

Thermochimie

Préparation à l'agrégation interne de physique

I Posséder les bases	
1 Conservation de la matière	3
2 Avancement	3
3 Grandeurs molaires	4
Exercices	6
II Acquérir l'essentiel	
1 Premier principe et réactions chimiques	7
2 Second principe et réactions chimiques	12
Exercices	17

Posséder les bases

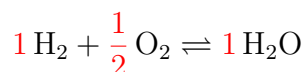
1 Conservation de la matière	3
2 Avancement	3
3 Grandeurs molaires	4
3.1 Corps pur	4
3.2 Mélange – grandeurs molaires partielles	5
Exercices	6

★ ★ ★

1 Conservation de la matière

Une réaction chimique est une réaction entre espèces moléculaires au cours de laquelle les noyaux atomiques sont conservés (contrairement à une réaction nucléaire). Ainsi, tous les éléments chimiques composants les molécules qui réagissent se retrouvent dans les molécules produites.

L'équation bilan d'une réaction chimique indique les proportions de molécules qui interviennent. Si du dihydrogène réagit avec du dioxygène pour produire de l'eau, cette conservation des éléments impose les proportions :



Ces proportions, indiquées en rouge dans l'équation bilan ci-dessus, sont appelés *coefficients stoechiométriques*.

2 Avancement

Lorsque la réaction se produit, à chaque fois qu'une molécule de dioxygène est consommée, deux molécules de dihydrogène le sont et cela produit deux molécules d'eau. Plus généralement, si n moles de dioxygène sont consommées, alors $2n$ moles de dihydrogène le sont et $2n$ moles d'eau sont produites. Ainsi,

$$-\frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{\textcolor{red}{1}} = -\frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\frac{\textcolor{red}{1}}{2}} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\textcolor{red}{1}}$$

où Δn_i indique la variation de la quantité de moles de l'espèce i .

Le formalisme de la chimie introduit alors deux notions :

les coefficients stoechiométriques algébriques : ce sont les coefficients stoechiométriques affectés d'un signe $-$ si l'espèce est un réactif et d'un signe $+$ si l'espèce est un produit. La notation utilisée est souvent ν_i , i désignant l'espèce.

l'avancement de réaction : il s'agit de la quantité $\frac{\Delta n_i}{\nu_i}$, commune à toutes les espèces. On le note généralement (et dans la suite de ce cours) ξ . Il indique où en est la réaction.

Bilan de matière

Ainsi, si une espèce i participe à une réaction dont l'avancement est, à l'instant considéré, ξ , alors sa quantité est :

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \cdot \xi$$

ν_{i0} étant la quantité initiale.

Si une espèce i participe à plusieurs réactions d'avancements respectifs ξ_1, ξ_2 , etc., alors sa quantité est :

$$n_i = n_{i0} + \sum_k \nu_{i,k} \cdot \xi_k$$

où $\nu_{i,k}$ est le coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans la k^e réaction.

Remarque : compte tenu du fait que la quantité en une espèce donnée ne peut être négative, l'avancement d'une réaction ne peut prendre de valeur que dans un intervalle donné $[\xi_{min}; \xi_{max}]$. Par exemple, dans la réaction de synthèse de l'eau ci-avant, s'il y a, au départ, 1 mol de H_2 , 0,2 moles de O_2 et 0,3 moles d'eau, alors $-0,3 \text{ mol} \leq \xi \leq 0,4 \text{ mol}$. Lorsque ξ atteint une de ces bornes, on dit qu'il y a un réactif *limitant*.

3 Grandeurs molaires

3.1 Corps pur

Soit Z une grandeur extensive (énergie interne, enthalpie, entropie, etc.). Soit n moles d'un corps pur sous une seule phase. On appelle grandeur molaire (enthalpie molaire, etc.) associée à ce corps pur dans cette phase la quantité z telle que :

$$Z = n \cdot z$$

Essayons d'être un peu plus précis quant à son existence et le lien qu'il y a avec l'extensivité. Cette dernière propriété peut s'exprimer de la manière suivante¹ :

$$\forall \lambda, Z(T, p, \lambda \cdot n) = \lambda \cdot Z(T, p, n)$$

Si on considère cette égalité comme une égalité entre fonctions de λ , alors il devient légitime (et intéressant) de dériver celle-ci :

$$n \cdot \frac{\partial Z}{\partial n}(T, p, \lambda \cdot n) = Z(T, p, n)$$

1. Il peut être intéressant de réfléchir à cette écriture de l'extensivité. On y voit plutôt une additivité... Je vous invite à revoir la définition d'extensivité que je donne dans le cours sur les bases de la thermodynamique (partie Approfondir). La définition qu'on trouve sur Wikipédia pourrait être traduite par : "est extensive toute grandeur qui devient additive lorsque le système devient macroscopique (nb entités $\gg 1$)".

