

## I.1 – Enthalpie libre de réaction ( $\Delta_r G^\circ$ )

### Enthalpie libre de réaction et sens d'évolution

Différentielle de G dans le mélange réactionnel :  $dG = -S dT + V dP + \underbrace{\frac{\partial G}{\partial \xi}}_{\Delta_r G} d\xi < 0 \xrightarrow{T,P \text{ cte}} dG = \frac{\partial G}{\partial \xi} d\xi < 0$

La condition d'évolution spontanée s'écrit donc  $dG = \Delta_r G \cdot d\xi < 0$  :

- Si  $\Delta_r G > 0$ , alors  $d\xi < 0$ , c'est à dire que la réaction se fait dans le sens direct ;
- Si  $\Delta_r G < 0$ , alors  $d\xi > 0$ , c'est à dire que la réaction se fait dans le sens direct.

### Condition d'équilibre d'une réaction chimique

Lors d'une équation chimique isotherme et isobare, d'équation  $0 = \sum_i \nu_i A_i$ , on a :  $\Delta_r G(P, T, \xi_{eq}) = \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} (\xi_{eq}) = 0$   
C'est-à-dire que la réaction est à l'équilibre ( $\xi = \xi_{eq}$ ) lorsque  $\Delta_r G(P, T, \xi)$  s'annule.

### Enthalpie libre de réaction exprimée avec les potentiels chimiques (démonstration à connaître)

Lors d'une équation chimique isotherme et isobare, d'équation  $0 = \sum_i \nu_i A_i$ , l'enthalpie libre de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i(T, P, \xi)$$

## I.2 – Vers la loi d'action des masses ( $Q_{r,eq} = K^\circ$ )

### Relation entre le potentiel chimique et l'activité

Lors d'une réaction chimique isotherme et isobare, on admet le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T, P, \{n_j\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i(T, P, \{n_j\}))$$

Où  $\mu_i^\circ(T)$  est son potentiel chimique standard (donc par définition, à  $P^\circ$ , et indépendant de la composition du mélange, puis l'état standard néglige les interactions entre composants du mélange).

### Activités chimiques (rappels)

L'activité chimique d'un constituant  $a_i$  d'un mélange est une grandeur sans dimension qui s'écrit :

- Liquide ou solide pur, solvant très majoritaire :  $a_i = 1$  ;
- Mélange de gaz parfaits :  $a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = x_i \frac{P_{tot}}{P^\circ}$ , où  $P^\circ$  est la pression standard ( $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ ) ;
- Mélange de liquides miscibles :  $a_i = x_i$  ;
- Soluté :  $a_i = [A_i]/c^\circ$ , où  $c^\circ$  est la concentration standard de référence égale à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Relation entre le potentiel chimique et l'activité (démonstration à connaître)

Lors d'une réaction chimique isotherme et isobare, le potentiel chimique s'écrit :  $\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r(\xi))$

### Loi d'action de masses (ou relation de Guldberg et Waage) (démonstration à connaître)

À l'équilibre, pour réaction chimique isotherme et isobare, le quotient réactionnel  $Q_r$  est égal à la constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  (qui ne dépend que de la température) :

$$Q_r(\xi_{eq}) = K^\circ(T) \quad \left( \text{où } K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \right)$$

**Sens dévolution du système en quotient réactionnel**

- Si  $Q_r(\xi) < K^0(T)$  la réaction évolue dans le sens direct ( $\xi$  augmente pour augmenter  $Q_r$ ) ;
- Si  $Q_r(\xi) > K^0(T)$  la réaction évolue dans le sens indirect ( $\xi$  diminue pour faire diminuer  $Q_r$ ) ;
- Si  $Q_r(\xi) = K^0(T)$  la réaction s'arrête, le système est à l'équilibre chimique ( $\xi$  ne change plus).

**I.3 – Calcul de  $\Delta_r G^\circ$  (et donc de  $K^0(T)$ ) via  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$** **Expression de  $\Delta_r G$  en fonction de  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$** 

On reprend la définition de  $G$  à partir de l'enthalpie,  $G = H - TS$ , et on dérive par l'avancement de la réaction (à  $T$  et  $P$  fixés) :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} - T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,P} \Rightarrow \Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r H(T, P, \xi) - T \cdot \Delta_r S(T, P, \xi)$$

Dans les conditions standard :  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

**Entropie molaire partielle du composé  $i$  d'un mélange ( $S_{m,i}^\circ$ )**

La grandeur  $S_m^\circ$  se nomme **entropie molaire partielle standard** du constituant  $i$  :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}} \xrightarrow{\text{état standard}} S_{m,i}^\circ = \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_T \quad (\text{composé } i \text{ seul})$$

C'est une mesure de la variation d'entropie du mélange lorsque la quantité de matière du composé  $i$  varie.

