr/>. Je remercie également Vincent Kramovack pour son cours dispersé en agrégation de chimie que j'ai utilisé pour rédiger ce document.

La notation  $\mathcal{H}^P$  indique des parties du cours qui sont hors programme de CPGE mais qui n'en sont pas moins intéressantes pour faire de la thermodynamique!

## Table des matières

<b>1 La thermochimie à l'écrit</b>	<b>8</b>
<b>2 Thermochimie à l'oral (grands thèmes)</b>	<b>9</b>
<b>3 Bibliographie</b>	<b>9</b>
<b>I De la thermodynamique physique à la thermodynamique chimique</b>	<b>10</b>
<b>1 Prérequis</b>	<b>10</b>
1.1 Équation bilan, coefficients stoechiométriques . . . . .	10
1.2 La thermodynamique physique . . . . .	10
1.3 Mais alors pourquoi faire de la thermodynamique en chimie . . . . .	11
<b>2 Prise en compte des quantités de matière</b>	<b>11</b>
2.1 Grandeurs molaires partielles . . . . .	11
2.2 Le potentiel chimique . . . . .	12
2.3 Grandeur de réaction . . . . .	12
<b>3 L'entropie et les réactions chimiques</b>	<b>12</b>
<b>4 Cycles thermodynamiques et états standards</b>	<b>13</b>
4.1 Cycles thermodynamiques . . . . .	13
4.2 États, états standards, états standards de référence . . . . .	13
<b>5 Notations importantes</b>	<b>14</b>
<b>6 Ce qu'il faut retenir</b>	<b>15</b>
<b>II Le potentiel chimique</b>	<b>16</b>
<b>1 Potentiel chimique d'un corps pur</b>	<b>16</b>
1.1 Définition . . . . .	16
1.2 Équilibre et potentiel chimique . . . . .	16
1.3 Lien avec l'entropie et le volume . . . . .	17
1.4 Lien avec l'enthalpie : relation de Gibbs-Helmholtz, $\Delta H^\circ_f - \Delta G^\circ_f = T\Delta S^\circ_f$ . . . . .	17
<b>2 Potentiel chimique dans le cas d'un mélange</b>	<b>17</b>
<b>3 Expressions du potentiel chimique</b>	<b>18</b>
3.1 Phase gaz . . . . .	18
3.2 Corps pur en phase condensée . . . . .	19
3.3 Mélange en phase condensée . . . . .	20
3.4 Solution en phase condensée . . . . .	20
3.5 Résumé et conclusion . . . . .	21
<b>4 Propriétés colligatives</b>	<b>24</b>
4.1 Pression osmotique . . . . .	24
4.2 Augmentation du point d'ébullition . . . . .	24
4.3 Abaissement du point de solidification . . . . .	25

<b>5 Ce qu'il faut retenir</b>	<b>27</b>
<b>III Le premier principe et ses applications</b>	<b>28</b>
<b>1 Évolution d'un système</b>	<b>28</b>
1.1 Capacité thermique molaire à pression constante .....	28
1.2 Enthalpie de réaction .....	28
1.2.1 Enthalpie de réaction et enthalpie standard de réaction .....	29
1.2.2 Échange thermique et enthalpie de réaction .....	29
1.2.3 Influence de la température .....	30
1.3 Bilan .....	30
<b>2 Détermination d'enthalpie de réaction</b>	<b>31</b>
2.1 Utilisation de valeur tabulée .....	31
2.1.1 Quelques enthalpies particulières .....	31
2.1.2 Calcul à partir des enthalpies standard de formations .....	31
2.1.3 À partir des enthalpies de dissociation de liaison .....	33
2.2 Détermination expérimentale par calorimétrie .....	33
<b>3 Applications</b>	<b>35</b>
3.1 Calcul d'une température de flamme .....	35
3.2 Réactions auto-entretenues .....	36
3.3 Calcul d'une énergie nétique .....	36
<b>4 Capacité numérique et premier principe</b>	<b>40</b>
4.1 Mise en équation pour une évolution adiabatique .....	40
<b>5 Ce qu'il faut retenir</b>	<b>42</b>
<b>IV Application du second principe à l'évolution des systèmes chimiques</b>	<b>43</b>
<b>1 Énoncé du second principe</b>	<b>43</b>
<b>2 Notion d'affinité chimique</b>	<b>44</b>
<b>3 Équilibre et déplacement d'équilibre</b>	<b>44</b>
3.1 Constante d'équilibre .....	44
3.2 Loi d'action de masse .....	45
3.3 Évolution de la constante d'équilibre standard avec la température .....	46
3.4 Si la pression n'est pas égale à la pression standard $P^\circ$ .....	46
<b>4 Lien entre les différentes grandeurs de réactions</b>	<b>47</b>
4.1 Lien entre enthalpie libre de réaction et enthalpie libre standard de réaction .....	47
4.2 Calculs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à partir de $K^\circ$ .....	47
4.3 Calcul de constante d'équilibre à partir de données tabulées .....	47
4.4 Relation entre constantes d'équilibres .....	48
<b>5 Illustration graphique de l'équilibre</b>	<b>49</b>
<b>6 Rupture d'équilibre</b>	<b>51</b>

<b>7 Ce qu'il faut retenir</b>	52
<b>V Optimisation d'un procédé chimique</b>	53
<b>1 Généralités et principes de base</b>	53
1.1 Paramètres influençant la position d'un équilibre : Variance . . . . .	53
1.1.1 Calcul de la variance . . . . .	53
1.1.2 Généralisation : Règle de Gibbs , <sup>N°3</sup> P . . . . .	54
1.1.3 Équilibre chimique et rupture d'équilibre . . . . .	54
1.2 Principes de base . . . . .	55
<b>2 Optimisation par modification de la constante thermodynamique de réaction</b>	55
2.1 Loi expérimentale de Van't Hoff . . . . .	56
2.2 Démonstration de la loi de Van't Hoff . . . . .	56
<b>3 Optimisation par modification du quotient réactionnel</b>	56
3.1 Variation de pression à température constante pour un système fermé . . . . .	56
3.1.1 Loi expérimentale de Le Chatelier . . . . .	56
3.1.2 Démonstration de la loi de Le Chatelier . . . . .	56
3.2 Optimisation par modification de la composition du milieu . . . . .	57
3.2.1 Ajout d'un constituant actif . . . . .	57
3.2.2 Ajout d'un composé inactif . . . . .	59
<b>4 Bilan</b>	59
<b>5 Capacité numérique association</b>	60
<b>6 Ce qu'il faut retenir</b>	62
<b>VI Diagrammes binaires liquide/vapeur</b>	63
<b>1 Généralités</b>	63
1.1 Miscibilité en phase liquide . . . . .	63
1.2 Variables de compositions . . . . .	63
<b>2 Construction des diagrammes binaires</b>	64
2.1 Constantes expérimentales . . . . .	64
2.2 Justification avec la variance . . . . .	65
2.3 Représentation des diagrammes binaires liquide-vapeur isobars . . . . .	65
2.4 Théorème des moments chimiques . . . . .	66
<b>3 Différents types de diagrammes binaires</b>	67
3.1 Mélanges idéaux . . . . .	67
3.2 Mélange réels . . . . .	67
3.2.1 Sans extrémum . . . . .	67
3.2.2 Avec extrémum . . . . .	68
3.3 Miscibilité nulle à l'état liquide . . . . .	69
3.4 Miscibilité partielle à l'état liquide . . . . .	70

<b>4 Applications aux procédés de séparation et purification</b>	<b>71</b>
<b>4.1 Distillation</b>	<b>71</b>
4.1.1 Distillation d'un mélange à un seul fuseau	71
4.1.2 Distillation d'un mélange à azéotrope	72
4.1.3 Distillation simple	74
4.1.4 Distillation sous pression réduite	74
<b>4.2 Cas des composés non miscibles</b>	<b>74</b>
4.2.1 Entrainement à la vapeur	74
4.2.2 Appareil de Dean-Stark	74
<b>5 Diagrammes solide-liquide</b>	<b>75</b>
<b>5.1 Composés définis à fusion congruente ou non congruente</b>	<b>75</b>

# La thermochimie à l'agrégation de Physique

## 1 La thermochimie à l'écrit

	2024	2023	2022	2021	2020	2019	2018
Application du 1 <sup>er</sup> principe	■		■				
Application du 2 <sup>ème</sup> principe	■	■	■		■	■	
Potentiel chimique		■		■		■	
Diagrammes binaires	■			■	■		■

TABLEAU 1 – Sommaire thématique des sujets de composition de chimie entre 2018 et 2023.

■ abordé par au moins une question

### Extraits du rapport de jury du concours de l'agrégation de Physique

#### 2024

Thermodynamique à l'écrit : Des remarques sur les 10 questions (questions 15 à 25)

Thermodynamique à l'oral :

- Les termes utilisés doivent être bien définis : par exemple la différence entre une transformation monobare et isobare doit être connue. De même, les grandeurs de réaction et les grandeurs molaires partielles doivent être définies mathématiquement, avec précision, en identifiant les variables fixées.
- La loi de Van't Hoff doit être distinguée clairement de celle d'Arrhenius. De même la différence entre quotient réactionnel et constante d'équilibre doit être bien comprise et explicitée par les candidats.
- Les futurs candidats doivent également être capables d'énoncer, voire de démontrer précisément, le critère d'évolution des systèmes chimiques.

#### 2022

Questions 15 à 17 : la distinction entre constante d'équilibre et questions de réaction n'est pas toujours claire. Ces calculs classiques de thermodynamique ont en général été bien conduits, aux quelques étourderies habituelles près (unités et signes). Certains candidats, surpris par les valeurs pourtant justes des pressions d'équilibre qu'ils ont obtenues, ont rejeté leurs résultats, signalant une probable faute de calcul... Cette discussion sur la valeur des pressions correspondantes était l'objet de la question 17.

#### 2021

Questions 6 et 7 : l'état standard est mal maîtrisé des candidats. La pression standard est fixée à  $p^{\circ} = 1$  bar, et non pas 1 atm, comme le jury a pu le lire dans de nombreuses copies. Les candidats ajoutent fréquemment des conditions de température ou de concentration.

Question 8 : le jury déplore quelques démonstrations manquant d'honnêteté scientifique sur cette question. Il convient de préciser explicitement l'état d'équilibre du système pour justifier l'égalité des potentiels chimiques dans chaque compartiment.

## 2 Thermochimie à l'oral (grands thèmes)

- Énergie chimique (Lycée) ;
- Evolution spontanée d'un système chimique et équilibre chimique (Lycée) ;
- Distillation et diagrammes binaires (Lycée) ;
- Détermination de constantes d'équilibre (CPGE) ;
- Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques (CPGE) ;
- Deuxième principe de la thermodynamique appliquée aux transformations physicochimiques (CPGE) ;
- Optimisation d'un procédé chimique (CPGE) ;

## 3 Bibliographie

Les livres de classe préparatoire (tout-en-un, Grécias, Posset, aux éditions De Boeck, etc) sont en général de bons ouvrages pour une première approche. Personnellement, j'ai une préférence pour les livres d'ancien programme (avant 2021). Pensez également à utiliser les livres de PSI, en particulier pour les leçons sur l'optimisation.

Le H-Prépa<sup>a</sup> et le Brémon-Audet<sup>b</sup> sont de très bon livre, très complet bien que de pas de première jeunesse.

Le site du NIST<sup>c</sup> et le site Cheméo<sup>d</sup> permettent de trouver des données thermodynamiques pour de très nombreux composés.

---

a. André Dumurphy, Claude Meunil, Thérèse Zobiri *Thermodynamique Chimique : 2de année PC-PCP*

b. Françoise Brémon-Audet, Catherine Busquet, Claude Meunil *Thermodynamique chimique*

c. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

d. <https://www.chemeo.com/>

## Première partie

# De la thermodynamique physique à la thermodynamique chimique

## 1 Prérequis

### 1.1 Équation bilan, coefficients stoechiométriques

☞ L'équation bilan d'une réaction (ou équation de réaction) correspond à la représentation symbolique d'une transformation chimique. Les réactifs à gauche du signe égal sont appelés réactifs et ceux à droite les produits.

⚠ Pour être complète, une équation bilan doit indiquer les phases de chacun des réactifs et produits. En effet, en fonction de l'état de chaque composé, les grandeurs thermodynamiques peuvent varier considérablement.



☞ Ici, dans l'équation (1) le dihydrogène et le dibrome sont des réactifs et l'acide bromhydrique est un produit.

☞ Les coefficients stoechiométriques correspondent aux nombres devant chaque réactif ou produits. Ils sont tous positifs et sont notés  $n_i$ .

☞ Les coefficients stoechiométrique valent respectivement 1, 1, 2 pour l'équation bilan (1) et 1, 3, 2 pour l'équation (2).

☞ Les nombres stoechiométriques correspondent aux coefficients stoechiométriques agrémentés d'un signe + pour les produits et d'un signe moins pour les réactifs. Ils sont notés  $\bar{n}_i$ .

☞ Les nombres stoechiométriques valent respectivement -1, -1, 2 pour l'équation bilan (1), -1, -3 et 2 pour l'équation (2).

⚠ Il peut y avoir des confusions entre coefficient et nombre stoechiométriques entre les ouvrages. IUPAC ne définit que le terme *nombre stoechiométrique*.

Une équation bilan peut donc s'écrire sous la forme compacte :

$$\sum_i \bar{n}_i A_i = 0 \quad (3)$$

où  $A_i$  est un réactif ou un produit.

### 1.2 La thermodynamique physique

Au vu du public adressé, tous les notions de thermodynamiques classiques de niveau L1/L2 seront supposées connues dans ce cours. En particulier, on suppose connu les différentes fonctions d'états, leurs relations entre elles, les variables associées ainsi que la notion de potentiel thermodynamique.

### 1.3 Mais alors pourquoi faire de la thermodynamique en chimie

La section précédente pourrait paraître étrange puisque l'on va faire un cours sur un domaine que l'on suppose connu. Cependant, la grande différence entre physique et chimie est qu'en chimie on va s'intéresser à des systèmes dans lesquels les quantités de matières évoluent soit par échange avec l'extérieur pour des systèmes ouverts soit par l'intermédiaire de réactions chimiques. Il va donc falloir prendre en compte de nouvelles variables, et de nouvelles approches. Le but de ce cours est justement de se focaliser sur ces spécificités et la façon dont elles sont gérées en chimie.

## 2 Prise en compte des quantités de matières

Pour prendre en compte ces changements de quantités de matières, il va falloir introduire de nouvelles variables : les différentes quantités de matières. Par exemple, si l'on s'intéresse à la réaction de synthèse de l'ammoniac (2) dans un réacteur fermé de volume fixe, le réacteur seul peut être décrit par les variables pression et température. En revanche, pour prendre en compte la réaction chimique il faut introduire trois variables supplémentaires  $n_{H_2}$ ,  $n_{N_2}$  et  $n_{NH_3}$ , ce qui fait une augmentation non négligeable du nombre de paramètres.

Heureusement, dans le cas d'une réaction chimique les différentes quantité de matière sont reliées par l'avancement :

$$E(t) = n_{NH_3} - n_{H_2}(t) = \frac{n_{H_2,0} - n_{H_2}(t)}{2} = \frac{n_{NH_3}(t)}{2}$$

Le système peut donc être décrit plus simplement par les variables ( $p$ ,  $T$ ,  $E$ )

☞ D'une manière plus générale, l'avancement d'une réaction est le nombre de fois où l'équation de réaction a eu lieu divisé par le nombre d'Avogadro.

$$d\xi = \frac{dn_i}{\psi_i} \quad (4)$$

### 2.1 Grandeur molaires partielles

☞ Pour une grandeur extensive du système  $X(T, p, n_1, \dots, n_i, \dots)$  – comme le volume, l'énergie interne, l'enthalpie – la grandeur molaire partielle correspond à la grandeur :

$$\bar{X}_{m,i} = \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j \neq n_i} \quad (5)$$

Par construction, la grandeur extensive peut alors s'écrire :

$$X = \sum_i n_i \bar{X}_{m,i} \quad (6)$$

⚠ Les grandeurs molaires partielles peuvent aussi être notées  $\overline{X}_i$ .

⚠ Si ce ne sont pas  $T$  et  $p$  qui sont fixes, alors il ne s'agit plus d'une grandeur molaire partielle.

Pour un corps pur, la grandeur molaire partielle est généralement notée  $\bar{X}_{m,i}^*$ .

*Cependant :*

$$X = \sum_i n_i X_{m,i} \neq \sum_i n_i X'_{m,i} \quad (7)$$

car un mélange ne se comporte généralement pas du tout comme un corps pur simple. En effet, les interactions entre les différents constituants d'un mélange sont généralement très différentes.

## 2.2 Le potentiel chimique

Parmi les différentes grandeurs molaires partielles pouvant être définies, une est particulièrement importante. Il s'agit du potentiel chimique :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, V, n_j / n_i} \quad (8)$$

De manière équivalente et dérivant des expressions de  $U$ ,  $H$  et  $F$  :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{P, V, n_j / n_i} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{P, V, n_j / n_i} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j / n_i} \quad (9)$$

On remarque que pour les fonctions d'états  $U$ ,  $H$  et  $F$ , le potentiel chimique ne correspond pas à la grandeur molaire partielle.

## 2.3 Grandeur de réaction

*Si  $X$  est une fonction thermodynamique, la grandeur de réaction associée est alors définie comme :*

$$\Delta_r X = \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{T, P, \dots} = \sum_i v_i X_{m,i} \quad (10)$$

C'est la dérivée par rapport à l'avancement de la grandeur considérée.

L'enthalpie de réaction est ainsi définie comme :

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, P} = \sum_i v_i H_{m,i} \quad (11)$$

## 3 L'entropie et les réactions chimiques

Sauf mention contraire, dans les systèmes étudiés la source d'irréversibilité considérée sera la réaction chimique.

Historiquement, l'affinité chimique,  $\alpha$ , a été définie pour traduire le lien entre irréversibilité et avancement de la réaction par la relation :

$$T \delta S_{\text{réac}} = \alpha \delta \xi \quad (12)$$

La notion d'affinité chimique ne figure plus aux programmes des CPGE, cependant elle l'avantage d'être générale et de s'adapter aux paramètres intensifs choisis pour décrire le système (pression et température ou pression et volume par exemple).  $\alpha$  est une grandeur intensive et s'exprime en J·mol<sup>-1</sup>.

Pour un système pour lequel aucun autre travail que celui des forces de pression est considéré, on peut montrer que :

$$\alpha f = - \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{S,V} = - \left( \frac{\partial H}{\partial L} \right)_{S,V} = - \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} = - \left( \frac{\partial G}{\partial L} \right)_{T,P} \quad (13)$$

De la définition de l'affinité chimique, on déduit le critère d'évolution :

$$\alpha f \, dL \geq 0 \quad (14)$$

Ainsi,

- $\alpha f > 0 \Rightarrow dL > 0$ ; le système évolue dans le sens direct ;
- $\alpha f < 0 \Rightarrow dL < 0$ ; le système évolue dans le sens indirect ;
- À l'équilibre,  $\alpha f = 0$ .

## 4 Cycles thermodynamiques et états standards

### 4.1 Cycles thermodynamiques

Comme les fonctions utilisées en thermo chimie sont des fonctions d'état, leurs variations ne dépendent pas du chemin suivi on peut donc faire des cycles passant par des chemins fictifs.

On en rencontrera principalement deux pour, soit décolérer la réaction chimique des évolutions de températures, soit utiliser des éléments chimiques de références permettant de faire le lien entre réactifs et produits (figure 1).



FIGURE 1 – Exemples de cycles utilisés en thermo chimie

### 4.2 États, états standards, états standards de référence

#### États standards

☞ Le plus souvent, les données thermodynamiques sont fournies/tabulées dans des cas particuliers qui correspondent aux substances dans des états standards. Ces conditions standards correspondent le plus souvent à des extrapolations de données expérimentales.

État	État standard correspondant
gaz	état de la substance pure à $P = P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ à l'état gazeux avec un comportement idéal.
phase pure, un mélange, un solvant, un état solide	état de la substance pure (liquide ou solide) à la pression $P = P^\circ$
solvant	$P = P^\circ$ et on prend $c = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $m = m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ avec un comportement de solution infiniment diluée idéal

Tableau 2 – États standards pour les différents états.

▲ La molalité correspond au nombre de mole par masse de solvant alors que la concentration correspond au nombre de mole par volume de solution.

#### États standards de référence

○ L'état standard de référence correspond, pour un corps pur, à un état d'agrégation le plus stable défini à une température et une pression standard données – définis mais fixés arbitrairement.

⇒ Le graphite correspond à l'état standard de référence du carbone à température et pression ambiante (pas le diamant).

## 5 Notations importantes

Nous avons entrevu deux notations qui seront importantes dans toute la suite puisqu'elle suppose des variables implicites :

- La notation \* fait référence au corps pur (seul dans sa phase donc), ainsi les termes avec une \* ne dépendent pas des variables de composition.
- La notation ° fait référence à l'état standard. Quand cette notation est utilisée on est donc forcément à une pression fixe à  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

## **6 Ce qu'il faut retenir**

1. Comprendre l'importance de la variation des quantités de matière en thermochimie;
2. Connaitre la définition d'une grandeur molaire partielle;
3. Connaitre la définition d'une grandeur de réaction;
4. Connaitre les états standards et états standards de référence;
5. Connaitre la signification des notations " et "

## Deuxième partie

# Le potentiel chimique

La particularité des systèmes chimiques en évolution est la possibilité d'avoir des variations des quantités de matière suite aux réactions chimiques qui ont lieu au sein du système. Il faut donc être en mesure de connaître l'évolution des différentes grandeurs thermodynamiques en fonction de la composition du système. C'est le potentiel chimique qui permet de faire ce lien.

**Le potentiel chimique correspond à l'énergie nécessaire pour transférer une mole de constituant *sans interaction* dans le vide au milieu considéré.**

## 1 Potentiel chimique d'un corps pur

### 1.1 Définition

Pour un corps pur pouvant échanger de la matière avec l'extérieur, le potentiel chimique  $\mu^*$  est défini par :

$$dG = VdP - SdT + \mu^*dn \quad (15)$$

ou de manière équivalente et dérivant des expressions de  $U$ ,  $H$  et  $F$ :

$$\mu^* = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{P,T} = \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial H}{\partial n} \right|_{P,S} = \left. \frac{\partial F}{\partial n} \right|_{T,V} \quad (16)$$

Dans la suite nous travaillerons essentiellement avec la fonction d'état  $G$  qui est la plus adaptée à la plupart des systèmes étudiés.

### 1.2 Équilibre et potentiel chimique

Pour un composé pur en équilibre sous deux phases, la différentielle de l'enthalpie libre en présence de deux phases indiquées  $\alpha$  et  $\beta$  est égale à :

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = -(S_\alpha + S_\beta)dT + (V_\alpha + V_\beta)dP + \mu_\alpha^*dn_\alpha + \mu_\beta^*dn_\beta \quad (17)$$

Lorsque l'évolution est isobare et isotherme, cette expression se simplifie en :

$$dG = (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*)dn_\alpha \quad (18)$$

car par conservation de la matière  $n_\alpha + n_\beta = n_{tot}$ . Comme l'enthalpie libre est le bon potentiel thermodynamique pour cette évolution, l'enthalpie libre doit décroître et être minimale à l'équilibre. Cela implique que :

- Si  $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$  alors la phase  $\alpha$  disparaît progressivement pour atteindre l'état d'équilibre;
- Si  $\mu_\alpha^* < \mu_\beta^*$  alors la phase  $\beta$  disparaît progressivement pour atteindre l'état d'équilibre;
- Si et seulement si  $\mu_\alpha^* = \mu_\beta^*$  alors il peut y avoir coexistence des deux phases.

L'égalité des potentiels chimiques pour le même composé dans deux phases différentes est un résultat extrêmement utile en thermodynamique chimique.

### 1.3 Lien avec l'entropie et le volume

L'expression de la différentielle de  $G$  peut être dérivée pour obtenir des relations entre les dérivées partielles croisées :

$$dG = Vdp - SdT + \mu^*dn \quad (19)$$

ce qui donne :

$$\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_p = -S_m^* \quad \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right|_T = V_m^* \quad (20)$$

La connaissance de l'expression du potentiel chimique permet donc de remonter aux différentes grandeurs thermodynamiques.

### 1.4 Lien avec l'enthalpie : relation de Gibbs-Helmholtz $\mathcal{R}^{\mathcal{P}}$

Il y a également un lien entre évolution du potentiel chimique avec la température et enthalpie.

$$G = H - TS \Leftrightarrow \mu^* = H_m^* - TS_m^* = H_m^* + T \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_p \quad (21)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\mu'^*}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_p = -\frac{H_m^*}{T^2} \quad (22)$$

Ce qui permet d'en déduire la règle de Gibbs-Helmholtz :

$$\left. \frac{\partial \frac{\mu'}{T}}{\partial T} \right|_p = -\frac{H_m^*}{T^2} \quad (23)$$

## 2 Potentiel chimique dans le cas d'un mélange

Pour un mélange, la définition du potentiel chimique est complètement analogue à celle du corps pur, il ne s'agit que d'une adaptation de la dérivation en conservant les autres quantités de matière constante.

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (24)$$

ou de manière équivalente et dérivant des expressions de  $U$ ,  $H$  et  $F$  :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{p, V, n_j \neq n_i} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_j \neq n_i} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{T, V, n_j \neq n_i} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_j \neq n_i} \quad (25)$$

Toutes les relations vues pour le corps pur restent vraies en remplaçant les grandeurs molaires par les grandeurs molaires partielles.

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, n_j} = -S_{m,i} \quad \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, n_j} = V_{m,i} \quad \left. \frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} \right|_{p, n_j} = -\frac{H_{m,i}}{T^2} \quad (26)$$

### 3 Expressions du potentiel chimique

#### 3.1 Phase gaz

Gaz parfait pur

De l'équation d'état  $pV = nRT$  on en déduit le volume molaire du gaz parfait :

$$V_m^* = \frac{RT}{p} \quad (27)$$

L'équation (27) permet d'avoir le lien entre la dérivée du potentiel chimique et le volume :

$$\left. \frac{\partial \mu'}{\partial p} \right|_T = V_m^* = \frac{RT}{p} \quad (28)$$

En intégrant la relation entre une pression standard,  $p^* = 1$  bar, et celle souhaitée, on a :

$$\mu'(p, T) = \mu_i^{**}(T) + RT \ln \left( \frac{p}{p^*} \right) \quad (29)$$

Le gaz parfait à la pression  $p^*$  est dit dans l'état standard, cet état dépend explicitement de  $T$  mais pas de la pression (puisque elle est fixée à  $p^*$ ). Pour le potentiel chimique  $\mu^{**}(T)$  (qu'on notera plus souvent  $\mu^*(T)$ ) on parle du potentiel chimique standard du gaz parfait à la température  $T$ .

#### Mélange de gaz parfaits

Dans un mélange de gaz parfait chaque gaz se comporte comme s'il était pur à la pression  $p_i = x_i p$  où  $x_i$  désigne la fraction molaire du gaz considéré. On a donc :

$$\mu_i(p, T, (x_i)) = \mu_i^*(p_i, T) = \mu_i^{**}(T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{p^*} \right) \quad (30)$$

$$= \mu_i^{**}(T) + RT \ln \left( \frac{x_i p}{p^*} \right) \quad (31)$$

$$= \mu_i^*(p, T) + RT \ln x_i \quad (32)$$

Ces deux dernières expressions permettent de souligner deux constats. La première ligne illustre le fait que l'état standard d'un gaz parfait dans un mélange est le gaz parfait pur à la pression  $p^*$  et à la température  $T$ . La seconde montre le caractère idéal du mélange.

#### Mélange de gaz réels

Par analogie avec le gaz parfait, on introduit une grandeur homopôle à une pression appelée fugacité et notée  $f_i$ , et on pose :

$$\mu_i(p, T, (x_i)) = \mu_i^{**}(T) + RT \ln \left( \frac{f_i}{p^*} \right) \quad (33)$$

Comme l'indique explicitement la notation,  $\mu_i^{**}(T)$  est le potentiel chimique standard d'un gaz parfait. En fait, l'état standard pour un gaz réel dans un mélange est le gaz parfait pur de même structure moléculaire à la pression  $p^*$ . Il s'agit donc d'un état fictif idéalisé.