Le membre de droite ne dépend pas de λ ; donc le membre de gauche non plus, ce qui signifie que la grandeur $\frac{\partial Z}{\partial n}$ ne dépend pas du nombre de moles. Ainsi, la grandeur molaire z n'est fonction que de T et p et sa définition mathématique est :

$$z(T, p) \stackrel{\text{déf}}{=} \left. \frac{\partial Z}{\partial n} \right|_{(T, p)}$$

et on a

$$Z(T, p, n) = n \cdot z(T, p)$$

3.2 Mélange – grandeurs molaires partielles

Soit Z une grandeur extensive d'un mélange (et toujours sous une seule phase) contenant, à l'instant considéré, N espèces chimiques dont les nombres de moles sont notées n_i ($1 \leq i \leq N$). Ici, l'extensivité s'écrit :

$$\forall \lambda, Z(T, p, \lambda \cdot n_1, \lambda \cdot n_2, \dots) = \lambda \cdot Z(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

Par un raisonnement analogue à celui fait ci-dessus, on montre que :

$$Z(T, p, n_1, n_2, \dots) = \sum_{i=1}^N n_i \cdot z_i(T, p, x_1, x_2, \dots)$$

où $x_i \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{n_i}{\sum_j n_j}$ est la fraction molaire en l'espèce i et $z_i \stackrel{\text{déf}}{=} \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{(T, p, n_j \neq i)}$.

z_i est la *grandeur molaire partielle* associée à Z . Elle dépend des conditions de température et de pression, mais aussi des fractions molaires de chacune des espèces dans la phase considérée. Dans la suite, on écrira souvent plus simplement :

$$Z = \sum_i n_i \cdot z_i$$

Potentiel chimique

Dans la séance “bases de la thermodynamique”, partie approfondir, on a défini le potentiel chimique comme l'enthalpie libre molaire partielle.

Ainsi, $G = \sum_i n_i \cdot \mu_i$.

EXERCICES

ex 1. Avancements mini et maxi

On considère la réaction suivante : $3A + 2B \rightleftharpoons C$

1. Écrire pour $i \in \{A, B, C\}$ la quantité n_i de l'espèce correspondante en fonction des quantités initiales n_{i0} et de l'avancement ξ .
2. On donne $n_{A0} = 1$ mol, $n_{B0} = 2$ mol et $n_{C0} = 1$ mol. Calculer l'avancement minimal ξ_{min} et l'avancement maximal ξ_{max} de cette réaction.
3. On définit le taux d'avancement de la réaction η par : $\eta \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\xi - \xi_{min}}{\xi_{max} - \xi_{min}}$. Exprimer η .
Dans quel intervalle η prend-il ses valeurs ?

Acquérir l'essentiel

1 Premier principe et réactions chimiques	7
1.1 Réactions monobares, enthalpie de réaction – interprétation	7
1.2 Grandeurs de réaction	8
1.3 État standard – grandeurs standard de réaction	9
1.4 Influence des conditions physiques	10
2 Second principe et réactions chimiques	12
2.1 Évolution et équilibre d'un système chimique	12
2.2 Facteurs d'équilibre	13
2.3 Influence des facteurs d'équilibre	14
Exercices	17

★ ★ ★

1 Premier principe et réactions chimiques

1.1 Réactions monobares, enthalpie de réaction – interprétation

Considérons un système fermé en évolution monobare dans lequel se produit une réaction chimique. Initialement, les quantités de matières sont $n_{k,init}$ et finalement elles sont $n_{k,fin}$. Comme on l'a montré dans la séance “bases de la thermodynamique”, la chaleur reçue est égale à la variation d'enthalpie :

$$Q = \Delta H$$

donc

$$\begin{aligned}
 Q &= H_{fin} - H_{init} \\
 &= \sum_k n_{k,fin} \cdot h_{k,fin} - \sum_k n_{k,init} \cdot h_{k,init} \\
 &= \sum_k (n_{k,fin} - n_{k,init}) \cdot h_{k,init} + \sum_k n_{k,fin} \cdot (h_{k,fin} - h_{k,init}) \\
 &= \xi \cdot \sum_k \nu_k \cdot h_{k,init} + \sum_k n_{k,fin} \cdot (h_{k,fin} - h_{k,init})
 \end{aligned}$$

Seul le premier terme est relatif à la réaction chimique. Le deuxième exprime simplement — à composition chimique fixée — la contribution de l'évolution des conditions *physiques* à la variation d'enthalpie.

On appelle *enthalpie de réaction* la grandeur notée $\Delta_r H$ définie par :

$$\Delta_r H = \sum_k \nu_k \cdot h_k$$

Elle représente la chaleur reçue par milieu réactionnel dans une évolution au cours de laquelle l'avancement progresse d'une mole et que les conditions physiques restent identiques.

