

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Table des matières

I. ENTHALPIE LIBRE - POTENTIEL THERMODYNAMIQUE 2

1) Constituant physico-chimique	2
2) Variables de Gibbs	2
3) Nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre G	3
4) Étude de G	5
a) Identités thermodynamiques	5
b) Variation élémentaire de G	5
5) Relation de Gibbs-Helmoltz	5

II. POTENTIELS CHIMIQUES 6

1) Grandeurs molaires partielles	6
2) Cas particulier d'un corps pur monophasé	6
3) Relations entre grandeurs molaires partielles	7
4) Potentiels chimiques	7
5) Variation des potentiels chimiques avec T et P	7
a) Influence de la température	7
b) Influence de la pression	7
c) Cas particulier du corps pur monophasé	7
6) Potentiel chimique d'un corps pur gazeux	7
7) Cas d'un corps pur en phase condensée	7
8) Expression générale du potentiel chimique	8
9) Grandeurs molaires standard	8

III. SENS D'ÉVOLUTION ET ÉTAT D'ÉQUILIBRE D'UN SYSTÈME EN RÉACTION CHIMIQUE 9

1) Avancement d'une réaction	9
2) Critère d'évolution et critère d'équilibre	10
3) Grandeurs de réaction	11

4) Grandeurs standard de réaction	12
5) Quotient réactionnel	13
6) Expressions des grandeurs de réaction en fonction de Q_r	13
7) Formulation définitive du critère d'évolution	14
8) Équilibre chimique. Constante d'équilibre et loi d'action des masses (LAM)	14

IV. TRANSFERTS THERMIQUES AU COURS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE 15

1) Réaction monobare	15
2) Cas d'une réaction à la fois monobare et monotherme	15
3) Cas d'une réaction à la fois monobare et adiabatique	16

V. COMPLÉMENTS SUR LES GRANDEURS STANDARD DE RÉACTION 18

1) Combinaison linéaire d'équations-bilan	18
2) Grandeurs standard de formation	19
3) Lois de Hess	20

VI. VARIANCE. DÉPLACEMENT D'ÉQUILIBRE 21

1) Facteurs d'équilibre. Variance	21
a) Facteurs d'équilibre	21
b) Variance	22
c) Exemples de calcul	22
2) Déplacements d'équilibre	23
a) Introduction	23
b) Méthode d'étude	23
3) Influence de la température	25
4) Influence de la pression	25
5) Influence de l'ajout d'un constituant	26

VII. ANNEXE : Théorème d'Euler 27

I. ENTHALPIE LIBRE - POTENTIEL THERMODYNAMIQUE

1) Constituant physico-chimique

Définition (Constituant chimique)

Un *constituant chimique*, que l'on peut aussi appeler « espèce chimique » est un atome, une molécule ou encore un ion, entièrement caractérisé par une formule chimique.

Par exemple : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, He, O_2 , H_3O^+ , Cl^- , sont des constituants chimiques.

Au cours d'une réaction chimique, les quantités de matière utilisées sont de l'ordre 10^{-5} - 1 mole : elles renferment donc toujours énormément de constituants chimiques : de l'ordre de 10^{18} à 10^{24} entités. À cette échelle macroscopique, les constituants chimiques se présentent toujours sous un aspect physique bien déterminé, qui dépend des conditions de température et de pression : on peut rencontrer des gaz, des liquides, solides ou des constituants dissous dans un solvant.

Cela conduit à la deuxième définition :

Définition (Constituant physico-chimique)

Un *constituant physico-chimique* est défini par la donnée d'un constituant chimique et de l'état physique dans lequel il apparaît dans les conditions de température et de pression de l'expérience. Cet état physique est toujours indiqué en indice et entre parenthèses après la formule du constituant.

Exemples : $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$ sont des constituants physico-chimiques.

À noter que $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ sont deux constituants physico-chimiques différents.