On peut également écrire,

$$\mu_i(p, T, \{x_j\}) = \mu_{i\text{partiel}}(p, T, \{x_j\}) + RT \ln \left( \frac{f_i}{p_i} \right) \quad (14)$$

$$\mu_i(p, T, \{x_j\}) = \underbrace{\mu_i^*(T)}_{\text{mieux parfaite à } p} + \underbrace{RT \ln \left( \frac{p}{p^*} \right) + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i)}_{\text{Variabilités de composition}}$$

ce qui motive l'introduction du coefficient de fugacité  $\gamma_i$  défini par  $f_i = \gamma_i p_i$ , tel que :

$$\mu_i(p, T, \{x_j\}) = \mu_{i\text{partiel}}(p, T, \{x_j\}) + RT \ln \gamma_i \quad (15)$$

On voit alors que  $\gamma_i$  représente l'écart au comportement de gaz parfaits. L'expérience montre que lorsque la pression  $p$  tend vers 0, le comportement des gaz réels tend vers celui des gaz parfait, si bien que :

$$\lim_{p \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (16)$$

Remarque :

- Pour un gaz réel pur on a :  $\mu(p, T) = \mu^*(T) + RT \ln \left( \frac{f}{p^*} \right)$
- De manière générale, à cause des écarts à l'idéalité on a :

$$\mu(p^*, T) \neq \mu^*(T)$$

### 3.2 Corps pur en phase condensée

Par phase condensée pure on entend un liquide, un solide ou une variété allotropique seuls dans leur phase. On notera cette phase  $\alpha$ .

En utilisant toujours l'expression,  $\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \Big|_T = V_m^*$  et en l'intégrant entre une pression standard,  $p^* = 1$  bar, et celle souhaitée, on a :

$$\mu^*(p, T, \alpha) = \mu^*(p^*, T, \alpha) + \int_{p^*}^p V_m^*(p', T, \alpha) dp' = \mu^*(T, \alpha) + \int_{p^*}^p V_m^*(p', T, \alpha) dp' \quad (17)$$

Le corps pur sous sa phase  $\alpha$  à la pression  $p^*$  et à la température  $T$  définit l'état standard à la température  $T$ . Il peut s'agir d'un état fictif obtenu par extrapolation si la phase considérée  $\alpha$  n'est pas stable à  $p^*$  et  $T$ .

Plusieurs approximations sont courantes pour les phases condensées. Si le domaine de pression étudié n'est pas trop grand on peut supposer  $V_m^*(p', T, \alpha)$  indépendant de la pression et alors :

$$\mu^*(p, T, \alpha) = \mu^*(T, \alpha) + V_m^*(T, \alpha) (p - p^*) \quad (18)$$

Pour les phases condensées, le volume molaire est beaucoup plus faible que pour les gaz. Il est par exemple de  $7,11 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le cuivre, ce qui est plusieurs ordres de grandeur plus petit que pour un gaz parfait  $\approx 20^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  à pression et température ambiante. En considérant que le volume molaire varie peu avec la pression, la variation de potentiel chimique

est de l'ordre de la centaine de joules pour passer de 1 à 100 bars alors qu'elle est de l'ordre de  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le gaz parfait. Il est donc courant de négliger l'influence de la pression pour les phases condensées. Dans ce cas on a :

$$\mu^*(p, T, \alpha) = \mu^*(T, \alpha) \quad (39)$$

### 3.3 Mélange en phase condensée

On désigne toujours pas  $\alpha$  la nature de la phase condensée. Un mélange constitue par définition un système dont les différents constituants sont traités de façon équivalente.

#### Mélange idéal en phase condensée

Le mélange idéal est défini par l'expression du potentiel chimique de ces constituants :

$$\mu_i(p, T, (x_j), \alpha) = \mu_i^*(p, T, \alpha) + RT \ln x_i \quad (40)$$

Le corps pur dans la même phase et sous les conditions de température et de pression constitue l'état de référence pour chaque constituant du mélange. L'état standard est l'état de référence pris à la pression  $p^*$ .

L'état de référence (et donc l'état standard) peut être un état fictif obtenu par extrapolation.

#### Mélange réel en phase condensée

Par analogie avec le mélange idéal, on introduit une grandeur sans dimension appelée l'activité et notée  $a_i$ , et on pose :

$$\mu_i(p, T, (x_j), \alpha) = \mu_i^*(p, T, \alpha) + RT \ln a_i \quad (41)$$

Les états de référence et standard sont les mêmes que pour le mélange idéal.

On peut introduire un coefficient d'activité  $\gamma_i$  défini par  $a_i = \gamma_i x_i$  et ainsi :

$$\mu_i(p, T, (x_j), \alpha) = \mu_i^*(p, T, \alpha) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (42)$$

On voit alors que  $\gamma_i$  est l'écart au comportement idéal. On a :  $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$ .

### 3.4 Solution en phase condensée

On désigne toujours pas  $\alpha$  la nature de la phase condensée. Une solution correspond par définition un système dont les différents constituants sont traités de façons non équivalentes. On distingue ainsi le solvant, majoritaire et traité avec les mêmes conventions que le mélange et les solutés minoritaires.

#### Solution diluée idéale

On peut définir la solution diluée idéale comme le cas particulier d'un mélange réel dans lequel le solvant a un comportement du mélange idéal et l'activité de chaque soluté vérifie  $a_i = k_{c,i} \frac{c_i}{c^*}$  où  $k_{c,i}$  est une fonction de la composition du solvant uniquement et  $c^* = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  correspond à la concentration standard. On a alors :

$$\mu_i(p, T, \{x_j\}, \alpha) = \mu_i^*(p, T, \alpha) + RT \ln k_{i,I} \frac{c_I}{c^*} \quad (43)$$

$$= \mu_i^*(p, T, \alpha) + RT \ln k_{i,I} + RT \ln \frac{c_I}{c^*} \quad (44)$$

$$= \mu_i^{**}(p, T, \{x_{\text{solvant}}\}, \alpha) + RT \ln \frac{c_I}{c^*} \quad (45)$$

C'est la dernière écriture qui va nous intéresser puisqu'elle permet de définir le potentiel  $\mu_i^{**}(p, T, \{x_{\text{solvant}}\})$  peut être utilisé comme potentiel de référence. La notation ( $x_{\text{solvant}}$ ) indique qu'il dépend que des variables du solvant considéré (ou mélange de solvants). Le symbole co évoque que la référence est le soluté infiniment dilué. Cette notion d'infiniment dilué considère que les différents molécules du constituant n'interagissent qu'avec le solvant et non pas entre elles.

### Solution réelle

Expérimentalement, on trouve que lorsque la fraction molaire du solvant tend vers 1, les solutés se comportent comme une solution diluée idéal. Par analogie avec la solution idéale, on peut introduire une grandeur sans dimension l'activité telle que  $a_I = Y_{i,I} \frac{c_I}{c^*}$  et :

$$\mu_i(p, T, \{x_j\}, \alpha) = \mu_i^{**}(p, T, \{x_{\text{solvant}}\}, \alpha) + RT \ln a_I \quad (46)$$

$$= \mu_i^{**}(p, T, \{x_{\text{solvant}}\}, \alpha) + RT \ln \frac{c_I}{c^*} + RT \ln Y_{i,I} \quad (47)$$

$y_{i,I}$  représente l'écart au comportement de la solution diluée idéal, l'expérience montre que  $\lim_{x_{\text{solvant}} \rightarrow 1} y_I = 1$ .

On voit donc que  $\mu_i^{**}(p, T, \{x_{\text{solvant}}\}, \alpha)$  est le potentiel chimique d'un état hypothétique du soluté où il aurait à une concentration de 1 mol·L<sup>-1</sup> un comportement idéal en solution infiniment diluée. Cela constitue l'état de référence du soluté.

Remarque :

Pour l'étude des solutions il existe plusieurs conventions. On peut utiliser les fractions molaires où la molalité avec dans le cas idéal  $a_I = k_{i,I} x_I$  ou  $a_I = k_{i,I} \frac{m_I}{m^*}$ . Les indices  $x$ ,  $c$  et  $m$  faisant référence à la convention utilisée. Notez que la convention IUPAC repose sur la molalité qui a l'avantage de moins varier avec les conditions thermodynamiques.

### 3.5 Résumé et conclusion

Quelque soit les systèmes étudiés, l'écriture du potentiel chimique peut s'écrire de la forme :

$$\mu_I = \mu_I^{\text{id}} + RT \ln (a_I) \quad (48)$$

Strictement parlant l'état de référence n'est pas forcément considéré à la pression standard  $p^*$ . Cependant, pour les gaz l'état de référence est bien l'état standard (donc à la pression  $p^*$ ) et pour les phases condensées, le potentiel chimique dépend peu de la pression. On admet donc la forme plus générale :

$$\mu_I = \mu_I^* + RT \ln (a_I) \quad (49)$$

Avec :

Cas	Expression	État de référence
Gaz parfait	$a_i = \frac{P_i}{P^*}$	Gaz parfait pur à $p^*$
Gaz réel	$a_i = \frac{P_i}{P^*}$	Gaz pur considéré comme parfait à $p^*$
Solide/liquide seul dans sa phase	$a_i = 1$	Solide/liquide pur à $p$
Mélange idéal en phase condensée	$a_i = x_i$	Solide/liquide pur à $p$
Mélange réel en phase condensée	$a_i = \gamma_i x_i$	Solide/liquide pur à $p$
Solution idéale	$a_i = \frac{c_i}{c^*}$	Composé infiniment dilué dans le solvant considéré à $p$
Solution réelle	$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^*}$	Composé infiniment dilué dans le solvant considéré à $p$

Le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  est un gaz polluant à l'origine des pluies acides, problème écologique majeur dans les régions industrialisées. On étudie la réaction de solubilisation dans l'eau du  $\text{SO}_{2\text{lg}}$  considéré comme un gaz parfait. On suppose que la seule espèce présente dans l'eau est de le dioxyde de soufre hydraté  $\text{SO}_{2\text{aq}}$ . L'équation de réaction de dissolution est  $\text{SO}_{2\text{lg}} = \text{SO}_{2\text{aq}}$ .

1. Exprimer les potentiels chimiques du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  à la température  $T$ , à l'état gazeux et dissous dans l'eau.
2. Sous une pression de 1 bar de dioxyde de soufre maintenue constante, on peut dissoudre 25 L de  $\text{SO}_{2\text{lg}}$  dans un litre d'eau à 25 °C. En déduire la valeur de  $\mu_{\text{SO}_{2\text{aq}}}^{\circ,\text{ex}}$ .

Données :  $\mu_{\text{SO}_{2\text{lg}}}^{\circ} = -300,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 4 Propriétés colligatives

Les propriétés colligatives sont les propriétés ne dépendant pas du type de composés impliqués, autrement dit, des formules ne dépendant que des fractions molaires.

### 4.1 Pression osmotique

La pression osmotique est un principe physique abondamment utilisé pour la dessalinisation et par la nature pour des échanges de solvant.

Le système étudié correspond à deux liquides séparés par une membrane semi-perméable. Dans le compartiment 1, le solvant A est pur, dans le compartiment 2, il est mélangé à différents solutés de fraction molaire  $x_i$ . La membrane ne laisse passer que les molécules de solvant.

Pour qu'il y ait coexistence du solvant dans les deux compartiments, il faut qu'il y ait égalité du potentiel chimique dans les deux compartiments.

$$\mu_{A,1}(p_1, T) = \mu_{A,2}(p_2, T, x_A) \quad (50)$$

$$\mu_A^*(p_1, T) = \mu_A^*(p_2, T) + RT \ln(x_A) \quad (51)$$

On voit dans cette expression que les deux compartiments ne peuvent pas être à la même pression et que l'on ne peut pas négliger l'effet de la pression sur le potentiel chimique de A  $\mu_A^*(p, T)$  car on sait que  $x_A \neq 1$ . On va donc utiliser l'expression (38) prenant en compte cette variation du potentiel chimique avec la pression. On a alors :

$$\mu_A^*(T) + V_m^A(p_1 - p^*) = \mu_A^*(T) + V_m^A(p_2 - p^*) + RT \ln(x_A) \quad (52)$$

De plus on sait que  $x_A = 1 - \sum_i x_i$ . Cela permet d'en déduire l'expression de la pression osmotique après avoir fait un développement limité du logarithme en considérant que  $\sum_i x_i \ll 1$ .

$$V_m^A(p_1 - p_2) = RT \ln \left( 1 - \sum_i x_i \right) \approx -RT \sum_i x_i \quad (53)$$

$$\Rightarrow (p_2 - p_1) = \frac{RT \sum_i x_i}{V_m^A} \quad (54)$$

Cette relation est analogue à celle du gaz parfait. Elle traduit le fait que le solvant passe de la solution pure vers le compartiment contenant des solutés. Historiquement, la mesure de masse molaire s'est beaucoup faite avec des mesures d'osmose. Enfin, dans le procédé de dessalement de l'eau de mer, c'est l'osmose inverse qui est utilisée : pour faire passer le solvant du compartiment contenant des solutés vers le compartiment contenant de l'eau pure, on applique une pression supérieure à la pression osmotique.

### 4.2 Augmentation du point d'ébullition

De manière analogue, il est possible de quantifier l'évolution de la température d'ébullition d'un solvant qu'on notera A en présence d'un soluté, B. Là encore, il doit y avoir coexistence entre le liquide A et sa vapeur donc égalité des potentiels chimiques dans les deux phases. On notera  $x_A$  la fraction molaire du solvant dans la phase liquide et  $y_A$  la fraction molaire de A dans la phase vapeur.

$$\mu_A(p, T, x_A, 1) = \mu_A(p, T, y_A, g) \quad (55)$$

$$\mu_A^*(p, T, 1) + RT \ln(x_A) = \mu_A^*(p, T, g) + RT \ln(y_A) \quad (56)$$

Le soluté étant pris peu volatil (ce qui est particulièrement vrai dans le cas des soluté ioniques), la fraction molaire en A dans la phase vapeur est proche de 1, on a donc :

$$R \ln(x_A) = \frac{\mu_A^*(p, T, g) - \mu_A^*(p, T, l)}{T} \quad (57)$$

Le problème de cette expression est qu'il n'est pas forcément évident de connaître les potentiels chimique de A dans les deux phases. Heureusement, on peut utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz (23) pour faire le lien entre ces potentiels chimique et l'enthalpie molaire de vaporisation du composé A,  $L_{\text{vap},A}$ . On a en effet,

$$\left. \frac{\partial \frac{\mu_A^*(p, T, g) - \mu_A^*(p, T, l)}{T}}{\partial T} \right|_p = - \frac{\frac{L_{\text{vap},A}}{T^2}}{\frac{\partial H_A(g) - H_A(l)}{\partial T}} \quad (58)$$

Il faut ensuite intégrer la relation entre la température d'ébullition,  $T_{eb}$ , du composé pur et celle du mélange,  $T$  (l'enthalpie molaire étant considérée comme constante sur l'intervalle de température) :

$$\frac{\mu_A^*(p, T, g) - \mu_A^*(p, T, l)}{T} - \frac{\mu_A^*(p, T_{eb}, g) - \mu_A^*(p, T_{eb}, l)}{T_{eb}} = L_{\text{vap}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}} \right) \quad (59)$$

Or, pour le corps pur, à la température  $T_{eb}$  il y a équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide et donc  $\mu_A^*(p, T_{eb}, g) - \mu_A^*(p, T_{eb}, l) = 0$ . Ainsi, on a :

$$\ln(x_B) = \frac{\mu_A^*(p, T, g) - \mu_A^*(p, T, l)}{RT} - \frac{L_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}} \right) \quad (60)$$

On suppose que le soluté B est largement minoritaire donc  $x_B \ll 1$  donc  $\ln(x_B) = \ln(1 - x_B) = -x_B$ . De plus la température d'ébullition est peu modifiée donc  $\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}} \right) \approx \frac{T_{eb} - T}{T_{eb}^2}$  :

$$x_B \approx \frac{L_{\text{vap}}}{R} \frac{T - T_{eb}}{T_{eb}^2} \quad T - T_{eb} \approx x_B \frac{RT_{eb}^2}{L_{\text{vap}}} \quad (61)$$

Toutes les grandeurs de droite étant positives, la température d'ébullition est plus élevée que celle du composé pur. De plus, il faut bien faire attention à prendre en compte toutes les espèces dissoutes dans la relation précédente, ainsi, pour un sel ionique  $T - T_{eb} \approx \sum_i x_i \frac{RT_{eb}^2}{L_{\text{vap},i}}$  et il faut bien prendre en compte la fraction molaire de l'anion et celle du cation. Cette relation est également appelée loi de l'ébullioscopie.

#### 4.3 Abaissement du point de solidification

La démarche est strictement analogue au calcul précédent, la seule différence étant les états concernés :

$$\mu_A(p, T, s) = \mu_A(p, T, x_B, l) \quad (62)$$

$$\mu_A^*(p, T, s) = \mu_A^*(p, T, l) + RT \ln(x_B) \quad (63)$$

$$R \ln(x_B) = \frac{\mu_A^*(p, T, s) - \mu_A^*(p, T, l)}{T} = -I_{\text{fus}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) \quad (64)$$

$$x_B = - \frac{I_{\text{fus}}}{R} \frac{T - T_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}^2} \quad T - T_{\text{fus}} = -x_B \frac{RT_{\text{fus}}^2}{I_{\text{fus}}} \quad (65)$$

Ici, il y a abaissement du point de fusion/solidification. Cette relation est également appelée loi de la cryoscopie. Elle est en particulier utilisée pour abaisser le point de solidification de l'eau en salant les routes l'hiver. C'est également le principe de la mesure de la pureté d'un produit sur banc Költer, une température de fusion plus basse que celle attendue est signe de la présence d'impuretés.

Si les différentes grandeurs pour le solvant sont tabulées, il est possible de remonter à la masse molaire du soluté : la mesure de  $\Delta T$  en fonction de  $m_g$  est proportionnel à l'inverse de la masse molaire qui est alors la seule inconnue. En pratique, la cryoscopie est plus utilisée que l'ébullioscopie pour ce genre de mesure. De plus, l'incertitude est d'autant plus faible que la variation est facilement détectable, donc que la grandeur  $L_{\text{fg}}$  est petite. Le camphre est ainsi un composé de choix car il répond à ces critères.

## 5 Ce qu'il faut retenir

1. Connaitre la définition du potentiel chimique;
2. Savoir que pour qu'il y ait coexistence de la même espèce dans deux phases, il faut qu'il y ait égalité des potentiels chimiques;
3. Pouvoir exprimer le potentiel chimique en fonction des différentes grandeurs :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln(\alpha_i) \quad (66)$$

Cas	Expression	Etat de référence
Gaz parfait	$\alpha_i = \frac{P_i}{P^0}$	Gaz parfait pur à $p^0$
Gaz réel	$\alpha_i = \frac{f_i}{P^0}$	Gaz pur considéré comme parfait à $p^0$
Solide/liquide seul dans sa phase	$\alpha_i = 1$	Solide/liquide pur à $p$
Mélange idéal en phase condensée	$\alpha_i = x_i$	Solide/liquide pur à $p$
Mélange réel en phase condensée	$\alpha_i = \gamma_i x_i$	Solide/liquide pur à $p$
Solution idéale	$\alpha_i = \frac{c_i}{c^0}$	Composé infiniment dilué dans le solvant considéré à $p$
Solution réelle	$\alpha_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0}$	Composé infiniment dilué dans le solvant considéré à $p$

4. Être capable d'utiliser l'expression du potentiel chimique pour remonter aux propriétés colligatives;
5. Pouvoir utiliser les différentes dérivées du potentiel chimique pour remonter à une expression donnée (Gibbs-Helmholtz, évolution avec la pression)

## Troisième partie

# Le premier principe et ses applications

Dans cette partie nous allons considérer des transformations isochores et étudier essentiellement les effets de variations de température et de la composition du système sur l'enthalpie du système. L'application du premier principe nous donne :

$$\Delta H = W' + Q \quad (67)$$

où  $W'$  est le travail des forces autres que les forces de pression et  $Q$  le transfert thermique échangé avec l'extérieur. Dans la plupart des situations on aura  $W' = 0$ , le cas particulier du travail électrique sera traité en cours d'électrochimie.

## 1 Évolution d'un système

En considérant les variables  $p$ ,  $T$ , et  $\xi$ , on a pour une transformation élémentaire :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} d\xi \quad (68)$$

Ou pour une transformation à pression constante :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} d\xi \quad (69)$$

On fait ainsi apparaître deux grandeurs d'intérêt :

### 1.1 Capacité thermique molaire à pression constante

Par définition,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} = C_p \quad (70)$$

où  $C_p$  est la capacité thermique à pression constante du système. Toute la thermoéchimie reposant sur le fait que la composition du système peut évoluer ou préférera faire apparaître explicitement les quantités de matière des différents constituants  $i$  et utiliser les grandeurs molaires correspondantes :

$$C_p = \sum_i n_i C_{p,m}(i) \quad (71)$$

### 1.2 Enthalpie de réaction

L'enthalpie de réaction est ainsi définie comme :

$$\Delta_r H(T, p, \xi) = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p} = \sum_i \psi_i H_{m,i}(T, p, \xi) \quad (72)$$

### 1.2.1 Enthalpie de réaction et enthalpie standard de réaction

A priori, l'enthalpie de réaction dépend des trois paramètres  $p$ ,  $T$ , et  $\xi$ . Afin de pouvoir utiliser cette grandeur on voudrait pouvoir utiliser des valeurs tabulées et dépendant donc moins du système.

#### Dépendance de la composition du milieu

Dans le cas d'un mélange idéal gazeux ou en phase condensée, on a montré que l'on peut mettre le potentiel chimique d'un constituant  $i$  sous la forme :

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (73)$$

En utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz on peut faire le lien entre le potentiel chimique et l'enthalpie molaire :

$$\frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{H_{m,i}(T, p, x_i)}{T^2} \quad (74)$$

Or,

$$\frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial \left( \frac{\mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial \left( \frac{\mu_i^*(T, p)}{T} \right)}{\partial T} + 0 = -\frac{H_{m,i}^*(T, p)}{T^2} \quad (75)$$

On a donc,

$$H_{m,i}(T, p, x_i) = H_{m,i}^*(T, p) \quad (76)$$

Les enthalpies molaires ne dépendent pas des fractions molaires et donc l'enthalpie de réaction ne dépend pas de l'avancement de la réaction,  $\Delta_r H(T, p, \xi) = \Delta_r H(T, p)$ .

#### Dépendance de la pression

Pour un gaz parfait l'enthalpie ne dépend que de la température et pour un corps pur condensé elle varie très peu avec la pression, on peut ainsi se ramener à la pression standard :

$$H_{m,i}^*(T, p) \approx H_{m,i}^{ss}(T, p^*) \quad (77)$$

Ainsi, pour une réaction entre constituants idéaux :

$$\Delta_r H(T, p, \xi) \approx \Delta_r H^*(T) \quad (78)$$

Remarque :

L'hypothèse d'idéalité n'est pas strictement nécessaire, il suffit que les coefficients d'activités ne dépendent pas de la température.

### 1.2.2 Échange thermique et enthalpie de réaction

Pour une transformation isotherme et isobare on a pour une réaction d'avancement  $\xi$  :

$$\Delta_r H = Q = \int_0^\xi \Delta_r H^*(T) d\xi = \Delta_r H^*(T) \times \xi \quad (79)$$

Le signe de  $\Delta_r H^*$  est donc déterminant pour prévoir les échanges thermiques liés à la réaction :

- Si  $\Delta_r H^\circ > 0$  la réaction est endothermique, le système reçoit du transfert thermique lors de la réaction;
- Si  $\Delta_r H^\circ < 0$  la réaction est exothermique, le système cède du transfert thermique lors de la réaction;
- Si  $\Delta_r H^\circ = 0$  la réaction est athermique, il n'y a pas d'échange de transfert thermique lors de la réaction;

### 1.2.3 Influence de la température

Bien que les données soient le plus souvent tabulées à 298 K, il est nécessaire de connaître la valeur des différentes grandeurs de réaction à d'autres températures. En particulier lorsque la température est très éloignée de la température de référence, comme en métallurgie.

Lorsque les écarts sont faibles, les grandeurs de réactions peuvent être considérées comme constantes. Il s'agit de l'approximation d'Ellingham. Cette approximation est souvent utilisée pour l'enthalpie et l'entropie de réaction.

Si les écarts sont plus élevés, les lois de Kirchoff permettent de calculer plus précisément l'évolution avec la température. En partant de la relation suivante :

$$\left. \frac{\partial H^\circ}{\partial T} \right|_{p, I} = C_p^\circ \quad (80)$$

La dérivée de l'enthalpie de la réaction est alors :

$$\left. \frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} \right|_{p, I} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_j \bar{v}_j C_{p,j}^\circ \quad (81)$$

De plus, l'enthalpie standard de réaction dépend seulement de la température (car la pression est fixée et que l'on a un comportement idéal) :

$$\frac{d \Delta_r H^\circ}{d T} = \Delta_r C_p^\circ \quad (82)$$

L'approximation d'Ellingham est d'autant plus justifiée que  $\Delta_r C_p^\circ$  est proche de zéro. C'est en pratique souvent le cas car d'une part les  $C_p^\circ$  sont du même ordre de grandeur et d'autre part les sommes des coefficients stochiométrique des réactifs et des produits sont souvent proches.

*À*Dès qu'il y a un changement d'état, il y a discontinuité de l'enthalpie, l'approximation d'Ellingham est alors directement mise en défaut. Il faut donc bien faire attention à toute les enthalpies de changement d'état s'il y a de telles transformations avec la température.

### 1.3 Bilan

Si l'on considère une réaction chimique d'avancement  $\xi$ , et un système évoluant entre les températures  $T$  et  $T'$  on aura donc (en considérant que les capacités molaires massiques ne dépendent pas de la température) :

$$\Delta H = W' + Q \quad (83)$$

$$\Delta H = \underbrace{\int_0^\xi \Delta_r H^\circ(T) d\xi}_{\text{Enthalpie libérée par la réaction}} + \underbrace{\sum_i \int_T^{T'} n_i C_{p,i} dT}_{\text{Enthalpie des composés chimiques après réaction}} \quad (84)$$

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ + \sum_i n_i C_{p,i} \Delta T \quad (85)$$

Dans cette expression, il reste encore deux problèmes à résoudre :

- Quelle est la valeur de l'enthalpie (standard) de réaction ?
- Quels composés et avec quelle quantité de matières sont à considérer pour l'évolution en fonction de la température ?

## 2 Détermination d'enthalpie de réaction

### 2.1 Utilisation de valeur tabulée

#### 2.1.1 Quelques enthalpies particulières

☞ L'enthalpie standard de formation correspond à l'enthalpie standard de réaction pour former une mole de ce composé à partir des corps purs simple qui le compose dans leurs états standards de référence.

Par exemple, l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide correspond à l'enthalpie de réaction de la réaction suivante :



À Normalement, il faut préciser la température, cependant, les données sont tabulées à 298,15 K. Donc si la température n'est pas précisée, c'est que les données sont fournies à cette température.

À Par définition, l'enthalpie standard de formation des corps purs simple dans leur état standard est nulle.

☞ L'enthalpie de dissociation d'une liaison correspond à l'enthalpie de réaction à 298,15 K pour la rupture homolytique d'une liaison où les composés sont tous en phase gaz.

À Les enthalpies de liaison sont des valeurs moyennées sur différentes molécules représentatives. Le calcul est donc généralement moins précis qu'avec les enthalpies de formation.

À Les énergies de liaison sont en fait des énergies internes à 0 K, cependant, on les confond souvent avec les enthalpies correspondantes à 298 K.

#### 2.1.2 Calcul à partir des enthalpies standard de formation

Il est ensuite possible de calculer n'importe quelle enthalpie de réaction en utilisant un cycle de Hess. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, le chemin fictif qui permet de dissocier les réactifs en leur corps purs simples avant de reformer les produits à partir de ces mêmes corps purs simples permet de n'avoir recours qu'aux enthalpies standard de formation. L'enthalpie standard de réaction vaut alors :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \bar{\nu}_i \Delta_f H^\circ (i) \quad (27)$$

On s'intéresse à la réaction :



A partir des enthalpies standard de formation de tous les composés (tableau 4), calculer l'enthalpie standard de la réaction.

Composé	$\text{C}_2\text{H}_{6(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	-23,7	-393,5	-286,8

TABLEAU 3 – Enthalpies standard de formation de quelques composés.

### 2.1.3 À partir des enthalpies de dissociation de liaison

☞ Enthalpie de dissociation d'une liaison correspond à l'enthalpie de réaction à 298,15 K pour la rupture homolytique d'une liaison où les composés sont tous en phase gaz.

#### ☞ Enthalpie standard de formation de $\text{HCl}_{(\text{g})}$

Connaissant les enthalpies standard de liaison  $D_{\text{Cl-Cl}} = 239,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D_{\text{H-H}} = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $D_{\text{H-Cl}} = 428,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculer l'enthalpie de formation de  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  à 298 K.