L'expression de la variation d'enthalpie relative à l'évolution considérée au début de ce paragraphe s'écrit donc :

$$\Delta H = \xi \cdot \Delta_r H_{cond.init.} + \sum_k n_{k,fin} \cdot (h_{k,fin} - h_{k,init})$$

Si on la racontait, on dirait qu'on réalise dans un premier temps la réaction chimique sans changement des conditions physiques, puis on considère l'évolution, des conditions initiales vers les conditions finales, des produits obtenus. Derrière tout cela opère la notion de fonction d'état : la variation de l'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi. La décomposition que nous avons faite considère un chemin qui "sépare" évolution chimique et évolution physique. Ainsi, il est tout aussi possible d'écrire :

$$\Delta H = \sum_k n_{k,init} \cdot (h_{k,fin} - h_{k,init}) + \xi \cdot \Delta_r H_{cond.fin.}$$

1.2 Grandeurs de réaction

La notion de grandeur de réaction n'est pas réservée à l'enthalpie. À toute grandeur extensive Z peut être associée une grandeur de réaction $\Delta_r Z$ définie par :

$$\Delta_r Z \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_k \nu_k \cdot z_k$$

Si on écrit la différentielle de la grandeur Z , il vient :

$$\begin{aligned} dZ &= \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{(p,n_i)} \cdot dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial p} \right|_{(T,n_i)} \cdot dp + \sum_k \left. \frac{\partial Z}{\partial n_k} \right|_{(T,p,n_{j \neq k})} \cdot dn_k \\ &= \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{(p,n_i)} \cdot dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial p} \right|_{(T,n_i)} \cdot dp + \sum_k z_k \cdot \nu_k d\xi \\ &= \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{(p,n_i)} \cdot dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial p} \right|_{(T,n_i)} \cdot dp + \Delta_r Z d\xi \end{aligned}$$

Ainsi, une définition sans doute préférable est :

$$\Delta_r Z \stackrel{\text{déf}}{=} \left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right|_{(T,p)}$$

Comme on l'a vu avec l'enthalpie au paragraphe précédent, le produit de cette grandeur par la variation d'avancement est la contribution propre de la réaction chimique à la variation de la grandeur Z .

La prédiction théorique de ces grandeurs n'est pas aisée et leur mesure expérimentale pas toujours directe (concernant $\Delta_r H$, des mesures calorimétriques sont possibles). Il est à noter également que ces grandeurs changent à chaque fois qu'on change de conditions physiques ! De là vient l'idée de tabuler ces grandeurs sous des conditions physiques particulières, servant de référence ; ensuite il ne s'agit plus que d'en déduire comment elles changent d'un ensemble de conditions à un autre. Ceci est l'objet des paragraphes terminant cette section.

1.3 État standard – grandeurs standard de réaction

1.3.1 État standard

On définit l'état standard d'un constituant comme l'état du corps pur sous la pression standard $p^0 = 1$ bar, à la température T où l'on opère². Plus précisément :

phase	état standard
gaz	gaz parfait sous (p^0, T)
phase condensée	corps pur dans le même état sous (p^0, T)
solvant	liquide pur sous (p^0, T)
soluté	en solution infiniment diluée extrapolé à la concentration $c^0 = 1$ mol/L sous (p^0, T)

Remarque

Un état standard fixe tout sauf la température. Donc toute grandeur standard est une fonction de la température, de la température **uniquement**.

1.3.2 Prévisions des grandeurs standard de réaction

Ces prévisions se font à partir de tables thermodynamiques. Dans ces tables on trouve, le plus souvent à $T = 298$ K :

- ▷ les entropies molaires standard : s_k^0 ,
- ▷ les enthalpies standard de formation (voir ci-dessous),
- ▷ les enthalpies libres standard de formation (voir ci-dessous).

Réaction de formation : La réaction de formation d'une espèce chimique est la réaction qui produit l'espèce chimique considérée à partir des corps purs simples stables dans les conditions choisies. Ex. : réaction de formation de l'eau : $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

Grandeur standard de formation : grandeur standard relative à une réaction de formation. Notation : $\Delta_f Z^0$ (f pour formation).

2. Il y a donc un état standard par température !

1.3.3 Loi de Hess

Cette loi repose sur le fait que les grandeurs considérées sont des fonctions d'état. Ainsi, les grandeurs de réactions peuvent être calculées le long de tout chemin menant de l'état initial à l'état final. Je vous laisse démontrer la loi de Hess, exprimée ici pour l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^0 = \sum_k \nu_k \cdot \Delta_f H_k^0$$

Corrolaire

Si une réaction (a) est combinaison linéaire d'autres réactions (1), (2), ..., alors $\Delta_r Z_{(a)}$ est la même combinaison linéaire de $\Delta_r Z_{(1)}, \Delta_r Z_{(2)}, \dots$

1.4 Influence des conditions physiques

1.4.1 De $\Delta_r Z^0(T_1)$ à $\Delta_r Z^0(T_2)$

Nous nous interrogeons ici sur la dépendance des grandeurs standard avec la température.