2) Variables de Gibbs

La thermochimie étudie des systèmes constitués de plusieurs constituants physico-chimiques en réaction les uns avec les autres. Ce sont des mélanges de constituants physico-chimiques enfermés dans des réacteurs chimiques.

Lorsqu'un tel mélange est en équilibre thermodynamique, l'expérience montre qu'il est parfaitement caractérisé par les grandeurs d'état suivantes :

- Température T
- Pression P
- Volume V
- Nombres de moles de chaque constituant physico-chimique : n_1, n_2, \dots, n_K

Toutes ces grandeurs ne sont pas indépendantes : il existe une équation d'état qui les relie. Comme il est souvent très difficile de contrôler expérimentalement le volume d'un mélange, les chimistes préfèrent travailler avec les variables d'état suivantes :

$$T, P, n_1, n_2, \dots, n_K$$

Ce sont les *variables de Gibbs*.

Ainsi le volume V devient une *fonction d'état* qui s'exprime à partir des variables de Gibbs :

$$V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

Remarques :

- La pression est plus facile à contrôler que le volume. Par exemple dans une réaction chimique dans un becher, la surface libre de la solution aqueuse est en contact avec l'atmosphère ce qui fixe la pression sur cette surface. Lorsque le système est en équilibre thermodynamique (fin de la réaction chimique, agitateur magnétique arrêté) : $P = P_{\text{atm}}$.
- Lorsqu'une même espèce chimique intervient dans le système sous deux états physiques différents, par exemple $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, cela forme deux constituants physico-chimiques différents et il faut introduire deux nombres de moles n_1 et n_2 dans les variables de Gibbs : un pour $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et un pour $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Énergie interne, enthalpie et entropie

D'après le premier principe, lorsque le système chimique est en équilibre thermodynamique, son énergie interne U est une **fonction d'état** : elle peut donc s'écrire sous la forme :

$$U = U(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

On peut alors introduire l'enthalpie H :

$$H = U + PV = U(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) + PV(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

qui est aussi une fonction d'état :

$$H = H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

De même, l'entropie S de ce système, elle aussi définie pour les états d'équilibre, peut s'écrire en fonction des variables de Gibbs :

$$S = S(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

3) Nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre G

Considérons un système en réaction chimique. La plupart du temps il va évoluer jusqu'à atteindre un état d'équilibre chimique : l'avancement de la réaction reste alors constant et les quantités de matières n'évoluent plus.

Peut-on trouver une fonction qui joue le rôle de l'énergie potentielle en mécanique, c'est à dire qui soit minimale lorsque le système chimique atteint son état d'équilibre chimique ?

La plupart des systèmes chimiques évoluent au contact de l'atmosphère qui joue le rôle de **thermostat** et de **pressostat**

Conclusion :

La fonction $G^* = U + P_0V - T_0S$ est un potentiel thermodynamique adapté aux transformations monotherme et monobare. G^* diminue au cours de l'évolution du système vers son équilibre final. Dans cet état final, G^* est minimale.

Cependant, G^* n'est pas une fonction d'état du système puisqu'elle dépend de T_0 et de P_0 ...

Restriction du programme MP**Définition.** *Enthalpie libre*

L'enthalpie libre G d'un système est une fonction d'état extensive définie par :

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

- 4) Étude de G
- a) Identités thermodynamiques
- b) Variation élémentaire de G
- 5) Relation de Gibbs-Helmoltz

II. POTENTIELS CHIMIQUES

1) Grandeurs molaires partielles

Le volume V , l'entropie S , l'enthalpie H et l'enthalpie libre G sont des *grandeurs extensives*. Cela signifie que :

Propriété

Si on multiplie les quantités de matière de tous les constituants physico-chimiques par un même facteur positif λ , T et P étant **maintenues constantes**, alors X désignant V , H , S ou G :

$$X(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_K) = \lambda X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