⚠ Les enthalpies de liaison sont des valeurs moyennées sur différentes molécules représentatives. Le calcul est donc généralement moins précis qu'avec les enthalpies de formation.

⚠ Les énergies de liaison, les énergies réticulaires, affinités électroniques, énergies d'ionisation sont en fait des énergies internes à 0 K, cependant, on les confond souvent avec les enthalpies correspondantes à 298 K.

## 2.2 Détermination expérimentale par calorimétrie

L'utilisation d'un calorimètre permet d'avoir une évolution isobare adiabatique. Expérimentalement, on prend en compte la masse en eau du calorimètre pour modéliser les pertes de transferts thermiques dans le calorimètre. Il faut cependant bien faire attention aux corrections à apporter (capacité du calorimètre, mélange, dilution). La détermination de l'enthalpie de réaction se fait grâce à un bilan en enthalpie, en décomposant la réaction chimique en deux temps (cf. exemple) :

- L'évolution des quantités de matière à la température initiale
- Le changement de température du milieu dû au transfert thermique échangé

→ Considérons la réaction d'oxydation du magnésium métallique dans l'eau acide<sup>a</sup> :



Dans un calorimètre dont la masse en eau,  $m_{\text{eau}_0}$ , a été déterminée on ajoute 125 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol·L<sup>-1</sup> puis 400 mg de Mg solide fraîchement découpé. On mesure alors l'évolution de la température jusqu'à ce que tout le magnésium est consommé et que la température soit stable. Déduire de cette expérience l'enthalpie standard de la réaction.

Remarque :

La calorimétrie sur le plan expérimental peut également être effectuée sur la décomposition de l'eau oxygénée,<sup>b</sup> ou pour déterminer des enthalpies standard de réaction pour l'acide phosphorique.<sup>c</sup>

<sup>a</sup>. Cette manipulation peut être trouvée dans : D. Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Acide-Base*, p. 190.

<sup>b</sup>. Partie de Buchère *Épreuve orale du CAPES de chimie Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier* p 85.

<sup>c</sup>. Posset *Chimie physique expérimentale* p 82; Danielle Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille acide-base* p 190; François Souté *Travaux pratiques de chimie* p 73.

### 3 Applications

#### 3.1 Calcul d'une température de flamme

Les réactions chimiques sont généralement exo ou endothermiques, dans le cas de réaction adiabatiques monobares, il est alors possible de prédire l'état final du système. En particulier, il est possible d'avoir une estimation de la température atteinte.

De la même manière que pour la calorimétrie, un bilan en enthalpie en décomposant l'évolution des quantités de matière et changement de température va permettre de connaître la température finale.

► Pour un chalumeau à acétylène, le carburant est l'acétylène et le comburant de l'oxygène pur dans des conditions stochiométriques. En raison de la température de flamme très élevée, les produits de combustion sont CO et H<sub>2</sub>. Pour calculer la température, on considère que la réaction est totale.



Données ( $\Delta_f H^\circ$  en kJ · mol<sup>-1</sup>,  $C_p^*$  en J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>) :

Composé	C <sub>2</sub> H <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	CO <sub>(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	226,7		-110,53	
$C_p^*$ en J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	43,93	29,36	29,14	28,82

TABLEAU 4 – Enthalpies standard de formation de quelques composés.

Pour le cycle thermodynamique, on considère que la réaction a lieu à 298 K puis que les réactifs sont portés à la température finale.

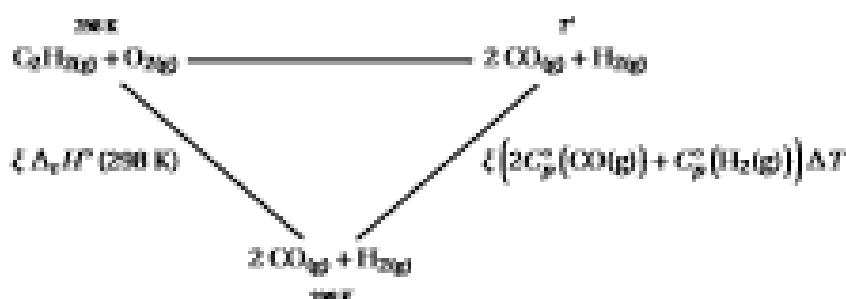


FIGURE 2 – Calcul d'une température de flamme.

En appliquant le premier principe au système, avec une évolution supposée adiabatique, monobare, et une transformation totale.

Le bilan donne :

$$\Delta H = W + Q = 0 \quad (31)$$

$$\Delta H = \underbrace{\Delta_f H^\circ}_{\text{Energie libérée par la réaction}} + \underbrace{\xi \left[ 2C_p^\circ(\text{CO(g)}) + C_p^\circ(\text{H}_2\text{g}) \right] \Delta T}_{\text{Chaudissement des composés chimiques après réaction}} \quad (32)$$

$$\Leftrightarrow \Delta T = \frac{-\Delta_f H^\circ}{2C_p^\circ(\text{CO(g)}) + C_p^\circ(\text{H}_2\text{g})} \quad (33)$$

Il faut calculer l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_f H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \times -110,53 - 226,7 = -447,76 \text{ kJ/mol}^{-1} \quad (34)$$

Pour rappel, par convention, les enthalpies standard de formation des corps pur simple dans leur état standard de référence sont nulles.

L'application numérique finale donne :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_f H^\circ}{2C_p^\circ(\text{CO(g)}) + C_p^\circ(\text{H}_2\text{g})} = \frac{-447,76 \cdot 10^3}{2 \times 29,14 + 28,82} = 5140 \text{ K} \quad (35)$$

En pratique, la température atteinte est de l'ordre de 3100 K. Les écarts peuvent venir, entre autres, de l'hypothèse d'adiabaticité, de l'évolution des  $C_p^\circ$  avec la température qui n'est pas prise en compte (elles peuvent facilement varier d'un facteur 2 entre 298 et 3000 K), de n'avoir considéré qu'une réaction pour modéliser la combustion.

⚠ Il faut faire très attention à la conversion entre joules (pour les  $C_p^\circ$ ) et kilojoules par mol (pour les  $\Delta_f H^\circ$ ). Le facteur 1000 change légèrement l'application numérique!

⚠ Il faut faire bien attention aux changements d'états qui peuvent avoir lieu avec les changements de température.

⚠ Pour les combustions :

- à l'air libre
- ou pour une réaction non totale,
- qui n'a pas lieu dans les conditions stochiométriques,

il faut bien penser à prendre en compte l'élévation de température des composés chimiques ne réagissant pas (dissolve de l'air, réactifs non consommés).

## 3.2 Réactions auto-entretenues

Pour les réactions exothermiques, l'utilisation de la chaleur formée est un enjeu industriel pour éviter d'avoir à utiliser des systèmes de refroidissement coûteux. Il est donc très courant d'utiliser la chaleur produite par une étape pour (pré)chauffer les réactifs en entrée. En effet, il est courant d'avoir à se placer à des températures élevées pour qu'une réaction ait lieu sur le plan thermodynamique et cinétique.

⚠ Dans la métallurgie du zinc, après une étape de flottation pour concentrer le minerai en zinc, une étape de grillage permet de passer d'un sulfure de zinc – ZnS, blende ou sphalérite – à l'oxyde en présence de dioxygène pour former du dioxyde de soufre et de l'oxyde de zinc avant un traitement électrochimique ultérieur. La réaction a lieu à 1350 K. Comme la réaction

est exothermique, une des questions sur le plan industriel est de savoir si la chaleur dégagée par la réaction permet d'amener les réactifs à la température de 1350 K, la réaction est alors dite « auto-entretenue ».

1. Donner l'équation de la réaction de grillage.
2. Calculer l'enthalpie de réaction à 298 et 1350 K.
3. Si le minerai est constitué de blende pure, que la combustion est effectuée dans des conditions stoechiométriques et que la source de dioxygène est de l'air. À quelle température est-il possible de porter les réactifs avec la chaleur libérée par la réaction ?
4. En pratique, le minerai n'est pas de la blende pure mais un mélange de blende et de nombreux autres composés. En modélisant ces impuretés par une gangue de silice, quelle est la teneur maximale en silice notée  $x$  – exprimée en % d'atomes de silice par atome de zinc – pour que la réaction soit auto-entretenue ?

Données ( $\Delta_f H^\circ$  en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_p^*$  en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

	$\text{ZnO(s)}$	$\text{ZnS(s)}$	$\text{SO}_2(\text{g})$		$\text{ZnO(s)}$	$\text{ZnS(s)}$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$	-348,0	-202,9	-296,9	$C_p^*$	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

1.



2.

$$\Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ (\text{ZnO(s)}) + \Delta_f H^\circ (\text{SO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ (\text{ZnS(s)}) = -348,0 - 296,9 + 202,9 \quad (97)$$

$$= -442,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (98)$$

La relation de Kirchoff 1.2.3 permet de calculer la valeur de l'enthalpie de réaction à 1350 K :

$$\Delta_r H^\circ (1350 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^* \Delta T \quad (99)$$

$$\Delta_r C_p^* = C_p^*(\text{SO}_2(\text{g})) + C_p^*(\text{ZnO(s)}) - C_p^*(\text{ZnS(s)}) - \frac{3}{2} C_p^*(\text{O}_2(\text{g})) \quad (100)$$

$$= 51,1 + 51,6 - 58,1 - 1,5 \times 34,2 = -6,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (101)$$

$$\Delta_r H^\circ (1350 \text{ K}) = -442,0 - 6,7 \cdot 10^{-3} (1350 - 298) = -449,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (102)$$

3. Pour le grillage complet d'une mole de blende, il faut 1,5 mol de dioxygène, il y a donc 6 moles de diazote également introduites dans le système. La réaction étant totale et en supposant que la totalité de la chaleur produite sera à échauffer les réactifs :

$$n \Delta_r H^\circ (1350 \text{ K}) + n \left( C_p^*(\text{ZnS(s)}) + 1,5 C_p^*(\text{O}_2(\text{g})) + 6 C_p^*(\text{N}_2(\text{g})) \right) \Delta T = 0 \quad (103)$$

La température maximale théorique que l'on peut atteindre vaut donc :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ (1350 \text{ K})}{C_p^*(\text{ZnS(s)}) + 1,5 C_p^*(\text{O}_2(\text{g})) + 6 C_p^*(\text{N}_2(\text{g}))} = \frac{449 \cdot 10^3}{58,1 + 1,5 \times 34,2 + 6 \times 30,7} = 1529 \text{ K} \quad (104)$$

Les réactifs peuvent donc être portés à 1827 K ce qui est largement suffisant pour entretenir la réaction.

4. Pour tenir compte de la gangue, il faut prendre en compte la présence de la silice dans le bilan établi à la question précédente.

$$n\Delta_f H^\circ(1350 \text{ K}) + n \left( C_p^*(\text{ZnS}(\text{s})) + 1,5C_p^*(\text{O}_2(\text{g})) + 6C_p^*(\text{N}_2(\text{g})) + xC_p^*(\text{SiO}_2(\text{s})) \right) \Delta T = 0 \quad (105)$$

$$x = \frac{1}{C_p^*(\text{SiO}_2(\text{s}))} \left( \frac{-\Delta_f H^\circ(1350 \text{ K})}{\Delta T} - C_p^*(\text{ZnS}(\text{s})) + 1,5C_p^*(\text{O}_2(\text{g})) + 6C_p^*(\text{N}_2(\text{g})) \right) \quad (106)$$

$$= \frac{1}{72,5} \left( \frac{449 \cdot 10^3}{1052} - 58,1 - 1,5 \times 34,2 - 6 \times 30,7 \right) = 1,84 \quad (107)$$

Soit une teneur en silice maximale de 65 %. En pratique, l'impureté prédominante est du fer et la teneur en blonde est de l'ordre de 80 % en fraction massique.

### 3.3 Calcul d'une énergie réticulaire

Pour calculer certaines grandeurs comme l'énergie réticulaire ( $E_r$ ), le premier principe permet de décomposer les variations d'énergie pour aboutir à une grandeur recherchée. L'énergie réticulaire correspond à la formation d'un cristal ionique à partir de ses ions isolés en phase gazeuse.

► Pour calculer l'énergie réticulaire du chlorure de sodium, on doit calculer la grandeur de réaction associée à la réaction :



Données (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{(\text{g})}) &= -411,12 & \Delta_{\text{sub}} H(\text{Na}) &= 107,30 & \Delta_f H^\circ(\text{Cl}) &= 121,30 \\ IE(\text{Na}) &= 495,84571 & AE(\text{Cl}) &= 348,61106 \end{aligned}$$

Pour cela, on considère que le système est isolé et sans travail des forces de pression. La variation d'énergie interne sera alors égale à la chaleur échangée entre différents états d'équilibre connus.

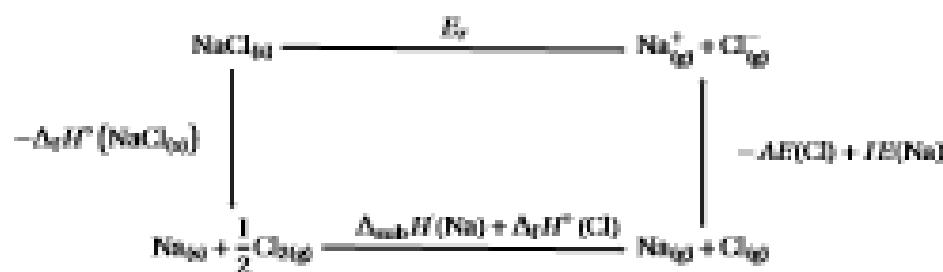


FIGURE 5 – Cycle de Born-Haber pour calculer l'énergie réticulaire du chlorure de sodium.

On en déduit :

$$E_r = -\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{(\text{g})}) + \Delta_{\text{sub}} H(\text{Na}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}) - AE(\text{Cl}) + IE(\text{Na}) \quad (109)$$

$$= 411,12 + 107,30 + 121,30 - 348,61106 + 495,84571 \quad (110)$$

$$= 786,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (111)$$

Techniquement, les affinités électroniques et énergies-d'ionisation correspondent à des  $\Delta_f U^\circ$  à 0 K et on a ici mélangé enthalpie et énergie interne. Pour se ramener à une « vraie » énergie interne, il faut corriger du terme  $pV$  qui relie les grandeurs. En première approximation (les gaz étant considérés comme parfait et en négligeant le terme  $pV$  pour les phases condensées), le lien entre les deux grandeurs est :

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_f U^\circ + \sum_{i \text{ gaz}} n_i RT \quad (112)$$

## 4 Capacité numérique et premier principe

L'instituté de la capacité numérique au programme est :  
"Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système n'ayant d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données."

Il s'agit donc d'un mélange de cinétique et de thermodynamique. Il faut faire un bilan d'enthalpie sur une évolution élémentaire,  $d\xi$ , d'une réaction. L'évolution de  $\xi$  au cours du temps dépend elle-même de la température par la constante de réaction qui suit la loi d'Arrhenius.

L'exercice que nous allons faire est fortement inspiré du TD proposé par Raphaël Blareau (disponible sur ce [lien](#)) , professeur en CPGE au lycée Pierre de Fermat de Toulouse. Vous pouvez trouver un corrigé détaillé dans la [vidéo](#) en lien.

► On étudie une réaction chimique isobare modélisée par une unique réaction de type :



La réaction se fait en réacteur fermé homogène avec initialement une mole de réactif et une température de  $T_0 = 298$  K. On considère une réaction d'ordre 1 et que la constante de vitesse de la réaction suit la loi d'Arrhénius.

Données utiles pour le problème :

- Enthalpie standard de la réaction à 298 K :  $\Delta_r H^\circ(298K) = -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Capacité thermique du réacteur :  $C = 250 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- Capacité thermique molaire standard du réactif :  $c_A^\circ = 30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Capacité thermique molaire standard du produit :  $c_B^\circ = 20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constante cinétique à 298 K :  $k_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- Energie d'activation de la réaction :  $E_a = 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 4.1 Mise en équation pour une évolution adiabatique

1. Montrer que le bilan de matière de la réaction peut s'écrire sous la forme suivante ( $\xi$  désigne l'avancement de la réaction) :

$$d\xi = k(T) \cdot (n_A - \xi) dt$$

2. Montrer qu'un bilan enthalpique permet de trouver l'équation proposée ci-dessous :

$$dT = \frac{-\Delta_r H^\circ(T) \cdot d\xi}{C + c_A^\circ \cdot (n_A - \xi - d\xi) + c_B^\circ \cdot (\xi + d\xi)}$$

3. Montrer qu'en considérant une réaction totale, la température finale atteinte par la réaction (en considérant une transformation adiabatique) est :

$$T_{\text{adiabatique}} = T_0 - \frac{n_A \cdot \Delta_r H^\circ(298K)}{C + n_A \cdot c_B^\circ}$$

4. À l'aide d'un programme python, tracer l'évolution temporelle de la température et comparer la valeur finale à la température  $T_{\text{adiabatique}}$  qui devrait être atteinte.

Le modèle utilisé n'est donc pas entièrement satisfaisant. Nous allons donc prendre en compte la variation de l'enthalpie libre avec la température que nous avons négligé.

5. Exprimer  $\Delta_q H^\circ(T)$  en fonction de  $\Delta_q H^\circ(T_0)$ , de  $T$ , de  $T_0$  et des capacités thermiques molaires standard  $c_A^\circ$  et  $c_B^\circ$ . Ces deux dernières grandeurs sont supposées indépendantes de la température. Tracer alors l'évolution de la température en fonction du temps dans le cadre de ce modèle.

## **5 Ce qu'il faut retenir**

1. Énoncé du premier principe;
2. Savoir faire un bilan lors d'une transformation;
3. Savoir poser un cycle thermodynamique;
4. Ne pas mélanger I et kI;
5. Ne pas oublier de prendre en compte les composés chimiques inertes ou n'ayant pas réagi dans le bilan;
6. Prendre en compte les changements d'état si nécessaire dans le bilan et les grandeurs de réaction;

## Quatrième partie

# Application du second principe à l'évolution des systèmes chimiques

### 1 Énoncé du second principe

Pour tout système isolé, il existe une fonction d'état extensive  $S$ , appelée entropie. Lors d'une évolution, l'entropie ne peut que croître. La variation d'entropie peut être décomposée en deux composante : une composante réversible dit terme d'échange et une composante irréversible.

$$dS = \delta_r S + \delta_i S \quad (113)$$

Pour un système de température uniforme, le terme d'échange  $\delta_r S$  est égal à :

$$\delta_r S = \frac{Q}{T} \quad (114)$$

et si la transformation est monotherme  $\delta_r S = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$ . Pour toute transformation d'un système  $\delta_r S \geq 0$ .

C'est l'aspect *non conservatif* de l'entropie qui en fait un principe d'évolution à la différence du premier principe qui permet de faire des bilans.

En utilisant le premier principe et la définition de  $G$  pour une évolution monobare et monotherme :

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (115)$$

$$= \delta W + \delta W' + \delta Q + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad \text{premier principe} \quad (116)$$

$$= \delta W' + \delta Q + pdV + Vdp - T \left( \delta_r S + \frac{\delta Q}{T} \right) - SdT \quad \text{second principe} \quad (117)$$

$$= \delta W' + Vdp - SdT - \delta_r S \times T \quad (118)$$

car  $\delta W = -pdV$  pour une évolution monobare pour un système à l'équilibre mécanique. Si il n'y a pas d'autre force que les forces de pression ayant un travail, alors :

$$dG = Vdp - SdT - \delta_r S \times T \quad (119)$$

La différentielle de  $G$  est également égale à :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (120)$$

$$= Vdp - SdT + \sum_k \Delta_r G_k d\zeta_k \quad (121)$$

(expression adaptée de l'équation (19) pour un mélange) car  $dn_i = \sum_k \psi_{i,k} d\zeta_k$  avec  $k$  équations bilans ayant lieu simultanément dans le milieu.

L'égalité de ces deux expressions impose alors un critère d'évolution lié aux transformations chimiques :

$$T\delta_r S = - \sum_k \Delta_r G_k d\zeta_k \quad (122)$$

Comme le terme  $T\delta_S S$  ne fait que croître jusqu'à atteindre un état d'équilibre, le critère d'évolution est donc :

$$\sum_k \Delta_r G_k d\xi_k < 0 \quad (123)$$

ou plus simplement  $\Delta_r G d\xi < 0$  si une seule réaction a lieu dans le milieu.

## 2 Notion d'affinité chimique

Le critère d'évolution établit précédemment l'a été pour une évolution monobase et monotherme. Une des questions qui surgit naturellement est donc de savoir ce qui se passe pour d'autres types de transformation. L'introduction de l'affinité chimique permet d'éviter d'avoir à refaire des calculs analogues pour chaque type de transformation.

$$\alpha' = -\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T, P} = -\left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{P, S} = -\left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right|_{V, S} = -\left. \frac{\partial F}{\partial \xi} \right|_{V, T} \quad (124)$$

Le critère d'évolution devient alors général quelque soit le type de la transformation :

$$\alpha' d\xi > 0 \quad (125)$$

ou  $\sum_k \alpha'_k d\xi_k > 0$  si il y a plusieurs réactions ayant lieu simultanément. Il s'agit de la formule de De Donder.

Dans la suite nous travaillerons seulement avec  $\Delta_r G$ . Bien que l'affinité chimique ne fasse pas partie des programmes de CPGE, il peut être bien d'avoir en tête cette définition plus générale avec l'affinité chimique.

## 3 Équilibre et déplacement d'équilibre

### 3.1 Constante d'équilibre

Il est possible de ré-écrire l'expression de enthalpie libre de réaction en fonction du potentiel chimique :

$$\Delta_r G(T, p, \{x_i\}) = \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i(T, p, x_i) \quad (126)$$

$$= \sum_i (\mu_i^*(T) + RT \ln(a_i)) \quad (127)$$

$$= \Delta_r G^*(T) + RT \sum_i \bar{\nu}_i \ln(a_i) = \Delta_r G^*(T) + RT \ln \left( \prod_i a_i^{\bar{\nu}_i} \right) \quad (128)$$

La grandeur dans le logarithme est appelé **quotient de réaction** (ou quotient réactionnel) et est notée  $Q$ .

$$Q = \prod_i a_i^{\bar{\nu}_i} \quad (129)$$

La constante d'équilibre thermodynamique standard est définie par la relation et permet de simplifier la condition d'évolution :

$$\Delta_r G^* + RT \ln K^*(T) = 0 \quad (130)$$

La constante d'équilibre standard  $K^\circ(T)$  ne dépend que de la température.

Remarque :

L'expression  $\Delta_f G = \sum_i \nu_i \mu_i$  est exacte, en revanche l'expression  $\Delta_f G = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln(a_i))$  est en réalité une approximation pour les phases condensées puisque l'on néglige l'influence de la pression sur les potentiels chimiques des composés en phase condensées.

### 3.2 Loi d'action de masse

La condition d'équilibre devient alors :

$$\Delta_f G_{\text{std}} = RT \ln \left( \frac{Q}{K^\circ} \right) = 0 \iff Q_{\text{std}} = K^\circ(T) \quad (131)$$

Qui est la loi d'action de masse ou loi de **Guldberg et Waage**. La condition d'évolution qui correspond au fait d'avoir une affinité nulle est alors simple :

- si  $Q < K^\circ(T)$  alors la réaction va aller dans le sens direct jusqu'à atteindre un état d'équilibre (si possible);
- si  $Q > K^\circ(T)$  alors la réaction va aller dans le sens indirect jusqu'à atteindre un état d'équilibre (si possible);
- si  $Q = K^\circ(T)$  alors la réaction est à l'équilibre;

On peut illustrer graphiquement la condition d'évolution :



FIGURE 4 – Illustration graphique du critère d'évolution ( $\rightarrow$  = évolution dans le sens direct  
 $\leftarrow$  = évolution dans le sens indirect)

### A. La valeur de $K^\circ$ n'a aucune implication sur le fait de prévoir le sens d'évolution de la réaction.

Une réaction avec une constante de  $10^{200}$  peut tout de même aller dans le sens indirect si le quotient réactionnel est plus élevé !

Un contre-exemple simple pour une réaction pour laquelle la constante d'équilibre vaut  $10^8$ . Pour différents états initiaux (pour simplifier, ce sont les activités qui sont données) :

	A	B	C	D	Q
état initial 1	1	1	0	0	0
état initial 2	$10^{-4}$	$10^{-4}$	1	1	$10^8$
état initial 3	10	10	$10^{12}$	$10^{-2}$	$10^8$

TABLEAU 5 – Différents cas montrant qu'une réaction avec une constante d'équilibre très élevée peuvent tout de même aller en sens indirect.

Dans le premier cas, l'évolution se fait dans le sens direct, alors que dans les deux cas suivants, la réaction va évoluer dans le sens indirect et ce malgré le fait que  $K \gg 1$ . De plus, dans le

cas 3, un produit est tout de même largement minoritaire malgré le fait que la constante d'équilibre  $K$  soit très grande.

**Remarque importante :**

On distingue bien :

- $Q_{\text{eq}}$  qui s'exprime en fonction des paramètres intensifs ( $f_i, p_i, x_i \dots$ ) du système à l'équilibre;
- $K^*(T)$  qui s'exprime à partir des grandeurs standard et peut être calculé à partir des tables.

### 3.3 Évolution de la constante d'équilibre standard avec la température

Pour avoir l'évolution de la constante d'équilibre avec la température, il faut partir de la relation de Gibbs-Helmholtz (équation (23)) et du lien entre  $\Delta_g G^\circ$  et  $K^*$  (équation (130)).

$$\frac{d \frac{\Delta_g G^\circ}{T}}{dT} = -\frac{\Delta_g H^\circ}{T^2} \iff \frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta_g H^\circ}{RT^2} \quad (132)$$

C'est la relation de Van't Hoff. La valeur de  $T$  telle que  $\ln K^* = 0$  ( $K^* = 1$ ) est appelée température d'inversion.

 Il faut bien faire attention au signe! Dans Gibbs-Helmholtz c'est un  $\ominus$  dans Van't Hoff, c'est un  $\oplus$ .

En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, l'intégration de la relation établie ci-dessus :

$$\ln [K^*(T)] = \ln [K^*(T_0)] - \frac{\Delta_g H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (133)$$

Cette relation permet de voir qu'une élévation de température va augmenter la valeur de la constante d'équilibre si la réaction est endothermique.

### 3.4 Si la pression n'est pas égale à la pression standard $\mathcal{N}^{\mathcal{P}++}$

Jusqu'à présent, de nombreuses relations ont fait intervenir des grandeurs standard où la pression est égale à  $p^\circ$ , mais tout ne s'effectue pas à pression standard (la synthèse de l'ammoniac s'effectue à 200 bars). Dans ce cas là, il suffit de repartir de l'expression de l'affinité (128) en prenant en compte le terme lié à la pression

$$\Delta_g G = \sum_i \psi_i \mu_i = \sum_i [\mu_i^\circ + RT \ln (a_i)] + \int_{p=p^\circ}^p \Delta_g V dp \quad (134)$$

À partir de la constante d'équilibre, la condition d'équilibre devient alors :

$$RT \ln \frac{Q}{K^\circ \exp \left( - \int_{p=p^\circ}^p \frac{\Delta_g V}{RT} dp \right)} = 0 \quad (135)$$

## 4 Lien entre les différentes grandeurs de réactions

### 4.1 Lien entre enthalpie libre de réaction et enthalpie libre standard de réaction

On a vu dans l'application du premier principe que :

$$\Delta_r H(T, p, \zeta) = \Delta_r H^\circ(T) \quad (136)$$

En revanche, on ne peut pas assimiler aussi simplement enthalpie libre de réaction et enthalpie libre standard de réaction (heureusement sinon cela signifierait que  $K^\circ = 1$  pour toutes les réactions). Cela est principalement dû au fait l'entropie de réaction dépend fortement de la composition du milieu et que l'on ne peut donc pas considérer le mélange de la même manière que les corps purs. Plus exactement, on a :

$$\Delta_r S(T, p, \{x_i\}) = - \sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = - \sum_i n_i \frac{\partial (\mu_i^\circ + RT \ln \alpha_i)}{\partial T} = \Delta_r S^\circ + R \ln \prod_i (\alpha_i^\circ) \quad (137)$$

En conclusion, même en se plaçant à la pression standard :

$$\Delta_r G(T, p^\circ, \{x_i\}) \neq \Delta_r G^\circ(T) \quad (138)$$

### 4.2 Calculs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à partir de $K^\circ$

On a :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (139)$$

Ainsi, en considérant que  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de la température (approximation d'Ellingham) on peut accéder à leur valeur en estimant la constante  $K^\circ$  à différentes températures et en tracant l'évolution de  $RT \ln K^\circ$  en fonction de  $T$ .