**Entropie molaire standard de réaction ( $\Delta_r S^\circ$ )**

Lors d'une réaction chimique d'équation  $0 = \sum_i \nu_i A_i$ , l'entropie standard de réaction associée s'écrit :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i \cdot S_{m,i}^\circ(T)$$

Où les entropies molaires standard partielles  $S_{m,i}^\circ$  sont tabulées pour un grand nombre de composés chimiques. Ce sont les gaz qui contribuent principalement aux variations d'entropie : **une réaction qui crée du gaz aura quasi-toujours un  $\Delta_r S^\circ$  positif.**

**Exemple simple pour comprendre - Préviation et calcul d'entropies standard de réaction**

Prédire l'ordre de grandeur, puis calculer les entropies standard de réaction dans les cas suivants :

- $6 \text{ CoO(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ Co}_3\text{O}_4(\text{s})$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{CO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$

Données thermodynamiques (à 298 K) :

	<b>CaO(s)</b>	<b>CoO(s)</b>	<b>CaCO<sub>3</sub>(s)</b>	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s)</b>	<b>H<sub>2</sub>(g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O(g)</b>	<b>CO(g)</b>	<b>O<sub>2</sub>(g)</b>	<b>CO<sub>2</sub>(g)</b>
<b><math>S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})</math></b>	40	53	93	102	130	188	198	205	214

On utilise la formule écrite plus haut pour calculer  $\Delta_r S^\circ$  dans chaque cas :

- $\Delta_r S_1^\circ = -6 \cdot 53 - 205 + 2 \cdot 102 = -319 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (gaz disparaît → diminution du « désordre »)
- $\Delta_r S_2^\circ = -93 + 40 + 214 = +161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (gaz apparaît → augmentation du « désordre »)
- $\Delta_r S_3^\circ = -214 - 130 + 198 + 188 = 42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (légère augmentation du « désordre »)

## I.4 – État final d'une réaction chimique : transformation équilibrée

### I.4.A – Constante d'équilibre quelconque

#### Détermination de l'état final dans le cas général

Lors d'une réaction pour laquelle  $K^0(T)$  est de valeur « moyenne », l'état final se calcule de la manière suivante :

1. On paramétrise la variation des quantités de matières par l'avancement  $\xi$  (grâce au tableau d'avancement) ;
2. On utilise la **loi d'action des masses** pour obtenir une équation dont la seule inconnue est  $\xi_{eq}$  ;

### I.4.B – Constante d'équilibre très faible ( $K \ll 1$ ) ou très grande ( $K \gg 1$ )

#### Détermination de l'état final dans le cas où $K^0$ grand ou petit

Lors d'une réaction pour laquelle  $K^0(T)$  est très faible ou très grand, on fait souvent les approximations suivantes :

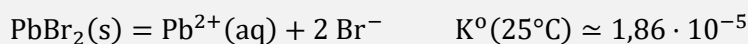
- Si  $K^0$  est très faible : on néglige la diminution des quantités de matière des réactifs (mais pas celle des produits formés) ;
- Si  $K^0$  est très grand : l'avancement final est donné par le réactif limitant, comme si la réaction était totale, **mais** on détermine la quantité de matière du réactif limitant (très proche de zéro) en utilisant la loi d'action de masse.

## I.5 – État final d'une réaction chimique : rupture d'équilibre

**Attention** : dans certains cas, il est possible que l'état d'avancement final du système ne corresponde pas à l'avancement à l'équilibre dicté par la loi d'action des masses. L'état final n'est donc pas forcément un état d'équilibre, mais parfois simplement un état où la réaction n'est plus possible par manque d'un réactif. Ce cas de figure ne se rencontre que si l'un des réactifs ou produits est un liquide pur, ou un solide. Dans ce cas, il faut vérifier que l'avancement d'équilibre  $\xi_{eq}$  calculé via  $K^0$  et la loi d'action des masses ne dépasse pas l'avancement maximal  $\xi_{max}$  (calculé via le tableau d'avancement) qu'il est possible d'atteindre.

#### Application – Détermination de l'état final d'une transformation non-équilibrée

Dans un volume  $V_0$ , on considère la réaction de dissolution du bromure de plomb :



Sachant qu'on place les réactifs à la concentration initiale  $n_0 \simeq 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , déterminer l'état final du système.

On établit le tableau d'avancement (en quantité de matière, car la concentration du solide n'a pas de sens) :

	$\text{PbBr}_2(\text{s})$	=	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	$2 \text{Br}^-$
État initial	$n_0$		0	0
État quelconque	$n_0 - \xi$		x	2 x
État final	0		$x_f = n_0/V_0$	$x_f = n_0/V_0$

L'activité du solide est 1. Le quotient réactionnel s'exprime :

$$Q_r(\xi) = \frac{(x/c^\circ) \cdot (x/c^\circ)^2}{1} = \left(\frac{x}{c^\circ}\right)^3 \xrightarrow{\text{équilibre } Q_r(x_{eq}) = K^0} x_{eq} = c^\circ (K^0)^{1/3} \simeq 2,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

L'avancement à l'équilibre est  $\xi_{eq} \simeq 26,5 \text{ mmol}$ , mais on ne dispose que de 20 mmol de produit. Il est donc **impossible d'atteindre l'équilibre**. L'intégralité du solide est consommée, la réaction s'arrête, mais ce n'est pas un équilibre au sens thermochimique du terme : c'est une **rupture d'équilibre**.