Mathématiquement, on dit que X est une **fonction homogène** de degré 1 par rapport aux quantités de matière. Le théorème d'Euler (voir annexe) permet alors d'écrire :

$$X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) = \sum_{i=1}^K n_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)$$

Définition (Grandeurs molaires partielles)

Les grandeurs :

$$X_{m,i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)$$

sont les **grandeurs molaires partielles** de X par rapport au constituant physico-chimique B_i . Ce sont des fonctions d'états des variables de Gibbs :

$$\text{Pour tout } i \in \llbracket 1, K \rrbracket, X_{m,i} = X_{m,i}(T, P, n_1, \dots, n_K)$$

On a donc :

Propriété fondamentale

Pour toute grandeur extensive X :

$$X(T, P, n_1, \dots, n_K) = \sum_i n_i X_{m,i}(T, P, n_1, \dots, n_K)$$

2) Cas particulier d'un corps pur monophasé

- Corps pur :

- Corps pur monophasé :

- 3) Relations entre grandeurs molaires partielles
- 4) Potentiels chimiques
- 5) Variation des potentiels chimiques avec T et P
 - a) Influence de la température
 - b) Influence de la pression
 - c) Cas particulier du corps pur monophasé
- 6) Potentiel chimique d'un corps pur gazeux
- 7) Cas d'un corps pur en phase condensée

8) Expression générale du potentiel chimique

Théorème et définition

Le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique B , pur ou dans un mélange, à la température T peut toujours s'écrire sous la forme :

$$\mu(B, T) = \mu^0(B, T) + RT \ln(a(B))$$

Dans cette expression :

- $a(B)$ est *l'activité chimique* du constituant physico-chimique B .
- R est la constante des gaz parfaits.
- $\mu^0(B, T)$ est le *potentiel chimique standard* de B à la température T : c'est la valeur particulière de $\mu(B, T)$ lorsque $a(B) = 1$ et que la température est T ; $\mu^0(B, T)$ ne *dépend que de la température*.

Définition (État standard)

On appelle *état standard à la température T* d'un constituant physico-chimique B l'état physico-chimique particulier de ce constituant dans lequel la température est T et son activité est égale à 1 : $a(B) = 1$.

L'expression de l'activité chimique et l'état standard qui en découle dépend du constituant physico-chimique étudié et du mélange dans lequel il est placé : **voir tableau récapitulatif, à connaître par cœur.**

9) Grandeurs molaires standard

III. SENS D'ÉVOLUTION ET ÉTAT D'ÉQUILIBRE D'UN SYSTÈME EN RÉACTION CHIMIQUE

1) Avancement d'une réaction

Supposons qu'un milieu réactionnel soit le siège d'une réaction physico-chimique. Celle-ci est décrite par une équation - bilan qui s'écrit de façon générale :



où les ν_i sont les *coefficients stoechiométriques algébriques* : $\nu_i < 0$ pour un réactif et $\nu_i > 0$ pour un produit. L'équation - bilan peut encore s'écrire de façon plus compacte sous la forme :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

Exemples :

Dans le cas où le système étudié est fermé, les quantités de matière

ne varient qu'à cause de la réaction. On introduit alors l'avancement ξ .

Définition (Avancement)

Si $n_i(t)$ est le nombre de moles de B_i à un instant t quelconque et $n_i(0)$ sa valeur à l'instant initial alors :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$$

Cet avancement varie entre 0 (début de la réaction) et sa valeur finale ξ_F .

Exemple :

Variables de De Donder :

Pour toute *grandeur extensive* X (X pouvant représenter H , S ou G), on peut écrire à un instant quelconque :

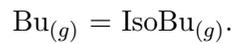
$$X(T, P, n_1(t), \dots, n_K(t)) = X(T, P, n_1(0), \dots, n_K(0), \xi)$$

où ξ est l'avancement à l'instant t .

Si on fixe les quantités initiales de matière $n_i(0)$, les seules grandeurs susceptibles de varier sont T , P et ξ : ces trois variables sont appelées *variables de De Donder*.

