

Équilibres chimiques

Nous disposons désormais des outils nécessaires pour analyser l'évolution des systèmes où se déroulent une ou plusieurs réactions chimiques. Nous allons montrer que, selon les conditions extérieures imposées, il existe une fonction qui est minimale lorsque l'équilibre est atteint ; cette fonction s'exprime naturellement en fonction des potentiels chimiques des différents participants. La justification de l'expression de la constante d'équilibre sera alors déduite des principes de la thermodynamique.

1. Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique

1.1 Application du second principe à un système siège d'une réaction chimique

L'étude d'un système siège d'une réaction chimique est obligatoirement celle d'un système qui :

- comporte plusieurs constituants appartenant à une ou plusieurs phases ;
- est, *a priori*, initialement hors équilibre et évolue vers un état d'équilibre chimique ;
- évolue avec certaines contraintes extérieures imposées (les cas les plus fréquents sont des évolutions à température et pression fixées ou à température et volume fixés)

Nous supposons lors de l'étude ultérieure que la réaction chimique est seule **source d'irréversibilité**.

Température et pression sont supposées uniformes dans le système et égales aux valeurs extérieures respectives.

Pour un système thermodynamique siège d'une réaction chimique, caractérisé par l'avancement ξ , la création d'entropie élémentaire $\delta_i S$ due à la réaction chimique est supposée de la forme :

$$T\delta_i S = \mathcal{A}d\xi$$

Cette relation est de fait la définition de la grandeur $\mathcal{A}$, appelée **affinité chimique**. Celle-ci dépend de façon générale de deux paramètres intensifs (par exemple, température et pression) et de la composition du système.

$T\delta_i S$ étant une grandeur extensive et ξ étant extensif, $\mathcal{A}$ est une grandeur intensive, qui s'exprime dans le système international d'unité en $J.mol^{-1}$.

1.2 Relation entre affinité chimique et fonctions d'état usuelles

Dans l'étude des réactions chimiques et de l'évolution du système vers l'état d'équilibre, la seule source d'irréversibilité prise en compte est celle due à l'existence d'une réaction chimique. Ainsi :

$$T = T_{ext} \quad \text{et} \quad p = p_{ext}$$

Expression différentielle de l'énergie interne

En écrivant le second principe :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\mathcal{A}}{T} d\xi$$

nous en déduisons l'expression de la différentielle de l'énergie interne :

$$dU = \delta Q - pdV = TdS - \mathcal{A}d\xi - pdV$$

Nous obtenons donc :

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V}$$

Expression différentielle de l'enthalpie

En utilisant la relation entre U et H ($H = U + pV$), nous obtenons :

$$dH = TdS + Vdp - \mathcal{A}d\xi$$

et donc :

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p}$$

Expression différentielle de l'énergie libre

En utilisant la relation entre U et F ($F = U - TS$), nous obtenons :

$$dF = -SdT - pdV - \mathcal{A}d\xi$$

et donc :

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$

Expression différentielle de l'enthalpie libre

En utilisant la relation entre U et G ($G = U + pV - TS$), nous obtenons :

$$dG = -SdT + Vdp - \mathcal{A}d\xi$$

et donc :

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

Conclusion

Quelles que soient les contraintes extérieures fixées, si la seule source d'irréversibilité est la réaction chimique, le **critère d'évolution** de l'ensemble des systèmes est :

$$\mathcal{A}d\xi > 0$$

Pour un système évoluant à température et pression fixées, le système chimique évolue avec décroissance de la fonction enthalpie libre G .

1.3 Évolution d'un système et signe de l'affinité

L'application du second principe donne :

$$\mathcal{A}d\xi \geq 0$$

Le signe de l'affinité chimique permet de prévoir le sens d'évolution du système :

- $\mathcal{A} > 0 \Rightarrow d\xi > 0$ et donc le système évolue dans le sens $\rightarrow$;
- $\mathcal{A} < 0 \Rightarrow d\xi < 0$ et donc le système évolue dans le sens $\leftarrow$;
- la condition d'équilibre s'écrit donc : $\mathcal{A} = 0$.

Cette condition est indépendante des contraintes extérieures s'exerçant sur le système.

1.4 Affinité chimique et potentiel chimique : opérateur de LEWIS

La détermination de l'affinité chimique d'un système siège d'une réaction chimique suppose de calculer la dérivée partielle :

$$\mathcal{A} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

L'opération de dérivation partielle par rapport à ξ , à température et pression fixées est représentée par Δ_r , appelé **opérateur de LEWIS**.

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G$$

La grandeur $\Delta_r G$ est une grandeur intensive appelée enthalpie libre de réaction.

L'opérateur Δ_r est associé à une réaction chimique par l'intermédiaire des nombres stœchiométriques.

L'affinité chimique s'exprime en fonction des potentiels chimiques des participants à la réaction chimique :

$$\mathcal{A} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad \text{et} \quad \Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i$$

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

Les sommes portent sur l'ensemble des participants (réactifs et produits) à la réaction chimique. La connaissance des potentiels chimiques en fonction de la température, de la pression et de la composition du système permet ainsi de prévoir le sens d'évolution d'un système chimiquement réactif.

2. Constante d'équilibre

2.1 Expression des potentiels chimiques

Corps pur en phase condensée

L'expression utilisée du potentiel chimique est :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

L'activité a_i contient la dépendance en pression et, sauf mention explicite, celle-ci est négligée (cela revient à supposer le corps pur incompressible).

L'activité d'un corps pur en phase condensée est égale à 1.

Le potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée est égal au potentiel chimique standard :

$$\mu_i = \mu_i^0(T)$$

Gaz (dans un mélange)

Nous nous placerons dans le cadre des mélanges parfaits de gaz parfait. Le potentiel chimique de chaque constituant i de la phase gazeuse est de la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

où p_i est la pression partielle du gaz i .

Soluté

C'est un constituant minoritaire d'un mélange.

L'expression pratique choisie pour le potentiel chimique est :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

La référence physique choisie est la **solution infiniment diluée**. Si le système étudié concerne des équilibres en solution aqueuse (pH , précipitation, complexation...), l'activité s'exprime dans l'échelle des concentrations volumiques molaires :

$$a_i = \gamma_i \left(\frac{c_i}{c_{réf}} \right)$$

où c_i est la concentration volumique de l'espèce i dans la phase, $c_{réf}$, la concentration de référence (1 mol.L^{-1}) et γ_i le coefficient d'activité de l'espèce qui dépend de la composition, de la température et dans une moindre mesure de la pression.

Dans certaines applications (propriétés colligatives des solutions), l'échelle des fractions molaires est choisie pour décrire la composition de la phase.

Pour un soluté i suffisamment dilué, le coefficient d'activité correspondant γ_i est approximé à 1. Il existe des modèles (modèle de DEBYE-HÜCKEL pour les ions) qui permettent d'estimer ceux-ci pour des solutions plus concentrées.

Nous poserons donc pour un soluté :

$$a_i = \frac{c_i}{c_{réf}} \quad \text{étude des solutions aqueuses}$$

$$a_i = x_i \quad \text{étude des propriétés colligatives des solutions}$$

Solvant

Celui-ci étant très majoritaire dans la phase, il est logique et adéquat de choisir comme état de référence physique, le **corps pur**. Le potentiel chimique du solvant est donc de la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

où $\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard du corps pur à la température T et $a_i = x_i$.

Dans l'étude des solutions aqueuses, on effectue l'approximation, pour des solutions diluées $x_i \approx 1$:

$$\mu_i = \mu_i^0(T)$$

Conclusion

Dans tous les cas observés, l'expression du potentiel chimique d'un participant à une réaction chimique est de la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

où $\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard qui ne dépend que de la température et, dans la plupart des cas, les approximations suivantes sont tout à fait suffisantes :

$$\begin{aligned} a_i &= 1 && \text{pour les corps purs en phases condensées et les solvants ;} \\ a_i &= \frac{c_i}{c_{réf}} && \text{pour les solutés ;} \\ a_i &= \frac{p_i}{p^0} && \text{pour les mélanges gazeux.} \end{aligned}$$

2.2 Expression de l'affinité chimique

Nous avons établi :

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

En utilisant l'expression générale des potentiels chimiques :

$$\mathcal{A} = - \sum_{i=1}^N \nu_i (\mu_i^0(T) + RT \ln a_i) = - \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0 - RT \ln \prod_{i=1}^N (a_i^{\nu_i})$$

Comme nous avons, par définition de l'opérateur de LEWIS :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i$$

on introduit, de façon logique, la grandeur $\Delta_r G^0$ appelée **enthalpie libre standard de réaction**, définie par :

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0$$

ainsi :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0 - RT \ln \prod_{i=1}^N (a_i^{\nu_i})$$

et donc :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln \prod_{i=1}^N (a_i^{\nu_i})$$

où $\mathcal{A}^0$ désigne l'affinité chimique standard (grandeur indépendante de la composition du système).

L'affinité chimique apparaît donc comme la somme de deux termes :

- l'affinité chimique standard $\mathcal{A}^0$, qui ne dépend que de la température et qui s'exprime en fonction des potentiels chimiques standard ;
- $-RT \ln \prod (a_i^{\nu_i})$ qui dépend en général de la composition du système (nature et composition de la (des) phase(s) présente(s))

Les données thermodynamiques (tables numériques de la littérature) permettent le calcul de $\mathcal{A}^0(T)$.

La grandeur $Q = \prod (a_i^{\nu_i})$ est appelée **quotient de réaction**.

2.3 Constante d'équilibre standard

Écrivons la condition d'équilibre $\mathcal{A} = 0$ et étudions ses conséquences sur les activités des différents participants à la réaction chimique. Lorsque l'équilibre est atteint, les activités des différents participants à la réaction chimique prennent une valeur particulière, notée a_i^{eq} et vérifient :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0 - RT \ln \prod_{i=1}^N (a_i^{eq \nu_i}) = 0$$

soit :

$$\prod_{i=1}^N (a_i^{eq \nu_i}) = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)$$

La grandeur sans dimension $-\frac{\Delta_r G^0}{RT}$ est notée de façon plus condensée $K^0(T)$, ne dépend que de T et est appelée **constante d'équilibre standard**.