Enthalpie : De manière très générale, on a :

$$dH = \sum_k (n_k c_{p,k}) dT + \frac{\partial H}{\partial p} dp + \Delta_r H d\xi$$

Concernant les dérivées partielles d'une fonction, le lemme de Schwartz indique que les dérivées secondes croisées peuvent être calculées dans l'ordre qu'on veut. Ainsi, ici, on aura :

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial H}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial H}{\partial T}$$

donc,

$$\frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sum_k n_k c_{p,k} \right)$$

Or, $n_k = n_{k,init} + \nu_k \xi$, donc

$$\frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H = \sum_k \nu_k c_{p,k}$$

En se restreignant à des états standard, il vient :

$$\boxed{\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_k \nu_k c_{p,k}^0}$$

loi de Kirchhoff

Entropie : De la même manière, on montre que

$$\boxed{\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{d\Delta_r H^0}{dT}}$$

Enthalpie libre : On a $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$. Donc :

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

donc, en se servant des résultats ci-dessus :

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

loi de Van't Hoff

1.4.2 De $\Delta_r Z^0(T)$ à $\Delta_r Z(T, \dots)$

Exemple 1 : connaissant l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$, comment en déduire l'enthalpie de réaction $\Delta_r H(T, \dots)$?

On a $\Delta_r H^0 = \sum_k \nu_k \cdot h_k^0$ et $\Delta_r H = \sum_k \nu_k \cdot h_k$ donc la question revient à déterminer la différence entre h_k et h_k^0 . Sous l'hypothèse de mélange idéal, cette différence est seulement celle qui résulte de la variation d'enthalpie pour le corps pur entre les conditions standard (p^0, T) et les conditions considérées (p, T) .

Or, que l'on travaille avec un gaz parfait ou bien une phase condensée de volume invariable, l'enthalpie est indépendante de la pression. Donc, avec ces modélisations là, $h_k = h_k^0$, et donc, $\Delta_r H(T, \dots) = \Delta_r H^0(T)$.

Plus généralement, $\Delta_r H(T, \dots) \simeq \Delta_r H^0(T)$.

Exemple 2 : connaissant l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$, comment en déduire l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(T, \dots)$?

On a $\Delta_r G^0 = \sum_k \nu_k \cdot \mu_k^0$ et $\Delta_r G = \sum_k \nu_k \cdot \mu_k$ donc la question revient à déterminer la différence entre μ_k et μ_k^0 . Sous l'hypothèse de mélange idéal, on montre que cette différence s'écrit :

$$\boxed{\mu_k = \mu_k^0 + RT \cdot \ln a_k}$$

où a_k est l'activité chimique de l'espèce k .

Ainsi, $\boxed{\Delta_r G(T, \dots) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q}$, avec $Q = \prod_k a_k^{\nu_k}$;

Q est appelé *quotient de réaction*.

Le tableau suivant résume ce qu'il y a à connaître sur l'activité chimique :

phase	activité chimique a_k
gaz	$\frac{p_k}{p^0}$ (p_k pression partielle)
phase condensée	x_k (fraction molaire)
solvant	1
soluté	$\frac{c_k}{c^0}$ (c_k : concentration)

2 Second principe et réactions chimiques

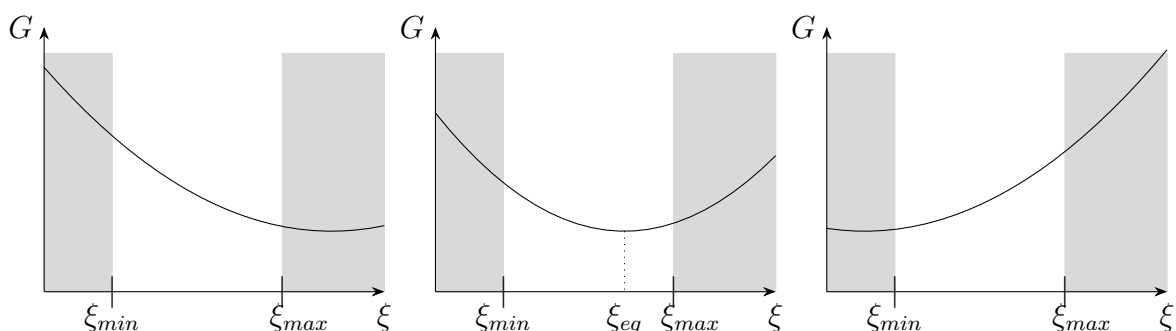
2.1 Évolution et équilibre d'un système chimique

2.1.1 Introduction

Considérons un système fermé en évolution chimique sous pression extérieure fixée et température extérieure fixée. Comme l'a montré le cours concernant les potentiels thermodynamique, dans cette situation, le second principe implique que l'évolution se fait dans le sens qui diminue l'enthalpie libre et que l'état d'équilibre est l'état qui minimise l'enthalpie libre.

De manière générale, G est une fonction de T , p et les n_k . Lors d'une réaction chimique, les n_k s'expriment en fonction de l'avancement ξ donc G devient une fonction de T , p et ξ . À température et pression fixées, G est donc une fonction de ξ . Déterminer évolution et équilibre d'une réaction revient donc à étudier cette fonction.