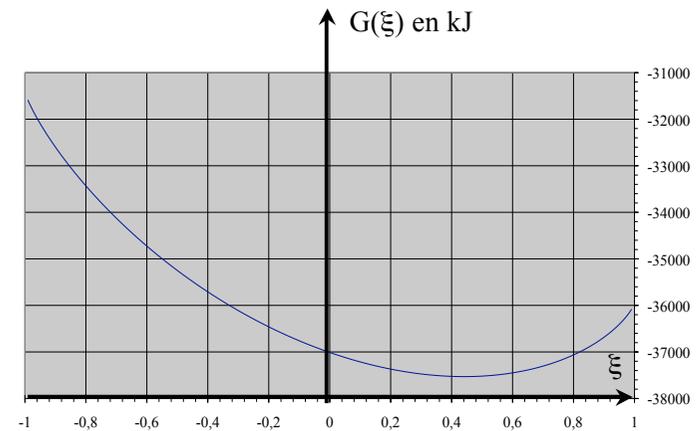
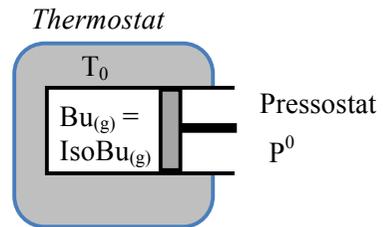
2) Critère d'évolution et critère d'équilibre

Le butane $\text{Bu}_{(g)}$ et l'iso-butane $\text{IsoBu}_{(g)}$ sont deux molécules isomères, gazeuses à $T = 15^\circ\text{C}$ et sous la pression $P = 1$ bar. Elles se transforment l'une en l'autre selon l'équation-bilan :



Partant d'un état initial formé de 1 mol de $\text{Bu}_{(g)}$ et 1 mol de $\text{IsoBu}_{(g)}$, déterminer l'enthalpie libre $G(T, P, \xi)$ de ce système pour un avancement ξ avec les données numériques :

$$\mu_{\text{Bu}}^0(15^\circ\text{C}) = 17,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \mu_{\text{IsoBu}}^0(15^\circ\text{C}) = 15,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} :$$



3) Grandeurs de réaction

Définition (Grandeur de réaction)

La **grandeur de réaction** associée à X , que l'on note $\Delta_r X$, est par définition :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Ce sont à priori des fonctions de T , P , ξ puisque ce sont les dérivées de fonctions qui dépendent de ces variables :

$$\Delta_r X = \Delta_r X(T, P, \xi)$$

- Δ_r est appelé *opérateur de Lewis*.
- La dénomination « enthalpie (ou entropie, etc...) de réaction » constitue un abus de langage puisque $\Delta_r H$ ou $\Delta_r S$ ne sont pas homogènes à une enthalpie ou à une entropie.

Unités :

Propriété fondamentale

Étant donnée une équation-bilan de la forme $\sum_i \nu_i B_i = 0$, toute grandeur de réaction associée à cette équation-bilan peut s'écrire :

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_{m,i}$$

où $X_{m,i}$ est la *grandeur molaire partielle* associée à B_i .

4) Grandeurs standard de réaction

Rappel : nous avons défini les grandeurs standard associées à un constituant physico-chimique B_i par :

$$G_{m,i}^0 = \mu_i^0 ; H_{m,i}^0 = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{G_{m,i}^0}{T} \right) \quad \text{et} \quad S_{m,i}^0 = - \frac{dG_{m,i}^0}{dT}$$

et on en a déduit que : $G_{m,i}^0 = H_{m,i}^0 - T S_{m,i}^0$.

Par analogie avec les expressions de la propriété fondamentale, on définit les grandeurs standard à la température T , associées à une équation - bilan :

Définition (Grandeurs standard de réaction)

Une **grandeur standard de réaction** associée à une équation-bilan s'écrit, par définition :

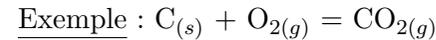
$$\Delta_r X^0(T) = \sum_i \nu_i X_{m,i}^0(T)$$

où $X_{m,i}^0(T)$ représente la **grandeur molaire standard** associée à B_i , à la température T .