Remarque :

En fonction des situations on peut également utiliser les relations avec les dérivés de  $\Delta_r G^\circ$  :

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = - \frac{d \frac{\Delta_r G^\circ}{T}}{d T} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = - \frac{d \Delta_r G^\circ}{d T} \quad (140)$$

### 4.3 Calcul de constante d'équilibre à partir de données tabulées

On a vu que l'on pouvait accéder à des enthalpies standard de réaction à partir de valeur tabulées telles que les enthalpies de formation et en faisant des cycles de Hess. On peut procéder de même pour déterminer l'entropie standard de réaction à partir des différentes enthalpies molaires  $S_j^\circ$ .

---

Calculer la constante d'équilibre à 200°C de la réaction :



On a les données thermodynamiques suivantes :

Spécies chimiques	$\text{CH}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	52,4	-20,6	-37,4
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	219,3	205,8	206

Commengons par calculer les enthalpies et entropies standard de réaction à 298 K en utilisant la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}) \\ &= -37,4 + 20,6 - 52,4 = -69,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}_{(\text{g})}) - S_m^\circ(\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}) - S_m^\circ(\text{CH}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}) \\ &= 206 - 205,8 - 219,3 = -139,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham on a donc :

$$\begin{aligned}RT \ln K^\circ(473 \text{ K}) &= -(\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298 \text{ K})) \\ \Rightarrow K^\circ(473 \text{ K}) &= \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{69,2 \cdot 10^3 - 473 \times 139,1}{8,31 \times 473}\right) \\ &= \exp(0,87) = 2,37\end{aligned}$$

#### 4.4 Relation entre constantes d'équilibres

Si une équation de réaction est une combinaison linéaire d'autres équations de réactions d'indice  $j$ , ses grandeurs de réactions  $\Delta_r X^\circ$  se déduisent par la même combinaison linéaire des grandeurs standard de réaction  $\Delta_r X_j^\circ$  de chacune de ces réactions composantes.

Démonstration sur un exemple

On cherche à déterminer à 298 K l'enthalpie libre standard de la réaction d'équation :



On connaît les  $\Delta_r G^\circ$  des réactions suivantes :



L'expression de  $\Delta_r G_{(142)}^\circ = \sum_i v_i p_i^\circ$  donne :

$$\Delta_r G_{(142)}^\circ = 2\mu_{\text{CO}}^\circ - \mu_{\text{CO}_2}^\circ - \mu_{\text{C}}^\circ \quad (145)$$

$$= \left[ \mu_{\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ - \mu_{\text{C}}^\circ \right] - \left[ \mu_{\text{CO}_2}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ - \mu_{\text{CO}}^\circ \right] \quad (146)$$

$$= \Delta_r G_{(143)}^\circ - \Delta_r G_{(144)}^\circ \quad (147)$$

### Conséquence sur les constantes d'équilibres

On a ainsi,

$$-RT \ln K_{(142)}^* = -RT \ln K_{(141)}^* + RT \ln K_{(144)}^* \quad (148)$$

$$\Rightarrow K_{(142)}^* = \frac{K_{(141)}^*}{K_{(144)}^*} \quad (149)$$

Si une équation de réaction est une combinaison linéaire d'autres équations de réactions d'indice  $j$ , sa constante d'équilibre se déduit du produit des constantes d'équilibre  $\prod_j (K_j^*)^{q_j}$  (où  $q_j$  correspond au coefficient algébrique de la combinaison linéaire).

## 5 Illustration graphique de l'équilibre

On considère la réaction suivante :



à 298 K sous  $p = p^\circ = 1$  bar. Les réactifs étant introduits en quantité stochiométrique sans aucun produit de la réaction. De plus, tous les composés sont supposés se comporter comme des gaz parfaits.

L'écriture du tableau d'avancement donne :

$\text{BF}_{3(g)}$	$+$	$\text{BCl}_{3(g)}$	$=$	$\text{BF}_2\text{Cl}_{2(g)}$	$+$	$\text{BPCl}_{2(g)}$	Total gaz
$n$		$n$		0		0	$2n$
$n-\xi$		$n-\xi$		$\xi$		$\xi$	$2n$

Comme chaque composé se comporte comme un gaz parfait et que la pression est égale à la pression standard de référence, l'expression du potentiel chimique de tous les constituants est égale à :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right) = \mu_i^\circ + RT \ln \left( \frac{n_i}{2n} \right) \quad \text{car} \quad P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P^\circ \quad (151)$$

Ce qui permet d'exprimer l'enthalpie libre du système :

$$G(T, P; \xi) = \sum_i n_i \mu_i = n_{\text{BF}_3} \mu_{\text{BF}_3} + n_{\text{BCl}_3} \mu_{\text{BCl}_3} + n_{\text{BF}_2\text{Cl}_2} \mu_{\text{BF}_2\text{Cl}_2} + n_{\text{BPCl}_2} \mu_{\text{BPCl}_2}, \quad (152)$$

$$= (n-\xi) \left( \mu_{\text{BF}_3}^\circ + \mu_{\text{BCl}_3}^\circ \right) + 2(n-\xi) RT \ln \left( \frac{n-\xi}{2n} \right) + \xi \left( \mu_{\text{BF}_2\text{Cl}_2}^\circ + \mu_{\text{BPCl}_2}^\circ \right) + 2\xi RT \ln \left( \frac{\xi}{2n} \right) \quad (153)$$

En divisant par  $n$  pour travailler sur des grandeurs intensives, cette relation devient :

$$G_{\text{m}}(T, P; \alpha) = (1-\alpha) \left( \mu_{\text{BF}_3}^\circ + \mu_{\text{BCl}_3}^\circ \right) + \alpha \left( \mu_{\text{BF}_2\text{Cl}_2}^\circ + \mu_{\text{BPCl}_2}^\circ \right) \quad (154)$$

$$+ 2(1-\alpha) RT \ln \left( \frac{1-\alpha}{2} \right) + 2\alpha RT \ln \left( \frac{\alpha}{2} \right) \quad (155)$$

Comme la température et la pression sont fixées,  $G$  est le bon potentiel thermodynamique pour décrire l'évolution du système. Il faut trouver un minimum de  $G$  donc une valeur de  $\alpha$  qui satisfasse :

$$\Delta_\nu G = \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{P,T} = \frac{\partial G_m}{\partial \alpha} \Big|_{P,T} = \Delta_\nu G^\circ + 2RT \ln \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) = 0 \quad (156)$$

*Remarque : Le résultat peut aussi être obtenu de manière directe :*

$$\Delta_\nu G = \sum_i \tilde{v}_i \mu_i = \Delta_\nu G^\circ + 2RT \ln \left( \frac{\xi}{n-\xi} \right) \quad (157)$$

(158)

La résolution numérique de cette équation donne la valeur de  $\alpha$  à l'équilibre :

$$\alpha = \frac{\xi}{n} = 0,32 \quad (159)$$

L'expression de  $\Delta_\nu G$  diverge vers  $+\infty$  ou  $-\infty$  lorsque  $\alpha \rightarrow 0$  et  $\alpha \rightarrow 1$  (figure 5 à droite). Le tracé de  $G(T, P; \xi)$  (ou  $G_m(T, P; \alpha)$ ) en fonction de  $\xi$  (ou  $\alpha$ ) a l'allure suivante (figure 5) :

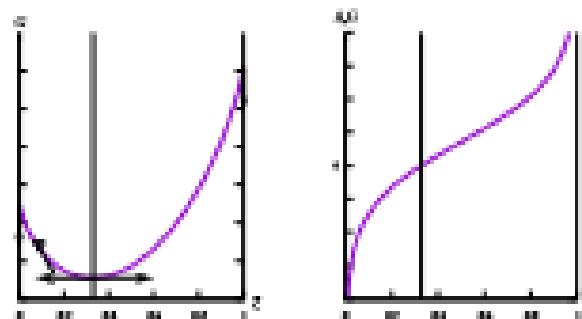


FIGURE 5 – Allure de  $G$  en fonction de  $\xi$  à gauche et allure de  $\Delta_\nu G$  en fonction de  $\xi$  à droite .

La courbe de gauche permet de retrouver de nombreux résultats plus ou moins évidents :

- $G$  est un potentiel thermodynamique : l'équilibre est un minimum.
- la valeur de  $\Delta_\nu G^\circ$  ne donne que la valeur d'équilibre, mais ne donne aucun renseignement sur l'évolution.
- la valeur de  $\Delta_\nu G$  est lisible sur le graphique (dérivée de  $G$ ), mais pas la valeur de  $\Delta_\nu G^\circ$ .
- Comme le potentiel chimique tend vers  $-\infty$  lorsque l'activité tend vers zéro, cela assure une divergence vers  $-\infty$  lorsque la réaction a un avancement nul (l'activité des produits tend vers zéro) et vers  $+\infty$  pour un taux de dissociation égal à 1 (l'activité des réactifs tend vers zéro).

La valeur de  $\Delta_\nu G^\circ$  ne permet pas de prédire quel va être l'état d'équilibre, c'est la position sur la courbe qui permet d'en prédire l'évolution :

- si  $\alpha < 0,32$  le critère d'évolution indique que le produit  $\Delta_\nu G d\xi$  doit être négatif, or sur cette portion de la courbe,  $\Delta_\nu G$  est négatif pour respecter la formule de De Donder,  $d\xi$  doit être positif ce qui indique que la réaction évolue en sens direct.
- si  $\alpha > 0,32$  le critère d'évolution indique que le produit  $\Delta_\nu G d\xi$  doit être négatif, or sur cette portion de la courbe,  $\Delta_\nu G$  est positif, pour respecter la formule de De Donder alors  $d\xi < 0$  ce qui indique que la réaction évolue en sens inverse.
- si  $\alpha = 0,32$  c'est un état d'équilibre correspondant au minimum.

## 6 Rupture d'équilibre

Dans certains cas, il est possible que l'évolution de l'enthalpie libre de réaction ne puisse pas assainir la condition d'équilibre. Il y a alors évolution de la réaction jusqu'à disparition totale d'un réactif ou d'un produit. Ce cas se produit le plus souvent lorsqu'un des composés est un solide seul dans sa phase. En effet, dans ce cas, l'activité est égale à 1 et ne dépend pas de l'avancement.

► Pour la dissociation du carbonate de calcium :



Pour un système composé initialement de 0,1 mol de carbonate de calcium dans une enceinte vidée d'air de volume 10 dm<sup>3</sup>, le quotient réactionnel initial, égal à  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P}$ , vaut zéro. Il y a donc dissociation jusqu'à ce que la pression partielle en dioxyde de carbone atteigne 0,36 bar si c'est possible! Il faut donc le vérifier :

$$\xi = n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{0,36 \cdot 10^5 \times 10^{-3}}{8,314 \times 1100} = 0,04 \text{ mol} \quad (161)$$

Ce résultat étant inférieur à l'avancement maximal, il est possible d'atteindre un état d'équilibre.

Maintenant, si le système contient initialement 0,1 mole de CO<sub>2</sub>, la pression initiale est égale à :

$$P_{\text{CO}_2i} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V} = \frac{0,1 \times 8,314 \times 1100}{10^{-3}} = 91 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,91 \text{ bar} \quad (162)$$

Comme le quotient réactionnel est plus grand que la constante d'équilibre, le système doit évoluer dans le sens indirect. Seulement, il n'y a pas d'oxyde de calcium, l'évolution n'est donc pas possible et il n'est pas possible d'atteindre un état d'équilibre.

Si la même expérience est maintenant effectuée dans un récipient de 1 m<sup>3</sup> sans dioxyde de carbone initialement, le calcul de l'avancement à l'équilibre donne  $\xi = 3,93$  mol, ce qui n'est pas possible car la quantité introduite est plus faible. Il y a alors consommation totale du carbonate de calcium et rupture d'équilibre. Comme après la consommation totale le quotient réactionnel ne peut plus évoluer, le système est dit au repos chimique.

⚠ Dans le cas décrit précédemment, il y a consommation de la totalité d'un réactif et il n'y a plus équilibre entre les différents constituants de la réaction. On parle de transformation totale. Il ne faut pas confondre avec ce que l'on appelle communément une réaction totale ou quantitative (par exemple un acide fort avec une base forte) pour laquelle l'avancement est très proche de l'avancement maximal mais pour laquelle il y a encore équilibre entre réactifs et produits. Ce point est particulièrement important et repris avec insistance dans le rapport du jury.

## 7 Ce qu'il faut retenir

1. Savoir que le second principe impose la condition d'évolution  $\Delta_r G \mathrm{d}\zeta \leq 0$ .
2. Connaitre la définition du quotient de réaction.
3. Calculer la constante d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.
4. Penser à convertir l'enthalpie libre de réaction en  $\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$  et ne pas la garder en  $\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$  pour calculer la valeur de la constante d'équilibre.
5. Prévoir l'évolution à partir de la loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage : l'évolution se fait pour que le quotient réactionnel soit égal à la constante d'équilibre si c'est possible.
6. Comprendre que la valeur de la constante d'équilibre n'a aucun lien avec la prédition du sens d'évolution : il faut prendre en compte la composition initiale du système.
7. Savoir utiliser la relation de Van't Hoff pour calculer l'évolution de la constante d'équilibre avec la température.
8. Savoir que l'évolution se fait jusqu'à la disparition totale d'un réactif ou que la condition d'équilibre n'est toujours pas satisfaites, il y a alors rupture d'équilibre.

## Cinquième partie

# Optimisation d'un procédé chimique

Aussi bien en chimie industrielle qu'en laboratoire, les chimistes cherchent à obtenir les conditions opératoires permettant d'effectuer des transformations dans des conditions optimales. L'un des critères d'efficacité sur lesquels on peut agir est le rendement d'une réaction qui est régi par la thermodynamique du système.

## 1 Généralités et principes de base

### 1.1 Paramètres influençant la position d'un équilibre : Variance

La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants à fixer pour définir un état d'équilibre du système. La connaissance de cette donnée permet de se limiter à un sous-ensemble minimal de paramètres pour décrire le système.

Déterminer la variance est une étape cruciale, en effet, si le calcul est mal effectué, alors le système peut être placé hors équilibre ou être mal défini ce qui peut amener à un comportement erratique du système (température ou pression non contrôlée avec les risques afférents sur le plan industriel).

De même, sur le plan industriel, une bonne analyse de variance permet de réduire au maximum le nombre de paramètres à contrôler afin de modéliser des processus souvent complexes pour lesquels il n'y a pas forcément une compréhension à l'échelle microscopique.

#### 1.1.1 Calcul de la variance

Pour déterminer la variance d'un système, il faut d'abord identifier les paramètres intensifs nécessaires à la description du système, on notera  $X$  ce nombre. Il faut ensuite dénombrer le nombre de relations existant entre ces paramètres intensifs. Ces relations peuvent être dues à l'existence d'équilibre chimique ou à la composition des phases (somme des fractions molaires d'une phase égale à 1...). On notera  $Y$  le nombre de ces relations. De la manière la plus générale :

$$v = X - Y \quad (163)$$

Dans le cas le plus général, il faut lister les constituants et les différentes variables qui peuvent intervenir.

- +1 : La température est quasiment toujours un facteur qui va déterminer la composition d'un système (sauf pour un système monophasique avec un unique constituant, mais on ne va pas très loin avec ça...).
- +1? : La pression est également un paramètre qui influence la composition d'un système. Cependant, si le système n'est composé que de phases condensées (solide et liquide), la pression n'a alors qu'une très faible influence sur la composition du système et n'est donc plus un paramètre de contrôle.
- + $N$  : La fraction molaire (ou molaire) de chaque composant dans chaque phase est également un paramètre intensif nécessaire à la description du système.
- - $R$  : Chaque réaction chimique impose également une contrainte via la constante d'équilibre (*cf.* partie IV 3.1).
- - $\phi$  : Le nombre de phases, pour chacune d'entre elles, la somme des fractions molaires vaut 1.

À Cependant, il peut y avoir des relations supplémentaires qui affectent encore la variance dans les cas les plus courants :

— — Z : Relations stoechiométriques, si les réactifs sont introduits dans des proportions particulières, il peut y avoir des contraintes supplémentaires.

⇒ Pour l'équilibre suivant :



si l'oxyde d'argent(I) est introduit seul, alors à tout moment, il y aura  $x(\text{Ag}) = 4x(\text{O}_2)$ .

— +Z' : Relation chimiques non indépendantes, s'il y a des équations chimiques non indépendantes, alors il existe une relation linéaire qui les lie entre elles (et donc les constantes d'équilibres associées), il faut alors éliminer les relations chimiques non indépendantes.

— — I : Electroneutralité, pour des espèces ioniques, il faut respecter l'électroneutralité ce qui impose une nouvelle contrainte entre les fraction molaires.

De même, dans le cas le plus général, d'autres grandeurs peuvent également entrer en compte (application d'un champ électrique, magnétique, ...).

### 1.1.2 Généralisation : Règle de Gibbs, RG<sup>2</sup>

Dans le cas le plus général, la variance s'écrit selon la formule suivante :

$$\nu = N + 2 - R - \phi \quad (165)$$

où  $N$  est le nombre de constituants,  $R$  le nombre de réaction chimique indépendantes, 2 pour la pression et la température et  $\phi$  est le nombre de phases.

La variance correspond au nombre de variables à décrire moins les contraintes entre elles.

- $T, p$  sont des variables à décrire;
  - il faut également chaque fraction molaire dans chaque phase, soit  $N\phi$  variables;
  - Les réactions chimiques indépendantes imposent  $R$  contraintes (le quotient de réaction devant être égal à la constante d'équilibre);
  - L'égalité des potentiels chimique entre les différentes phases (voir deuxième partie 1.) impose  $N(\phi - 1)$  contraintes;
  - la somme des fractions molaires dans chaque phase vaut un, ce qui impose  $\phi$  contraintes.
- d'où le résultat annoncé équation 165 :

$$\nu = 2 + N\phi - R - N(\phi - 1) - \phi = N + 2 - R - \phi \quad (166)$$

### 1.1.3 Équilibre chimique et rupture d'équilibre

Pour une réaction donnée, le calcul de la variance permet d'identifier des situations intéressantes si l'objectif est l'obtention d'un produit donné avec le meilleur rendement possible. En effet, toute situation où l'opérateur peut fixer plus de paramètres intensifs que la variance permet *a priori* de faire disparaître la situation d'équilibre et donc de former un maximum de produits en choisissant les bonnes conditions.

⇒ Considérons la réaction d'oxydation du fer solide par le dioxygène gazeux :



Dans ce système la variance vaut  $\nu = 3 + 2 - 1 - 3 = 1$ .

Si l'on impose la température, la pression partielle en dioxygène doit donc être fixée (en effet  $K^\circ(T) = \text{const} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{totale}}}$ ). Ainsi, si l'on impose également une pression partielle en dioxygène différente de celle d'équilibre l'équilibre ne peut plus être atteint, il y a rupture d'équilibre. En imposant une pression partielle en dioxygène supérieure à celle d'équilibre, l'enthalpie libre du système est négative et le système évolue jusqu'à consommation totale du fer solide.

**Remarque :**

Si l'intérêt de se placer dans une situation de rupture d'équilibre paraît évidente, en pratique il se limite aux réactions de variance faible (en général 1) car il est difficile d'imposer un trop grand nombre de paramètres intensifs.

## 1.2 Principes de base

Une façon de voir toute la suite de cette partie est de se ramener à la représentation graphique du critère d'évolution (figure 4).

On part d'une situation d'équilibre pour laquelle  $Q_{\text{eq}} = K^\circ(T)$ . Pour augmenter l'avancement d'une réaction il faut donc soit :

- Augmenter la valeur de  $K^\circ(T)$
- Diminuer la valeur du quotient de réaction



FIGURE 6 – Illustration de l'optimisation thermodynamique d'un système par : Modification de la valeur de la constante thermodynamique (gauche) ou modification du quotient réactionnel (droite)

### Loi générale de la modération

Cette loi, déduite d'observations expérimentales, est également appelée principe de Le Chatelier.

Lorsque les modifications extérieures apportées à un système phisico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modifie l'effet.

### Principe mathématique de la modération

La condition d'évolution spontanée est  $\Delta_r G \, d\xi < 0$ , dans toute la suite nous allons donc regarder la variation de  $\Delta_r G$  suite à la modification d'un paramètre à partir de l'équilibre,  $d\Delta_r G$ . Le signe de  $d\Delta_r G$  nous dira donc le sens d'évolution de la réaction.

## 2 Optimisation par modification de la constante thermodynamique de réaction

La constante standard d'équilibre ne dépend que de la température. Ainsi, le seul paramètre d'optimisation concerné ici est la température.

Nous nous plaçons dans une situation initiale où l'équilibre chimique est atteint pour une température et une pression données. Nous nous intéressons ici aux effets de la modification de la température sur l'équilibre du système.

## 2.1 Loi expérimentale de Van't Hoff

Une évolution de température appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à pression constante entraîne une évolution de la réaction dans le sens de la réaction qui, à  $T$  et  $p$  constantes, est endothermique.

Dans les mêmes conditions une diminution de la température entraîne une évolution de la réaction dans le sens de la réaction qui est exothermique.

Une modification de la température pour une réaction athermique ne provoque pas une évolution de la réaction; la température n'est pas un facteur d'équilibre.

## 2.2 Démonstration de la loi de Van't Hoff

La relation de Van't Hoff montrant l'influence de la température sur la constante d'équilibre a été établie (équation 132) :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (132)$$

Ainsi, pour  $dT > 0$ , le signe de  $d \ln K^\circ$  est bien celui de  $\Delta_r H^\circ$ .

Donc pour une réaction exothermique et une diminution de température, la constante thermodynamique de réaction augmente. Ainsi, le quotient de réaction va augmenter pour atteindre la nouvelle valeur d'équilibre, i.e. les activités des produits augmentent et celles des réactifs diminuent, la réaction évolue bien dans le sens direct.

# 3 Optimisation par modification du quotient réactionnel

## 3.1 Variation de pression à température constante pour un système fermé

### 3.1.1 Loi expérimentale de Le Châtelier

Une augmentation de pression appliquée à un système fermé et en équilibre maintenu à une température constante entraîne une évolution de la réaction dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne (à température et à pression constante) d'une diminution de volume. Si dans le système il existe une phase gazeuse, le volume des phases condensées est alors négligeable devant celui de la phase gazeuse et pratiquement inchangé. Le système évolue dans le sens d'une diminution de la quantité de matière de gaz.

A l'inverse, une diminution de la pression dans les mêmes conditions provoque une évolution de la réaction dans le sens correspondant à un accroissement de volume.

### 3.1.2 Démonstration de la loi de Le Châtelier

$$\left. \frac{\partial \Delta_r G}{\partial p} \right|_{T, \ell} = \left. \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial \ell} \right|_{p, T} = \left. \frac{\partial}{\partial \ell} \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \ell, p, T} = \left. \frac{\partial V}{\partial \ell} \right|_{p, T} = \Delta_r V \quad (133)$$

La condition d'évolution devient :

$$\Delta_r V \delta P d\zeta < 0 \quad (170)$$

Pour une augmentation de pression  $d\zeta$  est donc bien du signe opposé à  $\Delta_r V$ .

### 3.2 Optimisation par modification de la composition du milieu

Jusqu'à présent, les différentes grandeurs ont été dérivées comme des fonctions de  $(T, p, \xi)$ . Cependant, la composition initiale du système est également importante pour décrire les grandeurs thermodynamiques. C'est pourquoi il est possible d'utiliser le jeu de variables  $(T, p, \{n_i\})$  (variables « de Gibbs ») ou  $(T, p, \xi, n_0)$  (variables « de De Donder »). Dans le cas le plus général, les dérivées des différentes grandeurs en fonction de la composition du système ne sont pas (facilement) accessibles et il n'est pas toujours possible d'en avoir une forme analytique. Il est en particulier très difficile de déterminer les activités. C'est pourquoi dans cette partie, seuls des cas où les composés sont idéaux sont traités. Exemple le plus courant pour illustrer les différentes possibilités est la synthèse de l'ammoniac (équation (171)). Il est traité dans la plupart des ouvrages de classes préparatoire. Pour ceux lassés de l'ammoniac, il est possible de faire une approche similaire sur la synthèse du tricoxyde de soufre (mais il faudra transposer les données disponibles sur l'ammoniac).



Dans la suite, toutes les démonstrations seront faites en phase gaz. Pour les composés en solution, tous les raisonnements tenus restent analogues car les activités sont *in fine* liées à des fractions molaires à un coefficient près. (dans le cas des composés idéaux, les cas réels restants hors de portée de ce cours).

#### 3.2.1 Ajout d'un constituant actif

Le système considéré est ouvert.

Un constituant actif est un constituant intervenant dans l'équation bilan de la réaction envisagée, réactif ou produit.

Un constituant inactif est un constituant qui n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction envisagée.

Dans tous les cas, l'ajout d'un constituant seul dans sa phase ne modifie pas les activités des constituants dans les autres phases (du moment qu'il n'y a pas rupture d'équilibre) et n'a donc pas d'influence sur la position de l'équilibre.

#### Ajout isotherme et isochore de composés actifs en phase gazeuse parfaite

L'enthalpie libre de la réaction s'écrit :

$$\Delta_r G = \sum_i v_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \sum_i v_i \ln \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right) \quad (172)$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \sum_i v_i \ln \left( \frac{n_i RT}{V p^\circ} \right) \quad (173)$$

Pour l'ajout d'une quantité  $dn_j$  d'un gaz parfait on a :

$$d\Delta_r G = v_j RT \frac{dn_j}{n_j} \quad (174)$$

La condition d'évolution spontanée est  $d\Delta_r G d\xi < 0$  ou comme  $RT$  et  $n_j$  et  $dn_j$  (pour un ajout) sont positifs :

$$v_j d\xi < 0 \quad (175)$$

L'ajout d'un constituant actif en phase gaz parfaite, à température et volume constants, provoque évolution de la réaction dans le sens qui le consomme

→ Pour la synthèse de l'ammoniac (équation (171)) l'ajout de diazote ou de dihydrogène à volume constant provoque une évolution de la réaction dans le sens de la production d'ammoniac.

#### Ajout isotherme et isobare de composés actifs en phase gazeuse parfaite

On a toujours :

$$\Delta_r G = \sum_i v_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \sum_i v_i \ln \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right) \quad (176)$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \sum_i v_i \ln \left( \frac{n_i p}{n_{tot; gas} p^\circ} \right) \quad (177)$$

Pour l'ajout d'une quantité  $dn_j$  d'un gaz parfait, la quantité de matière totale de gaz varie telle que  $d n_{tot; gas} = dn_j$  on a alors :

$$d\Delta_r G = v_j RT \frac{dn_j}{n_j} - RT \sum_{i \neq j} v_i \frac{dn_{tot; gas}}{n_{tot; gas}} \quad (178)$$

$$= RT \frac{dn_j}{n_j} \left( v_j - \sum_{i \neq j} v_i \frac{n_j}{n_{tot; gas}} \right) \quad (179)$$

$$= \frac{dn_j}{n_j} \left( v_j - x_j \sum_{i \neq j} v_i \right) RT \quad (180)$$

Contrairement au cas précédent, il n'y a pas de réponse générale.

- Si  $\sum_{i \neq j} v_i = 0$ , la conclusion est la même que précédemment, l'ajout d'un composé actif va faire évoluer le système dans le sens de la réaction qui le consomme.
- Sinon cela dépend de la fraction molaire du composant  $j$  dans le système.

→ Pour la synthèse de l'ammoniac, pour l'ajout isotherme et isobare de diazote, alors :

$$d\Delta_r G = \frac{dn_{N_2}}{n_{N_2}} (-1 - x_{N_2} \times (2 - 1 - 3)) RT = \frac{dn_{N_2}}{n_{N_2}} (2 x_{N_2} - 1) RT \quad (181)$$

- Si  $x_{N_2} < \frac{1}{2}$ , alors pour retourner à l'équilibre, la réaction évolue dans le sens de la formation des produits.
- Si  $x_{N_2} > \frac{1}{2}$ , alors pour retourner à l'équilibre, la réaction évolue dans le sens de la formation des réactifs.