J'aime bien illustrer la situation graphiquement :



G monotone sur l'intervalle $[\xi_{min}; \xi_{max}]$. G est minimale en ξ_{max} . Autrement dit, à l'équilibre une espèce (réactif) aura disparu.

Réaction totale
réactif limitant.

G a un minimum dans l'intervalle $]\xi_{min}; \xi_{max}[$; en ξ_{eq} , aucune espèce n'est absente : c'est un véritable *équilibre chimique*. Si à un instant donné $\xi < \xi_{eq}$ alors le système évoluera dans le sens direct (augmentation de ξ).

G monotone sur l'intervalle $[\xi_{min}; \xi_{max}]$. G est minimale en ξ_{min} . Autrement dit, à l'équilibre une espèce (produit) aura disparu.

Réaction totale
réactif limitant.

Cette étude de fonction revient à considérer la dérivée de $G(\xi)$. Or, à p et T fixés, $dG = \Delta_r G \cdot d\xi$. Autrement dit, la dérivée cherchée est $\Delta_r G$. Donc :

- ▷ Si $\Delta_r G$ s'annule sur $]\xi_{min}; \xi_{max}[$ alors il y aura équilibre chimique à "cet endroit".
- ▷ Tant que $\Delta_r G < 0$, la réaction se produit dans le sens direct.
- ▷ Tant que $\Delta_r G > 0$, la réaction se produit dans le sens indirect.

2.1.2 Constante d'équilibre – loi de Guldberg & Waage

Au paragraphe 1.4.2 page 11 on a établi :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

C'est exactement ce dont nous avons besoin pour mener la discussion sur l'évolution et l'équilibre d'une réaction chimique. Nous avons appris au paragraphe “grandeurs standard” à prédire $\Delta_r G^0$. Nous posons maintenant la définition suivante :

Constante d'équilibre : La constante d'équilibre $K^0(T)$ d'une réaction chimique est

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

On a alors $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^0} \right)$ et déterminer le signe de $\Delta_r G$ revient à comparer Q à K^0 . L'équation maîtresse des équilibres chimiques est alors :

$$Q = K^0$$

loi de Guldberg & Waage (ou loi d'action de masse)

Commentaire

Attention à bien comprendre. Q est une fonction de l'avancement (des quantités de chaque espèce). K^0 est une fonction de la température. Donc, cette équation n'est pas une égalité des fonctions !

Elle dit que la valeur que prend Q à l'équilibre sous la température T est $K^0(T)$. Il serait plus clair d'écrire :

$$Q_{eq}(T) = K^0(T)$$

Remarque

On introduit parfois l'*affinité chimique* $\mathcal{A} = -\Delta_r G$. (sans doute historique...)

2.2 Facteurs d'équilibre

On appelle facteur d'équilibre tout paramètre intensif dont la variation influence l'équilibre (déplacement ou rupture).

2.2.1 Variance d'un système

La variance V est le nombre de facteurs d'équilibre indépendants. Elle qualifie en quelque sorte le nombre de “degrés de liberté” du système.

Si $V \leq 1$, toute modification d'un facteur d'équilibre conduira à la rupture de l'équilibre. Dans le cas contraire, on assistera à un déplacement de celui-ci.

Exemple : équilibre diphasé du corps pur

Dans cette situation,

- ▷ les facteurs d'équilibre sont p , T .
- ▷ la variance est 1 : si je choisis p , je n'ai plus le choix de T (si je choisis aussi T , le système ne sera pas diphasé). De même, si je choisis T , je n'ai plus le choix de p .

D'un point de vue pratique, on peut calculer la variance d'un équilibre chimique en regardant la loi d'action des masses. Plutôt qu'un long discours, travaillons sur des exemples :

1^e exemple : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

La loi d'action des masses s'écrit : $\frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}p^0} = K^0(T)$; 3 inconnues, 1 équation : la variance est 2.

Nous pouvons réécrire cette équation, cela ne change pas notre conclusion (et c'est heureux) ; on pourrait introduire les fractions molaires y_1 de NO_2 et $(1 - y_1)$ de N_2O_4 . Il vient :

$$\frac{y_1^2}{1 - y_1} \cdot \frac{p}{p^0} = K^0(T) ; 3 \text{ inconnues, 1 équation : la variance est bien 2.}$$

La même, en choisissant d'introduire l'avancement ξ :

$$\frac{4\xi^2}{n_0^2 - \xi^2} \cdot \frac{p}{p^0} = K^0(T) ; 3 \text{ inconnues, 1 équation...}$$

2^e exemple $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K^0(T) ; 4 \text{ inconnues, 1 équation : variance 3.}$$

Cependant, le contexte impose parfois d'autres contraintes.

▷ Par exemple, si on introduit CH_3COOH solide dans la solution.

Alors $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c^{\text{te}}$. Cela fait 2 équations supplémentaires. Dans ce cas là, la variance tombe à 1.

2.3 Influence des facteurs d'équilibre

Dans cette section, on s'intéresse à déterminer dans quelle direction (sens direct ou indirect ; avancement croissant ou décroissant) évolue un système chimique suite à une modification d'un facteur d'équilibre donné. On considère donc des systèmes de variance $V \geq 2$.