Tout comme les $X_{m,i}^0$, les grandeurs standard de réaction ne dépendent que de la température T .

On définit :

- l'enthalpie standard de réaction :
- l'entropie standard de réaction :
- l'enthalpie libre standard de réaction :

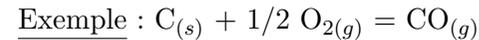


Ordres de grandeurs : valeurs des entropies molaires standard :

- $S_m^0(\text{solide}) \approx 5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- $S_m^0(\text{liquide}) \approx 50 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- $S_m^0(\text{gaz}) \approx 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Conséquence

Un gaz correspond à un état de la matière plus désordonné qu'un liquide, lui-même plus désordonné qu'un solide : l'entropie est une **mesure du désordre**. Cela a une conséquence sur le signe de l'entropie standard $\Delta_r S^0$ associée à une réaction :



Relation entre grandeurs standards**Propriété**

Les trois grandeurs standard de réaction à la température T : $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$ sont liées par les 3 équations :

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

et

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

On les démontre exactement de la même manière que les propriétés reliant $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ et $\Delta_r G$.

À noter : les dérivées partielles $\partial \dots / \partial T$ sont remplacées par des **dérivées simples** $d \dots / dT$ car les grandeurs standard de réaction ne **dépendent que de la température** T .

5) Quotient réactionnel**Définition (Quotient réactionnel)**

Soit une réaction chimique d'équation-bilan $\sum_i \nu_i B_i = 0$. On définit son **quotient réactionnel** (ou quotient de la réaction) par :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

où a_i est **l'activité chimique** du constituant B_i

Exemple :

6) Expressions des grandeurs de réaction en fonction de Q_r

- 7) Formulation définitive du critère d'évolution .
- 8) Équilibre chimique. Constante d'équilibre et loi d'action des masses (LAM)

IV. TRANSFERTS THERMIQUES AU COURS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

On souhaite appliquer le premier principe à un système en réaction chimique pour évaluer le transfert thermique au cours de la réaction.

1) Réaction monobare

On rappelle que le système est supposé être en contact avec un **pressostat** qui maintient la *pression extérieure constante* : $P_{\text{ext}} = \text{Cste}$. On dit que la transformation est *monobare*.

Appliquons le premier principe au système en réaction chimique, en supposant que seules les forces de pression travaillent et que, dans les états initial et final :

$$P_I = P_F = P_{\text{ext}}$$

Propriété

Dans toute *transformation monobare*, le transfert thermique entre le milieu réactionnel et l'extérieur est égale à la *variation d'enthalpie* ΔH du système en réaction.

2) Cas d'une réaction à la fois monobare et monotherme

Dans ce cas, les parois du réacteur sont *diathermanes* et le milieu extérieur est constitué d'un **thermostat** dont la température est constante et égale à T_{ext} . Cela a donc pour effet d'imposer la température du milieu réactionnel dans les états initial et final :

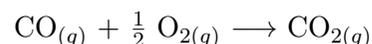
$$T_I = T_F = T_{\text{ext}}$$

3) Cas d'une réaction à la fois monobare et adiabatique

Dans ce cas, les parois du réacteur sont *adiabatiques* : pas de transfert thermique entre le système et le milieu extérieur : $Q = 0$

Exemple :

On considère la réaction ci-dessous, en phase gazeuse, que l'on suppose totale. Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits :



On mélange initialement 3,0 mol de $\text{CO}_{(g)}$ et 1,0 mol de $\text{O}_{2(g)}$. Déterminer le transfert thermique Q_P entre le milieu réactionnel et le milieu extérieur si la réaction est effectuée de façon monotherme et monobare, la température du thermostat valant $T_{\text{ext}} = 298 \text{ K}$ et la pression du pressostat valant $P_{\text{ext}} = 1 \text{ bar}$. On donne : $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -283 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Température de flamme

Par définition, c'est la température T_F du milieu réactionnel à la fin d'une réaction monobare et adiabatique. C'est donc la solution de l'équation (*).