### 3.2.2 Ajout d'un composé inactif

En phase gaz, l'ajout d'un composant inactif va modifier la quantité totale de gaz mais pas les quantités de matières de gaz des réactifs et produits. On peut alors écrire le quotient réactionnel en partant de tous les constituants en phase gaz :

$$Q = \prod_{i \neq \text{gas}} n_i^{v_i} \prod_{i \text{ gas}} \left( \frac{P}{P'} \right)^{v_i} = \prod_{i \neq \text{gas}} n_i^{v_i} \prod_{i \text{ gas}} n_i^{v_i} \left( \frac{1}{n_{\text{gas}} P'} \right)^{\sum_{i \text{ gas}} v_i} \quad (182)$$

- Si l'ajout est isotherme et isochore, alors le dernier terme peut s'écrire

$$\prod_{i \text{ gas}} n_i^{v_i} \left( \frac{1}{n_{\text{gas}} P'} \right)^{\sum_{i \text{ gas}} v_i} = \prod_{i \text{ gas}} n_i^{v_i} \left( \frac{RT}{V P'} \right)^{\sum_{i \text{ gas}} v_i} \quad (183)$$

Comme le volume est fixé, l'ajout isotherme et isochore d'un constituant inactif en phase gaz ne déplace pas l'équilibre.

- Si l'ajout est isotherme et isobare, alors  $n_{\text{gas}}$  augmente, s'il y a diminution du nombre de mole en phase gaz ( $\Delta_r \varphi_{\text{gas}} = \sum_{i \text{ gas}} v_i < 0$ ) – cas pour la synthèse de l'ammoniac et le trioxyde de soufre – alors le quotient réactionnel augmente. En partant d'une situation d'équilibre, le quotient réactionnel devient alors supérieur à la constante d'équilibre et pour revenir à l'équilibre, celui-ci se déplace en faveur des réactifs.

► Pour la synthèse de l'ammoniac :

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P'^{v_2}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^v} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^v} \frac{n_{\text{gas}}^2 P'^{v_2}}{P^2} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^v} \frac{V^2 P'^{v_2}}{RT^2} \quad (184)$$

Dans le cas de l'ajout d'un mélange de gaz, (ajout d'air), il est possible de faire un raisonnement analogue en tenant compte de la composition du gaz ajouté. ( $\approx 20\% \text{ O}_2, 80\% \text{ N}_2$ )

Remarque :

En solution, l'ajout d'un soluté inerte correspond à l'ajout isochore en phase gaz. L'ajout de solvant provoque une dilution des solutés et correspond donc à l'ajout isobare.

## 4 Bilan

Parmi toutes les optimisations vues, seule la température permet d'agir sur la constante thermodynamique  $K^\circ(T)$ , tous les autres paramètres modifient la valeur du quotient réactionnel.

Pour conclure, tout ce que nous venons de voir concerne uniquement le rendement d'une réaction qui est un paramètre important mais clairement pas le seul à considérer lors d'une optimisation. Ainsi, le coût et la cinétique des réactions seront décisifs. Il faudra donc faire des compromis :

- une augmentation de pression ne se fait pas sans surcoût ni sans augmentation des risques de production.
- La cinétique des réactions augmente avec la température mais cela peut entrer en contradiction avec l'optimisation du rendement.

## 5 Capacité numérique associée

L'instituté de la capacité numérique au programme est :  
"Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système s'agissant d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction."

Le principe est relativement simple, il s'agit :

1. d'exprimer la constante d'équilibre en fonction de la température et des données thermodynamiques
2. d'exprimer le quotient de réaction en fonction de l'avancement de la réaction

Il ne reste ensuite plus qu'à résoudre l'égalité entre la constante thermodynamique et le quotient de réaction à l'équilibre.

La encore l'exercice que nous allons faire est une reprise du TD proposé par Ra-phad Blanau (disponible sur ce [lien](#)) , professeur en CPGE au lycée Pierre de Fermat de Toulouse. Vous pouvez trouver un corrigé détaillé dans la [vidéo](#) en lien.

### ► Étude du procédé DIACON

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :



Industriellement la synthèse est réalisée à température et pression constantes à partir d'un mélange des réactifs en proportions stoechiométriques. On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham

*Données :*

Pression totale à laquelle la réaction est réalisée : P = 1 bar

Espèces chimiques	HCl <sub>(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Cl <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-92,8	-241,8		
$S_m^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	186,9	188,7	223,1	205,1

1. À température constante, prévoir qualitativement l'influence d'une augmentation de pression sur la valeur de l'avancement.
2. À pression constante, prévoir qualitativement l'influence d'une augmentation de température sur la valeur de l'avancement.
3. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à  $T_0 = 298 \text{ K}$ , soit  $K^\circ(T_0)$ .
4. Trouver une expression littérale de la constante d'équilibre en fonction de la température  $K^\circ(T)$ .
5. Établir l'expression littérale du quotient réactionnel en fonction de la pression totale P fixée et l'avancement de la réaction à l'équilibre, noté  $\xi_{eq}$  dans le cadre des conditions industrielles retenues.

6. Exprimer la condition d'équilibre pour relier l'avancement de la réaction à la température  $T$ .
7. En utilisant un code python tracer l'avancement de la réaction à l'équilibre en fonction de la température. On utilisera la fonction bisect.
8. En se plaçant maintenant à une pression de 10 bar, tracer l'évolution de  $\xi_{eq} = f(T)$  et comparer avec la courbe précédente.

## **6 Ce qu'il faut retenir**

1. Connaitre la loi de modération, la loi de Le Chatelier et la loi de Van't Hoff.
2. Prédire des conditions d'évolutions liées à la modification de la composition du système sur un exemple et dans des cas simples.
3. Savoir que l'on peut optimiser le rendement d'une réaction en agissant soit sur la valeur de  $K^\circ$  soit sur la valeur du quotient réactionnel

## Sixième partie

# Diagrammes binaires liquide/vapeur

Un système binaire est un système comportant deux constituants chimiques. Dans le cadre de cette partie, on considérera que les constituants ne réagissent pas entre eux et sont dans :

- Soit une phase gazeuse, considérée comme parfaite
- Soit une ou deux phases liquides selon que les constituants chimiques sont miscibles ou non à l'état liquide
- Soit une phase gazeuse en équilibre avec une ou deux phases liquides.

Les deux variables physiques pouvant influencer ces systèmes sont la pression et la température. Dans le cadre du programme de CPGI que nous suivons nous nous intéresserons à des systèmes isobares.

## 1 Généralités

### 1.1 Miscibilité en phase liquide

Comme nous venons de l'annoncer, nous allons considérer des phases liquides miscibles ou non. La cohésion des liquides est due aux interactions de faible énergie entre les molécules les constituant : interaction de Van der Waals ou liaison hydrogène.

- Lorsque deux composés  $B_1$  et  $B_2$  ont exactement les mêmes interactions entre eux qu'ils ont dans les corps purs, on parle de mélange idéal. Les composés sont alors totalement miscibles.
- Lorsque deux composés  $B_1$  et  $B_2$  ont des interactions entre eux proches de celles qu'ils ont dans les corps purs, ils sont miscibles.
- Lorsque deux composés  $B_1$  et  $B_2$  ont des interactions entre eux très différentes de celles qu'ils ont dans les corps purs, ils sont en général non miscibles.

La miscibilité de deux composés n'est pas un paramètre absolu, elle dépend de la température et des fractions molaires des constituants. En général, une augmentation de la température augmente la miscibilité de deux composés. Quand la miscibilité des composés dépend de la composition en constituants on parle de miscibilité partielle.

### 1.2 Variables de compositions

Dans une phase, la composition est déterminée par les fractions molaires ou les fractions massiques. L'indication de la phase est donné en exposant celle du constituant en indice. On nommera les deux constituants 1 et 2.

La fraction molaire du constituant 1 dans une phase est donné par :

$$x_1^\phi = \frac{n_1^\phi}{n_1^\phi + n_2^\phi} \quad (185)$$

La fraction massique du constituant 1 dans une phase est donné par :

$$w_1^\phi = \frac{m_1^\phi}{m_1^\phi + m_2^\phi} \quad (186)$$

Pour passer d'une fraction à l'autre il va falloir utiliser les masses molaires des constituants.  
En effet, on a :

$$x_1^{\theta} = \frac{n_1^{\theta}}{n_1^{\theta} + n_2^{\theta}} = \frac{m_1^{\theta}/M_1}{m_1^{\theta}/M_1 + m_2^{\theta}/M_2} \times \frac{m_{tot}}{m_{tot}} \quad (187)$$

$$= \frac{w_1^{\theta}/M_1}{w_1^{\theta}/M_1 + w_2^{\theta}/M_2} = \frac{w_1^{\theta}/M_1}{w_1^{\theta}/M_1 + (1 - w_1^{\theta})/M_2} \quad (188)$$

$$w_1^{\theta} = \frac{m_1^{\theta}}{m_1^{\theta} + m_2^{\theta}} = \frac{n_1^{\theta} M_1}{n_1^{\theta} M_1 + n_2^{\theta} M_2} \times \frac{m_{tot}}{m_{tot}} \quad (189)$$

$$= \frac{x_1^{\theta} M_1}{x_1^{\theta} M_1 + x_2^{\theta} M_2} = \frac{x_1^{\theta} M_1}{x_1^{\theta} M_1 + (1 - x_1^{\theta}) M_2} \quad (190)$$

Dans la suite nous allons essentiellement travailler avec les fractions molaires mais les résultats seront transposables aux fractions massiques.

## 2 Construction des diagrammes binaires

### 2.1 Constats expérimentaux

Si l'on chauffe, un corps pur liquide, à pression constante, on va observer :

- Une augmentation linéaire de la température correspondant à l'échauffement du liquide.
- Un plateau de température dû à l'équilibre entre le corps pur liquide et sa phase vapeur.
- Une augmentation linéaire de la température correspondant à l'échauffement de la phase vapeur seule.

Si l'on chauffe, un mélange binaire liquide, à pression constante, on va observer :

- Une augmentation linéaire de la température correspondant à l'échauffement du liquide (on considère ici des composés miscibles à l'état liquide).
- Une augmentation moins rapide de la température lors de l'apparition de la phase vapeur. Cela est dû au fait que la vaporisation est endothermique.
- Une augmentation de nouveau plus rapide de la température correspondant à l'échauffement de la phase vapeur seule.

De plus on constate que les températures d'apparition de la vapeur et de disparition de la dernière goutte de liquide dépendent de la composition initiale du mélange étudié.

On peut résumer tous ces constats sur le diagramme suivant :

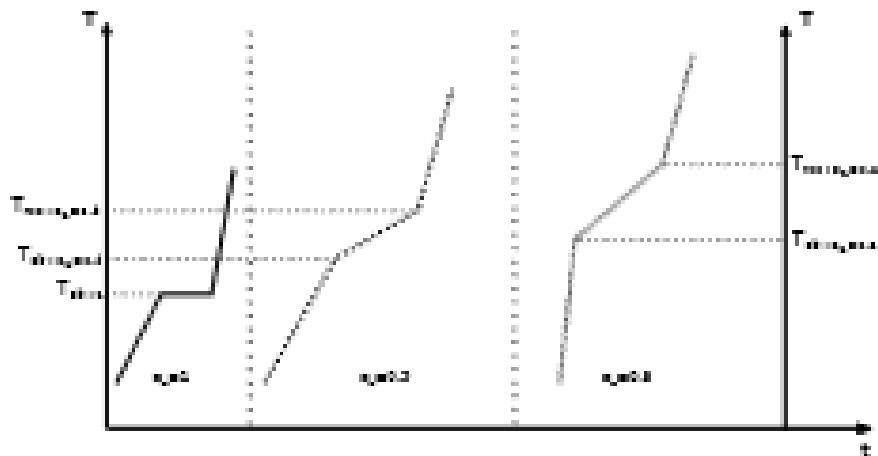


FIGURE 7 – Analyse thermique lors du chauffage de mélange binaires liquides de différentes compositions

## 2.2 Justification avec la variance

Dans le cas d'un corps pur, on a un constituant présent dans deux phases, la variance lors de l'équilibre liquide-vapeur vaut donc  $v = 1 + 2 - 2 = 1$ . La pression étant fixée la température du mélange est forcément constante lors de l'équilibre liquide-vapeur.

Pour le mélange binaire, lors de l'équilibre liquide-vapeur, on a deux constituant présents dans deux phases. La variance vaut donc  $v = 2 + 2 - 2 = 2$ , la température et la pression peuvent évoluer indépendamment.

## 2.3 Représentation des diagrammes binaires liquide-vapeur isobares

L'analyse thermique du chauffage d'un mélange binaire fait donc apparaître deux températures particulières :

- La température d'apparition de la vapeur, appelée température d'écoulement.
- La température de disparition de la dernière goutte de liquide, appelée température de rosée.

En traçant l'ensemble de ces températures en fonction de la fraction molaire du mélange initial on obtient le diagramme binaire liquide-vapeur du mélange. Un exemple de tel diagramme est donné en figure 8. De nombreuses allures sont possibles, celles-ci dépendant de la nature des mélanges étudiés. Les différents diagrammes seront étudiés plus en détail dans la suite.

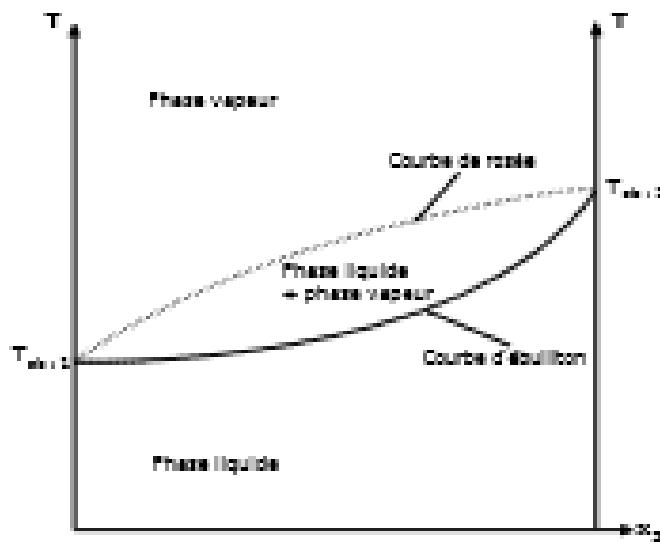


FIGURE 8 – Exemple de diagramme binaire

## 2.4 Théorème des moments chimiques

Le diagramme représenté en figure 8 fait apparaître une zone où il y a co-existence de la phase liquide et de la phase vapeur. Nous allons nous placer à une température donnée, en partant d'un composition donnée  $x_2$ ; la pression étant fixe les fractions molaires des composés dans chaque phase sont donc fixées. Dans cette zone, il pourrait donc être intéressant de savoir les quantités de chacun des composés présents dans la phase liquide et dans la phase vapeur. Nous allons ici, nous intéresser au composé 2, nous avons :

$$x_2^f = \frac{n_2^f}{n_1^f + n_2^f} \quad \text{et} \quad x_2^g = \frac{n_2^g}{n_1^g + n_2^g} \quad (191)$$

Par ailleurs, la quantité de matière de 2 est conservée :

$$n_2 = x_2^f \times n^f + x_2^g \times n^g \quad (192)$$

où  $n^f$  représente la quantité de matière totale de gaz et  $n^g$  représente la quantité de matière totale de liquide.

En considérant la fraction molaire totale en composé 2,  $x_2$ , telle que  $n_2 = x_2(n^f + n^g)$  on a :

$$x_2(n^f + n^g) = x_2^f \times n^f + x_2^g \times n^g \quad (193)$$

Soit,

$$(x_2 - x_2^f)n^f = (x_2^g - x_2)n^g \quad (194)$$

$$\frac{n^f}{n^g} = \frac{x_2^g - x_2}{x_2 - x_2^f} \quad (195)$$

Ce dernier résultat est appelé théorème des moments chimiques.

Interprétation graphique :

L'équation établie peut s'interpréter géométriquement :

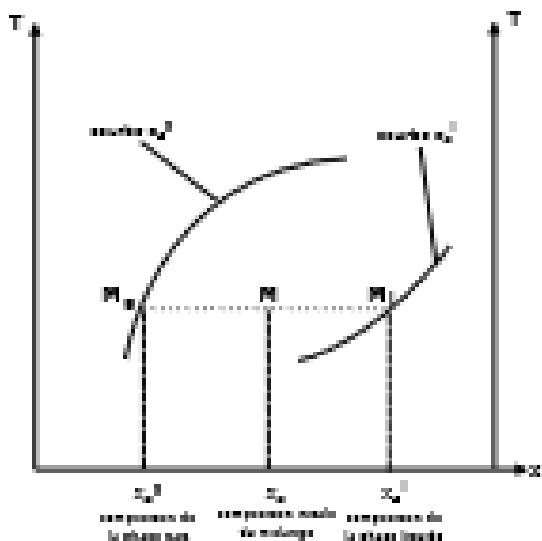


FIGURE 9 – Illustration du théorème des moments chimiques

On a donc :

$$\frac{n'}{n''} = \frac{MM'_L}{MM''_L} \quad (196)$$

Par ailleurs, on a également accès à  $x_2^f$  et  $x_2^f$ , on peut donc connaître la composition exacte de chacune des phases.

Remarque :

Si le diagramme est donné en fraction massique on a alors :

$$\frac{m'}{m''} = \frac{MM'_L}{MM''_L} \quad (197)$$

### 3 Différents types de diagrammes binaires

#### 3.1 Mélanges idéaux

Les diagrammes binaires de mélanges idéaux ressemblent à ceux donnés en figure 8. Ces cas sont très rares car cela implique que les interactions entre les deux constituants sont exactement de même nature que les interactions au sein des corps purs. On peut retrouver ce type de diagramme pour des mélanges d'alcanes de longueur de chaîne comparable.

#### 3.2 Mélange réels

##### 3.2.1 Sans extrémum

Ces diagrammes ont des allures proches de celles du diagramme idéal mais sont déformés. C'est par exemple le cas du mélange eau/acétone.

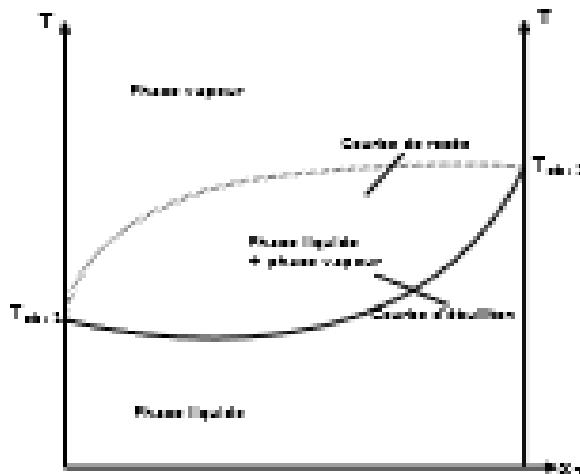


FIGURE 10 – Illustration d'un diagramme binaire d'un mélange réel présentant un unique fuscau

### 3.2.2 Avec extrémum

Certains diagrammes de mélanges réels passent par un extrémum pour lequel les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur sont identiques. Pour ce point particulier on parle d'azéotrope (et même plus précisément d'homozéotrope). Ce point particulier sera repéré par les indices z.

Il existe deux types de binaire à azéotrope : à minimum (par exemple : le mélange eau/éthanol) et à maximum (par exemple le mélange eau/acide nitrique)

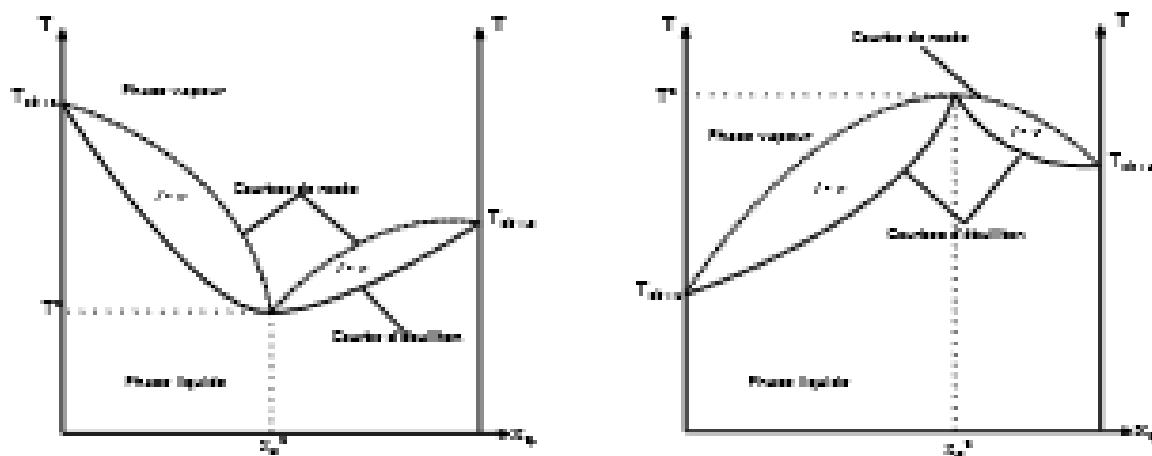


FIGURE 11 – Illustration d'un diagramme binaire de mélanges réels avec azéotropes

### Point azéotropique

Le mot azéotrope signifie qui bout sans changement, autrement dit qui bout à température constante. Cela est dû au fait que pour ce point particulier on a une relation supplémentaire entre les fractions molaires  $x_2^f = x_2^e$ . Ainsi, la variance de ce système vaut 1, et donc à pression

fixée, la température est constante tant que les deux phases co-existent.

On peut tout de même distinguer, un mélange possédant une composition azéotropique du corps pur car la composition du point azéotropique dépend de la pression. Ainsi, après changement de pression on retrouverait une courbe d'analyse thermique classique pour un mélange qui avait la composition azéotropique.

### 3.3 Miscibilité nulle à l'état liquide

On s'intéresse ici à des composés totalement non miscibles à l'état liquide, il y a donc lors de l'ébullition un équilibre entre trois phases : deux phases liquides contenant chacune un composé pur et une phase vapeur contenant un mélange des deux composés. De tels mélanges peuvent correspondre au mélange eau/cyclohexane que l'on retrouve dans les estérifications avec Dean-Stark ou au mélange eau/huile essentielle que l'on retrouve dans l'hydrodistillation.

Ces diagrammes font apparaître un point particulier où il y a intersection entre les courbes de rosée et d'ébullition, le point hétéroazéotrope, repéré par la notation  $x_2^{hze}$ .

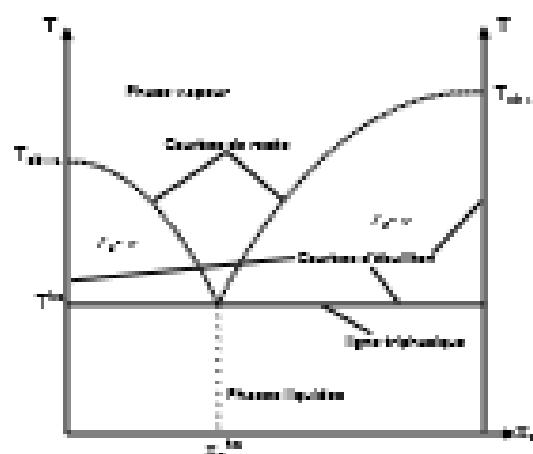


FIGURE 12 – Illustration d'un diagramme binaire de mélanges non-miscibles

Lecture de ces diagrammes : Si l'on part d'un mélange quelconque de liquides (par exemple pour une composition à droite du point  $x_2^{hze}$ ) et que l'on chauffe jusqu'à ébullition on aura un système tri-phasique. La variance d'un tel système vaut  $\sigma = 2 + 2 - 3 = 1$ . La température est constante tant que les trois phases co-existent, on parle de température hétéroazéotropique, notée,  $T^{hze}$ . La règle des moments nous donne la composition de la phase vapeur, qui est celle de l'intersection entre les courbes de rosée et d'ébullition. Ce point d'intersection est appelé hétéroazéotrope.

Au bout, d'un moment tout le composé 1 est sous forme de vapeur mais il reste du composé 2 liquide. On a donc un mélange bi-phaque la température n'est plus constante. La phase vapeur va progressivement s'enrichir en composé 2 jusqu'à vaporisation totale du composé 2.

Si le mélange à la composition hétéroazéotropique alors il gardera la même composition tout au long de la vaporisation.

### 3.4 Miscibilité partielle à l'état liquide

Pour certains liquides la miscibilité dépend de la température et de la composition. En fonction des conditions on pourra avoir en phase liquide :

- Deux liquides contenant chacun un composé pur
- Un unique liquide contenant un mélange homogène des deux composés
- Deux liquides non miscibles contenant chacune un mélange homogène des deux composés
- toutes les combinaisons possibles entre ces différents liquides.

On peut donc se douter que la lecture du diagramme binaire pour de tels composés est complexe. C'est par exemple le cas du mélange eau-isobutanol

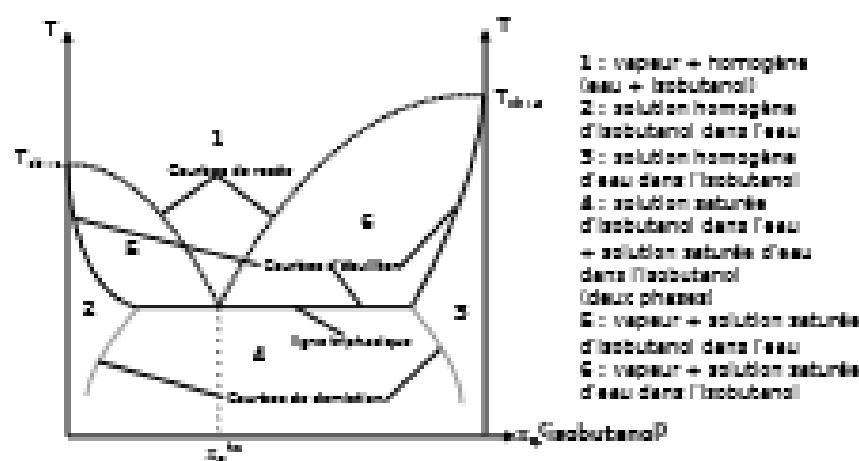


FIGURE 13 – Illustration d'un diagramme binaire de mélanges à miscibilité partielle

Lecture de ces diagrammes :

## 4 Applications aux procédés de séparation et purification

### 4.1 Distillation

La distillation est une méthode de purification par vaporisation d'un mélange. On peut envisager deux types de distillations.

La distillation simple consiste à chauffer un mélange binaire et à en récupérer la vapeur. Ce procédé est très peu efficace et n'est en pratique réalisé que dans le cas de l'évaporation à l'évaporateur rotatif.

La distillation fractionnée permet d'enchaîner des équilibres liquide-vapeur et permettent de purifier efficacement. Pour comprendre le principe nous allons nous intéresser à la schématisation d'une colonne à distiller industrielle (figure 14 ; gauche).

Le mélange à purifier est porté à ébullition, la vapeur va donc s'échapper et se recombiner au niveau du premier plateau. La condensation étant exothermique, le plateau va s'échauffer et le liquide du 1<sup>er</sup> plateau va également émettre une vapeur qui ira se recombiner sur le second plateau, etc ...

Au laboratoire on utilise des colonnes de Vigreux (figure 14 ; droite), les pics en verre jouent le rôle de plateaux sur lesquels la vapeur vient se condenser.

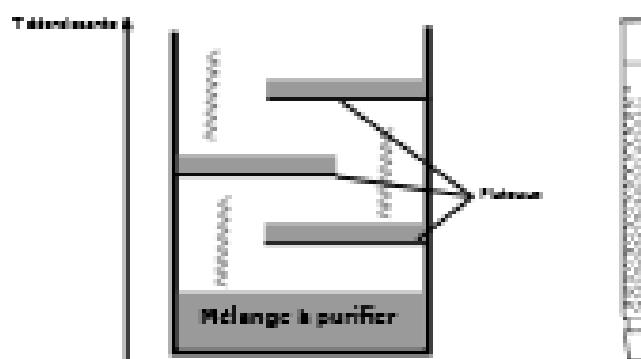


FIGURE 14 – À gauche, schématisation d'une colonne industrielle. À droite, schématisation d'une colonne de Vigreux utilisée en laboratoire (image issue de Wikipedia).

#### 4.1.1 Distillation d'un mélange à un seul fuscau

Nous allons considérer un mélange binaire d'un mélange contenant un composé 2 bien moins volatile que le composé 1. Le diagramme est représenté avec la température croissante vers le bas car la température diminue au fur et à mesure que l'on monte dans la colonne.