2.3.1 Température – Loi de Van't Hoff

La loi de Van't Hoff a été établie plus haut : $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$. Elle peut être utilement réexprimée avec la constante d'équilibre. En effet, $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$. Ainsi,

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

Alors,

- ▷ Si $\Delta_r H^0 > 0$ (sens direct endothermique), une augmentation de la température augmentera K^0 , donc Q_{eq} donc ξ_{eq} .
- ▷ Si $\Delta_r H^0 < 0$ (sens direct exothermique), une augmentation de la température diminuera K^0 , donc Q_{eq} donc ξ_{eq} .
- ▷ Une réaction athermique est insensible à la température (la température n'est pas facteur d'équilibre dans ce cas là).

En résumé

une augmentation de température favorise le sens endothermique

On pourrait raconter qu'une réaction endothermique a besoin d'énergie pour se produire et que si on lui en fournit (en augmentant la température), elle l'utilise. ...

2.3.2 Optimisation d'un procédé chimique

Il s'agit ici de traiter les autres facteurs d'équilibre. Nous le ferons sur des exemples. Ces facteurs sont d'une part la pression et d'autre part les proportions des espèces présentes.

L'idée est simple : partant d'une situation d'équilibre chimique, c'est-à-dire d'une situation pour laquelle $Q = K^0$, on cherche dans quel sens Q varie si l'on modifie un paramètre. Alors,

- ▷ si Q augmente, on aura $Q > K^0$; donc le système va évoluer dans le sens indirect.
- ▷ si Q diminue, on aura $Q < K^0$; donc le système va évoluer dans le sens direct.
- ▷ si Q ne change pas, le paramètre qu'on a modifié n'est pas un facteur d'équilibre.

exemple : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ Le quotient de réaction est

$$Q = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{(n_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4}) \cdot n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Partant de l'équilibre, $Q = K^0$:

- ▷ toute augmentation de pression conduit à une augmentation de Q donc à une situation pour laquelle $Q > K^0$; il s'en suivra une évolution dans le sens indirect.
- ▷ tout ajout isobare de $n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ conduit à une diminution de Q donc à une situation pour laquelle $Q < K^0$; il s'en suivra une évolution dans le sens direct.
- ▷ tout ajout isobare de n_{NO_2} conduit à une augmentation de Q donc à une situation pour laquelle $Q > K^0$; il s'en suivra une évolution dans le sens indirect.
- ▷ pour discuter de l'effet d'un ajout isochore de (par exemple) n_{NO_2} , il nous faut réécrire le quotient de réaction. En effet, un ajout isochore va modifier la pression. Par usage des équations d'état, il vient :

$$Q = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{RT}{p_0 V}$$

on conclut qu'un ajout isochore de NO_2 provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens indirect.

2.3.3 Loi de modération de Le Châtelier

Une analyse générale de ces déplacements d'équilibres peut être faite. Elle conduit à la loi de Le Châtelier-Brown. Plutôt qu'une démonstration mathématique, je vous propose le raisonnement suivant :

J'affirme qu'un équilibre thermodynamique est forcément un équilibre *stable*. En effet, ces équilibres, contrairement aux équilibres mécaniques sont *dynamiques* ; dynamiques dans le sens que tout ne se fige pas ! Dans le cas d'un équilibre chimique, les molécules ne cessent pas de réagir les unes avec les autres ; simplement, les vitesses des réactions sens direct/sens indirect sont égales. Autrement dit, un équilibre thermodynamique est sollicité, perturbé en permanence. S'il était instable, il disparaîtrait sans qu'on ait pu l'observer.

Si on provoque un changement au voisinage d'un équilibre stable, les lois d'évolution sont telles que l'évolution consécutive à ce changement se fait dans le sens qui ramène le système vers l'équilibre.

Les lois de modérations disent cela de la manière suivante :

Suite à la modification d'un paramètre, tout système thermodynamique évoluera dans le sens qui modère la modification initiale.

Loi de Le Châtelier-Brown

On retrouve cela dans les cas traités dans le paragraphe précédent. Je fais le premier, et vous laissez les autres.

Influence de la température :

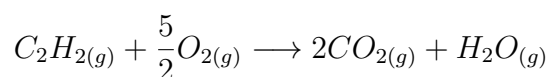
Une élévation de température favorise le sens endothermique.

Par l'absurde : si une augmentation de température favorisait le sens exothermique alors elle serait suivie par une libération d'énergie dans le milieu (exothermique, c'est bien ça) donc contribuerait à augmenter encore plus la température du milieu : c'est l'avalanche, l'instabilité !

EXERCICES

ex 1. Température de flamme

Déterminer la température maximale théorique de la combustion isobare de C_2H_2 dans l'air selon la réaction :



en supposant que l'on parte des proportions stœchiométriques. On supposera, en outre, la combustion suffisamment rapide pour qu'elle puisse être considérée adiabatique.