Pourquoi flamme ?

Parce qu'il s'agit très souvent de la température finale des produits d'une réaction de combustion très rapide comme celle qui se produit dans les moteurs à essence. Les échanges thermiques entre le système en réaction et le milieu extérieur n'ont pas le temps de se faire et on peut considérer avec une bonne approximation que la réaction est adiabatique (même si les parois du réacteur ne le sont pas vraiment).

Méthode :

On considère la réaction de combustion de monoxyde de carbone, réaction totale d'équation-bilan :



Dans l'état initial, les réactifs sont constitués d'un mélange gazeux, pris à la température $T_I = 298 \text{ K}$ et sous la pression $P_{\text{ext}} = 1 \text{ bar}$, constitué de 1,0 mol de $\text{CO}_{(g)}$ et de 5,0 mol d'air (20% de $\text{O}_{2(g)}$ et 80% de $\text{N}_{2(g)}$). On donne les capacités thermiques à pression constante (supposées indépendantes de la température) :

$$C_{Pm}(\text{O}_2) = 29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; C_{Pm}(\text{N}_2) = 29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$
$$C_{Pm}(\text{CO}_2) = 37 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Calculer la température de flamme si la réaction est effectuée de façon adiabatique et monobare (la pression du pressostat valant P_{ext}).

V. COMPLÉMENTS SUR LES GRANDEURS STANDARD DE RÉACTION

Les grandeurs standard jouent un rôle particulier et important en thermodynamique chimique. On a vu que la constante d'équilibre $K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$ était définie à partir de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ de la réaction. De même, la chaleur Q_P échangée à pression constante entre un système et un thermostat de température T_a est proportionnelle à l'enthalpie standard $\Delta_r H^0(T_a)$ (confondue avec $\Delta_r H$).

1) Combinaison linéaire d'équations-bilan

Théorème (Combinaison linéaire d'équations - bilan)

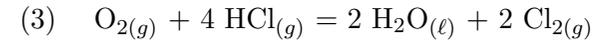
Lorsqu'une équation - bilan (1) est une combinaison linéaire de deux autres équations - bilan (2) et (3), avec les coefficients p et q , c'est à dire si

$$(1) = p \times (2) + q \times (3)$$

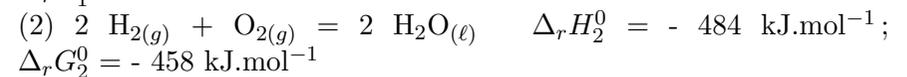
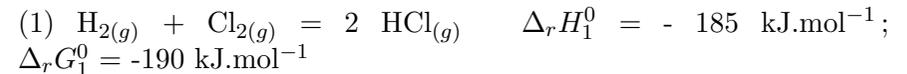
alors les grandeurs standards de réaction à la température T , $\Delta_r X^0(T)$ vérifient :

$$\Delta_r X_1^0(T) = p \Delta_r X_2^0(T) + q \Delta_r X_3^0(T)$$

Exemple :



On donne à 25°C les enthalpies standard et enthalpies libres standard des deux réactions ci-dessous :



Déterminer $\Delta_r H^0(25^\circ\text{C})$ et $\Delta_r G^0(25^\circ\text{C})$ pour la réaction de Deacon.

2) Grandeurs standard de formation

État standard de référence d'un élément chimique

Définition 1 (État standard de référence à T)

L'**état standard de référence** d'un élément chimique à la température T est l'état physique du corps pur simple constitué de l'édifice chimique le plus stable ne renfermant que cet élément, dans son état physique le plus stable à la température T et sous la pression de référence $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Exemples : quelques états standard de référence à 25°C.