La constante d'équilibre standard $K^0(T)$ et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ sont des grandeurs liées par la relation suivante :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0(T)$$

Cette relation étant une définition de $K^0(T)$, elle ne suppose aucune hypothèse. La connaissance de la constante d'équilibre standard à la température d'étude permet de prévoir l'évolution thermodynamique d'un système pour des conditions initiales données.

Il est en effet assez simple de relier affinité chimique, constante d'équilibre standard et quotient de réaction :

$$\mathcal{A} = -\left(\Delta_r G^0 + RT \ln \prod_{i=1}^N (a_i^{v_i})\right) = RT \ln K^0(T) - RT \ln \prod_{i=1}^N (a_i^{v_i}) = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q}\right)$$

La comparaison du quotient de réaction Q avec la constante d'équilibre standard $K^0(T)$ permet de prévoir l'évolution du système :

- si $Q > K^0(T)$, $\mathcal{A}$ est négatif et le système se déplace dans le sens $\leftarrow$;
- si $Q < K^0(T)$, $\mathcal{A}$ est positif et le système se déplace dans le sens $\rightarrow$;
- si $Q = K^0(T)$, $\mathcal{A} = 0$: le système est à l'équilibre.

2.4 Influence de la température sur la constante d'équilibre

Nous avons :

$$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N v_i \mu_i^0 = -\frac{1}{R} \sum_{i=1}^N v_i \frac{\mu_i^0}{T}$$

Dérivons cette relation par rapport à la température :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = -\frac{1}{R} \sum_{i=1}^N v_i \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right)$$

Utilisons la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) = -\frac{H_i^0}{T^2}$$

Nous en déduisons :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{1}{R} \sum_{i=1}^N v_i \left(\frac{H_i^0}{T^2} \right) = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^N v_i H_i^0 = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Nous retiendrons la **relation de VAN'T HOFF** :

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

L'effet de la température sur la constante d'équilibre est donc lié au signe de l'enthalpie standard de réaction. Cette grandeur est liée aux effets thermiques associés à la réaction chimique :

- une réaction qui fournit un transfert thermique au milieu extérieur lors de l'évolution du système à température et pression constante est qualifiée d'**exothermique** et l'enthalpie de réaction est de signe négatif (exemple : la réaction du graphite avec le dioxygène qui conduit au dioxyde de carbone $\Delta_r H^0 = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- une réaction qui reçoit un transfert thermique du milieu extérieur lors de l'évolution du système à température et pression constante est qualifiée d'**endothermique** et l'enthalpie de réaction est de signe positif (exemple : la dissociation du carbonate de calcium solide CaCO_3 en oxyde de calcium solide CaO et dioxyde de carbone gazeux CO_2);
- une réaction qui n'échange pas de transfert thermique avec le milieu extérieur lors de l'évolution du système à température et pression constante est qualifiée d'**athermique** et l'enthalpie de réaction est nulle (exemple : les réactions de formation d'ester en phase liquide à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool).

La différence entre enthalpie standard de réaction et enthalpie de réaction est toujours faible : $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r H$ sont de même signe. Ainsi la constante d'équilibre standard d'une réaction endothermique croît avec une augmentation de température tandis que la constante d'équilibre standard d'une réaction exothermique décroît avec une augmentation de température. La constante d'équilibre d'une réaction athermique ne dépend pas de la température.

Exercice

Dissolution du diiode solide dans l'eau

La solubilité s du diiode à différentes températures θ est reportée dans le tableau ci-contre :

θ (°C)	0	20	30	40
s (g.L ⁻¹)	0,165	0,296	0,400	0,550

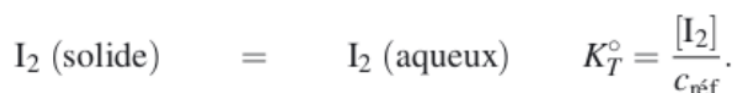
Donner la solubilité s' exprimée en mol.L⁻¹. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de dissolution en supposant que celle-ci est constante dans l'intervalle de température [0 °C – 40 °C]. La masse molaire atomique de l'iode est $M(I) = 126,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponse :

Pour obtenir la solubilité s' exprimée en mol.L⁻¹, on divise la solubilité exprimée en grammes par la masse molaire du diiode soit : $M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

θ / °C	0	20	30	40
s' / mmol.L ⁻¹	0,650	1,17	1,58	2,17

La réaction étudiée est :



L'intégration de l'équation de VAN'T HOFF, en supposant l'enthalpie standard de réaction indépendante de la température, conduit à :

$$\ln(K_T^\circ) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{cte.}$$

Le tracé de $\ln(K_T^\circ)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (ne pas oublier d'exprimer les températures en kelvin) donne une droite d'ordonnée à l'origine 1,98 et de coefficient directeur -2550 K (coefficient de corrélation 0,998). L'hypothèse de l'enthalpie standard de réaction indépendante de la température est donc vérifiée entre 0°C et 40°C ; ceci correspond à une enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = +21,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

La réaction de dissolution est ici endothermique, ce qui est souvent (mais pas toujours) le cas.

2.5 Relations entre grandeurs standard de réaction

Les grandeurs standard (potentiel chimique, entropie molaire, enthalpie...) apparaissent comme un cas particulier de choix de pression ($p = p^0$) et de composition de la phase. Les relations établies lors de l'étude des systèmes à plusieurs constituants restent valables et servent de point de départ à cette étude.

Relation entre $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r H^0$

Cette relation est obtenue à partir de la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$H_i^0 = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right)$$

Divisons la relation $\Delta_r G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0$ par la température et dérivons par rapport à la température :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = \frac{d}{dT} \sum \nu_i \frac{\mu_i^0}{T} = \sum \nu_i \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \sum \nu_i H_i^0$$

Nous obtenons donc la relation de GIBBS-HELMHOLTZ appliquée aux grandeurs standard de réaction :

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

Relation entre $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$

Utilisons la relation entre potentiel chimique standard et entropie molaire absolue standard :

$$S_i^0 = - \left(\frac{d\mu_i^0}{dT} \right)$$

Dérivons membre à membre, par rapport à la température, la relation $\Delta_r G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0$:

$$\frac{d}{dT} (\Delta_r G^0) = \frac{d}{dT} \sum \nu_i \mu_i^0 = \sum \nu_i \frac{d\mu_i^0}{dT} = - \sum \nu_i S_i^0 = -\Delta_r S^0$$

Ainsi, la relation liant entropie standard de réaction et enthalpie libre standard de réaction est :

$$\Delta_r S^0 = - \frac{d\Delta_r G^0}{dT}$$

Relation entre $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$

Les deux relations obtenues précédemment sont de nature différentielle : il y a dérivation par rapport à la température. Il est possible d'établir une relation non différentielle reliant les trois grandeurs de réaction. Pour cela, partons de la relation liant G , H et S :

$$G = H - TS$$

et dérivons par rapport à la quantité de matière du constituant i à température, pression et quantité de matière des autres constituants fixées :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} - \left(\frac{\partial(TS)}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

En tenant compte des variables bloquées lors de la dérivation partielle, de la définition des grandeurs molaires partielles et en choisissant de travailler dans les conditions standard, nous obtenons :

$$\mu_i^0 = H_i^0 - TS_i^0$$

Nous en déduisons, après multiplication par ν_i et sommation :

$$\sum \nu_i \mu_i^0 = \sum \nu_i H_i^0 - T \sum \nu_i S_i^0$$

soit :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Cette relation a une très grande utilité pratique et est valable en toutes circonstances. Elle ne présuppose aucun comportement particulier pour les grandeurs $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ lesquelles, dans le cas le plus général, dépendent de la température. Notons cependant une situation souvent rencontrée, celle de l'approximation d'ELLINGHAM où les grandeurs $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont choisies comme indépendantes de la température dans un intervalle de température.

Exercice

Dissociation de l'eau en dihydrogène et en dioxygène

Les participants sont gazeux, le nombre stœchiométrique de l'eau est $\nu_{H_2O} = -1$. L'enthalpie libre standard de réaction est donnée par la relation :

$$\Delta_r G^0 = -240 + 6,95 \cdot 10^{-3} T + 12,9 \cdot 10^{-3} T \log T \quad / \quad kJ \cdot mol^{-1}$$

En déduire l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction (plusieurs méthodes sont possibles).

Réponse :

On choisira deux des trois méthodes proposées ci-dessous.

- À partir de la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

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

ce qui donne ici, avec l'expression explicite de la fonction $\Delta_r G^\circ(T)$, en tenant bien compte que la formule comporte un logarithme décimal :

$$\Delta_r H^\circ = -T^2 \left(\frac{-240}{T^2} + \frac{12,9 \cdot 10^{-3}}{T \ln(10)} \right) = 240 - 5,6 \cdot 10^{-3} T / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction de dissociation de l'eau est notablement endothermique et donc favorisée par augmentation de la température.

