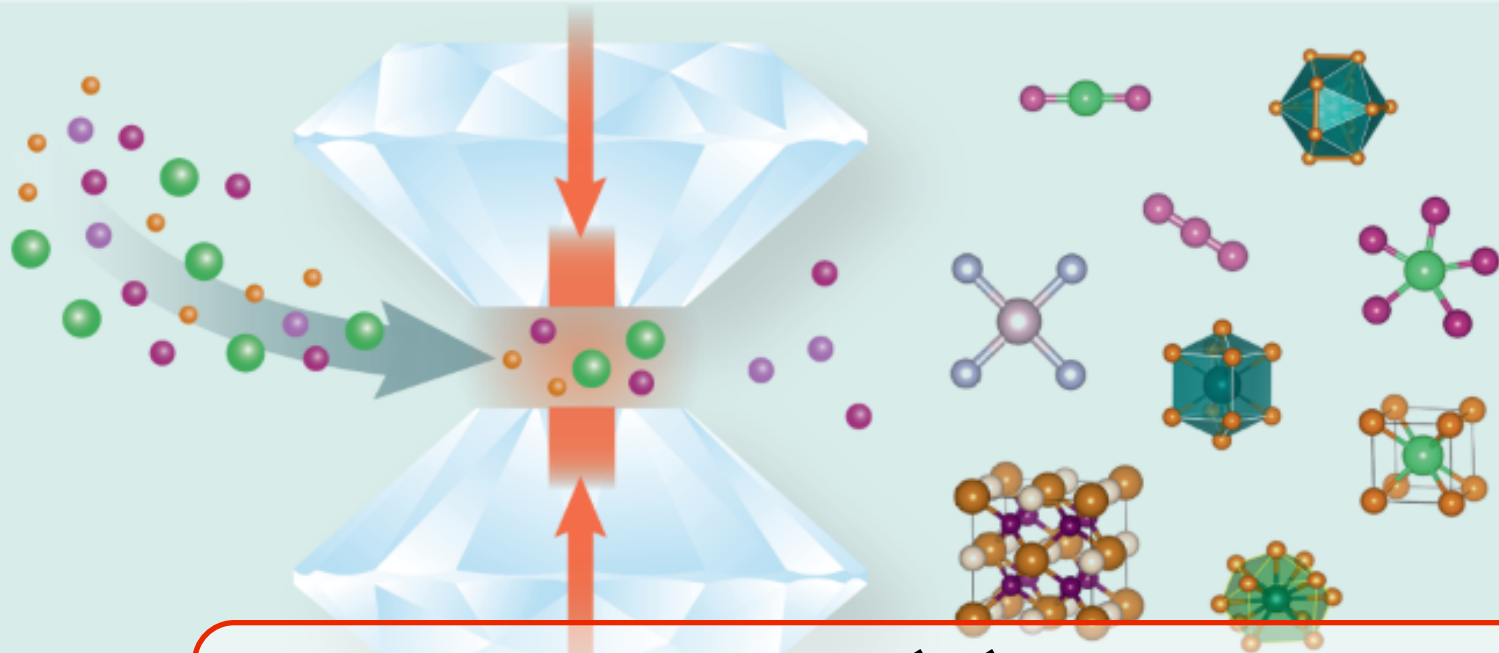




6. Optimisation d'un procédé chimique

6.1 Notion d'équilibre chimique

Les réactions chimiques sont omniprésentes dans l'industrie aujourd'hui, que ce soit pour produire de l'énergie thermique ou électrique, ou pour synthétiser des composés.

Pour savoir si une réaction chimique peut effectivement avoir lieu ou non, et si cela est efficace, vous avez vu en première année la constante d'équilibre, qui caractérise une réaction. Dans ce chapitre, nous allons essayer de caractériser l'évolution et l'équilibre d'un système chimique de façon plus rigoureuse, avec les outils de la thermodynamique, qui nous permettront de démontrer la loi d'actions de masse.