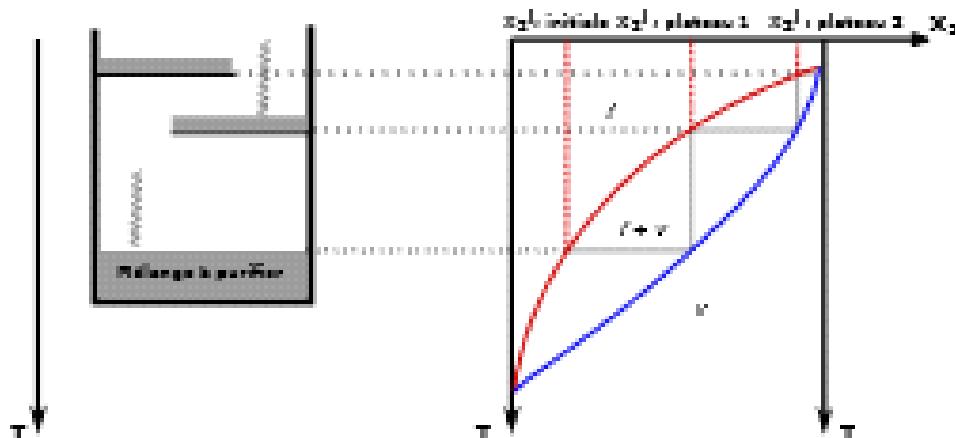


FIGURE 15 – Principe de la distillation fractionnée d'un mélange binaire à un fusau

Quand le mélange est porté à ébullition la vapeur s'échappe puis se recondense sur le plateau 1 donnant un liquide enrichi en composé le plus volatil. La vapeur qui s'échappe de ce plateau est elle beaucoup plus riche en composé 2 (le plus volatil) et va se recondenser sur le plateau 2 ... En utilisant une colonne avec suffisamment de plateau on obtient ainsi le composé pur en sortie de colonne.

**Remarque :**

Le dispositif complet de laboratoire de distillation est le suivant :

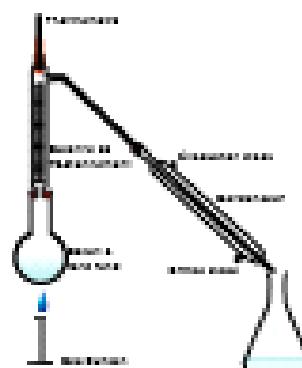


FIGURE 16 – Schéma complet d'une distillation au laboratoire (image issue de Wikipedia)

Le contrôle de la température en tête de colonne permet de s'assurer que l'on récupère bien le produit 2 pur; la température devant être égale à celle de vaporisation du corps pur. Au fur et à mesure de la distillation le milieu va s'appauvrir en composé le plus volatil, il faudra donc de plus en plus de plateau pour que la purification soit efficace. Quand on observe une chute de la température en tête de colonne cela signifie que l'on commence à obtenir un mélange et l'on arrête donc la distillation.

#### 4.1.2 Distillation d'un mélange à azétoptre

**Azétoptre à maximum**

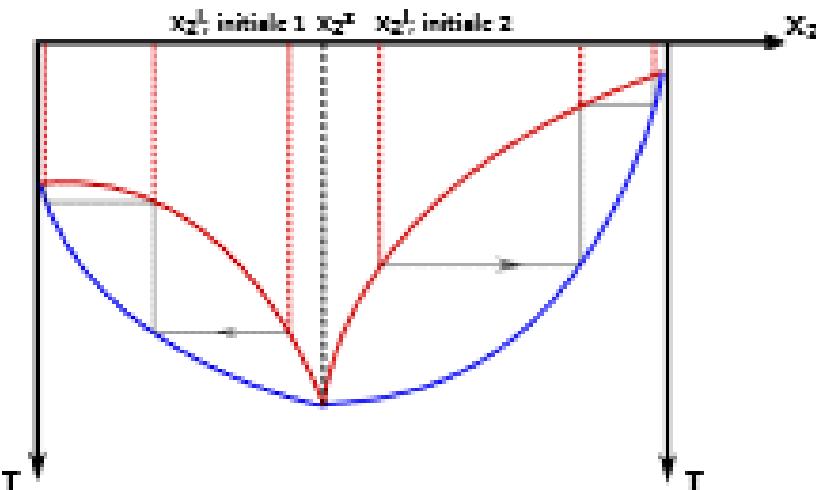


FIGURE 17 – Principe de la distillation fractionnée d'un mélange binaire avec un azéotrope à maximum

Comme pour la mélange à un fuséau le mélange va s'enrichir en la composé localement le plus volatile. Si l'on a un mélange différent de la composition de l'azéotrope on va donc obtenir soit le composé 2 (si l'on part de  $x_2(\text{initiale}) > x_2^a$ ) soit le composé 1 (si l'on part de  $x_2(\text{initiale}) < x_2^a$ ). On peut donc purifier le mélange.

Cependant, dans les deux cas, la composition du bouilleur va se rapprocher de celle de l'azéotrope. Lorsque celle-ci est atteinte la composition de la vapeur sera celle du liquide et plus aucune purification n'est pas possible sans changer de pression.

#### Azéotrope à minimum

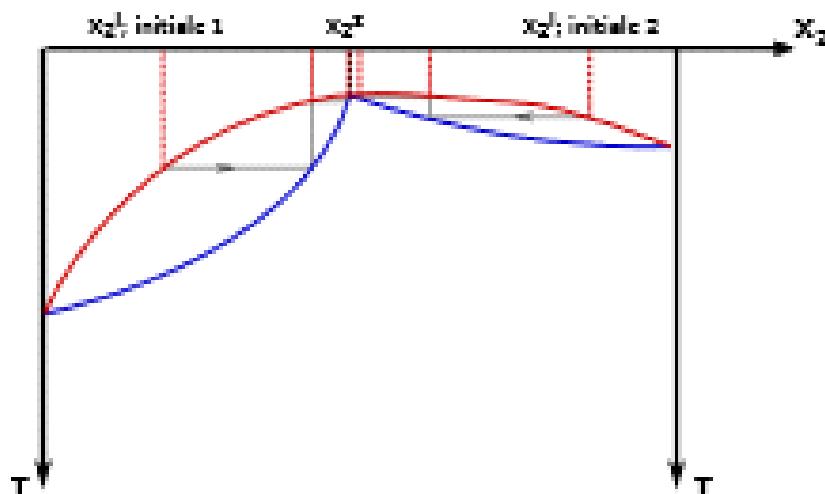


FIGURE 18 – Principe de la distillation fractionnée d'un mélange binaire avec un azéotrope à maximum

Là encore la vapeur va s'enrichir en le composé localement le plus volatile, c'est-à-dire l'azéotrope. On n'obtiendra donc jamais de produit pur en tête de colonne. En revanche, la phase liquide contient de plus en plus d'un des composés d'intérêt (dont la nature dépend

de la composition initiale par rapport à celle de l'azéotrope). Il est donc possible d'obtenir un produit pur dans le boulleur. Cependant cette technique est peu utilisée car il est rare qu'un mélange contienne strictement que deux composés et il reste souvent des impuretés dans le boulleur.

#### 4.1.3 Distillation simple

Le principe est le même quel que soit le cas considéré mais il n'y a qu'un seul plateau, on récupère donc un produit enrichi en le composé localement le plus volatil mais pas de produit pur.

#### 4.1.4 Distillation sous pression réduite

Les températures d'ébullition diminuent avec la pression. La distillation sous pression réduite permet donc de chauffer moins le mélange ce qui évite les risques de dégradation. De plus, pour les composés à azéotrope, la composition de l'azéotrope dépend de la pression, on peut jouer sur celle-ci pour purifier des mélanges initialement à la composition azéotropique.

### 4.2 Cas des composés non miscibles

En partant d'un mélange de deux liquides non miscibles on récupérera une vapeur dont la composition est celle de l'hétéroazéotrope. L'intérêt d'une telle distillation peut paraître plus que limité puisqu'il est relativement aisé de séparer deux composés non miscibles... Cependant, il y a deux applications qui seront toutes deux vues en travaux pratiques.

#### 4.2.1 Entraînement à la vapeur

Cette méthode est aussi appelée hydrodistillation. Elle permet de récupérer de distiller des composés non miscibles à l'eau en chauffant beaucoup moins que si l'on distillait le produit d'intérêt seul. Il s'agit d'une distillation simple, qui permet de récupérer un mélange d'eau et de produit non miscible à l'eau qui seront alors séparer par extraction liquide-liquide. En pratique, on l'utilise donc sur des mélanges plus complexes que des mélanges binaires et il s'agit bien d'une méthode de purification. L'extraction du limonène des zestes d'orange est un exemple typique de ce type de purification.

#### 4.2.2 Appareil de Dean-Stark

Lors de l'eau est produite dans une réaction (c'est le cas pour les réactions d'estérification par exemple) il peut être intéressant de l'éliminer au fur et à mesure de sa production pour augmenter le rendement de la réaction. En effet, on empêche alors le quotient de réaction d'atteindre la valeur de la constante thermodynamique.

Pour cela on peut utiliser un solvant de réaction non miscible à l'eau tel que le toluène ou le cyclohexane. En portant à ébullition le milieu réactionnel on va évaporer un mélange d'eau et de solvant qui vont se recon denser. L'appareil de Dean-Stark est une verrerie astucieuse qui permet de recycler le solvant tout en éliminant l'eau par décantation.

## 5 Diagrammes solide-liquide

Les diagrammes binaires sont hors-programme des classes de CPGE aux programmes des oraux. Pour les écrits, les diagrammes liquide-vapeur sont au programme de la filière PC et les diagrammes solide-liquide au programme de la filière BCPST. Dans ce cours, nous nous sommes concentrés sur les diagrammes liquide-vapeur car ils peuvent être réexploités en filière STI et dans des manipulations de chimie organique.

Dans le principe les deux types de diagrammes se ressemblent énormément. Les différences principales étant le nom des différentes courbes et points. Tous les raisonnements faits précédemment sont transposables, notamment :

- Les raisonnements sur les compositions des phases.
- Le lien entre les courbes d'analyse thermique et les diagrammes
- Le théorème des moments

Le tableau ci-dessous dresse une comparaison des deux types de diagramme avec notamment les différences de vocabulaire.

	Points communs	Différences	
		Diagramme liquide-vapeur	Diagramme solide-liquide
Nom des frontières entre les domaines		Courbe d'ébullition Courbes de rosée	Solidus Liquidus
Diagrammes à 1 faisceau	Seuls les corps purs ont une température constante lors du changement d'état		
Diagrammes à 2 faisceaux	Existence d'un point intermédiaire qui change d'état à température constante	Nom de ce point : Homo-éutrope	Nom de ce point : Point indifférent
Phases les plus condensées non miscibles	Existence d'un point intermédiaire qui change d'état à température constante	Nom de ce point : Hétéro-éutrope	Nom de ce point : Eutectique
Phases les plus condensées partiellement miscibles	Zones de demixtions pour les liquides similaires aux solutions solides (hors programme BCPST)		Existence de composés définis à l'état solide (cf. ci-dessous).

### 5.1 Composés définis à fusion congruente ou non congruente

Un composé défini est un solide composé de proportions définies des deux éléments du binaire à l'état solide. Ceux-ci sont caractérisés par des segments verticaux à l'état solide (figure 19) et présentent un plateau dans la courbe de refroidissement. Il y a deux types de composés définis :

- Les composés définis à fusion congruente : le liquide obtenu lors de la fusion du solide a la même composition que le solide. C'est le cas de  $MgZn_2$  dans la figure 19 qui fond au maximum local du liquidus.

- Les composés définis à fusion non-congruente; lors de la fusion il va y avoir l'apparition de deux phases : une phase liquide et un solide de composition différente. C'est le cas du composé défini dihydrate de la figure de droite sur la figure 19, qui fond à la température du plateau à  $-0,10^{\circ}\text{C}$ .

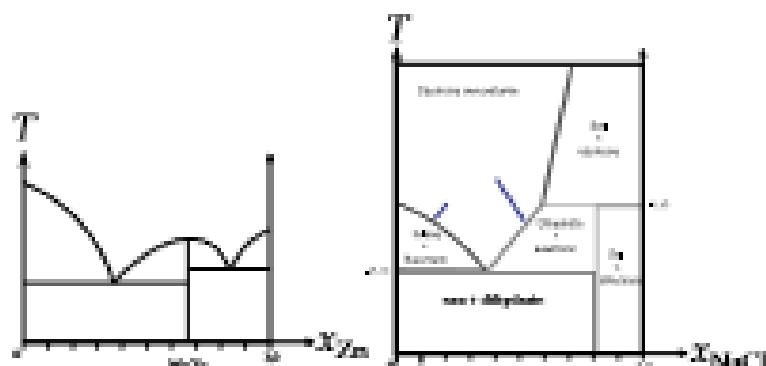
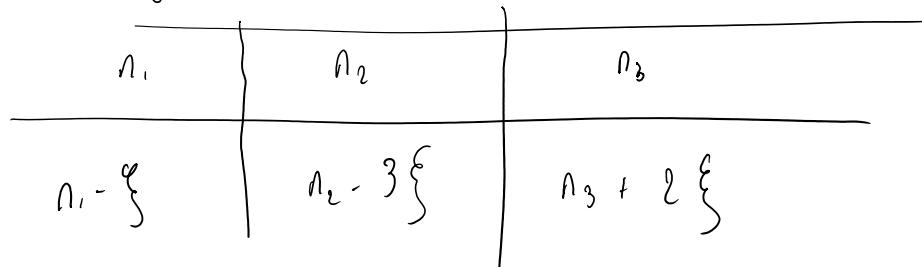
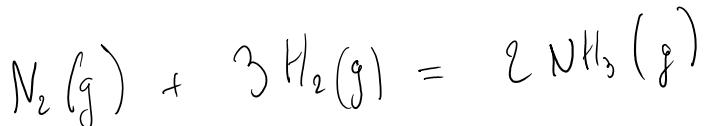
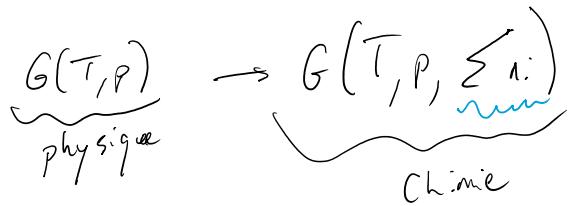


FIGURE 19 – À gauche, Diagramme binaire magnésium-zinc avec une fusion congruente de  $\text{MgZn}_2$  et deux eutectiques. À droite, diagramme binaire eau-sel avec un eutectique et un dihydrate à fusion non congruente.

# Hapitre 1:•

12 September 2024 09:59

De la thermo



$$\Rightarrow d\xi = \frac{dn_i}{d\nu_i}$$

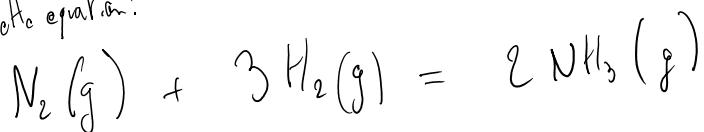
~~X  $\rightarrow$  notat<sup>e</sup> par les coefs sur~~

2). Prene compte des quantités de matière

2.1 Pot chimique

2.2

Pour cette équation:



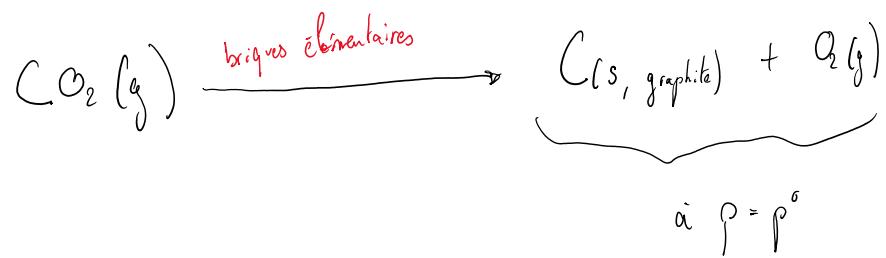
$$\Delta_r H = \sum n_i H_m$$

$$= 2 H_m(NH_3) - 3 H_m(H_2) - H_m(N_2)$$

3). En propre il n'utilise pas  $\Theta$  à cause de signe  $\ominus$   
mais directement  $(\partial G)_{T, P}$  ... et plus générale

a)

4) 4.2 Pression standard  $p^\circ = "p \text{ rond}" \text{ et pas } "p \text{ zéro}"$



$\delta$  = corps purs  
 $\circ$  = état standards  $\rightarrow \mu^\circ(T, \{x_\circ\}) = \text{potentiel à la pression standard implicite}$

## Le potentiel chimique

$$\mu^* = \partial_n G \Big|_{P,T}$$

Soit un corps pur qui existe sous deux phases  $\alpha$  et  $\beta$



$$dG = dG_\alpha + dG_\beta$$

$$(T, P) = \mu_\alpha^* dn_\alpha + \mu_\beta^* dn_\beta$$

$$n_0 = n_\alpha + n_\beta \Rightarrow dn_\alpha = -dn_\beta$$

$$dG = (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*) dn_\alpha$$

$$dG \leq 0$$

$\rightarrow$  tendance à évoluer vers le potent. plus bas (comme en physique...)

Rélation de Gibbs-Helmholtz:

$$\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_P = - \frac{H_m^*}{T^2}$$

3.1:  $\mu^*(P, T) = \mu_i^{*0}(T) + RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right)$  pour un gaz parfait

$\hookrightarrow \mu_i^*(P, T) = \mu_i^{*0}(T) + RT \ln \left( \frac{f_i}{P^0} \right)$  pour un mélange de gaz réel  
fugacité, homogène à une p.  
par composé

$$\overline{\mu_i^{*0}(T)}$$

$$\mu_i \text{ parfait } (T, P, \{x_j\}) = \mu_i^{*0}(T) + RT \ln \left( \frac{P_i}{P^0} \right)$$

État standard  
de référence =  
gaz parfait

$$\Rightarrow \mu^{*0}(T) = \mu_i \text{ parfait } (T, P, \{x_j\}) - RT \ln \left( \frac{P_i}{P^0} \right)$$

$$\mu_{i, \text{réel}}(T, P, \{x_j\}) = \mu_{i, \text{parfait}}(T, P, \{x_j\}) + RT \ln \left( \frac{f_i}{P^0} \right) \quad \text{ou} \quad f_i = \frac{P_i}{P^0}$$

$f_i \rightarrow 1 \rightarrow$  retrouve gaz parfait  
 $f_i < 1$  Ajs pression.

3.3)

$$d_i = \delta_i x_i$$

3.4

Dans un cas idéal, pour un soluté  $a_i = \underbrace{k_{e,i}}_{\text{solvatation par le solvant}} \frac{c_i}{c^o}$

$$\mu_i^\infty(p, T, \{ \text{solvant} \})$$

$\hookrightarrow$  infiniment dilué dans le solvant  $\rightarrow$  le soluté n'interagit jamais avec lui-même.

Aq si ce qui est défini là est fait en concentrante qui dépend de  $T$

$\Rightarrow$  en toute rigueur on devrait utiliser la mobilité  $\frac{n_i}{m_{\text{solvant}}}$ .



$$1. \mu_{SO_2(g)} = \mu_{SO_2(g)}^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{P_{SO_2}}{P^o} \right)$$

$$\mu_{SO_2(aq)} = \mu_{SO_2(aq)}^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{c_{SO_2}}{c^o} \right)$$

2. À l'équilibre  $\rightarrow$  égalité des potentiels chimiques.

$$\mu_{SO_2(g)} = \mu_{SO_2(aq)} \Rightarrow \mu_{SO_2(g)}^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{P_{SO_2}}{P^o} \right) = \mu_{SO_2(aq)}^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{c_{SO_2}}{c^o} \right)$$

$$\text{On a } c_{SO_2} = \frac{V_{\text{solvant}}}{V_{SO_2(g)}} = \frac{35}{24} = 1.5 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\mu_{SO_2(g)}^\circ(T) = -300.1 - \frac{8.344 \times 288 \times \ln(1.5)}{1000} \quad -\text{Conversion } T-kT$$

$\downarrow$  erreur classique.

$$= -301.1 \text{ kJ}$$

Q.1 Pression osmotique.

$$\mu_A^*(p, T_i) = \mu_A(p_i, T, x_A)$$

$$\Rightarrow \mu_A^*(p_i, T) = \mu_A^*(p_i, T) + RT \ln(x_A)$$

$\Rightarrow \{ \& p_i \neq p_e \text{ (sinon on aurait } 0 = \ln(x_A) \text{ impossible)}$

$\&$  La pression n'est pas négligeable

$$\begin{aligned} \mu_A^*(p_A, T) &= \mu_A^\circ(T) + V_{m,A}(p_A - p^o) \\ \mu_A^*(p_A, T) &= \mu_A^\circ(T) + V_{m,A}(p_A - p^o) \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad V_{m,A}(p_A - p^o) = RT \ln x_A$$

$$\text{or } 1 = x_A + \xi_A$$

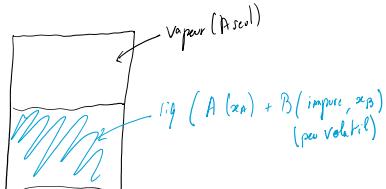
or  $A = x_A + \xi x_B$

$$\Rightarrow \ln(x_A) = \ln(1 - \xi x_B) \approx -\xi x_B \quad (\text{D'o on: } \xi \ll 1)$$

$$V_{m,A}(P,T) = -RT(\xi x_B)$$

colligatives  $\rightarrow$  indépendant du corps  $\rightarrow$  vient de l'hypothèse d'idealité.

1.21



$$\mu_{A,vap}^*(T,P) + RT \ln(x_A) = \mu_A^*(P,T)$$

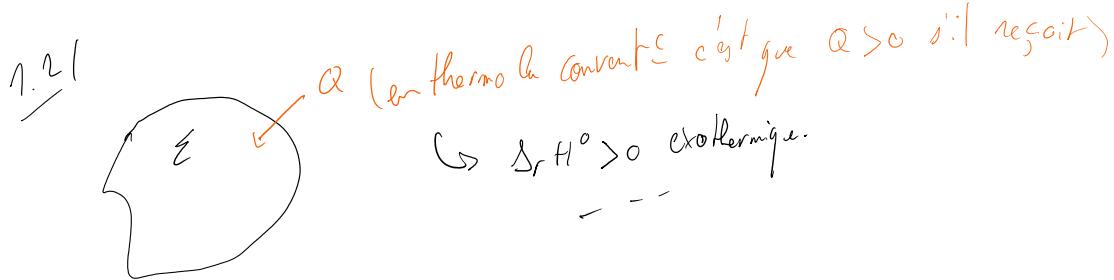
$$R \ln(x_A) = \frac{\mu_A^*(P,T) - \mu_{A,vap}^*(P,T)}{T} \rightarrow \text{pas forcément convexe} \rightarrow \text{Gibbs-Helmholtz}$$

$$\begin{aligned} & \partial_T \left( \frac{\mu_A^*(P,T) - \mu_{A,vap}^*(P,T)}{T} \right) \\ &= \partial_T \left( \frac{\mu_A^*(P,T)}{T} \right) - \partial_T \left( \frac{\mu_{A,vap}^*(P,T)}{T} \right) = -\frac{H_{m,g} - H_{m,f}}{T^2} = L_{vap} \\ &= -\frac{L_{vap}}{T^2} \end{aligned}$$

\* Pour le corps pur on a l'équilibre liquide-vapeur:  $T = T_{eb}$

$$\Rightarrow \mu_{A,g}^*(P, T_{eb}) = \mu_{A,l}^*(P, T_{eb})$$

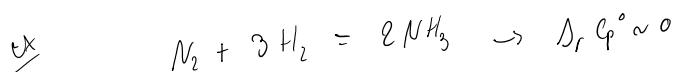
$$\text{C.-J.} \Rightarrow T - T_{eb} \sim x_B \frac{RT_{eb}^2}{L_{vap}} \quad \text{(exemple de pétrole)} \rightarrow \text{mélange descend} \Rightarrow T_{eb} \rightarrow \text{se court plus vite}.$$



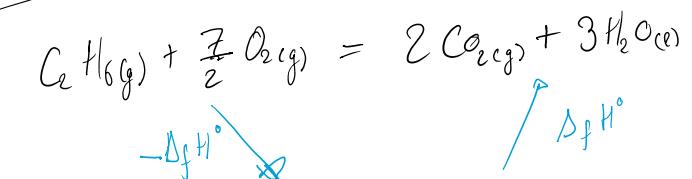
À quoi ressemble  $\Delta_f H^\circ$  sans approx d'Ellingham?

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (\Delta_f H^\circ) &= \frac{d}{dT} (\partial_T (H)) \\ &= \partial_T (\partial_T H^\circ) = \partial_T (c_p^\circ)_T = \Delta_f c_p^\circ \end{aligned}$$

Or  $\Delta_f c_p^\circ = \sum v_i c_{p,m,i}^\circ$  (en général  $\sim 0 \rightarrow$  d'ici Ellingham)



Exemple donné p32:



$$\Delta_f H^\circ = 2\Delta_f H_{CO_2}^\circ + 3\Delta_f H_{H_2O,l}^\circ - \Delta_f H_{C_6H_6}^\circ - \frac{7}{2}\Delta_f H_{O_2(g)}^\circ$$

$$= -393,5 \times 2 - 3 \times 285,8 + 83,7$$

$\sim -1600 \text{ kJ.mol}^{-1}$  très exothermique logique pour une combustion.

Plus généralement

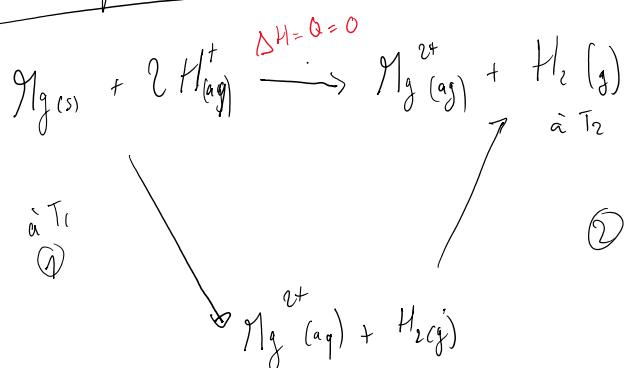
$$\Delta_f H^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta_f H^\circ(T)$$

bien faire attention à  $T$  puisque les  $c_p^\circ \sim \text{Kirchhoff}$ .

Loi de Hess

réversible Ellingham

Q.2 Détermination expérimentale.



$$\textcircled{d} \quad \Delta H_1 = \overbrace{\Delta_r H^\circ(T_1)}^{\text{ce qu'on cherche}} \times \xi_1$$

AN

$$\xi = n_{\text{Mg}} = \frac{0.400}{M_{\text{Mg}}} = \frac{0.400}{24.3} = 16.5 \text{ mmol}$$

$$\textcircled{e} \quad \Delta H_2 = c_p^\circ (T_2 - T_1)$$

$\sim m_{\text{cau}} c_{\text{cau}} (T_2 - T_1) \quad ) \text{It est connu}$

$\rightarrow$  pour  $c_{\text{cau}} > c_{\text{Mg}}$ .

$$\text{Bilan} \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_1 = -\Delta H_2$$

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = - \frac{m_{\text{cau}} c_{p,\text{cau}} (T_2 - T_1)}{\xi_1}$$

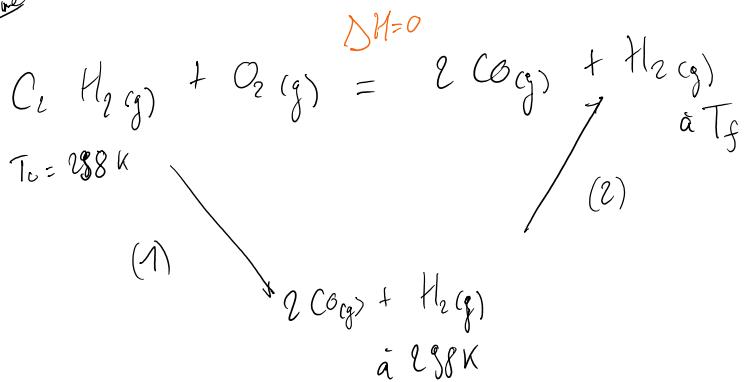
AN:  $\Delta T = 12.7^\circ\text{C}$

$$\rightarrow \Delta_r H^\circ = - 406 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### 3. Applications

17 September 2024 15:53

Temperature de flamme



$$1. \Delta H_r = \xi \times \Delta_f H^\circ(298 K)$$

$$\Delta_n H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2) + 2 \Delta_f H^\circ(CO) - \Delta_f H^\circ(O_2) - \Delta_f H^\circ(C_2 H_2)$$

$$2. \Delta H_2 = \left[ 2 \xi \times c_p^\circ(CO) + \xi c_p^\circ(H_2) \right] (T_f - T_0)$$

$$\text{On a } \Delta H = \cancel{\xi \Delta_n H^\circ} + \cancel{\xi [2 c_p^\circ(CO) + c_p^\circ(H_2)] (T_f - T_0)}$$

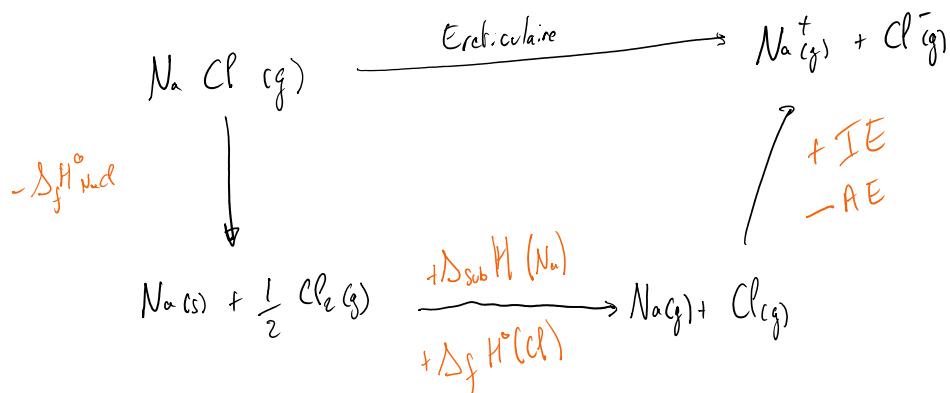
$$\Rightarrow T_f = T_0 - \frac{\Delta_n H^\circ}{2 c_p^\circ(CO) + c_p^\circ(H_2)}$$

$$\text{A.N:} \quad = 298 \times \frac{447.6 \cdot 10^3}{2 \times 25.14 + 88.82} \quad \sim 5000 K \quad (T_{\text{rid}} \approx 3000 K)$$

#### 3.1 Calcul d'une énergie réticulaire



dissociation Dab:  $Cl_2(g) \rightarrow 2 Cl(g)$

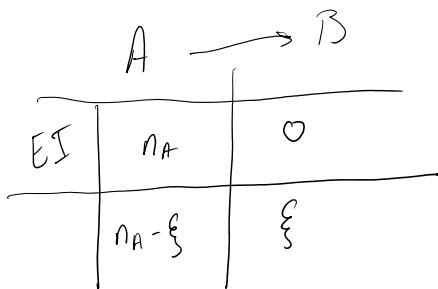


# Transitione part.c: Le premier principe et ses applications.

q1 d'un do pty?