- À partir de la relation existant entre enthalpie libre standard de réaction et entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ = -\frac{d}{dT}(\Delta_r G^\circ) = -(6,95 + 5,60[1 + \ln(T)]) \cdot 10^{-3} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

soit :

$$\Delta_r S^\circ = -12,55 - 5,60 \ln(T) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- À partir de la relation existant entre enthalpie libre standard de réaction, enthalpie standard de réaction et entropie standard de réaction quand une des trois grandeurs est connue avec l'une des relations précédemment établies :

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

Influence de la température sur les grandeurs : relations de KIRCHHOFF (compléments)

Capacité thermique molaire partielle à pression constante

La capacité thermique molaire partielle relative au constituant i est définie par :

$$\overline{C}_{p,i} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

En tenant compte de la définition de la capacité thermique à pression constante du système :

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

nous avons :

$$\overline{C}_{p,i} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n_i} \right]_{T,p,n_{j \neq i}}$$

soit, en intervertissant l'ordre des dérivations partielles :

$$\overline{C_{p,i}} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,n_{j \neq i}} \right]_{T,p,n_{j \neq i}}$$

et on reconnaît l'enthalpie molaire partielle du constituant i , ce qui donne :

$$\overline{C_{p,i}} = \left(\frac{\partial \overline{H}_i}{\partial T} \right)_{p,n_i}$$

Influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction

Il faut estimer la dérivée de $\Delta_r H^0$ par rapport à la température :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \frac{d}{dT} \sum \nu_i H_i^0 = \sum \nu_i \frac{dH_i^0}{dT} = \sum \nu_i C_{p,i}^0 = \Delta_r C_p^0$$

Nous obtenons donc la **première relation de KIRCHHOFF** :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$$

Pour connaître l'influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction, il faut donc connaître la capacité thermique à pression constante de réaction qui peut s'obtenir à partir de la connaissance des capacités thermiques standard à pression constante de chaque participant à la réaction. Même si cette relation est peu utilisée en pratique, il est aisé de démontrer une relation similaire entre grandeurs non standard :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_{p,n_i} = \Delta_r C_p$$

Influence de la température sur l'entropie standard de réaction

Pour un système fermé de composition constante, nous avons :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n_i} = \frac{C_p}{T}$$

Rechercher l'influence de la température sur l'entropie de réaction, c'est calculer la dérivée par rapport à la température de $\Delta_r S$. Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T} \right)_{p,n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\sum \nu_i \overline{S}_i \right) \right]_{p,n_i} = \sum \nu_i \left(\frac{\partial \overline{S}_i}{\partial T} \right)_{p,n_i}$$

soit, en tenant compte de la définition de l'entropie molaire partielle :

$$\overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T} \right)_{p,n_i} = \sum \nu_i \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \right]_{p,n_i}$$

soit, en intervertissant les dérivations partielles :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \sum v_i \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n_i} \right]_{T,p,n_{j \neq i}} = \sum v_i \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{C_p}{T}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

L'opération de dérivation partielle restante s'effectue à température fixée, aussi nous avons :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \frac{1}{T} \sum v_i \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \frac{1}{T} \sum v_i \overline{C_{p,i}} = \frac{\Delta_r C_p}{T}$$

Dans les conditions standard, nous avons :

$$\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$$

qui constitue la **seconde relation de KIRCHHOFF**.

Relation entre $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$

Considérons la relation liant enthalpie et énergie interne :

$$H = U + pV$$

et dérivons cette relation par rapport à la quantité de matière n_i du constituant i , les autres variables de GIBBS étant bloquées :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} - \left(\frac{\partial (pV)}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

En tenant compte des variables bloquées et des définitions des grandeurs molaires partielles :

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + p\overline{V}_i$$

et en multipliant par v_i et en sommant :

$$\sum v_i \overline{H}_i = \sum v_i \overline{U}_i + p \sum v_i \overline{V}_i$$

ce qui s'écrit :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p\Delta_r V$$

soit, pour des participants dans des conditions standard :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + p^0 \Delta_r V^0$$

Dans le cas où les participants sont soit des gaz parfaits ($V_i^0 = RT/p^0$), soit des phases condensées ($V_i^0 \ll RT/p^0$), nous avons :

$$\Delta_r V^0 = \sum_{i \text{ gaz}} v_i \frac{RT}{p^0} = \frac{RT}{p^0} \sum_{i \text{ gaz}} v_i$$

Les sommes portent sur les espèces en phase gazeuse qui participent au bilan. Pour condenser un peu la notation, on pose :

$$\Delta v_g = \sum_{i \text{ gaz}} \nu_i$$

qui représente la variation des nombres stœchiométriques algébriques de la matière gazeuse engagée dans la réaction. La somme porte sur les espèces en phase gazeuse qui participent à la réaction. Nous avons alors :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \Delta v_g$$

2.6 Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique

Enthalpie et transfert thermique à pression constante

Considérons un système fermé qui transfère soit du volume dV (auquel correspond le transfert d'énergie $-p_{ext}dV$ issu du travail des forces de pression), soit un transfert thermique δQ . L'écriture différentielle du premier principe donne :

$$dU = \delta Q - p_{ext}dV$$

où U représente l'énergie interne du système.

L'enthalpie H du système est définie par $H = U + pV$ et sa différentielle s'écrit :

$$dH = d(U + pV) = \delta Q - p_{ext}dV + pdV + Vdp$$

Pour un système évoluant à pression constante, à l'équilibre mécanique $p = p_{ext}$, soit $dp = 0$:

$$dH = \delta Q$$

ce qui peut s'écrire sous forme intégrale : $\Delta H = Q_p$. L'indice p rappelle les conditions d'évolution à pression constante.

En utilisant les résultats établis au paragraphe précédent, nous avons :

$$\Delta H = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi$$

Le point très important est que, dans de très nombreuses situations, il est possible d'écrire :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$$

et donc $\Delta_r H$ est indépendant de ξ et prend une valeur constante à température et pression fixées. L'intégration se résume à une simple multiplication par la variation de la variable entre les bornes d'intégration :

$$Q_p = \Delta H = \xi \Delta_r H^0$$

En effet, pour un corps pur en phase condensée pour lequel on néglige l'influence de la pression sur les propriétés thermodynamiques, le potentiel chimique ne dépend que de la température et donc l'enthalpie est fixée par choix de T (cas de l'évolution à température fixée).

Nous avons vu comment calculer la variation d'enthalpie libre ΔG et la variation d'enthalpie ΔH entre un état initial et un état final pour une réaction chimique. En utilisant la relation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, il est donc aussi possible de calculer la variation d'entropie correspondante.

Pour un gaz parfait

Le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

En divisant par la température, nous obtenons

$$\frac{\mu_i(T, p)}{T} = \frac{\mu_i^0(T)}{T} + R \ln \frac{p_i}{p^0}$$

avec le résultat essentiel que le deuxième terme du second membre est indépendant de la température. Ainsi, lors d'une dérivation partielle par rapport à la température à pression et composition fixées, l'application de la relation de GIBBS-HELMHOLTZ donne :

$$-\frac{H_i}{T^2} = -\frac{H_i^0}{T^2} \quad \text{soit :} \quad H_i = H_i^0$$

Pour un composé quelconque

Le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

La division par la température et la dérivation par rapport à celle-ci à pression et composition fixées conduit à :

$$-\frac{H_i}{T^2} = -\frac{H_i^0}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p, comp}$$

L'activité a_i contient un terme de composition de phase et un coefficient d'activité. De façon générale, l'influence de la température sur le coefficient d'activité est faible et peut être souvent négligée. Le deuxième terme du second membre de l'égalité issu de l'application de GIBBS-HELMHOLTZ est souvent négligé et donc, avec cette approximation : $H_i = H_i^0$.

Conclusion

Voilà pourquoi, soit de façon rigoureuse (gaz parfaits, phases condensées incompressibles), soit de façon approchée (on néglige la dépendance des coefficients d'activité avec la température) :

$$\Delta_r H = \Delta_r H^0$$

et pour un avancement ξ de la réaction chimique, le transfert thermique Q_p pour une évolution à température et pression constantes est :

$$Q_p = \xi \Delta_r H^0$$

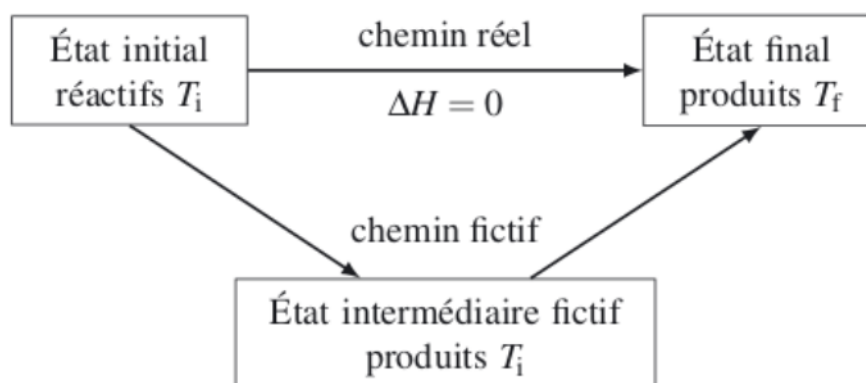
Température de flamme

La modélisation des transferts thermiques lors d'une réaction chimique permet de proposer un modèle qui estime la température qui peut être atteinte lors d'une combustion. On parle alors de **température de flamme**. Le modèle le plus simple qui sera adopté ici consiste à supposer que le transfert thermique dû à la réaction chimique est cédé aux produits de la réaction. Globalement, le **réacteur** est supposé **adiabatique**, la réaction chimique choisie pour atteindre des températures élevées est exothermique et le transfert thermique sert à chauffer les produits de la réaction (et aussi éventuellement les réactifs en excès qui n'ont pas réagi). Pour une réaction qui a lieu à pression constante (ce qui correspond aux cas usuels de combustion), la variation d'enthalpie s'identifie au transfert thermique à pression constante. Pour l'ensemble supposé adiabatique, cette variation d'enthalpie est donc nulle et est la somme de deux contributions :

- la variation d'enthalpie due à la réaction chimique, soit avec les approximations effectuées, $\xi_{max}\Delta_r H^0$;
- la variation d'enthalpie des produits qui passent de la température initiale T_i , à la température finale T_f , qui est la température de flamme.

Ceci revient à effectuer formellement la transformation en suivant les deux branches d'un cycle thermodynamique :

- d'abord la réaction chimique qui se déroule à la température initiale T_i et à pression constante, ce qui justifie l'emploi de la fonction enthalpie pour calculer le transfert thermique ;
- puis le chauffage à pression constante des produits (et de façon plus générale des espèces chimiques restantes après la combustion totale) de la température initiale à la température finale recherchée due au transfert thermique associé à la réaction précédente.



Cycle thermodynamique utilisé pour calculer une température de flamme

Il est légitime d'évoquer ce chemin fictif car l'enthalpie est une fonction d'état dont la variation ne dépend pas du chemin suivi.