Pour cela, nous considérons une réaction chimique monotherme et monobare, c'est-à-dire que la température extérieure et la pression extérieure sont constantes. Nous supposons que les réactifs et les produits restent dans un réacteur chimique qui correspond à notre système Σ . Le système subit une transformation chimique entre deux états d'équilibre. Nous appliquons le second principe de la thermodynamique, dont on rappelle ici l'expression :

Théorème Soit Σ un système physico-chimique fermé. La variation d'entropie du système au cours d'une transformation thermodynamique est donnée par :

$$\Delta S = S_{\text{creee}} + S_{\text{echangee}} \quad (6.1)$$

où l'entropie créée au cours de la transformation est toujours positive, et l'entropie échangée est :

$$S_{\text{echangee}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \quad (6.2)$$

avec Q l'énergie thermique reçue par Σ au cours de la transformation, et T_{ext} la température extérieure.

Capacité exigible 1 Appliquer le second principe de la thermodynamique à une transformation chimique monotherme et monobare et déterminer l'entropie créée lors de la réaction.

La quantité $H - TS$ ne peut que décroître au cours de la transformation : on dit que c'est un **potentiel thermodynamique**. C'est une conséquence directe du second principe. Cette équation nous informe sur le sens d'évolution d'une réaction chimique : la réaction va avoir lieu dans le sens qui a tendance à diminuer cette quantité. On définit donc l'enthalpie libre d'un système :

Définition L'enthalpie libre G d'un système thermodynamique Σ est définie en fonction de son énergie interne U , sa pression p , son volume V , sa température T et son entropie S :

$$G = U + pV - TS \quad (6.3)$$

Elle peut aussi s'écrire en fonction de l'enthalpie H :

$$G = H - TS \quad (6.4)$$

Propriété Si un système fermé subit une transformation thermodynamique monotherme et monobare, alors son enthalpie libre ne peut que diminuer.

Nous avons donc démontré que le système chimique va évoluer dans le sens qui minimise son enthalpie libre. En particulier, l'avancement de la réaction ξ va spontanément évoluer de sorte à ce qu'il minimise l'enthalpie libre, c'est-à-dire que l'avancement à l'équilibre correspondra au minimum de la courbe $G(\xi)$, comme représenté sur la figure 6.1.

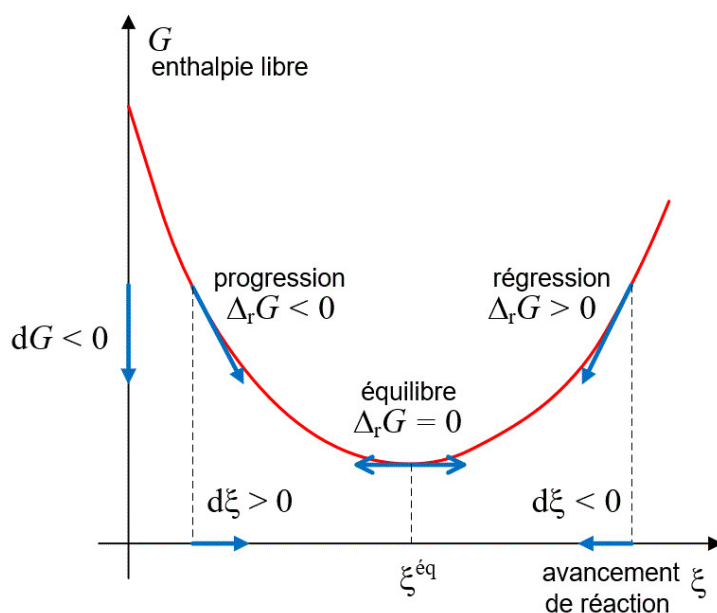


FIGURE 6.1 – Enthalpie libre du système G en fonction de l'avancement. L'enthalpie libre de réaction correspond à la pente de la courbe. L'état d'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie est minimale, et l'enthalpie libre de réaction est nulle. Source : Wikimedia Commons.

