

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; évolution d'un système chimique.	Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.	Exprimer l'enthalpie libre de réaction en fonction notamment du quotient de réaction. Établir le critère d'évolution de $\Delta_r G$ à T et P fixées. En déduire l'expression de la constante d'équilibre K° en fonction de $\Delta_r G^\circ$. Soit la réaction chimique suivante $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_{k-1} A_{k-1} = \nu_k A_k + \dots + \nu_N A_N$. On définit l'enthalpie libre de réaction comme $\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r) \quad \text{avec} \quad Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad \text{et} \quad \Delta_r G^\circ(T) = \sum_i (\nu_i \mu_i^\circ(T))$ avec Q_r le quotient de réaction et $\Delta_r G^\circ(T)$ l'enthalpie libre standard de réaction. On a montré que pour une transformation à T et P constantes, G est un potentiel thermodynamique, donc évolue vers un minimum : $dG < 0$, avec $dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi = \Delta_r G d\xi$ à P et T constantes. On en déduit que le système évolue tel que $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$. À l'équilibre $\Delta_r G = 0$, soit $\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_{r,eq}) = 0 \quad \text{soit} \quad K^\circ = Q_{r,eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$ On peut alors écrire : $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)}\right)$
Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van't Hoff.	Citer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.	Énoncer la relation de Van't Hoff. Comment évolue K° avec la température pour une réaction exothermique ? endothermique ? Exprimer $K^\circ(T_2)$ en fonction de $K^\circ(T_1)$, $\Delta_r H^\circ$ et R. Définir la température d'inversion T_i. Relation de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$. On en déduit que $K^\circ(T)$ croît avec la température pour une réaction endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$; $K^\circ(T)$ décroît avec la température pour une réaction exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$ Connaissant la constante d'équilibre à la température T_1 et l'enthalpie standard de réaction, on en déduit la constante d'équilibre à T_2 par intégration de la loi de Van't Hoff en supposant $\Delta_r H^\circ$ indépendant de T (approximation d'Ellingham) : $\ln\left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{soit} \quad K(T_2) = K(T_1) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$ On appelle température d'inversion T_i la température telle que $K^\circ(T_i) = 1$ soit $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.	Expliquer brièvement la méthode avec les hypothèses raisonnables à faire. Soit une réaction chimique de constante d'équilibre K°. On effectue un tableau d'avancement pour paramétrer en fonction de l'avancement molaire ξ, l'avancement volumique x ou du taux de dissociation ou d'avancement α. On suppose la réaction équilibrée, alors $x_{\text{eq}} < x_{\text{max}}$. On applique la loi d'action de masse permettant d'obtenir une équation à une inconnue. Pour la résolution, on peut • faire une résolution analytique ou numérique ; • faire l'approximation d'une réaction faiblement avancée si le milieu est homogène en phase liquide et que $K^\circ \ll 1$, alors $x \ll x_{\text{max}}$; • faire l'approximation d'une réaction quasi-totale si le milieu est homogène en phase liquide et que $K^\circ \gg 1$, alors $x \approx x_{\text{max}}$. La réaction est totale si $x_f = x_{\text{max}}$ et que $Q_f \neq K^\circ$.
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : • par modification de la valeur de K° ; • par modification de la valeur du quotient de réaction.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.	Définir un paramètre d'influence. Définir la variance d'un système. La déterminer dans le cas de la réaction suivante : $\text{S(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$ On appelle paramètres d'influence (ou facteur d'équilibre) tout paramètre intensif d'un système physico-chimique en équilibre dont la variation entraîne une modification (déplacement ou rupture) de l'état d'équilibre du système. Ce sont les paramètres qui modifient le quotient de réaction Q_r (pression, composition) ou la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ (température). Le nombre de degrés de liberté (ou la variance v) d'un système en équilibre chimique est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il faut et il suffit de fixer pour définir un état d'équilibre du système. Si on essaie d'en fixer arbitrairement plus il peut y avoir rupture d'équilibre. Pour la réaction $\text{S(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$, il faut $X = 5$ paramètres pour décrire un état d'équilibre : $x(\text{S}), x(\text{O}_2), x(\text{SO}_3), T, P$ Il y a 2 phases, donc 2 relations entre les titres molaires : $x(\text{S}) = 1 \quad ; \quad x(\text{O}_2) + x(\text{SO}_3) = 1$ On peut aussi écrire la loi d'action de masse à l'équilibre, donc il y a $Y = 3$ relations entre les variables intensives. On en déduit la variance : $v = 5 - 3 = 2$. Ainsi si on fixe la température, on peut aussi fixer la pression sans qu'il y ait rupture d'équilibre.

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : • par modification de la valeur de K° ; • par modification de la valeur du quotient de réaction.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.	Énoncer le principe de modération et préciser la méthode à employer pour prédire le sens de déplacement d'équilibre suite à la modification d'un paramètre d'influence. On distinguera le cas d'une modification de K° de celui d'une modification de Q_r. Le principe de modération stipule que toute modification d'un paramètre d'influence entraîne une évolution dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, vers un nouvel état d'équilibre qui n'est pas toujours atteint (dans le cas d'une rupture d'équilibre). On appliquera la méthode suivante : • Une modification de T modifie la constante d'équilibre $K^\circ(T)$. Le quotient de réaction Q_r n'ayant pas encore varié, la nouvelle valeur de $K^\circ(T)$ permet de déduire le sens d'évolution : le quotient de réaction Q_r cherche à rejoindre cette nouvelle constante $K^\circ(T)$. • Une modification de P ou de la composition (supposés être des paramètres d'influence) modifie le quotient de réaction Q_r mais ne modifie pas la constante d'équilibre à T fixée. Il y a évolution dans le sens où Q_r cherche à rejoindre $K^\circ(T)$ ou dans le sens où $\Delta_r G < 0$. Quel est l'effet d'une augmentation à pression constante ? Une élévation de température à pression constante provoque un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens endothermique, sens qui cherche à diminuer la température (loi de modération). Une réaction endothermique est donc favorisée par les hautes températures. Quel est l'influence d'une augmentation de la pression à température fixée ? Une élévation de la pression à température constante provoque un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité globale de gaz du système. C'est la loi de Le Châtelier (HP). Une réaction au cours de laquelle il y a diminution du nombre de moles de gaz est favorisée par une pression élevée.