Le caractère adiabatique se traduit par la relation :

$$0 = \xi_{max}\Delta_r H^0(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \sum_{j \text{ restants}} n_j C_{p,m,j}^0 dT$$

La somme porte sur toutes les espèces chimiques restant en fin de réaction (d'où la notation de l'indice) : les produits formés mais aussi éventuellement le (ou les) réactif(s) en excès qui restent en fin de réaction chimique ou des composés inertes qui ne participent pas. C'est le cas du diazote si on effectue une oxydation par le dioxygène quand celui-ci est apporté par l'air.

Avec l'hypothèse de capacités thermiques à pression constante indépendantes de la température, la relation devient :

$$0 = \xi_{max} \Delta_r H^0(T_i) + (T_f - T_i) \sum_{j \text{ restants}} n_j C_{p,m,j}^0$$

Ce modèle sommaire surestime de façon notable les températures effectivement obtenues dans les flammes courantes.

Exercice

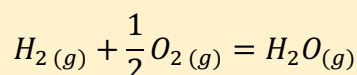
Calcul de la température de flamme pour un chalumeau oxhydrique

Calculer, à l'aide du modèle adiabatique de flamme, la température de flamme atteinte lors de la combustion d'un mélange stœchiométrique de dioxygène et de dihydrogène gazeux (la réaction est supposée totale) initialement pris à $T = 298 \text{ K}$.

Reprendre le calcul dans le cas où le dioxygène est remplacé par de l'air et le dioxygène est toujours en proportion stœchiométrique. Commenter les résultats obtenus.

Données :

- enthalpie standard de la réaction :



$$\Delta_f H_{298}^0(H_2O_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

- capacités thermiques molaires standard à pression constante :

$$C_{p,m}^0(H_2O_{(g)}) = 33,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad C_{p,m}^0(N_{2(g)}) = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- l'air est constitué de 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote (en *mol*).

Réponse :

Dans le cas où seule l'eau est présente en fin de réaction, en utilisant le raisonnement présenté dans le cours, nous obtenons l'équation donnant la température de flamme, soit :

$$241,8 \cdot 10^3 = 33,6(T_f - 298) \quad \text{soit :} \quad T_f = 7490 \text{ K.}$$

Attention, il ne s'agit pas d'apprendre par cœur le résultat du cours mais il faut être capable de l'établir à nouveau. Il ne s'agit pas d'appliquer une formule toute prête.

Cette température est trop élevée pour que les hypothèses faites soient vérifiées : l'eau et les autres molécules éventuellement présentes se dissocient dans ces conditions de température et de pression et la matière portée à une telle température perd de façon notable de l'énergie par rayonnement. Dans le cas où le réactif dioxygène est apporté par l'air, il y a avec la demi-mole de dioxygène nécessaire pour la combustion d'une mole de dihydrogène, deux moles de diazote qui ne réagissent pas. En fin de réaction, il y aura une mole d'eau formée et deux moles de diazote qui seront chauffées par l'apport thermique de la réaction de combustion. La nouvelle température finale T'_f est donc définie par :

$$241,8 \cdot 10^3 = (33,6 + 2 \times 29,1)(T'_f - 298) \quad \text{soit :} \quad T'_f = 2930 \text{ K.}$$

Cette température, quoique toujours très élevée, est plus réaliste. Notons l'intérêt des deux calculs précédents : ils permettent de comprendre pourquoi, lorsque des températures élevées sont recherchées, il est préférable d'utiliser les réactifs en proportions stœchiométriques, sans autres espèces chimiques présentes (d'où l'emploi de deux bouteilles d'alimentation dans les chalumeaux performants). Dans le cas où la réaction chimique exothermique sert à assurer une élévation de température, le bilan d'énergie doit tenir compte de la présence des corps à chauffer.

Exercice

Combustion du graphite

La réaction de combustion du graphite dans le dioxygène écrite avec le nombre stœchiométrique -1 pour le dioxygène a une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et est totale.

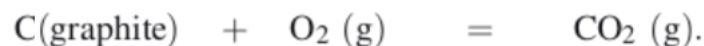
Calculer la masse d'eau prise à la température initiale de 25°C qui peut être portée à ébullition sous pression atmosphérique par la combustion de $n^0 = 1 \text{ mol}$ de graphite (12 g).

Données :

- masse molaire atomique du carbone :
 $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- capacités thermiques molaires standard à pression constante :
 $C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $C_{p,m}^0(\text{CO}_2(\text{g})) = 37,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse :

La réaction de combustion du carbone graphite s'écrit, avec le nombre stœchiométrique imposé pour le dioxygène :



Soit m la masse d'eau cherchée et $M(\text{H}_2\text{O})$ la masse molaire moléculaire de l'eau. Le transfert thermique assuré par la réaction de combustion totale de la mole de carbone est donc :

$$\Delta H = n_0 \Delta_r H^\circ.$$

On modélise les transferts thermiques en posant que la chaleur dégagée par la réaction sert à chauffer d'une part le produit de la réaction (quantité de matière n_0 de dioxyde de carbone) et d'autre part l'eau. Cela suppose que la combustion a été effectuée avec la quantité minimale de dioxygène (afin de ne pas avoir à chauffer le réactif O_2 en excès). Comme il est souhaité de porter l'eau à ébullition, la température finale T_f est connue ($T_f = 373 \text{ K}$). L'équation définissant la température finale est donc :

$$-n_0 \Delta_r H^\circ = \left(\frac{m}{M(\text{H}_2\text{O})} C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) + n_0 C_{p,m}^0(\text{CO}_2(\text{g})) \right) (T_f - T_i)$$

ce qui permet d'exprimer la grandeur inconnue m :

$$m = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}(\ell))} \left(-\frac{n_0 \Delta_r H^\circ}{(T_f - T_i)} - n_0 C_{p,m}^0(\text{CO}_2(\text{g})) \right)$$

ce qui donne numériquement :

$$m = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{75,3} \left(\frac{393 \cdot 10^3}{(373 - 298)} - 37,1 \right) = 1,24 \text{ kg.}$$

On remarquera que l'essentiel de la chaleur dégagée par la réaction sert à chauffer l'eau (69 moles d'eau pour une mole de dioxyde de carbone).

Énergie et transfert thermique à volume constant

Pour une évolution à volume constant, le transfert thermique, noté Q_V , s'identifie à la variation d'énergie interne :

$$Q_V = \Delta U$$

Mais l'énergie interne de réaction permet de calculer la variation d'énergie interne pour une évolution à température et pression fixées. Pour calculer Q_V , il faudrait pouvoir disposer de $(\partial U / \partial \xi)_{T,P}$ et intégrer par rapport à ξ .

3. Utilisation de données thermodynamiques

3.1 Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298 \text{ K}$

Le calcul de l'**entropie standard de réaction** à une température donnée suppose la connaissance des valeurs numériques des différentes entropies molaires S_i^0 :

$$\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0$$

Le troisième principe permet de déterminer l'entropie molaire absolue à partir des mesures de capacités thermiques molaires à pression constante et de chaleurs latentes de changement d'état. Ainsi, les entropies molaires absolues déterminées pour les corps purs sont directement utilisables pour les calculs d'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ lorsque les participants ont leur potentiel chimique qui s'exprime avec la référence corps pur.

Un problème plus délicat est celui de la détermination expérimentale de l'entropie molaire absolue des solutés (moléculaires ou ioniques) dont l'état de référence physique est le soluté infiniment dilué. La mesure de la solubilité (d'un gaz dans un solvant, d'un solide pur en contact avec un solvant saturé en cette substance) à différentes températures et la connaissance de l'entropie molaire absolue du gaz, du solide pur permet d'accéder à l'entropie molaire absolue du soluté lorsque celui-ci est moléculaire et que les solutions obtenues sont suffisamment diluées pour pouvoir négliger la correction due aux coefficients d'activité.

Exercice

Entropie standard du diiode en solution aqueuse

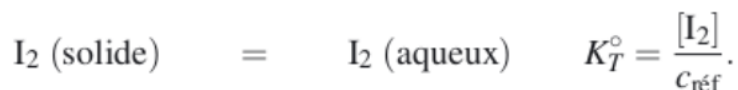
Considérons à nouveau le cas de la dissolution du diiode dans l'eau. Déterminer l'entropie standard de dissolution. En déduire l'entropie standard du diiode soluté pour l'état de référence infiniment dilué, échelle des concentrations volumiques.

Données :

$$S_m^0(I_{2(s)}) = 116,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réponse :

La réaction étudiée est :



Le tracé du logarithme de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température conduit approximativement à une droite d'ordonnée à l'origine 1,98. Or nous avons :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln(K_T^\circ)$$

soit :

$$\ln(K_T^\circ) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T}.$$

L'ordonnée à l'origine s'identifie à $\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$ et donc :

$$\Delta_r S^\circ = 1,98 \times 8,31 = 16,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

D'autre part, l'entropie standard de réaction s'exprime en fonction des entropies standard des participants :

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{I}_2(\text{aqueux})) - S_m^\circ(\text{I}_2(\text{solide}))$$

ce qui donne numériquement :

$$S_m^\circ(\text{I}_2(\text{aqueux})) = 116,1 + 16,4 = 132,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Le cas des ions est plus délicat car un système ionique contient obligatoirement au moins deux ions : l'étude de la solution ne permet pas de séparer les propriétés relatives de chaque ion. La solution retenue est le choix d'une convention commune à tous les ions :

À toute température, l'entropie molaire absolue standard, pour l'échelle des concentrations volumiques, des ions oxonium H_3O^+ est choisie conventionnellement nulle.

Les entropies des autres ions sont déterminées par des mesures. Les valeurs numériques des tables sont donc à manipuler comme celles des gaz ou corps purs. La littérature fournit en général les valeurs à la température de 298 K.

3.2 Calcul de l'enthalpie standard de réaction

Il n'existe pas pour l'enthalpie, d'équivalent du troisième principe. Il est donc nécessaire de faire un choix d'origine différent. Celui-ci s'appuie sur la distinction entre corps simple et corps composé.