Nous pouvons alors définir l'enthalpie libre de réaction, de la même manière que nous avons défini l'enthalpie de réaction :

Définition L'enthalpie libre d'une réaction chimique, notée $\Delta_r G$, correspond à la variation d'enthalpie libre d'un système chimique par unité d'avancement au cours d'une transformation monotherme et monobare. Autrement dit :

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T, p} \quad (6.5)$$

Comme on peut le voir sur la figure 6.1, si $\Delta_r G < 0$, alors la réaction évolue dans le sens direct. Au contraire, si $\Delta_r G > 0$, la réaction évolue dans le sens inverse. L'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie est minimale, c'est-à-dire lorsque $\Delta_r G = 0$.

A priori, l'enthalpie libre de réaction dépend de l'avancement de la réaction et plus généralement des concentrations ou pressions partielles des constituants chimiques du mélange. Il n'est donc pas possible de la tabuler directement. Pour cela, nous définissons l'enthalpie libre standard de réaction :

Définition L'enthalpie libre standard d'une réaction chimique, notée $\Delta_r G^\circ(T)$, est l'enthalpie libre de la réaction lorsque les constituants sont tous pris dans leur état standard.

R Puisque les constituants sont pris dans leur état standard, leur concentration/pression partielle est fixe et l'enthalpie libre standard de réaction ne dépend donc que de la température.

En général, l'enthalpie libre standard de réaction nous informe si une réaction chimique va se faire spontanément ou non dans les conditions usuelles de pression et de température. Si $\Delta_r G^\circ < 0$ la réaction aura tendance à se faire spontanément, sinon il sera nécessaire de jouer sur les paramètres extérieurs pour favoriser la réaction : c'est ce que l'on appelle l'optimisation chimique. Pour pouvoir prévoir le caractère spontané ou non de la réaction, il est donc nécessaire de mieux caractériser l'enthalpie libre standard de réaction, afin de comprendre ce qui fixe l'équilibre chimique et comment l'optimiser.

 **Capacité exigible 2** Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de l'enthalpie standard de réaction, de la température et de l'entropie standard de réaction que l'on définira.

Nous avons ainsi défini l'entropie standard de réaction :

Définition — Entropie standard de réaction. L'entropie standard de réaction, notée $\Delta_r S^\circ$, correspond à la variation d'entropie d'un système chimique par unité d'avancement au cours d'une transformation monotherme et monobare, lorsque les composés sont pris dans leur état standard. Autrement dit :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T, p^\circ} \quad (6.6)$$

6.2 Potentiel chimique

6.2.1 Définition

Pour cela, nous pouvons noter n_i la quantité de matière de chaque constituant A_i dans le système physico-chimique, et nous appelons ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique associé dans la réaction, qui peut s'écrire :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (6.7)$$

L'enthalpie libre du système dépend a priori de la température, de la pression, et des quantités de matière de chaque constituant :

$$G = G(T, p, n_1, \dots, n_N) \quad (6.8)$$

Nous définissons le potentiel chimique μ_i d'un constituant de la façon suivante :

Définition

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p} \quad (6.9)$$

Il mesure la variation d'enthalpie libre produite par l'introduction d'une mole de ce constituant.

Ce potentiel chimique est utile, car l'enthalpie libre peut s'exprimer directement en fonction des potentiels chimiques :

 **Capacité exigible 3** Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.

On peut alors en déduire le théorème suivant :

Théorème Soit une réaction chimique faisant intervenir les constituants A_i qui s'écrit de façon algébrique :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (6.10)$$

Alors l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction est fonction des potentiels chimiques μ_i des constituants :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (6.11)$$

■ **Démonstration** Nous avons vu dans la **CE2** que :

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (6.12)$$

Enfin, au cours de la réaction, les quantités de matière varient en fonction de l'avancement :

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (6.13)$$

si bien que l'on peut écrire :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (6.14)$$

En utilisant la définition de l'enthalpie libre de réaction, on obtient bien le résultat à prouver. ■

Nous avons maintenant avancé : nous avons montré que le sens de la réaction est dicté par l'enthalpie libre de réaction, et que celle-ci dépend des potentiels chimiques des constituants du mélange.