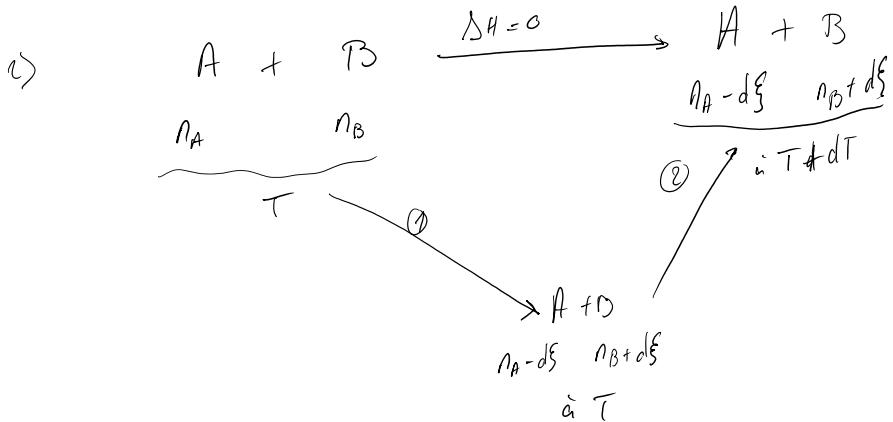


$$\nu = -\frac{d[A]}{dt} = k(T) \times [A]^2$$



$$\Rightarrow + \frac{d\xi}{dt} \times \frac{1}{\cancel{\nu}} = k(T) \times (n_A - \xi(A)) \quad \checkmark$$

$$\Rightarrow \underline{d\xi = k(T) \cdot (n_A - \xi(A))}$$

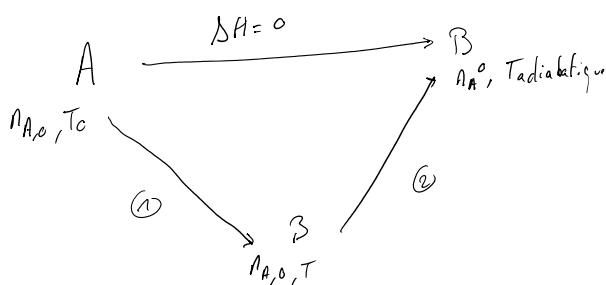


→  $\xi$  pas une fact. déterm.  
→  $\delta\xi$  plus petit que  $d\xi$  normalement.

$$\Delta H_1 = d\xi \times \delta_1 H^\circ \text{ & ici hyp d'Elliott: } \delta_1 H^\circ \text{ ne dépend pas de } T$$

$$\Delta H_2 = \left[ c + c_A^\circ (n_A - \xi - d\xi) + c_B^\circ (\xi + d\xi) \right] \times dT$$

$$dT = \frac{d\xi \Delta_r H^\circ}{c + c_A^\circ (n_A - \xi - d\xi) + c_B^\circ (\xi + d\xi)}$$



$$\lambda H = n_{\dots} \times \Delta_r H^\circ \quad \left| \quad T_{\text{ini}} - T_0 - \frac{n_{\text{A},0} \Delta_r H^\circ}{\dots} \right.$$

$$\Delta H_1 = n_{A,0} \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$\Delta H_2 = (C + C_B^\circ n_A^\circ) \times (T_{\text{adiab}} - T) \quad \Rightarrow \quad T_{\text{adiab}} = T_0 - \frac{n_{A,0} \Delta_r H^\circ}{C + C_B^\circ n_A^\circ}$$

On a via Arrhenius

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT)$$

$$k_0 = A \exp(-E_a/RT_0)$$

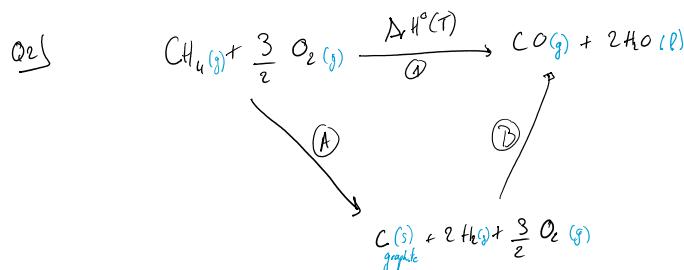
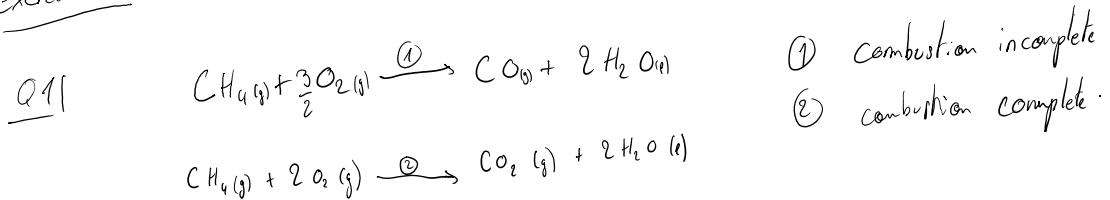
$$\Rightarrow k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

5)  $\frac{d \Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ$

$$= C_B^\circ - C_A^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(288K) + (C_B^\circ - C_A^\circ)(T - T_0)$$

Exercice 4.TP



$$\Delta H_{m,A} = -\Delta_f H^\circ(CH_4) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(O_2)$$

$$\Delta H_{m,B} = +\Delta_f H^\circ(CO) + 2 \Delta_f H^\circ(H_2O)$$

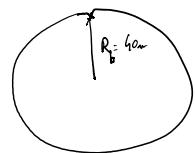
$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_{r,A}^\circ + \Delta H_{r,B}^\circ \rightarrow \text{AN: } \Delta_r H_{CO}^\circ(T) = -757 \text{ kJ/mol}^{\textcircled{1}}$$

$$= \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$$

réactifs et produits

$$\Delta_r H_{H_2O}^\circ(T) = -1040 \text{ kJ/mol}^{\textcircled{2}}$$

Q3) bulles de  $CH_4 = 1$  bulle de  $CH_4$   
 Energie maximale  $\rightarrow$  réaction complète ( $\Delta_r H^\circ(T) > \Delta_r H^\circ_{\text{f}}$ ).



$$\rightarrow \Delta H_{\text{tot, combust}} = \Delta_r H_2^\circ - \Delta S_{\text{max}}$$

On a consommé tout le  $CH_4$

$$T = 273K$$

$$PV = nRT$$

$$T = 273 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

On a consommé tout le  $\text{CH}_4$

$$PV = nRT$$

$$\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H^\circ + \frac{PV}{RT} - \frac{4}{3} \pi R_b^3$$

$$\underline{\text{AN}} \quad \Delta H_{\text{tot}} = 1.27 \cdot 10^{10} \text{ kJ}$$

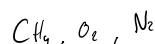
On a besoin pour cette réaction de  $n_\alpha = 2 \Delta S_{\text{max}}$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{ou} \quad P = 0.2 T^\circ$$

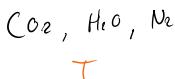
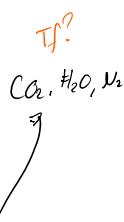
En considérant dans l'air 20% d'O<sub>2</sub>  
80% de N<sub>2</sub>

$$\underline{\text{AN:}} \quad V_{\text{air}} \sim 10 \times V_{\text{CH}_4}$$

$$\Delta S_{\text{max}} = n_{\text{max}}$$



$$T = 273^\circ \text{C} = 300 \text{ K}$$



	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
EI	n	2n	0	0	8n
EF	0	0	n	2n	8n

$$n = n_{\text{max}}$$

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{tot}} + \Delta H_{\text{variable température}}$$

$$\left( \sum_{\text{produit}} v_i c_p \right) n_{\text{max}} \Delta T = + \Delta H_{\text{tot}} \quad \text{si pas de changement d'état (pas probable)}$$

$$\left( \sum_{\text{produit}} v_i c_p \right) n_{\text{max}} [T_{\text{lab, H}_2\text{O}} - T] + 2 n_{\text{max}} L_{\text{mp}} + \left( \sum_{\text{prod}} v_i c_p \right) (T_f - T_{\text{lab, H}_2\text{O}}) = \Delta H_{\text{tot}}$$

$v_i$        $c_{\text{H}_2\text{O, f}}$        $c_{\text{H}_2\text{O, mp}}$

$$\rightarrow \text{on en déduit } T_f$$

$$\underline{\text{AN:}} \quad T_f \geq 6000 \text{ K} \quad \Delta H \text{ J} \rightarrow \text{J}$$

## Quatrième partie: Application du second principe à l'évolution

17 September 2024 17:12

Quatrième partie : Application du second principe à l'évolution

$$\Delta_r G = \sum_i v_i \mu_i$$

$$= \sum_i v_i (\mu_i^\circ + RT \ln(\alpha_i))$$

$$= \sum_i v_i \mu_i^\circ + RT \sum_i v_i \ln(\alpha_i)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(\prod_i \alpha_i^{v_i})$$

$$Q = \text{quotient de réaction} = \prod_i \alpha_i^{v_i}$$

$K^\circ(T)$ : cst standard de la réaction telle que  $\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(K^\circ(T)) = 0$

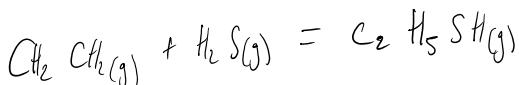
$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ(T))$$

$$\text{Donc } \Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^\circ}\right)$$

Pour les phases condensées

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(\alpha_i)$$

$$= \mu_i^\circ(T) + V_m(P - P^\circ) + \cancel{RT \ln(\alpha_i)}$$



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{C_2 H_6(g)} - \Delta_f^\circ H(H_2 S) - \Delta_f^\circ H(C_2 H_5)$$

$$= -63,2 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ_{C_2 H_5 SH} - S_m^\circ_{H_2 S} - S_m^\circ_{C_2 H_6}$$

$$= -139.11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

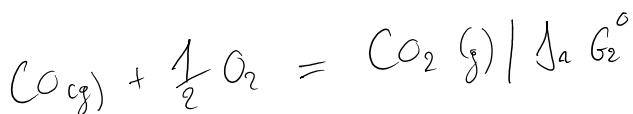
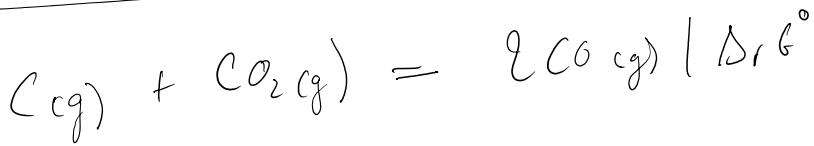
$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$$

*oppoek  
indop de T*

$$\text{AN: } = \exp\left(-\frac{-69.2 \cdot 10^3}{8.314 \times 473} + \frac{-139.12}{8.314}\right) = 2.37$$


---



$$\Delta_r G^\circ = \sum \mu_{i,co}^\circ - \mu_{i,ca}^\circ - \mu_c^\circ$$

$$= \underbrace{\left(\mu_{co}^\circ - \mu_c^\circ - \frac{1}{2} \mu_{O_2}^\circ\right)}_{\Delta_r G_1^\circ} + \underbrace{\left(\mu_{co}^\circ - \mu_{ca}^\circ + \frac{1}{2} \mu_a^\circ\right)}_{-\Delta_r G_2^\circ}$$

$$= \Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ$$

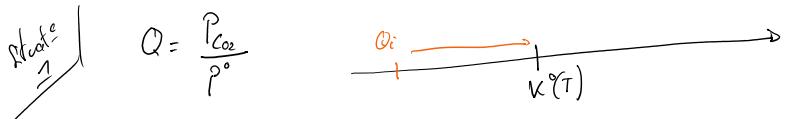
$$\text{On a } \Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$$

$$\Rightarrow \ln(K^\circ) = \ln(K_1^\circ) - \ln(K_2^\circ)$$

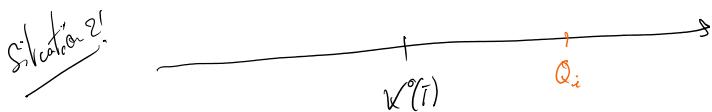
$$\therefore K^\circ(T) = \frac{K_1^\circ(T)}{K_2^\circ}$$

$$\Rightarrow K^\circ(T) = \frac{K_1^\circ(T)}{K_2^\circ(T)}$$

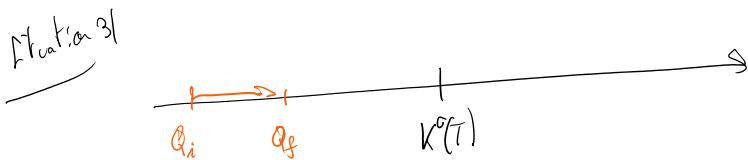
### 6. Rupture d'équilibre



$$P_{CO_2(g)} = K^\circ \cdot P^\circ \\ = 0.36 \text{ bar} \quad \Rightarrow \text{on a bien équilibre}$$



$P_{CO_2 \text{ système}} > P_{CO_2(g)}$   
En l'absence de CaO pas de réaction, pas d'éq



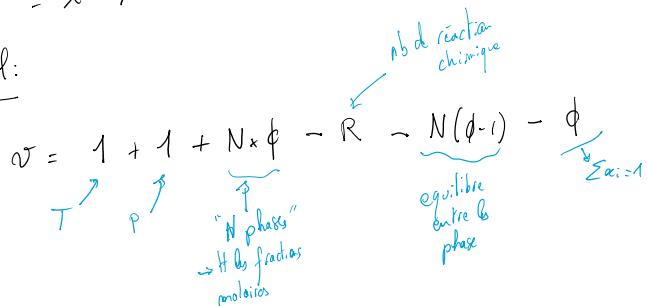
$n_{CaCO_3} = 0 \Rightarrow \text{rupture d'équilibre.}$

## Cinquième partie: Optimisation d'un procédé chimique.

Degré de liberté = nombre de paramètres indépendants - nb de relations entre eux

$$= X - Y$$

en général:



$$\boxed{\Omega = 2 + N - R - \phi} \quad \text{Règle de Gibbs (pas au programme donc à retenir à chaque fois).}$$

a)  $\ell_{Fe(s)} + \ell_{O_{2(g)}} = \ell_{FeO(s)}$

$$\Omega = 2 + 3 - 1 - 3 = 1 \Rightarrow \text{si on fixe } T, P \text{ est connu (à l'équilibre)} \quad K^0(T) = \frac{P_{FeO}}{P^0}$$

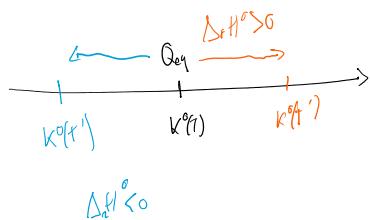
b) Optimisation de la constante thermodynamique de réaction

Obj: modifier  $K$  pour modifier  $\Omega$  et augmenter le produit  $\frac{Q_{eq}}{K^0(T) \cdot K''(T)}$

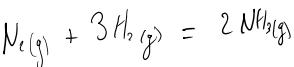
De manière générale: Variante modératrice de la chaleur.

↓ dans le cas où, seul moyen de bouger  $K^0(T)$  la température

Loi de modératrice cassée  $\rightarrow$  loi de Van't Hoff



3) Variation de pression.



$$\Delta_r V = \sum \nu_i V_{molar}$$

$$= V_{molar} (\sum \nu_i)$$

u:  $\Delta_r V = -2V_m \Rightarrow \Delta_r G < 0$   
 $\Rightarrow dG > 0$ .

∴ il faut maintenir en pression constante.

$$\text{u: } \Delta_r V = -2V_m \Rightarrow \Delta_r G^{\circ} < 0$$

$$\Rightarrow \Delta_f G > 0.$$

tout le cours est fait en phase gazeuse que plus simple (c'est pareil en phase condensée).

3.2) Cas isobare  
various pression

$$\Delta_r G \propto (-1 - x_{N_2} \times f)$$

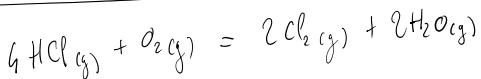
$$\propto 2x_{N_2} - 1 \quad \rightarrow \quad x_{N_2} > \frac{1}{2} \Rightarrow \Delta_r G > 0, \Delta_f G < 0$$

$$x_{N_2} < \frac{1}{2} \Rightarrow \Delta_r G < 0, \Delta_f G > 0.$$

$$\Delta_r G_{\text{phys}} \propto 1 - x_{N_2}^{-2}$$

$$\Leftrightarrow 2x_{N_2} + 1 > 0 \Rightarrow \Delta_f G < 0.$$

### 5.) Capacité négative associée.



1) D'après le principe de modération de Le Chatelier, si  $P \nearrow$  on a une diminution du nb de gaz donc évolue dans le sens direct.

2) Evolution dans le sens endothermique  $\rightarrow$  approx d'Ellighan.

$$\text{on a } \Delta_r H^{\circ}(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^{\circ}$$

$$= 2 \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 2 \Delta_f H_{\text{O}_2}^{\circ} - \Delta_f H_{\text{Cl}_2}^{\circ} - 6 \Delta_f H_{\text{HCl}}^{\circ}$$

$$= -112 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$$

3:  $T \nearrow$ , évolue dans le sens indirect.

$$3) \ln K^{\circ}(T_0) = \frac{-\Delta_r G^{\circ}(T_0)}{R T_0} \quad \text{indep de } T \text{ grace à Ellighan}$$

$$= -\frac{\Delta_r H^{\circ} - T_0 \Delta_r S^{\circ}}{R T_0}$$

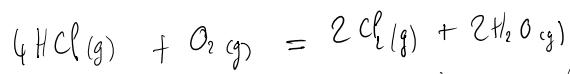
$$\text{avec } \Delta_r S^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f S_{\text{m,i}}^{\circ}$$

$$\Rightarrow K^{\circ}(T_0 = 298\text{K}) = 8 \cdot 10^2$$

$$K^{\circ}(T) = \exp \left( -\frac{\Delta_r H^{\circ} - T \Delta_r S^{\circ}}{R T} \right)$$

$$5) Q_{\text{eq}} = \left( \prod_i \alpha_i^{\nu_i} \right)_{\text{eq}}$$

$$= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \times P_{\text{Cl}_2}^{\circ}}{P_{\text{HCl}}^{\circ} \times P_{\text{O}_2}^{\circ}} \times \rho^{\circ}$$



EJ	$4n_0$	$n_0$	0	0
	$(4n_0 - \xi)$	$n_0 - \xi$	$2\xi$	$2\xi$

$$n_{\text{tot}} = 5n_0 - \xi$$

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \times P$$

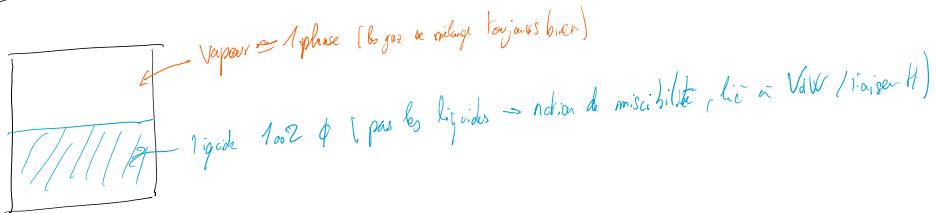
$$\rightarrow Q_{eq} = \frac{4\xi_q^2 \times 4\xi_{eq}^2}{[4(n_0 - \xi_q)]^4 \times (n_0 - \xi_{eq})} \times (5n_0 - \xi_q) \times \frac{P}{P}$$

$$= \frac{\xi_{eq}^4 (5n_0 - \xi_{eq})}{16 (n_0 - \xi_{eq})^5} \times \frac{P}{P}$$

$$\text{A } k'_{eq} \quad K^o(T) = Q_{r, eq}$$

(merci python).

5ième partie : Diagrammes binaires liquide/vapeur.



- Gélogie idéal : Interactions

$$\beta_1 - \beta_2 \quad \text{identique aux interactions}$$

$$\approx \beta_1 - \beta_1 \approx \beta_2 - \beta_2$$

- Gélogie non idéal :  $\beta_1 - \beta_2 \neq \beta_1 - \beta_1 \text{ et } \beta_2 - \beta_2$  mais favorable

- Non miscible : Interaction  $\beta_1 - \beta_2 \neq \beta_1 - \beta_1, \beta_2 - \beta_2$

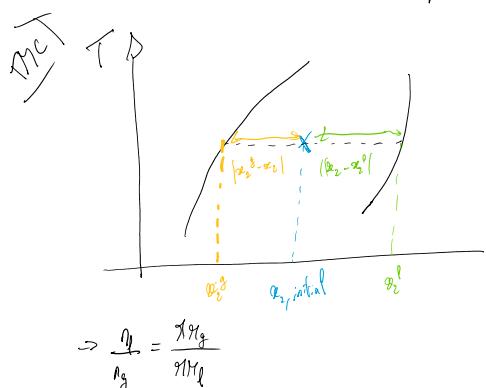
$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \times \frac{m_{\text{tot}}}{m_{\text{tot}}}$$

$$= \frac{w_1/n_1}{w_1/n_1 + w_2/n_2} = \frac{w_1/M_1}{w_1/M_1 + 1 - w_1/M_1} \Rightarrow \sum_i x_i = 1.$$

Q.2

Variante corps pur:  
 $\nu = 2 - 1 = 1$   
 $\text{Isobar} \Rightarrow \nu' = 0$

$\nu = 2 + 4 - 2 - 2 = 2$ $\Rightarrow T \text{ et } P \text{ peuvent varier indépendamment.}$	<b>bininaire</b> $\nu = 2 + 2 - 1 - 1 = 2$
---	---



$$n_2 = x_2 (n^l + n^g)$$

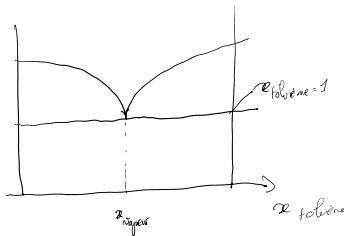
$$= x_2^l n^l + x_2^g n^g$$

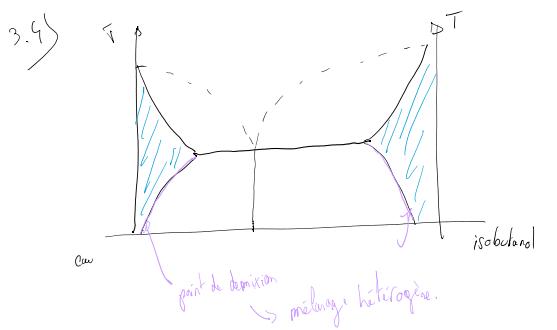
$$\Rightarrow n^l (x_2 - x_2^l) = n^g (x_2^g - x_2)$$

$$\Rightarrow \frac{n^l}{n^g} = \frac{x_2^g - x_2}{x_2 - x_2^l}$$

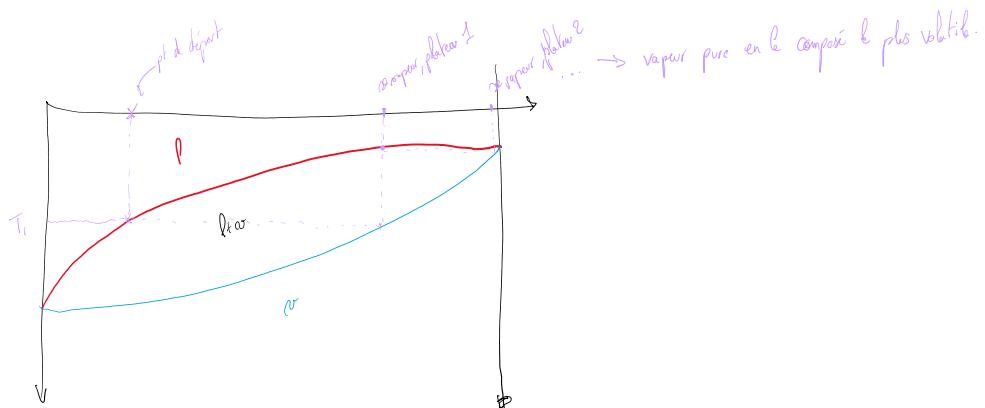
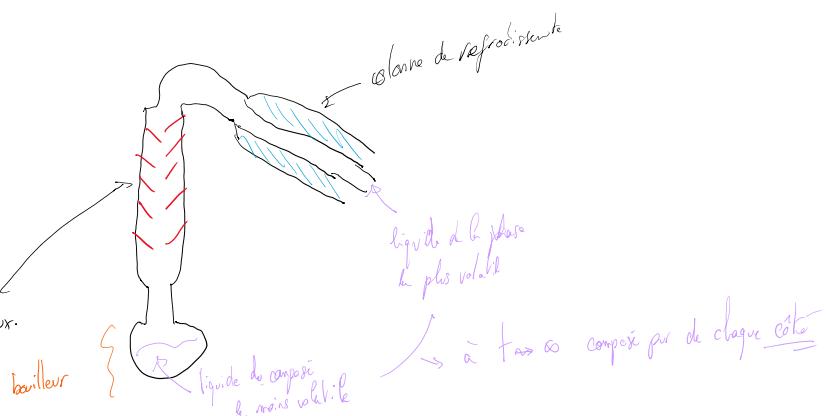
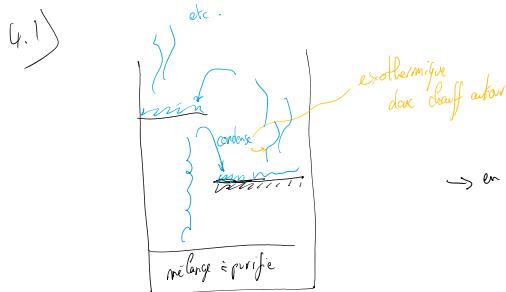
3.3) En  $\text{H}_2$ ,  $\nu = 2 + 2 - 1 - 2 = 1$

$P_{\text{fixe}} \Rightarrow$  Fixe tant qu'il y a des liquides.