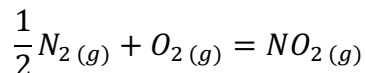
Réaction de formation d'une espèce chimique

La réaction de formation d'un corps donné dans un état d'agrégation donné (solide, liquide, gazeux, en solution dans un solvant donné) est la réaction qui, à partir des corps simples (un seul élément chimique caractérisé par son numéro atomique Z) dans leur état d'agrégation le plus stable à cette température et sous la pression de 1 bar, conduit à ce corps avec un nombre stœchiométrique + 1. C'est le plus souvent une réaction non réalisable au laboratoire.

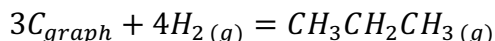
Cette définition non ambiguë de la réaction de formation a été possible par le choix précis de l'état physique des éléments contenus dans l'espèce chimique : cet état est appelé **état standard de référence** et n'a de sens que pour les éléments. Il correspond à l'état d'agrégation le plus stable à la température de travail et sous la pression de 1 bar.

Exemples

La réaction de formation du dioxyde d'azote gazeux à $T = 298\text{ K}$ est :



La réaction de formation du propane gazeux est :



Grandeurs standard de formation

Une **grandeur standard de formation** est la grandeur standard associée à la réaction de formation et dépend *a priori* de la température.

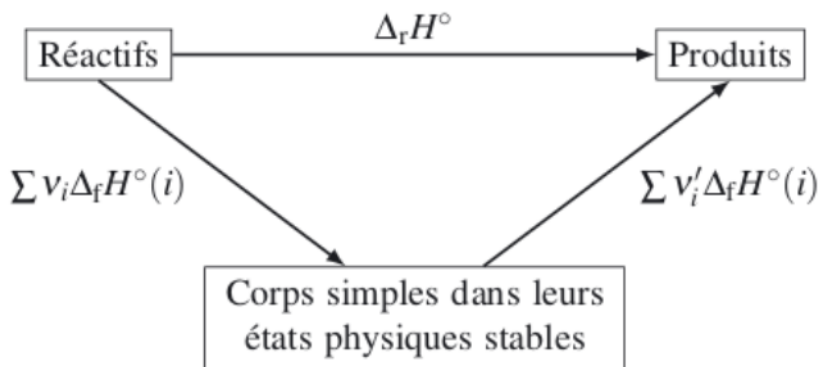
Une conséquence immédiate de la définition de la réaction de formation est que les grandeurs standard de formation d'un corps simple sont nulles sous $p^0 = 1\text{ bar}$ dans son état physique le plus stable.

$$\Delta_f H_T^0(\text{corps simple}) = 0$$

Par exemple, à $T = 298\text{ K}$, les enthalpies standard de formation du gaz dihydrogène, du carbone graphite, du diazote sont nulles.

Utilisation des enthalpies standard de formation pour le calcul des enthalpies standard de réaction

La construction d'un cycle thermodynamique adéquat permet d'exprimer l'enthalpie standard de réaction. Pour cela, on décompose les différents participants en corps simples dans leur état physique stable en utilisant les réactions de formation :



Cycle thermodynamique illustrant la loi de Hess pour l'enthalpie et utilisant les grandeurs standard de formation

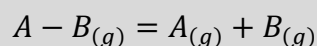
La somme porte sur tous les participants à la réaction chimique.

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_{i=1}^N v_i \Delta_f H_T^0(i)$$

La littérature indique les enthalpies standard de formation à $T = 298\text{ K}$. Cette relation est connue sous le nom de **loi de Hess**.

3.3 Enthalpie standard de liaison

L'enthalpie standard de liaison est l'enthalpie standard à $T = 0\text{ K}$ de la réaction :



où A et B désignent des atomes ou groupes d'atomes. Tous les participants sont en phase gazeuse.

Exercice

Enthalpie standard de la liaison $H - Cl$

Connaissant les enthalpies standard de liaison D_{Cl-Cl} et D_{H-H} et l'enthalpie standard de formation à 298 K du chlorure d'hydrogène $\Delta_f H_{298}^0 (HCl_{(g)})$, calculer l'enthalpie standard de la liaison D_{H-Cl} .

Données :

$$D_{Cl-Cl} = 239,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; D_{H-H} = 432,0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; \Delta_f H_{298}^0 (HCl_{(g)}) = -92,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Réponse :

En écrivant la réaction de formation du chlorure d'hydrogène et en dissociant les molécules des corps simples initiaux, nous obtenons le cycle thermodynamique représenté figure 2.3.

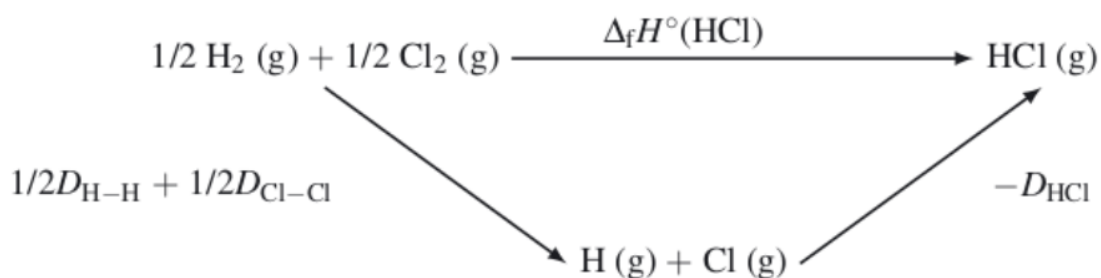


FIGURE 2.3 – Cycle thermodynamique reliant grandeur de formation et énergies de liaison pour le chlorure d'hydrogène

Nous avons :

$$\Delta_f H_{298}^0 (HCl, \text{gaz}) = \frac{1}{2} D_{H-H} + \frac{1}{2} D_{Cl-Cl} - D_{H-Cl}$$

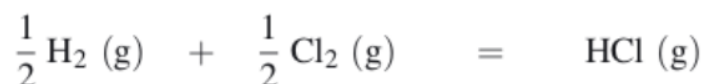
soit :

$$D_{H-Cl} = \frac{1}{2} (D_{H-H} + D_{Cl-Cl}) - \Delta_f H_{298}^0 (HCl, \text{gaz})$$

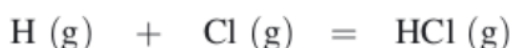
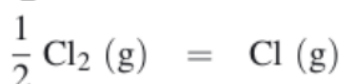
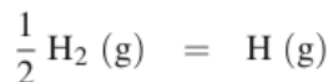
ce qui donne numériquement :

$$D_{H-Cl} = \frac{1}{2} (432,0 + 239,7) + 92,3 = 428,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Il est possible de présenter le résultat sous forme d'un tableau, sans obligation de dessiner un cycle. En effet, l'équation bilan :



s'écrit comme la somme des trois équations suivantes :



En conséquence, la même combinaison linéaire s'applique pour les grandeurs standard de réaction comme l'enthalpie standard de réaction. Il vient donc :

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{HCl, gaz}) = \frac{1}{2} D_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl-Cl}} - D_{\text{H-Cl}}.$$

Enthalpie standard de liaison moyenne

Dans le cas de molécules possédant plusieurs liaisons a priori de même nature, la littérature indique la valeur moyenne de l'enthalpie standard de celles-ci.

Exercice

Enthalpie standard de la liaison $\text{H} - \text{O}$ dans l'eau

À partir des enthalpies standards des liaisons $\text{O} = \text{O}$, $\text{H} - \text{H}$ et de l'enthalpie de formation de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$, calculer la valeur numérique de l'enthalpie standard de liaison $\text{O} - \text{H}$.

Données :

$$D_{\text{O=O}} = 493,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; D_{\text{H-H}} = 432,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réponse :

Nous avons :

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O, gaz}) = \frac{1}{2} D_{\text{O=O}} + D_{\text{H-H}} - 2D_{\text{O-H}}.$$

La grandeur $D_{\text{O-H}}$ est l'enthalpie standard de liaison moyenne des liaisons O-H . Nous avons :

$$D_{\text{O-H}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} D_{\text{O=O}} + D_{\text{H-H}} - \Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O, gaz}) \right).$$

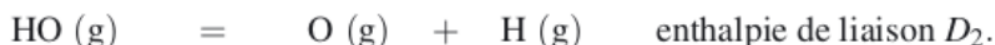
Application numérique :

$$D_{\text{O-H}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \times 493,6 + 432,0 + 241,8 \right) = 460,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Cette enthalpie n'est pas celle de la réaction :



ni celle de la réaction :



En revanche :

$$2D_{\text{O-H}} = D_1 + D_2.$$

Changement d'état et enthalpie standard de liaison

La notion d'enthalpie standard de liaison a pour but de préciser numériquement la force d'une liaison entre atomes dans une molécule. La réaction qui sert à définir cette notion doit clairement exclure toute autre forme d'énergie d'interactions. C'est pour cela que les atomes et groupes d'atomes sont **tous en phase gazeuse**, sans interaction entre molécules, car l'état standard choisi est celui du gaz parfait. Il faut donc être attentif, lors de l'utilisation simultanée des enthalpies standard de liaison et des enthalpies de formation, à l'état physique des différents participants.

Enthalpie standard de changement d'état

Nous avons introduit la notion d'enthalpie de changement d'état. Ces grandeurs dépendent d'une seule variable intensive car un système constitué d'un corps pur présent simultanément sous deux phases est **monovariant** : l'égalité des potentiels chimiques, condition de l'équilibre pour le transfert de matière entre les deux phases présentes, impose une relation entre paramètres intensifs. En d'autres termes, le choix de la température, ou de la pression, fixe la valeur de l'enthalpie de changement d'état. Ainsi, si on fixe la pression à la valeur $p = p^0 = 1 \text{ bar}$, les valeurs des enthalpies de changement d'état sont fixées. Ces grandeurs sont appelées **enthalpie standard de changement d'état** ($\Delta_{\text{sub}}H^0$, $\Delta_{\text{fus}}H^0$, $\Delta_{\text{vap}}H^0 \dots$)

Exercice

Enthalpie standard de la liaison CO dans l'eau

Calculer cette grandeur, notée $D_{\text{C=O}}$ À partir des données fournies ci-dessous.