6.2.2 Expression des potentiels chimiques

Nous admettons que les potentiels chimiques d'une espèce s'écrivent de la forme suivante :

Propriété Soit un constituant A_i dont l'activité est notée a_i . Alors le potentiel chimique de ce constituant s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad (6.15)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température et $\mu_i^\circ(T)$ est le potentiel chimique standard de l'espèce à la température T .

R Cette expression peut se démontrer à partir de lois de la thermodynamique, en particulier pour les gaz parfaits, mais la démonstration n'est pas au programme de MP.

Nous rappelons ici les expressions des activités des différents constituants en fonction de leur phase :

Propriété — Activité d'un gaz parfait. Si A_i est un gaz parfait de pression partielle p_i situé dans un mélange de gaz parfaits, son activité est :

$$a_i = \frac{p_i}{P^\circ} \quad (6.16)$$

où P° est la pression standard.

Propriété — Activité d'un soluté. Si A_i est en solution, en négligeant les interactions entre différentes molécules/ions de soluté, son activité est :

$$a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ} \quad (6.17)$$

où c° est la concentration standard.

Propriété — Activité d'un solvant ou d'une phase condensée. Si A_i est un solvant ou une phase condensée son activité est approximativement égale à 1 :

$$a_i \approx 1 \quad (6.18)$$

Rappelons-nous maintenant de la définition du quotient de réaction, vue en première année :

Définition Le quotient de réaction Q d'une réaction de la forme $\sum_i \nu_i A_i = 0$ est défini en fonction des activités a_i des différents constituants :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (6.19)$$

Capacité exigible 4 Relier l'enthalpie libre de réaction et le quotient réactionnel, et en déduire le sens d'évolution d'un système.

Nous avons ainsi démontré la loi d'actions de masses :

Théorème — Loi d'actions de masse. A l'équilibre chimique, le quotient réactionnel est relié à l'enthalpie libre de réaction par la relation suivante :

$$Q = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = K^\circ(T) \quad (6.20)$$

où l'on a défini la constante de réaction $K^\circ(T)$ qui ne dépend que de la température.

R La loi d'actions de masse caractérise l'équilibre d'un système chimique. Elle nous permet de savoir comment un système va évoluer lorsque l'on fait varier les activités des constituants chimiques du mélange ou les paramètres extérieurs (pression, température). Elle est essentielle pour pouvoir prédire l'efficacité d'une réaction chimique et son avancement final. Dans ce chapitre, nous avons pu démontrer que la loi d'actions de masse est une conséquence du second principe de la thermodynamique, et qu'elle traduit la minimisation d'un potentiel thermodynamique : l'enthalpie libre.

De manière plus générale, nous avons également montré qu'il existe une relation directe entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction :

Propriété L'enthalpie libre de réaction dépend du quotient de réaction et de la constante d'équilibre de la réaction :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ(T)} \right) \quad (6.21)$$

Ainsi, si $Q < K^\circ(T)$, $\Delta_r G < 0$ et la réaction évolue dans le sens direct. Si $Q > K^\circ(T)$, $\Delta_r G > 0$ et la réaction évolue dans le sens indirect.

Lorsque $K^\circ(T) \gg 1$ on dit que la réaction est totale : l'intégralité du réactif limitant est consommée.

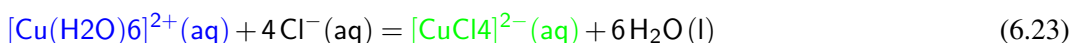
6.3 Méthodes d'optimisation

6.3.1 Notion d'équilibre chimique

Lorsqu'une réaction chimique n'est pas totale, on a un équilibre chimique, caractérisé par l'équation :

$$\prod_i a_i^{v_i} = K^\circ(T) \quad (6.22)$$

Nous pouvons comprendre la notion d'équilibre chimique à travers l'exemple de l'expérience illustrative suivante :



 **Capacité exigible 5** On a une solution avec des concentrations respectives c_1 et c_2 en sulfate de cuivre et en chlorure de sodium. Déterminer l'équation qui contrôle la composition chimique du système dans l'état final.