- Élément oxygène O :

- Élément carbone C :

Réaction de formation d'un constituant physico-chimique

Définition 2 (Réaction de formation à T)

La **réaction de formation** (R.F.) d'un constituant physico - chimique **B** à **une température T donnée** est la réaction au cours de laquelle une mole de **B** est formée à partir des éléments chimiques qui constituent **B**, **chacun de ces éléments** étant pris dans son état standard de référence à la température T.

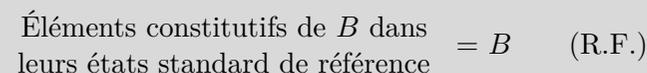
Exemples :

À 25°C, quelle est la réaction de formation de $\text{CO}_2(g)$? De $\text{H}_2\text{O}(\ell)$?
De $\text{H}_2(g)$?

Grandeur standard de formation

Définition 3 (Grandeur standard de formation)

La **grandeur standard de formation**, notée $\Delta_f X^0(B, T)$ d'un constituant physico - chimique **B**, à la température T, est la grandeur standard associée à la réaction de formation de **B** :

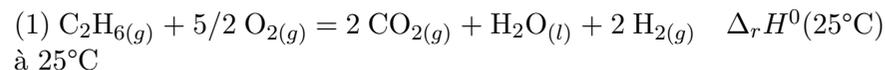


On aura donc, par définition :

$$\Delta_f X^0(B, T) \stackrel{\text{déf}}{=} \Delta_r X^0(T) \quad \text{de la R.F.}$$

Remarque :

Vérifions le sur un exemple :



3) Lois de Hess

Une conséquence du théorème fondamental sur les combinaisons linéaires d'équations bilan est la *loi de Hess* :

Loi de Hess

Toute grandeur standard de réaction $\Delta_r X^0(\text{T})$ associée à une réaction d'équation - bilan :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

peut s'écrire en fonction des *grandeurs de formation* des B_i , sous la forme :

$$\Delta_r X^0(\text{T}) = \sum_i \nu_i \Delta_f X^0(B_i, \text{T})$$

où les $\Delta_f X^0(B_i, \text{T})$ sont les grandeurs standard de formation à la température T des différents constituants physico-chimiques qui interviennent dans la réaction.

- Loi de Hess pour l'enthalpie : $\Delta_r H^0(\text{T}) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(B_i, \text{T})$;
- loi de Hess pour l'entropie : $\Delta_r S^0(\text{T}) = \sum_i \nu_i \Delta_f S^0(B_i, \text{T})$;
- loi de Hess pour l'enthalpie libre :
 $\Delta_r G^0(\text{T}) = \sum_i \nu_i \Delta_f G^0(B_i, \text{T})$.

VI. VARIANCE. DÉPLACEMENT D'ÉQUILIBRE

Exemple :

1) Facteurs d'équilibre. Variance

a) Facteurs d'équilibre

Définition (Facteur d'équilibre)

Un *facteur d'équilibre* d'un système désigne une **grandeur thermodynamique intensive** caractérisant le système quand il est en équilibre physique et chimique.

Tout système à l'équilibre est parfaitement caractérisé par les variables d'état de Gibbs : T , P , n_1 , ..., n_K (nombre de moles de chaque constituant physico-chimique du système). Cependant, les n_k ne sont pas des grandeurs intensives. En revanche, les fractions molaires sont intensives.

En pratique, les facteurs d'équilibre sont toujours :

- Les deux grandeurs physiques intensives :
- les fractions molaires $x_{i,\varphi}$ des constituants *dans chaque phase* φ du milieu réactionnel.

Remarque :

Ces fractions molaires indiquent les proportions relatives de chaque espèce chimique dans chaque phase : elles ne dépendent pas de la taille du système ! On peut avoir des systèmes de tailles différentes mais avec les mêmes fractions molaires (mêmes proportions).