## II – OPTIMISATION DES PROCÉDÉS CHIMIQUES

#### Principe de modération de « Le Chatelier » (hors-programme, à ne jamais citer sur une copie)

Lors de la modification d'un paramètre thermodynamique ( $T, P, n_i$ ), le système physico-chimique voit l'équilibre chimique se déplacer dans le sens qui atténue la modification de ce paramètre.

## II.1 – Modification de la constante d'équilibre $K^0$ (via la température uniquement)

Puisque la constante d'équilibre ne dépend que de la température, on ne peut qu'agir sur ce paramètre. On s'intéresse donc à sa variation avec la température :

### Variation de $K^0$ avec la température - Relation de Van't Hoff (démonstration à connaître)

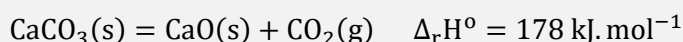
La variation de  $K^0$  avec la température est donnée par la relation de Van't Hoff :  $\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

La variation de la constante d'équilibre dépend uniquement de  $\Delta_r H^0$  (et pas de  $\Delta_r S^0$ ) :

- Si  $\Delta_r H^0 > 0$  (la réaction est endothermique, elle absorbe de la chaleur) alors  $K^0$  croît avec la température ;
- Si  $\Delta_r H^0 < 0$  (la réaction est exothermique, elle dégage de la chaleur) alors  $K^0$  diminue avec la température.

### Application classique – Production de l'oxyde de calcium

L'élément principal du ciment est l'oxyde de calcium  $\text{CaO}$ , dont la synthèse est réalisée à partir de calcaire  $\text{CaCO}_3$  (dépôts sédimentaires de microorganismes anciens). La réaction est la suivante :



1. Déterminer sans calcul la thermicité de la réaction. Quel sera l'effet du chauffage du milieu réactionnel sur l'équilibre ?
2. Calculer l'entropie de réaction standard (en justifiant son signe), puis en déduire la constante d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$ .
3. Dans l'industrie, cette réaction se fait à  $825^\circ\text{C}$ . Justifier.

Entropie de réaction :  $\Delta_r S^0 = -93 + 40 + 214 = 161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

On peut calculer la constante de réaction aux deux températures :

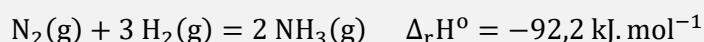
$$K^0(T) = \exp\left(\frac{\Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0}{RT}\right) = \begin{cases} 1,57 \cdot 10^{-23} & \text{à } 25^\circ\text{C} \\ 0,87 & \text{à } 825^\circ\text{C} \end{cases}$$

La constante de réaction est plus grande à haute température (c'est donc plus favorable aux produits).

## II.2 – Modification du quotient réactionnel $Q_r$ (via toute autre modification)

### Un exemple pour comprendre – Production de l'ammoniaque

L'ammoniaque est une molécule de base utilisée dans de nombreux domaines de l'industrie. Sa réaction de synthèse, dans le cadre du procédé « Haber-Bosch », s'écrit :



Ecrire l'expression du quotient réactionnel, puis déterminer l'effet sur  $Q_r$  de :

- Une augmentation de pression du milieu réactionnel ;
- L'extraction d'ammoniac au cours de la réaction ;
- L'ajout (à pression constante) d'un gaz qui ne participe pas à la réaction, comme de l'argon.

Quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{x(\text{NH}_3)^2}{x(\text{N}_2) x(\text{H}_2)^3} \left(\frac{P^0}{P}\right)^2 = \frac{n(\text{NH}_3)^2}{n(\text{N}_2) n(\text{H}_2)^3} \left(\frac{P^0}{P}\right)^2 n_{\text{tot}}^2$$

- La pression  $P$  augmente donc  $Q_r$  diminue. Pour revenir vers  $K^0$ , la réaction se fait dans le sens direct (vers les produits) ;
- Extraire de l'ammoniaque fait baisser  $n_{\text{tot}}$  et  $P$  dans les mêmes proportions, mais cela fait aussi baisser  $n(\text{NH}_3)$ . On a donc globalement une diminution de  $Q_r$ , donc un déplacement dans le sens direct, en faveur des produits ;
- Ajouter un gaz inerte fait uniquement augmenter  $n_{\text{tot}}$ , donc  $Q_r$  augmente. La réaction se fait dans le sens indirect.