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes méthodes d'optimisation : comment maximiser l'avancement de la réaction chimique ? Elles se basent sur différentes propriétés de l'enthalpie libre de réaction, mais on constate empiriquement qu'elles obéissent toujours au principe de modération de Le Châtelier :

Théorème Lorsque l'on perturbe les conditions d'un système chimique à l'équilibre, l'équilibre va spontanément être déplacé dans le sens qui tend à s'opposer à la perturbation imposée.

R Cette loi est une loi empirique. Elle n'est pas explicitement au programme, mais elle est très utile pour vérifier la cohérence de vos résultats.

Pour optimiser l'équilibre chimique, il faut agir sur les différentes variables intervenant dans l'équation d'équilibre :

$$\prod_i a_i^{v_i} = K^\circ(T) \quad (6.24)$$

Les activités peuvent être écrites en fonction des conditions environnementales et des quantités initiales de réactifs. En agissant sur ces grandeurs, on va pouvoir modifier la solution de l'équation et maximiser l'avancement, donc le rendement de la réaction.

Les procédés d'optimisation, bien sûr, s'appliquent en général à des réactions faites dans le milieu de l'industrie, pour lesquelles les problématiques de rendement sont très importantes. On peut citer notamment la réaction de production de l'ammoniaque, un fort engrais, ou encore les questions de stockage de l'hydrogène.