Données à 298K	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$	$H_2O_{(g)}$	N_2
C_p (J/K/mol)	37,1	75,3	33,6	28,9
$C_2H_{2(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} ; \Delta_r H^0 = -1,3.10^3$ kJ/mol				
enthalpie de vaporisation de l'eau à 373K : $L_v = 40,7$ kJ/mol				

ex 2. Enthalpie de liaison et combustion

On appelle enthalpie de liaison la variation d'enthalpie, rapportée à une mole d'avancement, d'une réaction dans laquelle seule la liaison envisagée se forme.

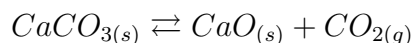
Connaissant, à température T_0 donnée, les enthalpies de formation suivantes,

composé	$CH_{4(g)}$	$C_2H_{6(g)}$	$C_2H_{4(g)}$	$C_2H_{2(g)}$
$\Delta_r H^0$ (kJ/mol)	-76,60	-84,67	52,40	227,4
composé	$C_{(g)}$	$H_{(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_r H^0$ (kJ/mol)	716,7	218,0	-285,8	-393,5

1. Calculer les enthalpies de liaison $C-H$, $C-C$, $C=C$ et $C \equiv C$.
2. En déduire l'enthalpie de formation de l'alcane $C_nH_{2n+2(g)}$ à T_0 .
A.N. butane (valeur exp^{le} : -125 kJ/mol)
3. Déduire également l'enthalpie standard de la réaction de combustion de $C_nH_{2n+2(g)}$ à T_0 .
A.N. butane (valeur exp^{le} : -2877 kJ/mol)

ex 3. Étude de la dissociation du calcaire

La réaction de dissociation du calcaire est :



L'étude expérimentale donne, à l'équilibre :

T (K)	900	1000	1100	1200
p_{CO_2} (mmHg)	6	69	490	2500

1. Déterminer les valeurs des grandeurs thermodynamiques standard.
2. Tracer le graphe p_{CO_2} en fonction de T . Préciser la signification des deux domaines que délimite cette courbe.

ex 4. Équilibre ou pas ?

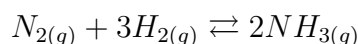
On considère, à 450 ° C, sous la pression totale $p = 240$ bar, un mélange stœchiométrique de H_2 , N_2 et NH_3 .

À cette température, l'enthalpie libre standard de la réaction $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ vaut 9,9 kJ/mol.

1. Le système est-il le siège d'une réaction ? Laquelle ? Quel serait l'équilibre atteint ?
2. Pour quelle pression le système serait-il initialement à l'équilibre ?

ex 5. Synthèse de l'ammoniac

L'enthalpie libre standard de la réaction



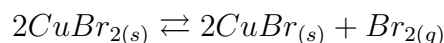
est $\Delta_r G^0(T) = A + B.T$,

avec $A = -1,01.10^5$ J/mol ; $B = 223,5$ J/K/mol.

1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction.
2. Calculer la constante K^0 de cet équilibre à 723K.
3. On part d'un mélange constitué de 1 mol de N_2 et 3 mol de H_2 . On opère sous p^0 .
 - ▷ Quelle quantité d'ammoniac obtient-on à la température choisie ?
 - ▷ Quel est le rendement de synthèse de NH_3 dans ces conditions ?
4. Sous quelle pression faudrait-il opérer pour obtenir une mole d'ammoniac à l'équilibre, les autres conditions étant inchangées ?

ex 6. Dissociation du bromure de cuivre II

On considère l'équilibre de dissociation du bromure de cuivre II dont l'équation bilan est :

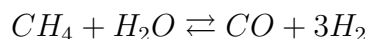


À $T_1 = 450$ K on a $p_{\text{eq}}(\text{Br}_2) = 6,71$ mbar et à $T_2 = 550$ K on a $p_{\text{eq}}(\text{Br}_2) = 671$ mbar.

1. Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à T_1 et à T_2 .
2. En déduire enthalpie et entropie standard supposées constantes sur l'intervalle [450 K ; 550 K].
3. Dans un récipient initialement vide de volume 10,0 L et maintenu à 550 K, on introduit 0,5 mol de bromure de cuivre II.
 - ▷ Déterminer la composition à l'équilibre.
 - ▷ Quel volume minimal faudrait-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre disparaisse ?
4. Le récipient de 10,0 L, toujours à 550 K, contient à présent 0,5 mol de bromure de cuivre I et 0,1 mol de dibrome. Le système évolue-t-il ?

ex 7. Conversion du méthane

La réaction de conversion du méthane en phase gazeuse est la suivante :



L'étude expérimentale donne :

T (K)	700	800	900	1000	1200
K^0	0,003	0,03	0,77	12,2	760

1. Établir la relation entre le taux α de conversion du méthane, T et p si on part d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O .
A.N. : $T = 1000$ K ; $p = 1$ bar puis $p = 10$ bar.
2. Pour quelle valeur de T aura-t-on $\alpha = 96\%$ sous $p = 1$ bar (mélange initial équimolaire) ?
3. Tracer $\Delta_r G^0 = f(T)$ et, en faisant une hypothèse raisonnable, en déduire les grandeurs standard.

ex 8. Coefficient de dissociation isochore

Soit l'équilibre $CH_{4(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_{2(g)}$ de constante d'équilibre $K^0 = 0,41$ à 500°C .