~ 1<sup>e</sup> phase

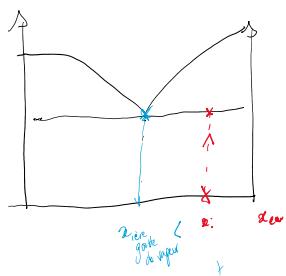


4.2)

Δ poly dit que Entrainement à la vapeur = hydrodistillation c'est pas le cas

fig à gauche

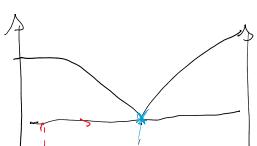
fig à droite

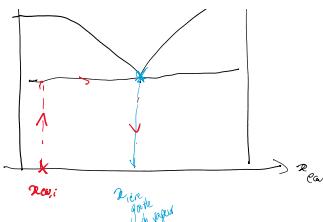


#### 4.2.2 Distillation de Dean-Stark

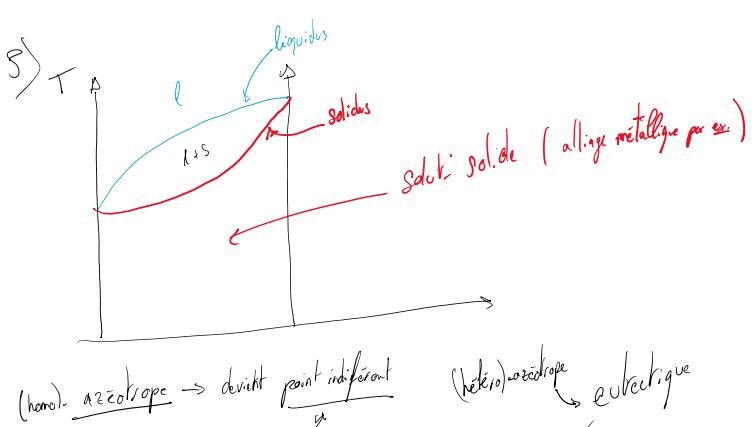
→ l'idée est de retirer un produit pendant la réaction de sorte que Q<sub>réact</sub> = 0

→ déplacer l'équilibre vers les produits → rendements de 100% à + 100%

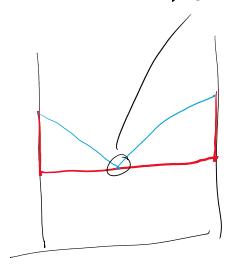
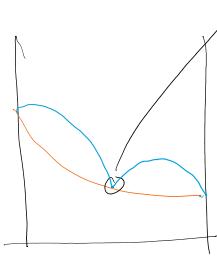




$x_{\text{Cu}} > x_{\text{Cu}}$  → on entre tôt au for d'à mesure - ..



{ le vocabulaire change  
mais pas la phénoménologie.}



fusion congruente → passage s/l d'un coup sans changement de composition dans un rapport pur.

TD DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Publication à l'approche externe de Physique Chimie option Physique

$$\partial G = \partial p$$

$$\underline{\partial G = V + \mu \partial n} \rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right) = \mu \rightarrow \partial_p \mu = V$$

$$\partial \mu = \partial_p \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right) = \partial_n (\partial_p G) = \partial_n V = V_m$$

$$\mu_e = \mu_0$$

$$\mu_e = \mu^\circ + V_m (p - p^\circ)$$

$$\mu_e = \mu^\circ + V_{m,0} (p - p^\circ) = \mu^\circ + V_{m,0} \left( \frac{p - p^\circ}{V_m} \right) \quad \eta = \frac{V_m}{m \cdot mol^{-3}}$$

$$\underline{\mu_e = \mu^\circ + (p - p^\circ)} \quad \underline{V_m = \frac{m}{\rho}} \quad \text{or} \quad V_m = m \cdot mol^{-3}$$

$$\rho = p^\circ + \frac{\mu^\circ - \mu_e}{\frac{m}{\rho} - \frac{1}{V_m}}$$

$$\underline{V_{m,0} = \frac{12}{\eta_0} - \frac{12}{\eta_e}} \quad \underline{\eta = \frac{V_m}{m \cdot mol^{-3}}} \quad \underline{\eta = \frac{12}{\eta_0} - \frac{12}{\eta_e}} = \frac{12 \eta_e - 12 \eta_0}{\eta_0 \eta_e}$$

$$= p^\circ + \frac{(\mu^\circ - \mu_e)(\eta_0 - \eta_e)}{\eta(\eta_e - \eta_0)}$$

$$\underline{\rho = p^\circ - \frac{\mu^\circ (\eta_0 - \eta_e)}{\eta (\eta_e - \eta_0)}} = 10^5 - \frac{2.88 \cdot 10^3 (2.2 \cdot 10^3 - 3.5 \cdot 10^3)}{12 \cdot 10^3 \times (2.2 \cdot 10^3 - 3.5 \cdot 10^3)} \sim 1.42 \cdot 10^3 Pa \rightarrow 14.2 \text{ bar}$$



- a) Donner l'expression du potentiel chimique de A dans chacun des cas suivants en fonction de son potentiel chimique standard dont on rappelle la définition et de sa fraction molétaire dans le mélange. On suppose que les deux conditions sont réalisées :

b) Montrer que le système ne peut être en équilibre et indiquer son sens d'évolution.

- c) On suppose maintenant qu'en cette condition de pression différentielle  $p_1$  au dessus de la pression de pureté de A ( $p_A^*$ ) et  $p_2$  au dessus de ( $p_B^*$ ) : on appelle pression exosympathique si la valeur de  $\mu_A$  est plus grande que celle de  $\mu_B$  dans le mélange. On suppose que  $p_1 > p_A^*$  et  $p_2 < p_B^*$ . Exprimer  $\mu_A$  en fonction de  $x_A$ , fraction molétaire de B dans le mélange, et de  $V_{m,A}$ . En considérant que dans le mélange (2),  $x_A < 1$ , montrer que  $B = RTx_A$  et  $C_A$  désigne la concentration molaire de B dans le mélange (2), et généraliser ce cas en la solution d'une équation différentielle.

d) Calculer B pour une solution aqueuse de chlorure de sodium à  $0.6 \text{ mol.l}^{-1}$  à 298 K.

- Q3 Qu'observe-t-on si on impose une pression  $p_A$  telle que  $p_A < p_A^*$  mais supérieure à RT ? Il devrait le principe de progrès de dissolution de l'eau de mer pour améliorer la dissolution de l'eau de mer. Cependant au fil de l'histoire il a été constaté que l'eau de mer n'a pas été dissoute dans le filtre à eau de mer. Que se passe-t-il ?

EXERCICE 3 - CRYOSCOPE

3.1 - Mesure cryoscopique pour la nitrocellulose

La nitrocellulose est un polymère dérivé de la cellulose par nitration. Ce polymère est un explosif très puissant qui a servi comme agent d'assaut dans les missions. Avec du temps et tant qu'il était plastique, il a également été utilisé dans les bâtonnets sucre-sucre pour faire des bombes. Cependant sa forte inflammabilité a été à l'origine de différentes catastrophes causées par les incendies. La première catastrophe fut l'explosion de la nitrocellulose dans la ville de New Jersey à la fin des années 1920 avec 100 morts. Progressivement, son utilisation a été remplacée par d'autres composés moins inflammables.

Exo 2:

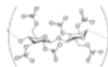


FIGURE 1 – Motif de la nitroxéline

Le but de cette partie est de savoir si la nitroxéline se dorent en forme des particules cellulaires dans le complexe à l'aide de mesures cryoscopiques.

Les mesures cryoscopiques peuvent permettre de rencontrer à la même manière d'une cohérence à par de mesures calorimétriques.

Sous information contraire, les différents composés seront considérés comme libres ou formant des séries indépendantes. Une mesure de cohérence consistante sera celle des fractions molaires.

On considère que toutes les grandeurs concernant le complexe sont le rôle du mélange. La séparation ne forme pas de substance stable à part entière.

Toutes les grandeurs concernant le complexe seront indiquées avec  $\chi_C$  ( $\rho_C$ ,  $C_{p,C}$ , etc) et celles concernant la nitroxéline indiqueront  $\chi_N$ .

De même, toutes les grandeurs concernant la phase liquide seront notées avec l'expressio  $\pi^L$  et celles concernant la phase solide avec l'expression  $\pi^S$ .

Q1. Donner l'expression de la tension de vaporisation dans la phase solide et liquide en fonction de  $T$ ,  $p$ ,  $\chi_C^S$  et des potentiels chimiques des corps pure correspondants. Justifier.

Q2. Faire de la relation de Gibbs-Helmholtz reliant l'enthalpie libre et l'enthalpie, montrer qu'il présente une corrélation linéaire entre la dérivée de  $\Delta H_{\text{m},\text{sol}}$  par rapport à la température et la proportionnalité à  $\Delta H_{\text{m},\text{sol}}/T$ . Expliquer les résultats obtenus. Cette relation fait également intervenir la constante qui préfère et la température.

Q3. Montrer que l'intégration de la relation précédente donne la relation suivante :

$$\ln \chi_{\text{m},\text{sol}}^S = -\frac{\Delta_H H(T, p)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)$$

Expliquer toutes les approximations nécessaires.

Q4. Démontrer de la relation précédente que l'ordre de température de fusion constaté entre le mélange et celui de complexe est proportionnel à la fraction molaire en nitroxéline dans la phase liquide :

$$T - T_m = -\alpha \chi_{\text{m},\text{sol}}^S$$

Donnez l'expression de la constante de proportionnalité ( $\alpha$  aussi appelée constante cryoscopique) en fonction des différentes grandeurs introduites précédemment. Expliquer les hypothèses utilisées.

Q5. Indiquer le signe de  $T - T_m$  et indiquer une mesure constante ou laboratoire utilisant ce phénomène pour décrire ce résultat.

Q6. À partir du résultat de la question 4 : indiquer une particularité du coefficient  $\alpha$  qui permet de montrer expérimentalement à la même manière que la séparation dans le complexe.

Q7. Donner l'expression de la tension de fusion du complexe dans la phase solide dans le complexe.

3.2. Détermination de l'enthalpie de fusion et de la température de fusion du complexe

La constante cryoscopique faisant intervenir la température et l'enthalpie de fusion du complexe, il faut des mesures prises de ces deux grandeurs. Elles ont été réalisées par M. Pouchain en 1951. La figure 2 a) montre le cours de refroidissement obtenu.

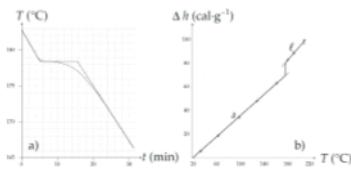


FIGURE 2 – a) Courbe de refroidissement du complexe obtenu par Pouchain (à gauche).

b) Variation d'enthalpie du complexe en fonction de la température (à droite).

Q8. À partir des données de la figure 2, donner la température de fusion du complexe. Représenter l'allure théorique qui devrait avoir la courbe de refroidissement du complexe pour y proposer des limites expérimentales justifiant la courbe observée.

Des mesures calorimétriques ont permis de mesurer aux variations d'enthalpie du complexe en fonction de la température (Figure 2 b)). Pour cela, l'enthalpie est mesurée dans un tube, dans lequel sont ajoutés des échantillons thermiques. Il faut alors faire fondre des échantillons en calorimètre contenant 300 g d'eau à environ 20 °C ; le tube est agité pour homogénéiser la température. La température est alors relevée régulièrement pour renouveler l'enthalpie du complexe. La différence prise est de faire l'enthalpie du système à 0 pour 20 °C.

Q9. Donner un protocole simple permettant de rencontrer à la capacité d'un calorimètre (5-10 lignes maximum).

Q10. À partir des données expérimentales, donner  $C_p^S$  (complex, 5),  $C_p^L$  (complex, 7) et la valeur de l'enthalpie de fusion du complexe.

Q11. En déduire la valeur de la constante cryoscopique à pour le complexe.

En pratique, Michèle a effectué l'expérience. Le point de fusion est bien abîlé mais il y a une faible quantité de cristal dans le démontage. Pour cela, l'enthalpie est mesurée dans un tube, dans lequel sont ajoutés des échantillons thermiques. Il faut alors faire fondre des échantillons en calorimètre contenant 300 g d'eau à environ 20 °C ; le tube est agité pour homogénéiser la température. La température est alors relevée régulièrement pour renouveler l'enthalpie du complexe. La différence prise est de faire l'enthalpie du système à 0 pour 20 °C.

Q12. En déduire un protocole simple permettant de rencontrer à la capacité d'un calorimètre à constante.

Q13. En déduire le nombre moyen de molécules par clause.

Données :

1 calorie = 4,186 J ;  
M(Homosolue) = 153,23 g·mol⁻¹ ; M(Nitroxéline) = 231,13 g·mol⁻¹  
1 bar = 760,023 mmHg

**Exercices portant sur l'application du premier principe à la réaction chimique**

**EXERCICE 4 - THERMOKINETIQUE AUX BULLES DE MÉTHANE**

(ans de CDP MP 2005)

L'hydrogène讴水素 (H<sub>2</sub>) et le méthane讴メタン (CH<sub>4</sub>) se combinent pour donner dans le sol, un mélange d'hydrogène et d'azote gazeux, constitutif d'une bulle de gaz dont la surface heurte le méthane CH<sub>4</sub> qui éclate : le sol grille comme une sorte d'éponge qui stabilise le méthane sous forme solide. L'hydrogène et l'azote sont stables à des basses températures et de forte pression. À une profondeur donnée, un mélange gazeux passe par une transition d'instabilité thermodynamique et devient explosif. Les bulles de méthane ferment alors une cavité qui vient éclater à la surface, engrangant le thermocouplage. On voit des cratères gigantesques se former pouvant avoir une profondeur  $H = 30$  m et un rayon  $R = 40$  m. En Sibérie, le réchauffement climatique est 2,5 fois plus important qu'ailleurs dans le monde. Ces deux types de cratères viennent de plusieurs milliers d'années séculaires, sont éphémères et créent des attractions touristiques à très haut risque.

La bulle peut avoir l'aspect d'un véritable brûleur pendant les mois d'hiver. Le dégagement des bulles peut être d'origine bactérienne mais il peut entraîner par la grande quantité de méthane qui vient en surface. Le méthane est assez inflammable comme le montre l'explosion des bulles au-dessus des marques.

Q1. Former les équations de combustion complète (réaction 1) et incomplète (réaction 2) de méthane CH<sub>4</sub>. Une combinaison complète donne naissance à la forme oxydée de carbone CO<sub>2</sub>, tandis qu'une combustion incomplète donne naissance à la forme oxydée CO.

Q2. Calculer le enthalpie standard de ces deux réactions, respective indépendante de la température.

Q3. En supposant l'oxydation complète totale (1), quelle température obtiendrait-on à partir d'une température initiale de 27°C? On suppose que la combustion se déroule rapidement pour répondre à la question. On suppose que les gaz partielles sont calculées par une capacité thermique moléculaire constante  $C_p = 21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

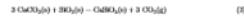
La capacité thermique moléculaire standard de l'eau liquide soit  $C_p^{\circ} = 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et son enthalpie standard de vaporisation soit  $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = \Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = 40,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Considérer que la température d'auto-inflammation des hydrocarbures et hydrocarbures est de l'ordre de 300 °C.

Demande :

Constituante physique-chimique	CH <sub>4</sub> (g)	CO (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (liquide)
$\Delta_f H^{\circ}$ (298 K) en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-76,6	-111	-393,5	-285,8

**EXERCICE 5 - ÉLARGISSEMENT D'UN CIMENT**

Les ciments Portland (constitués la plus souvent) ont évolué par réaction, dans un four chauffé à 1500 K. C'est un alliage de calcium (CaO<sub>2</sub>) et d'argile (constituée de SiO<sub>2</sub>), et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le constituant principal du ciment non hydraté est l'oxyde de calcium Ca<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, formé selon la réaction totale (9) :



Q1. Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_f H^{\circ}$  de la réaction (9) à 1500 K. On considère dans la réaction que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède une capacité standard de la température.

On souhaite évaluer le transfert thermique (quantité de chaleur)  $Q_h$  à fourrir pour transformer une tonne de calcaire CaCO<sub>3</sub>(s) selon la réaction (9) effectuée à 1500 K sous la pression  $p^{\circ} = 1$  bar.

Q2. Former la relation entre  $Q_h$  et  $\Delta_f H^{\circ}$ , puis calculer  $Q_h$ .

L'énergie précédente peut être appliquée pour la réaction totale (4) de combustion du méthane :



L'enthalpie standard de cette réaction soit  $\Delta_f H^{\circ} = -801 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 298 K. On étudie la combustion sous  $p^{\circ} = 1$  bar d'une mole de méthane CH<sub>4</sub>(g) avec le constituant standard thermique d'un (2 moles de disogénium O<sub>2</sub>(g)) et 2 moles de dioxyde N<sub>2</sub>(g)), initialement à 298 K.

Q3. Quels sont les conditions prévues au fil de réaction et leurs nombres de moles respectifs?

Q4. Effectuer une estimation de la valeur de la température finale  $T_f$  obtenue par ces conditions au fil de réaction en considérant les hypothèses suivantes :

- la chaleur libérée par la réaction (4) n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur
- les capacités thermiques moléculaires standard  $C_p^{\circ}$  sont indépendantes de la température.

On va utiliser pour effectuer la réaction (4) la quantité de chaleur fournie à pression constante par le solvant à 1700 K des constituants obtenus à l'issue de la réaction (4).

Q5. Quelle masse de méthane CH<sub>4</sub>(g) faut-il brûler par la réaction (4) pour transformer une tonne de calcaire CaCO<sub>3</sub>(s) selon la réaction (9)?

Demande :

Constituante physique-chimique	CaO <sub>2</sub> (s)	SiO <sub>2</sub> (s)	CO <sub>2</sub> (g)	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (s)
$\Delta_f H^{\circ}$ (298 K) en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1306	910	-393,5	-285,8

Constituante physique-chimique	CH <sub>4</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)
$\Delta_f H^{\circ}$ (298 K) en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	50,3	39,8	26,3	37,1	33,8

$M(\text{U}) = 40,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Exercices portant sur l'application du second principe à la réaction chimique et optimisation de réaction**

**EXERCICE 6 - LE NICKEL**

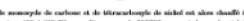
(ans de CDP MP 2005)

Le nickel est la deuxième élément le plus important de la Terre. C'est un métal dur, multivalente et ductile sur lequel on a l'origine de sa principale utilisation dans les batteries industrielles et dans les alliages connus par exemple dans les pièces de monnaie. On sait convertir son sulfure des immobiles, ces alliages contenant du nickel sont consommés dans toutes sortes de matériaux. La pointede Chrysler Building à New York est faite en grande partie de nickel, ce qui lui a permis de rester habilement intacte depuis 80 ans.

En réaction avec le cuivre ou le chrome, il est indispensable dans l'industrie de l'électrolyse. 10 ans de cuivre ou de zinc, il est utilisé dans les accumulateurs qui épuisent de plus en plus les solutions hydroliques et électrolytiques. Ces utilisations concernent des applications de haute technologie.

Le procédé Mond est un procédé de purification à 99,9 % du nickel qui utilise la facilité unique du nickel à réagir avec l'acétoacétate de méthyle (NaC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>). Le nickel pur, purifié par réduction du minerai, est un produit solide noir, qui fond à 1450 °C et qui réagit avec l'acétoacétate de méthyle.

Le procédé Mond est utilisé pour séparer du nickel CO dans des conditions d'oxhydrogénation à 100 °C où seul le nickel réagit avec CO dans des conditions pour former un carbonyle gazeux :



Le carbonyle gazeux de monocarbure de carbone et de tétracarbonylcyclopentadienyl de nickel est alors chauffé à une température d'environ 220 à 230 °C pour décomposer le Ni(CO)<sub>4(g)</sub>, qui libère du nickel métallique et de tétracarbonylcyclopentadienyl de carbone, le nickel stanné, cette fois, pur.

Q1. Au-dessus de 200 °C, on peut noter l'enthalpie libre associée à la réaction,  $\Delta_{\text{f}, \text{rxn}}H^{\circ} + 4 \text{CO}_{\text{g}} - \text{Ni(CO)}_{4(\text{g})} + \text{impureté sous la forme :$

$$\Delta_f H^{\circ} = -138,107 \pm 0,007$$

Commenter les résultats de température pour ce procédé de purification.

Q2. Quel est l'effet d'une augmentation linéaire de température ? Quel est l'effet d'une augmentation linéaire de pression ?

Q3. La carbonylation industrielle est réalisée dans des fours à tournois rotatifs, à la température  $T = 200$  K et à la pression standard  $p^{\circ} = 1$  bar. Trouver la fraction molétaire  $x$  de tétracarbonylcyclopentadienyl dans ces conditions, une fois l'équilibre atteint.

Demande :

On supposez toujours que les enthalpies standard et les entropies standard de réaction indépendantes de la température dans des domaines entre deux changements d'état successifs. Le tétracarbonylcyclopentadienyl de nickel Ni(CO)<sub>4</sub> est caractérisé par une température d'absorption  $T_{\text{abs}} = 230$  K sous 1 bar et son enthalpie standard de vaporisation égale à  $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = 30,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Réaction chimique	Ni (s)	CO (g)	$\text{Ni(CO)}_4$ (f)
$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}) \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	/	-111	-407
$\Delta_f U^\circ (298 \text{ K}) \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	30	198	200

**EXERCICE 7 ÉTUDE DE LA RÉACTION D'OXYDATION DU DIACIDE DE SOUFRE**

En phase gazeuse l'oxydation du diacide de soufre conduit à la formation de tétracarbonyl de soufre selon la réaction équilibrée ci-dessous :

$$2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 \quad (5)$$

Q1. Calculer à  $T_2 = 298,15 \text{ K}$ :

- L'enthalpie standard de la réaction (5)
- L'enthalpie libre standard de la réaction (5)
- La constante d'équilibre de la réaction (5)

Q2. Calculer à  $T_1 = 730 \text{ K}$  l'enthalpie standard de la réaction (5) :  $\Delta_h^\circ(T_1)$ .

Q3. Un système constitué de diacide de soufre, de dioxygène et de tétracarbonyl de soufre, est à l'équilibre à la température  $T_1$ . Quand on élève la température, à pression constante, la réaction (5) évolue-t-elle dans le sens direct ou dans le sens inverse? Justifier brièvement.

Q4. En justifiant brièvement cette réponse, indiquer qualitativement l'influence, à température constante, de la pression totale sur le sens de conversion à l'équilibre du diacide de soufre.

Q5. À la température  $T_1 = 730 \text{ K}$ , la constante d'équilibre de la réaction (5) est  $K^\circ(T_1) = 10000$ . Déduire de la valeur de la constante d'équilibre la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction (5) à la température  $T_1 = 730 \text{ K}$ .

Un mélange gazeux contenant d'un tiers de tétracarbonyl de soufre et deux tiers de diacide de soufre ( $17,5\% \text{ de SO}_3$  et  $82,5\% \text{ de SO}_2$ ). Ce mélange gazeux est introduit dans un convertisseur fonctionnant en régime stationnaire et à pression constante en présence d'oxygène. Pour traiter ce problème partez Q6 et Q7 : on considère 100 moles de mélange gazeux à l'entrée du convertisseur à la température  $T_1 = 730 \text{ K}$ .

Q6. Le convertisseur fonctionnant de façon isotherme à la température  $T_1 = 730 \text{ K}$ , on observe que 90 % de  $\text{SO}_2$  ont réagi en  $\text{SO}_3$ .

- Déduire du taux de conversion du  $\text{SO}_2$ , la quantité de matière de chaque constituant à la sortie du convertisseur.
- Quelle est la valeur de l'ensemblement  $\zeta_1$  de la réaction (5)?

- Exprimer, en fonction de la pression  $p_1$ , régnant dans le convertisseur, les diverses pressions partielles à sa sortie :  $(p_{\text{SO}_2}, p_{\text{SO}_3}, p_{\text{O}_2}, 14 p_{\text{O}_2})$ .

d. En considérant que l'état d'équilibre est établi à la sortie du convertisseur, déterminer la valeur de la pression de fonctionnement  $p_1$ .

e. Calculer la chaleur échangée par le convertisseur avec l'environnement.

Q7. On considère maintenant un convertisseur fonctionnant de façon adiabatique sous une pression constante égale à 1 bar. Le mélange gazeux étant toujours introduit à 730 K, on observe que 90 % de  $\text{SO}_2$  est réagi en  $\text{SO}_3$ .

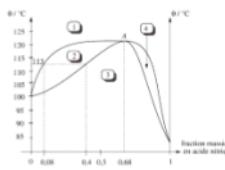
- Quelle est la valeur de l'ensemblement  $\zeta_2$  de la réaction (5)?
- Déduire de la valeur de l'ensemblement  $\zeta_2$  et du bilan énergétique, la valeur de la température  $T_2$  due au历程 de conversion.
- Calculer le quotient stationnaire II de la réaction (5) à la sortie du convertisseur.

d. Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ(T_2)$  de la réaction (5) à la température  $T_2$ .

e. Comparer les valeurs de II et de  $K^\circ(T_2)$  et conclure.

**Exercices portant sur les diagrammes binaires liquide-vapeur****EXERCICE 8 DISTILLATION DU MÉLANGE EAU-ACIDE NITRIQUE**

Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binôme eau-acide nitrique est représenté à la figure suivante. La fraction mésophase en acide nitrique pur obtenu à la distillation, la température en ordonnée :



Q1. Indiquer à quelle état du mélange correspondent les quatre domaines du diagramme.

Q2. Comment s'appelle le point A situé à l'intersection de ces quatre domaines? Ses coordonnées sont  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 40,4\%$  et  $t = 112^\circ\text{C}$ .  
On distille dans la base de l'embout le mélange eau-acide nitrique contenant 40 % d'acide nitrique en masse.

Q3. Le mélange est chauffé lentement. Quelle est sa température d'ébullition?

Q4. Quelle est la fraction mésophase d'acide nitrique de la première batte de vapeur ?  
Le mélange est introduit dans un réfrigérant à distiller. Le gaz qui sort de ce réfrigérant est refroidi et le liquide y descend, le refroidissement continuant jusqu'à l'obtention thermique dans la base de colonne où il se trouve. La température en thermique dans cette colonne, la température au sommet de  $\text{G}$ , et la température à la base,  $\text{A}_e$ .

Q5. On se tient au température la plus haute et la température la plus basse? (étudier les deux cas)

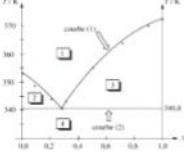
Q6. Que valent ces températures  $\text{G}_e$  et  $\text{A}_e$  en début de distillation? Lorsque la séparation est optimale?

- Q1. Quelles sont les compositions des deux phases obtenues aux extrémités de la colonne (lorsque la séparation est optimale)?  
 Q2. Une masse de mélange liquide à 1,00 kg est introduite dans la colonne. Quelle est la masse de solution acide récupérée, une fois que le mélange est entièrement séparé?

#### EXERCICE 9 DISTILLATION DU MÉLANGE EAU-BENZÈNE

Le benzène est un solvant utilisé en chimie organique. On se propose d'étudier le diagramme binôme liquide-solvant d'un mélange eau (composé 1) benzène (composé 2) sous  $p = 1$  bar. L'abscisse désigne en pourcentage la figure suivante. On notera  $y_1$  la fraction molaire d'eau dans le mélange. Les concentrations de soluté sont exprimées en mol/l.

Point	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
$y_1$	0	0,10	0,20	0,26	0,30	0,35	0,70	0,90	1
$T/K$	293,0	246,7	144,0	140,0	141,8	159,8	162,4	170,2	177,0



- Q1. Préciser quelle est la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.  
 Q2. Indiquer la nature des phases présentes dans les différentes zones.  
 Q3. D'après le diagramme, les deux liquides présentent-ils une miscibilité totale, totale ou partielle? Justifier ce résultat en comparant les propriétés de ces deux solutés.  
 Q4. Comment appelle-t-on le point A? Indiquer la composition du système en ce point. Calculer la tension.  
 Q5. On refroidit sous 1 bar un mélange gazeux de fraction molaire en eau  $y_1 = 0,10$ . Indiquer à quelle température apparaît la première goutte de liquide et à quelle température disparaît la dernière bulle de vapeur.

- Q6. On chauffe un mélange liquide équimolaire eau-benzène sous 1 bar.  
 a. À quelle température l'ébullition commence-t-elle? Quelles ont alors la composition de la phase vapeur?  
 b. La vapeur est distillée au fur et à mesure de sa formation. Indiquer quel liquide disparaît en premier. Quelle est la valeur de la température lorsque la dernière goutte de ce liquide disparaît? Quelles sont alors la composition de la phase vapeur?  
 c. Répondre le principe d'un entraînement à la vapeur d'eau. Quel en est l'intérêt?  
 d. Décrire le dispositif expérimental permettant de réaliser cette opération.  
 Q7. On introduit à 35 °C, dans un récipient fermé et scellé, à la pression  $p^* = 1$  bar, un mélange constitué de 1,4 mol d'eau et 0,6 mol de benzène. Indiquer la composition initiale des deux phases et la quantité de matière de chaque composition dans chaque phase pour les températures suivantes:  
 a.  $T = 330,0\text{K}$   
 b.  $T = 320,6\text{K}$   
 c.  $T = 279,2\text{K}$ .