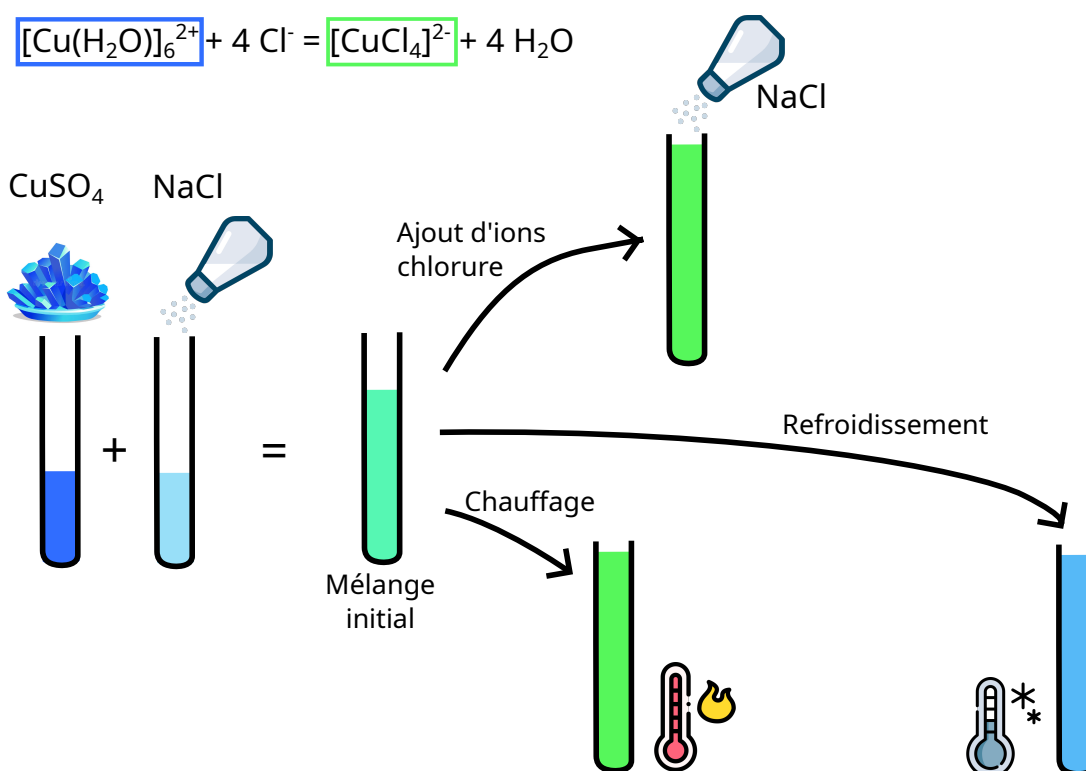


FIGURE 6.2 – Synthèse des résultats expérimentaux obtenus en faisant réagir des ions cuivre (II) (bleus) avec des ions chlorure incolores. Le produit de la réaction, le tétrachlorure de cuivre (II), est vert. On constate un déplacement d'équilibre lorsque l'on introduit du réactif limitant en excès, ou si l'on modifie la température sans ajouter ni retirer de réactifs.

6.3.2 Modification de la stoechiométrie

Une première façon de modifier l'avancement est d'augmenter l'activité de certains réactifs. En effet, les réactifs étant au dénominateur de Q , en augmentant leur activité, on diminue Q et on favorise un déplacement de l'équilibre dans le sens direct. Ceci peut être atteint en introduisant l'un des réactifs **non limitants** en large excès. Par exemple, dans notre cas, nous pouvons ajouter en large excès du sel (chlorure de sodium), qui est peu cher et peu polluant. Cela va contribuer à augmenter l'avancement alors que la quantité de réactif limitant ne change pas, et donc augmenter le rendement.

R Attention ! Si l'on augmente la quantité de **tous** les réactifs, on va évidemment diminuer Q et faire évoluer la réaction dans le sens direct, mais on n'améliorera pas forcément le rendement. En effet, le rendement est calculé en fonction du réactif limitant. Si on augmente l'activité du réactif limitant, on augmente l'avancement de la réaction mais pas forcément le rendement.

 **Capacité exigible 6** Toujours avec l'exemple de la réaction entre le cuivre (II) et les ions chlorure, relier le rendement de la réaction à la stoechiométrie des réactifs. En déduire que l'on peut améliorer le rendement en introduisant les ions chlorure (réactif non limitant) en large excès.

Cette méthode est compatible avec le principe de modération de La Châtelier : si on introduit un réactif en excès, la réaction va évoluer dans le sens de la consommation de ce réactif.

Cette méthode fonctionne bien si l'un des réactifs est beaucoup plus cher que l'autre et s'il n'est pas polluant.

6.3.3 Modification de la pression

Dans le cadre d'une réaction chimique impliquant des composés gazeux, on peut également agir sur la pression. Nous pouvons prendre l'exemple de la réaction de formation de l'hydruide de palladium, un métal qui permet de stocker de l'hydrogène sous une forme moins volumineuse :



 **Capacité exigible 7** Montrer qu'une augmentation de la pression permet d'améliorer le rendement de la réaction.

De manière générale, on a la propriété suivante :

Propriété Une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui fait diminuer le nombre de moles de gaz.

■ **Démonstration** Cette démonstration formelle n'est pas à connaître, il faut par contre savoir faire le raisonnement de la CE7. Considérons une réaction de la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i + \sum_j \nu'_j G_j \quad (6.26)$$

où les composés G_j sont gazeux et les autres sont non gazeux. Nous notons p la pression totale et x_j la fraction molaire de chacun des composés. Le quotient réactionnel s'écrit alors :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \times \prod_j \left(\frac{x_j p}{P^\circ} \right)^{\nu'_j} = \prod_i a_i^{\nu_i} \times \prod_j x_j^{\nu'_j} \times \left(\frac{p}{P^\circ} \right)^{\sum_j \nu'_j} \quad (6.27)$$

En isolant le dernier facteur, on constate que la dépendance de Q à la pression totale p dépend de la somme $\sum_j \nu'_j$:

- Si $\sum_j \nu'_j < 0$, la réaction diminue le nombre de moles de gaz dans le sens direct. Une augmentation de la pression fait diminuer Q , et la réaction évolue dans le sens direct.
 - Si $\sum_j \nu'_j > 0$, la réaction augmente le nombre de moles de gaz dans le sens direct. Une augmentation de la pression fait augmenter Q , et la réaction évolue dans le sens indirect.
-

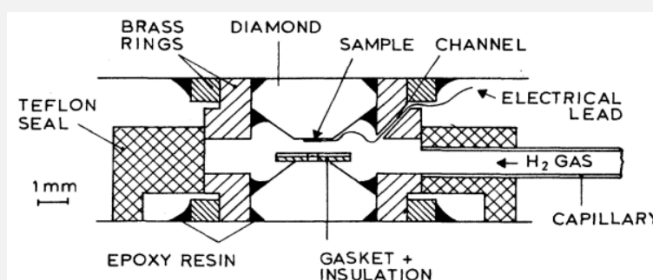
L'augmentation de la pression fait donc évoluer l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, ce qui est cohérent avec le principe de modération de La Châtelier (en effet, par la loi des gaz parfaits, augmenter la pression à température constante revient à augmenter le nombre de moles de gaz).

Encart — Stockage de l'hydrogène. L'hydrogène est souvent présenté comme un carburant vert en raison de nombreux avantages : il peut être produit à partir d'électricité, et donc directement des énergies renouvelables. Sa combustion, par ailleurs, ne produit pas de dioxyde de carbone et ne contribue donc pas au réchauffement climatique.

L'inconvénient majeur de l'hydrogène est son stockage : sa température d'ébullition est

de 20 K ce qui empêche de le stocker sous forme liquide, et en raison de sa très faible masse molaire ($M = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), il est très volumineux à la forme gazeuse. Des recherches sont en cours pour trouver un moyen de le stocker de manière moins encombrante.

L'une des méthodes envisagées est la production d'hydrures de métaux : ce sont des solides cristallins dans lesquels s'insèrent des atomes d'hydrogène. L'hydruire de palladium est l'une des solutions envisagées. Pour le synthétiser, on utilise des cellules à enclumes de diamant, qui permettent d'augmenter fortement la pression sur l'échantillon en appliquant une force donnée sur une surface très faible d'échantillon. La pression peut atteindre 30 000 bars. Augmenter la pression dans l'échantillon permet de favoriser la formation de l'hydruire, comme nous l'avons vu plus haut. Ainsi, il est possible de produire de l'hydruire de palladium même si la constante de réaction est très faible, en jouant sur les conditions environnementales.

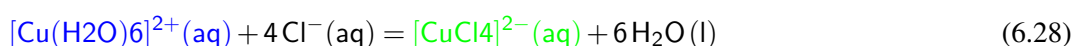


Synthèse de l'hydruire de palladium dans une cellule à enclumes de diamant. Source : Hemmes et al (1989).

6.3.4 Influence de la température

Nous pouvons finalement nous intéresser à la température. Celle-ci n'agit pas sur les activités des constituants chimiques, donc pas sur le quotient de réaction, mais elle agit directement sur la constante de réaction $K^\circ(T)$.

Nous reprenons l'exemple de la réaction de formation du tétrachlorure de cuivre :



L'expérience montre qu'en augmentant la température, l'équilibre est déplacé dans le sens direct, alors qu'en diminuant la température, il est déplacé dans le sens inverse. Cela signifie que la constante de réaction $K^\circ(T)$ augmente avec la température.

La dépendance de la constante d'équilibre en fonction de la température est donnée par la relation de Van't Hoff :

Théorème — Loi de Van't Hoff. La constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction chimique dépend de la température selon la loi suivante :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (6.29)$$

où $\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction, et R la constante des gaz parfaits.