Données :

- $D_{\text{O=O}} = 493,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{sub}}H^0(\text{C}_{\text{graph}}) = 716,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_{(\text{g})}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse :

Le cycle thermodynamique représenté ci-dessous permet de visualiser la relation entre l'enthalpie standard de réaction, l'enthalpie de sublimation du graphite et l'enthalpie standard de la liaison triple $\text{C}\equiv\text{O}$. Nous avons :

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CO, gaz}) = \frac{1}{2}D_{\text{O=O}} + \Delta_{\text{sub}}H^0(\text{C, graphite}) - D_{\text{C}\equiv\text{O}}$$

et donc :

$$D_{\text{C}\equiv\text{O}} = \Delta_{\text{sub}}H^0(\text{C, graphite}) + \frac{1}{2}D_{\text{O=O}} - \Delta_f H_{298}^0(\text{CO, gaz})$$

soit numériquement :

$$D_{C\equiv O} = 716,7 + \frac{1}{2} \times 493,6 + 110,5 = 1074 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

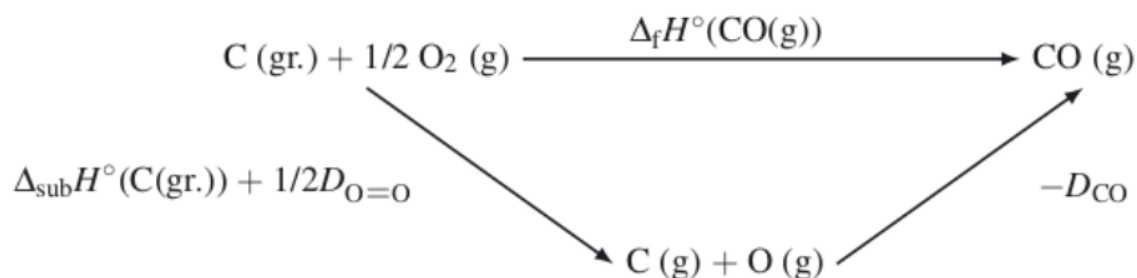
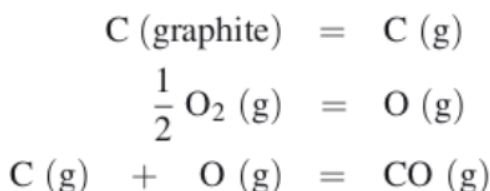


FIGURE 2.4 – Cycle thermodynamique reliant enthalpie de formation, enthalpie de changement d'état et enthalpie standard de liaison pour le monoxyde de carbone

La construction du cycle peut être remplacée par une simple combinaison linéaire de réactions de dissociation en phase gazeuse et de réactions de changement d'état :

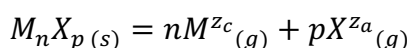


qui conduit aussi à la relation :

$$D_{C\equiv O} = \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C, graphite}) + \frac{1}{2}D_{\text{O}=\text{O}} - \Delta_fH^\circ_{298}(\text{CO, gaz}).$$

3.4 Enthalpie réticulaire

On appelle **enthalpie réticulaire** du solide ionique M_nX_p constitué de cations M^{z_c} , et d'anions X^{z_a} , l'enthalpie standard de réaction à $T = 0 \text{ K}$ de la réaction suivante :



où z_c est la charge du cation (entier positif) et z_a celle de l'anion (entier négatif). L'électroneutralité du solide impose la relation $nz_c + pz_a = 0$. Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, cette valeur est en général confondue avec l'enthalpie standard de réaction à $T = 298 \text{ K}$.

Intérêt

Cette grandeur est la mesure thermodynamique de l'énergie des interactions dans le solide ionique. Avec la définition choisie, l'enthalpie réticulaire est une grandeur positive. Plus elle est élevée, plus le cristal est stable.

Détermination expérimentale

L'enthalpie réticulaire est déterminée à partir de données thermodynamiques (enthalpie standard de la réaction de formation du cristal, enthalpie(s) de changement d'état) et de données atomiques et moléculaires (énergie d'ionisation, affinité électronique, enthalpie de liaison).

Exercice

Énergie réticulaire (d'après Mines de Sup)

Données à 298 K :

Composé	$AgI_{(s)}$	$Ag_{(g)}$	$I_{(g)}$	$Ag_{(s)}$	$I_{2(s)}$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-61,8	284,6	106,8	0	0

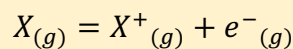
Enthalpie standard de première ionisation de l'atome d'argent (à 298 K) :

$$- \Delta_{ion} H^0(Ag) = 731 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

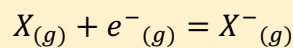
Enthalpie standard d'attachement électronique de l'atome d'iode (à 298 K) :

$$- \Delta_{att} H^0(I) = -295 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

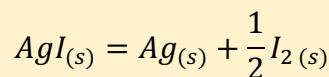
L'enthalpie standard de première ionisation de X est associée à la réaction :



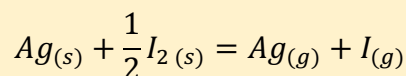
L'enthalpie standard d'attachement électronique de X est associée à la réaction :



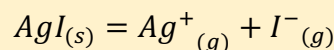
1. Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^0$ de la réaction (à 298 K) :



2. Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^0$ de la réaction (à 298 K) :



3. Calculer l'enthalpie standard réticulaire $\Delta_{rét} H^0$ de l'iodure d'argent $AgI_{(s)}$, définie comme l'enthalpie standard de réaction à 298 K pour la réaction :



Réponse :

1. Par application de la loi de HESS, nous avons pour la réaction envisagée :

$$\Delta_r H_1^0 = \sum_{i \text{ bilan}} \nu_i \Delta_f H_i^0$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i de l'équation bilan. Nous avons ici :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0 (Ag(s)) + \frac{1}{2} \Delta_f H^0 (I_{2(s)}) - \Delta_f H^0 (AgI(s)).$$

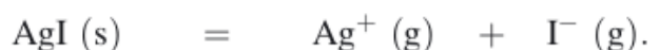
L'application numérique fournit : $\Delta_r H_1^0 = 61,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

2. Une nouvelle fois en appliquant la même relation, nous avons :

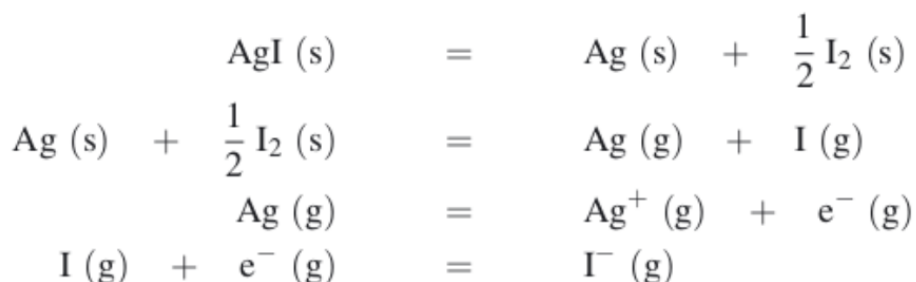
$$\Delta_f H_2^0 = \Delta_f H^0 (Ag(g)) + \Delta_f H^0 (I(g)) - \Delta_f H^0 (Ag(s)) - \frac{1}{2} \Delta_f H^0 (I_{2(s)}).$$

L'application numérique fournit : $\Delta_r H_2^0 = 391,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

3. L'enthalpie standard réticulaire est associée à l'équation :



Ce bilan correspond à la somme des bilans suivants :



L'enthalpie réticulaire $\Delta_{\text{rét}}H^\circ$ s'écrit en utilisant la loi de HESS. Ainsi :

$$\Delta_{\text{rét}}H^\circ = \Delta_{\text{r}}H_1^\circ + \Delta_{\text{r}}H_2^\circ + \Delta_{\text{ion}}H^\circ(\text{Ag}) + \Delta_{\text{att}}H^\circ(\text{I}).$$

L'application numérique fournit : $\Delta_{\text{rét}}H^\circ = 889,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4. Optimisation d'un procédé chimique

4.1 Objectifs

Une partie des objectifs de la chimie est la synthèse ou production d'espèces chimiques, tant dans l'industrie qu'au laboratoire (dans ce dernier cas, les quantités produites sont plus restreintes). La nature des espèces produites est très diverse : des métaux (le fer pour la sidérurgie), des composés moléculaires comme l'ammoniac ou des molécules organiques complexes (médicaments). Il faut trouver les **conditions opératoires** pour effectuer ces transformations dans des conditions optimales. Les **critères d'efficacité** sont multiples. Sur un plan comptable, le souci d'un industriel est de minimiser le coût de revient par unité de quantité de matière produite. Il est certain que l'obtention d'un rendement élevé fait partie des critères à optimiser. Les résultats de thermodynamique sont ici une aide décisive pour maximiser ce facteur.

4.2 Mesure du déplacement de l'équilibre

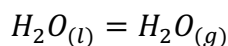
Comment estime-t-on la position d'un équilibre ?

L'idée la plus naturelle est d'utiliser la variable ξ **avancement de réaction**. Ce choix peut être effectivement retenu et vous devez être attentif au travail demandé pour vérifier que c'est bien cette grandeur qui est (ou non) étudiée. Néanmoins ce choix n'est pas sans inconvénient. Rendre maximal l'avancement d'une réaction sans prise en compte d'autre(s) critère(s) peut se traduire par la **dilution** du produit recherché dans la phase à laquelle il appartient. Si on maximise l'avancement au prix d'une importante dilution (par exemple par utilisation d'un réactif en large excès), il faudra *in fine* **isoler le produit** recherché dans le milieu réactionnel. Ceci nécessitera des opérations physico-chimiques coûteuses (en temps, en matériel, en énergie) : une extraction liquide/liquide impose l'emploi de solvants d'extraction, une distillation nécessite un apport d'énergie. C'est pour cela que l'avancement n'est pas toujours la bonne variable à prendre en compte pour optimiser les conditions opératoires.

Une alternative possible est l'optimisation de la **fraction molaire** du produit recherché (dans la phase à laquelle il appartient). La fraction molaire la plus élevée possible permet de minimiser les inconvénients suscités liés à une grande dilution.