L'enthalpie standard de la réaction, supposée constante sur l'intervalle $[500^\circ \text{C}; 850^\circ \text{C}]$, vaut $\Delta_r H^0 = 75 \text{ kJ/mol}$.

1. Calculer la constante de cet équilibre à 850°C .
2. On introduit une mole de méthane dans un récipient vide, de volume $V = 50,0 \text{ L}$, maintenu à 850°C .
 - ▷ Calculer le taux de dissociation du méthane à l'équilibre.
 - ▷ En déduire la pression totale et la densité par rapport à l'air de la phase gazeuse.

ex 9. Dissociation de PCl_5

On considère l'équilibre de dissociation du pentachlorure de phosphore :



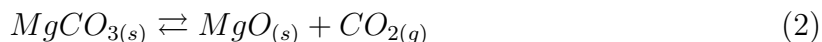
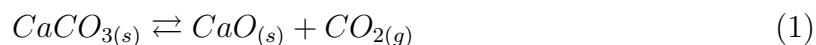
1. Quelle est la variance de cet équilibre ?
 - ▷ Dans le cas général ;
 - ▷ Dans le cas de la dissociation de PCl_5 , introduit seul dans le réacteur.
2. En supposant le système fermé, indiquer l'influence :
 - ▷ d'une augmentation isotherme de pression ;
 - ▷ d'une augmentation isobare de température ;
 - ▷ d'une introduction isotherme et isobare de Cl_2 ; de PCl_5 ; de PCl_3 ; d'un gaz inerte.
 - ▷ d'une introduction isotherme et isochore de Cl_2 ; de PCl_5 ; de PCl_3 ; d'un gaz inerte.
3. Déterminer la constante d'équilibre à 500K .
4. Sous une pression constante $p = 3 \text{ bar}$ et 500K , on mélange $0,1 \text{ mol}$ de Cl_2 , $0,4 \text{ mol}$ de PCl_3 et $0,15 \text{ mol}$ de PCl_5 .
 - ▷ dans quel sens évolue le système ?
 - ▷ déterminer la composition à l'équilibre.

Données supposées indépendantes de la température :

espèces	$Cl_{2(g)}$	$PCl_{3(g)}$	$PCl_{5(g)}$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ/mol)}$	0	-287,0	-374,9
$S^0 \text{ (J/K/mol)}$	223,0	311,7	364,5

ex 10. Équilibres multiples

À 820 ° C, pour les équilibres :



On donne $K_1^0 = 0,2$ et $K_2^0 = 0,4$.

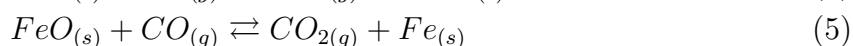
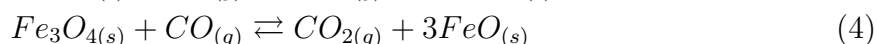
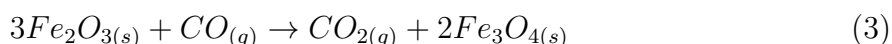
Dans un cylindre de volume très grand, initialement vide, maintenu à 820 ° C, on introduit 1 mol de CaO , 1 mol de MgO et 3 mol de CO_2 .

À l'aide d'un piston, le mélange est comprimé lentement.

▷ Étudier et tracer la courbe donnant la pression p à l'équilibre en fonction du volume V .

ex 11. Équilibres multiples

À la température de 800 ° C, le monoxyde de carbone réduit les oxydes de fer selon les équations bilan :



(1) est totale ; $K_2^0 = 4,00$; $K_3^0 = 0,80$.

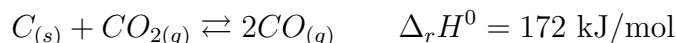
Trois moles d'hématite Fe_2O_3 sont enfermées dans un récipient porté à 800 ° C, dans lequel sont lentement introduites x moles de monoxyde de carbone.

Lorsque l'équilibre est atteint, la quantité de monoxyde (resp. dioxyde) de carbone est n_1 (resp. n_2).

▷ Tracer $y \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{n_1}{n_2}$ en fonction de x .

ex 12. Équilibre de Boudouard

On considère l'équilibre suivant :



1. Quelle est la variance de cet équilibre ?
2. Quelles sont les influences, sur l'équilibre :
 - ▷ d'une augmentation isotherme de pression ?
 - ▷ d'une augmentation isobare de température ?
3. Quels sont les sens d'évolution d'un système à l'équilibre soumis aux faibles perturbations suivantes :
 - ▷ introduction isotherme et isobare de CO ?
 - ▷ introduction isotherme et isochore de N_2 ?
 - ▷ introduction de $C_{(s)}$?