■ **Démonstration** Par définition de la constante de réaction :

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \quad (6.30)$$

On dérive par rapport à la température :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d \Delta_r G^\circ}{dT} \quad (6.31)$$

Or, on a vu que :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (6.32)$$

. On obtient alors :

$$\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ \quad (6.33)$$

Si bien que :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT^2} + \frac{\Delta_r S^\circ}{RT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (6.34)$$

(on a utilisé à nouveau la relation $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$). On obtient bien la loi de Van't Hoff. ■

On peut vérifier la compatibilité de la loi de Van't Hoff avec le principe de modération de La Châtelier. Si la réaction est endothermique, alors $\Delta_r H^\circ > 0$. Lorsque la température augmente, d'après la loi de Van't Hoff, la constante d'équilibre va augmenter et l'équilibre évolue dans le sens direct, c'est-à-dire qu'il consomme de l'énergie thermique, ce qui vient s'opposer à la diminution initiale de la température.

Au contraire, si la réaction est exothermique, une augmentation de la température fait évoluer l'équilibre dans le sens indirect, ce qui consomme de l'énergie thermique et s'oppose également à la diminution initiale de température.

Dans le cadre de notre expérience avec le cuivre, nous avons observé un déplacement de l'équilibre dans le sens direct lors d'une augmentation de température, ce qui semble indiquer que la réaction se fait dans le sens direct. Pour le vérifier, nous pouvons refaire la réaction avec un thermomètre : nous constatons effectivement que la réaction est endothermique.

6.4 Loi de Hess et calcul de l'enthalpie libre standard de réaction

De la même manière que l'enthalpie standard de réaction, l'enthalpie libre standard de réaction ne peut pas être tabulée pour toutes les réactions chimiques possibles. Pour la calculer, nous utilisons également la loi de Hess.

Nous pouvons définir l'entropie standard d'un constituant chimique comme suit :

Définition L'entropie standard S° d'un constituant chimique est son entropie par unité de quantité de matière, lorsqu'il est dans son état standard. C'est une grandeur intensive qui se mesure en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les entropies standard des constituants chimiques sont tabulées. On peut alors exprimer l'entropie standard de réaction :

Propriété On considère toujours une réaction de la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (6.35)$$

alors l'entropie standard de réaction est :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ(A_i) \quad (6.36)$$

Il s'agit d'une propriété analogue à la loi de Hess pour l'enthalpie standard de réaction.

R L'entropie molaire d'un gaz est généralement beaucoup plus élevée que celle d'une phase condensée. Ainsi, si la réaction fait intervenir des composés gazeux, $\Delta_r S^\circ$ est généralement positif dans le cas d'une augmentation du nombre de moles de gaz, et négatif dans le cas contraire.

 **Capacité exigible 8** Déterminer le signe de l'entropie standard de la réaction de formation de l'hydruure de palladium. Quel impact cela a-t-il sur le rendement de la réaction ?

Enfin, nous avons vu l'expression suivante de l'enthalpie libre de réaction :

Propriété Pour une transformation chimique monobare et monotherme, l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ est reliée à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ par :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (6.37)$$

où T est la température extérieure.

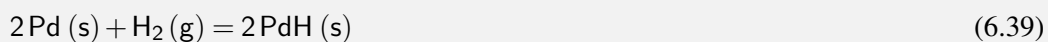
Encart — Comment calculer une enthalpie libre standard de réaction ?.

- On calcule l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir de la loi de Hess et des enthalpies standard de formation tabulées ;
- On calcule l'entropie standard de réaction à partir des entropies standard tabulées ;
- On calcule l'enthalpie libre standard de réaction à l'aide de l'expression :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (6.38)$$

que nous avons vue au début du chapitre.

 **Capacité exigible 9** Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction chimique permettant de former l'hydruure de palladium, à température ambiante :



Données à 25°C : $\Delta_f H^\circ(\text{PdH}(s)) = 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{PdH}(s)) = 52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
 $S^\circ(\text{Pd}(s)) = 38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ(\text{H}_2(g)) = 131 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$