4.3 Paramètres influençant la position d'un équilibre

L'étude des équilibres chimiques montre que, pour un système donné, l'opérateur n'a qu'un choix limité de **paramètres intensifs indépendants**. Dans le cas de l'équilibre liquide/vapeur,



on ne peut pas fixer arbitrairement la température et la pression.

Notion de variance d'un équilibre

On appelle **variance d'un système** le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système étudié (le nombre de phases, l'existence d'équilibre(s) chimique(s)).

La variance d'un système physico-chimique s'obtient en établissant la liste des paramètres intensifs décrivant totalement le système et en écrivant toutes les relations qui existent entre paramètres (ou variables) intensifs.

Les paramètres intensifs retenus sont : la température, la pression, les fractions molaires dans chaque phase (dans le cas d'une phase gazeuse, les pressions partielles des gaz sont liées aux fractions molaires en phase gazeuse et à la pression totale).

La variance est donc le nombre de degrés de liberté intensifs d'un système physico-chimique.

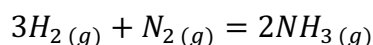
La méthode de détermination de la variance est d'identifier les paramètres intensifs nécessaires à la description complète du système. Appelons X le nombre de ces variables. Il faut ensuite dénombrer les relations existant entre ces paramètres intensifs. Ces relations sont dues soit à l'existence de constantes d'équilibres (y compris les équilibres de phase), soit de relations issues des compositions des phases (somme des fractions molaires d'une phase égale à un, somme des pressions partielles égale à la pression totale pour un mélange parfait de gaz parfaits). Appelons Y le nombre de ces relations. La variance v est alors égale à :

$$v = X - Y$$

Exemples de calcul de variance :

1. Synthèse de l'ammoniac.

Considérons la réaction de formation de l'ammoniac. La réaction étudiée est :



Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression p , la température T , et les pressions partielles p_{NH_3} , p_{H_2} , p_{N_2} , soit **5 grandeurs**.

L'existence de l'équilibre chimique se traduit par le fait que les activités des différents participants à la réaction sont reliées par la constante d'équilibre. Celle-ci s'écrit ici :

$$K_T^0 = \frac{p_{NH_3}^2 p^{0^2}}{p_{H_2}^3 p_{N_2}}$$

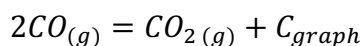
D'autre part la somme des pressions partielles est égale à la pression totale : $p = p_{NH_3} + p_{H_2} + p_{N_2}$

Il y a donc **2 relations** entre les paramètres intensifs et la variance de l'équilibre est donc :

$$v = 5 - 2 = 3$$

2. Équilibre de BOUDOUARD.

C'est l'équilibre entre le monoxyde de carbone gazeux, le dioxyde de carbone gazeux et le carbone graphite solide :



Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression p , la température T , et les pressions partielles p_{CO} et p_{CO_2} , soit **4 grandeurs**.

La constante de l'équilibre chimique fixe une première relation entre paramètres intensifs.

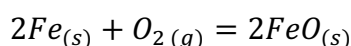
La somme des pressions partielles est égale à la pression totale.

Il y a donc **2 relations** entre les paramètres intensifs qui décrivent le système et donc :

$$v = 4 - 2 = 2$$

3. Oxydation d'un métal par le dioxygène gazeux.

Considérons l'oxydation du fer solide par le dioxygène gazeux :



Il est important ici de noter que les deux phases solides qui coexistent en cas d'équilibre chimique sont non miscibles. Cette situation (non-miscibilité des solides) est la situation la plus courante : la miscibilité à l'état solide est assez rare et est en général indiquée par l'énoncé du problème ou de l'exercice. La conséquence de cette non-miscibilité est le fait que la composition des phases est connue : il s'agit de corps purs.

Ainsi les paramètres à connaître pour avoir l'ensemble des informations intensives sont : la pression p , la température T et la pression en dioxygène p_{O_2} , soit **3 grandeurs**.

La constante d'équilibre est une première relation entre paramètres intensifs.

La pression totale est égale à la pression en dioxygène

Il y a donc **2 relations** entre les paramètres intensifs qui décrivent le système et donc :

La variance est donc égale à :

$$v = 3 - 2 = 1$$

Influence des conditions initiales

Les exemples précédents correspondent au calcul de la variance dans le cas général. Il existe cependant certaines situations où la façon particulière d'atteindre l'équilibre peut imposer des **relations supplémentaires entre paramètres intensifs**. Il faut les prendre en compte dans le calcul de la variance réelle du système ainsi préparé.

Exercice

Calculs de variances : équilibres homogènes

Calculer la variance pour la réaction de dissociation de l'ammoniac quand l'état initial est l'ammoniac pur.

Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression p , la température T , et les pressions partielles p_{NH_3} , p_{H_2} et p_{N_2} , soit 5 grandeurs.

La constante de l'équilibre chimique constitue une relation entre paramètres intensifs. La somme des pressions partielles égale à la pression totale est une seconde relation. Enfin, la condition initiale est de partir d'ammoniac pur. Dans ce cas, quel que soit l'avancement de la réaction, il existe une relation entre pressions partielles :

$$p_{\text{H}_2} = 3p_{\text{N}_2}$$

qui constitue une relation supplémentaire entre paramètres intensifs.

La variance est donc égale à :

$$\nu = 5 - 3 = 2.$$

Il apparaît donc que le choix des conditions initiales diminue la variance par rapport au cas général.

Exercice

Calculs de variances : équilibres hétérogènes

Calculer la variance du système siège de la réaction chimique où il y a équilibre entre le carbonate de calcium solide d'une part et l'oxyde de calcium solide et le dioxyde de carbone gazeux d'autre part :

- a) dans le cas général ;
- b) dans le cas particulier où l'état initial est le carbonate de calcium pur.

a) La réaction étudiée est :



Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont la pression totale p , la température T et la pression partielle en dioxyde de carbone p_{CO_2} . La constante d'équilibre est une première relation entre paramètres intensifs et la pression totale est égale à la pression en dioxyde de carbone, soit 2 relations. La variance est donc égale à :

$$\nu = 3 - 2 = 1.$$

b) Si l'état initial est le carbonate de calcium solide pur, cela impose l'égalité de la quantité de matière de dioxyde de carbone CO_2 et de la quantité de matière de l'oxyde de calcium CaO quel que soit l'avancement de la réaction. Mais notons que cette relation entre paramètres extensifs n'implique pas, comme c'était le cas dans l'étude précédente, de relation supplémentaire entre paramètres intensifs car les deux produits de la réaction sont dans deux phases distinctes. La variance n'est pas modifiée.

Facteurs pratiques à disposition de l'opérateur

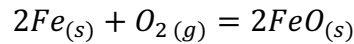
Il y a, *a priori*, trois moyens d'action à disposition d'un opérateur pour optimiser le déplacement de la réaction : la température, la pression et la composition du mélange réactionnel initial.

4.4 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 avec le meilleur rendement possible d'un produit donné. 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. Un choix adéquat des paramètres intensifs permet de se placer hors équilibre chimique et d'obtenir le produit recherché.

Exemple de l'oxydation d'un métal (solide ou liquide) par le dioxygène

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



Lorsque l'équilibre est atteint, il existe une relation entre température et pression partielle en dioxygène :

$$K_T^0 = \frac{p^0}{p_{O_2}^{eq}}$$

La variance est égale à 1.

Calculons l'affinité chimique (pour la réaction d'oxydation écrite ci-dessus) lorsque l'opérateur choisit délibérément à la fois la température et la pression partielle en dioxygène :

$$\mathcal{A} = - \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = -\Delta_r G^0 + RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \right) = RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{eq}} \right)$$

Considérons un système qui est initialement à l'équilibre thermodynamique : il y a coexistence de fer solide (une phase), d'oxyde de fer (II) (une autre phase solide non miscible à la précédente) et une phase gazeuse contenant du dioxygène.

La température est choisie et comme la variance est égale à 1, la pression en dioxygène prend une valeur particulière $p_{O_2}^{eq}$.

Si on impose une pression partielle en dioxygène supérieure à la pression partielle en dioxygène d'équilibre à la température T , l'affinité chimique est positive et le système évolue vers la droite. Tant que cette pression est imposée, l'évolution a lieu et le fer disparaît.

De façon symétrique, si on impose une pression partielle en dioxygène inférieure à la pression partielle d'équilibre en dioxygène à la température d'étude, il n'y a plus d'oxyde de fer (II) FeO .

Dans ces deux situations, l'équilibre chimique n'existe pas : on a imposé plus de paramètres intensifs que la variance de l'équilibre chimique. Cette situation est décrite comme un état de rupture de l'**équilibre chimique**.

Intérêt et limitation de la situation de rupture d'équilibre

L'intérêt évident de la situation de rupture d'équilibre est de permettre une **transformation totale** des réactifs en produits. Néanmoins, les situations réelles où cette possibilité peut être mise en pratique se limitent aux systèmes de variance faible (en général 1) car il est difficile d'imposer un trop grand nombre de paramètres intensifs, en particulier une certaine composition de phase gazeuse, exception faite bien sûr de la pression partielle en dioxygène égale à 0,2 bar qui est obtenue par la composition de l'atmosphère terrestre.

Expression de l'affinité chimique en fonction de la constante d'équilibre et du quotient de réaction

À partir de l'expression de l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = - \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = - \sum_{i=1}^N \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i)$$

et en introduisant l'enthalpie libre standard de la réaction reliée à la constante standard d'équilibre, nous obtenons :

$$\mathcal{A} = RT \ln K_T^0 - RT \ln \prod_{i=1}^N (a_i^{\nu_i})$$

On reconnaît dans le dernier terme le quotient de la réaction Q et donc une expression élégante et pratique de l'affinité :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K_T^0}{Q}$$

Le résultat important est que la comparaison de la constante d'équilibre et du quotient de réaction permet de prévoir le sens d'évolution du système :

- si $Q > K_T^0$, $\mathcal{A} < 0$ et le système évolue à ξ décroissant, donc vers la gauche ;
- si $Q < K_T^0$, $\mathcal{A} > 0$, et le système évolue à ξ croissant, donc vers la droite.

Influence de la température

La modification de la température agit *a priori* sur la valeur de la constante d'équilibre. C'est la loi de VAN'T HOFF qui relie le sens de variation de la constante d'équilibre avec le sens de variation de la température :

$$\frac{d \ln K_T^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

La constante d'équilibre K_T^0

- d'une réaction endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$) croît avec la température ;
- d'une réaction exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$) décroît avec la température.

Rappelons que l'indice « r » dans l'opérateur de LEWIS fait référence à un choix de coefficients stœchiométriques algébriques. Cela a pour conséquence qu'une réaction qui est endothermique dans le sens « de la gauche vers la droite » est exothermique dans le sens droite/gauche (cela revient à changer le signe de chaque coefficient stœchiométrique).

Influence de la pression

À température constante, une augmentation de la pression totale déplace un équilibre dans le sens de la disparition de quantité de matière en phase gazeuse. Une diminution de pression déplace un équilibre dans le sens de la formation de quantité de matière en phase gazeuse.

Principe de modération de LE CHATELIER

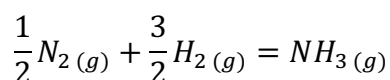
Le principe de LE CHATELIER est un **principe de modération** qui décrit l'existence de l'équilibre comme **s'opposant** aux contraintes que l'on cherche à exercer sur un système physico-chimique.

4.6 Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel

La démarche à suivre dans ce type d'étude est de bien identifier la **grandeur à optimiser** et la (ou les) variable(s) sur la(es)quelle(s) il est possible d'agir. Le travail est alors la **recherche d'un extremum**, tâche d'autant plus délicate qu'il y a plusieurs variables. Nous nous limiterons de façon raisonnable à une variable d'optimisation.

Optimisation de la fraction molaire en ammoniac par choix de la composition initiale

Considérons la réaction de synthèse de l'ammoniac où le mélange réactionnel initial est constitué de a quantité de matière de diazote et b quantité de matière de dihydrogène. L'objectif est de rendre maximale, à température et pression fixées, la fraction molaire d'ammoniac à l'équilibre. La réaction de synthèse s'écrit



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_T^0 = \frac{x_{NH_3}}{x_{N_2}^{1/2} x_{H_2}^{3/2}} \frac{p^0}{p_{tot}}$$

On cherche à établir à quelle(s) condition(s) la fraction molaire en ammoniac est extrémale par choix du rapport a/b .

La différentielle du logarithme de l'égalité donne :

$$d \ln K_T^0 = d \left(\ln x_{NH_3} - \frac{1}{2} \ln x_{N_2} - \frac{3}{2} \ln x_{H_2} + \ln \frac{p^0}{p_{tot}} \right)$$

Comme la pression et la température sont fixées, seuls subsistent les termes en fraction molaire. D'autre part, à l'extremum en fraction molaire en ammoniac, $dx_{NH_3} = 0$ donc la relation précédente devient :

$$\frac{1}{2} \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} + \frac{3}{2} \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} = 0$$

En tenant compte de la relation entre fractions molaires :

$$x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$$

en différentiant cette relation et en tenant compte de l'extremum en ammoniac, nous obtenons :

$$dx_{N_2} = -dx_{H_2}$$

et donc :

$$x_{H_2} = 3x_{N_2}$$

dans les conditions où l'extremum est atteint.

Recherchons la (ou les) condition(s) d'obtention de cette contrainte. En introduisant l'avancement ξ de la réaction, nous avons :

$$n(N_2) = a - \frac{1}{2}\xi \quad \text{et} \quad n(H_2) = b - \frac{3}{2}\xi$$

Pour satisfaire la relation $x_{H_2} = 3x_{N_2}$, il faut vérifier $n_{H_2} = 3n_{N_2}$ soit :

$$b - \frac{3}{2}\xi = 3\left(a - \frac{1}{2}\xi\right)$$

La relation à imposer entre quantités de matières initiales pour optimiser à l'équilibre chimique la fraction molaire en ammoniac est $b = 3a$, soit les proportions stœchiométriques.

Optimisation de l'avancement en ammoniac par choix de la composition initiale

Nous envisagerons dans cette partie l'optimisation du mélange réactionnel initial pour atteindre une quantité de matière maximale en l'un des participants à la réaction. Le cas particulier étudié est la réaction de formation de l'ammoniac à partir du diazote et du dihydrogène en recherchant les conditions pour obtenir une quantité maximale d'ammoniac. Les conditions initiales sont 1 *mol* de dihydrogène et a *mol* de diazote. La température et la pression sont fixées. La variable à optimiser est l'avancement ξ ; et la variable d'optimisation est la quantité de matière a : en clair, nous recherchons s'il est possible d'avoir :

$$\frac{d\xi}{da} = 0$$

Exprimons la constante d'équilibre en fonction de la pression totale p_{tot} , de la quantité de matière a et de l'avancement ξ . Nous avons :

$$K_T^0 = \frac{\xi(1+a-\xi)}{\left(a - \frac{1}{2}\xi\right)^{1/2} \left(1 - \frac{3}{2}\xi\right)^{3/2}} \frac{p^0}{p_{tot}}$$

Calculons la différentielle logarithmique de cette expression, en tenant compte du fait que la température (donc la constante d'équilibre) et la pression totale sont fixées :

$$0 = d(\ln \xi) + d(\ln(1+a-\xi)) - \frac{1}{2}d\left(\ln\left(a - \frac{1}{2}\xi\right)\right) - \frac{3}{2}d\left(\ln\left(1 - \frac{3}{2}\xi\right)\right)$$

ce qui donne :

$$\frac{d\xi}{\xi} + \frac{da - d\xi}{(1+a-\xi)} - \frac{1}{2} \frac{(da - \frac{1}{2}d\xi)}{\left(a - \frac{1}{2}\xi\right)} - \frac{3}{2} \frac{\left(-\frac{3}{2}d\xi\right)}{\left(1 - \frac{3}{2}\xi\right)} = 0$$

soit en séparant les éléments différentiels :

$$d\xi \left[\frac{1}{\xi} + \frac{1}{(1+a-\xi)} + \frac{1}{4\left(a - \frac{1}{2}\xi\right)} + \frac{9}{4\left(1 - \frac{3}{2}\xi\right)} \right] = da \left[-\frac{1}{(1+a-\xi)} + \frac{1}{2\left(a - \frac{1}{2}\xi\right)} \right]$$

Considérons la somme des deux premiers termes du facteur de l'élément $d\xi$. Nous cherchons à démontrer que :

$$\frac{1}{\xi} + \frac{1}{(1+a-\xi)} > 0 \quad \text{soit :} \quad 1+a > 2\xi$$

Si $a > 1/3$, le dihydrogène est en défaut et l'avancement est limité par la quantité de matière de dihydrogène, et donc ξ est inférieur à $2/3$, et nous avons bien $1+a > 1 + 1/3 = 4/3$.

Si $a < 1/3$, le diazote est le réactif en défaut et donc ξ est inférieur à $2a$ et la valeur maximale de 2ξ est $4a$ majorée par la valeur $4/3$ qui est bien inférieure à $1+a$. Les deux autres termes du facteur de l'élément différentiel $d\xi$ sont positifs. En conséquence, la dérivée $d\xi/da$ est du signe de :

$$\frac{1}{2\left(a - \frac{1}{2}\xi\right)} - \frac{1}{(1+a-\xi)}$$

La résolution de l'inégalité :

$$\frac{1}{2\left(a - \frac{1}{2}\xi\right)} > \frac{1}{(1+a-\xi)}$$

conduit à :

$$1+a+\xi > 2a-\xi \quad \text{soit :} \quad a < 1$$

L'avancement de la réaction étant nul pour $a = 0$, nous avons ainsi montré que l'avancement passe par un **maximum** pour $a = 1$ et la quantité de matière de diazote passe par un maximum pour $a = 1$, c'est-à-dire le mélange équimolaire.

Conclusion

La recherche des conditions d'optimisation conduit à des calculs parfois fastidieux. Il n'y a pas de résultat général à retenir ici, on traitera chaque situation particulière avec la méthode exposée ci-dessus.

4.7 Au-delà de la thermodynamique

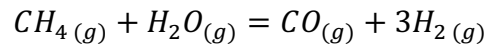
La mise au point d'un processus industriel doit s'assurer de la production au **meilleur coût horaire**. Or le facteur temps n'appartient pas au domaine de la thermodynamique et la prise en compte de **considérations cinétiques** est donc indispensable. L'augmentation de température peut donc être choisie, non pour améliorer le rendement thermodynamique mais pour accroître la vitesse de la réaction. Le coût d'une installation est lié à sa taille : diminuer la surface occupée, la dimension des bâtiments est un objectif recherché. Travailler sous pression permet de traiter une plus grande quantité de matière pour une dimension donnée et là aussi, ce choix peut être adopté même dans le cas d'une réaction thermodynamiquement défavorisée par des pressions élevées.

Synthèse de l'ammoniac

La réaction de synthèse de l'ammoniac ($\nu_{NH_3} = +1$) à partir de diazote et de dihydrogène est une réaction exothermique ($\Delta_r H^0 = -45,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) avec diminution de la quantité de matière en phase gazeuse ($\Delta_r \nu_g = -1$). Le choix industriel adopté est de travailler à environ 400°C , malgré le caractère exothermique de la réaction dans le but de favoriser la vitesse de la réaction. La pression est comprise entre 200 et 1000 bar : ce choix déplace l'équilibre vers la formation d'ammoniac et le choix de pressions élevées favorise aussi la vitesse de réaction. La réaction a lieu en présence d'un catalyseur en phase solide à base de fer.

Conversion du méthane

C'est la réaction qui transforme le méthane par l'eau en dihydrogène :



tous les participants étant en phase gazeuse. Le choix industriel est de travailler à environ 900 °C, sous des pressions comprises entre 20 et 30 *bar*, en présence d'un catalyseur à base de nickel. Remarquons le choix de la pression notable qui réduit la taille des installations, améliore la vitesse de la réaction mais défavorise le déroulement thermodynamique (pour la réaction $\Delta_r \nu_g = +2$, donc réaction défavorisée par une élévation de pression).