La pression est-elle toujours facteur d'équilibre ?

b) Variance

Définition (Variance)

La *variance* v d'un système en équilibre physico-chimique est le nombre de facteurs d'équilibre indépendants.

Si N est le nombre de facteurs d'équilibre et R le nombre de relations entre ces facteurs, la variance est donc donnée par l'égalité :

$$v = N - R$$

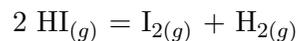
. Les différentes relations sont :

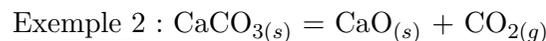
- La loi d'action des masses.
- Les différentes relations entre les fractions molaires dans chaque phase x_i .

c) Exemples de calcul

Exemple 1 : $2 \text{CO}_{2(g)} = 2 \text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$

Exemples :





Exemple 3 : $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$. La phase liquide étant constituée d'un mélange eau + éthanol et la phase gazeuse de vapeur d'eau et d'air.

2) Déplacements d'équilibre

a) Introduction

Il est intéressant de savoir comment un équilibre chimique va évoluer si on modifie un de ses facteurs d'équilibre : température T , pression P ou composition chimique à l'équilibre (en modifiant par exemple la quantité de matière d'un constituant chimique). Après la modification, le milieu réactionnel évolue vers un nouvel état d'équilibre.

Définition (Déplacement - Rupture d'équilibre)

On dit qu'il y a :

- **déplacement de l'équilibre initial** si le nouvel état d'équilibre correspond au même système physico-chimique : mêmes constituants physico-chimiques dans les mêmes phases, seules les quantités de matière ayant changé (et bien sûr T et/ou P).
- **Rupture d'équilibre** s'il ne correspond pas au même système physico-chimique : apparition ou disparition d'une phase ou d'un constituant physico-chimique.

Dans la suite, on supposera qu'il n'y a que des déplacements d'équilibre.

b) Méthode d'étude

- On part d'un état d'équilibre initial, appelé "état 1", à la température T_1 et sous la pression P_1 . Appelons Q_1 le quotient réactionnel et $K^0(T_1)$ la constante d'équilibre dans cet état. Comme le système est en équilibre : $K^0(T_1) = Q_1$ (LAM).
- On modifie rapidement **un seul facteur d'équilibre**, les autres facteurs restant fixés à leurs valeurs dans "l'état 1". Le système se trouve alors placé instantanément dans un nouvel état, appelé

"état 2", de température T_2 , qui n'est *plus un état d'équilibre* : si on note Q_2 et $K^0(T_2)$ le quotient réactionnel et la constante d'équilibre dans cet état 2, alors $K^0(T_2) \neq Q_2$.

Remarque :

On peut éventuellement avoir $T_2 = T_1$ si on ne modifie pas la température pour passer de l'état 1 à 2.

- Selon la situation de Q_2 par rapport à $K^0(T_2)$, le système va évoluer dans le sens direct $\xrightarrow{1}$ ou indirect $\xleftarrow{2}$ pour atteindre finalement un nouvel état d'équilibre. On suppose que cette évolution se fait à température constante $T=T_2$

- 3) **Influence de la température**
- 4) **Influence de la pression**

5) Influence de l'ajout d'un constituant

Il n'y a pas de loi générale à retenir et la méthode à suivre est celle qui est exposée dans les sections précédentes. On peut ajouter un constituant *actif* (il intervient dans la réaction) ou un constituant *inactif* (un constituant qui n'intervient pas dans la réaction). Cet ajout peut se faire à pression ou à volume constant.

Exercice 1

Soit l'équilibre chimique : $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)}$. Déterminer l'influence de l'ajout à pression et température constantes de n_0 moles

- d'ammoniac ;
- de dihydrogène (dans ce cas on supposera que n_0 est petit et on fera un développement limité à l'ordre 1 en n_0).

Exercice 2

On considère $\text{CH}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_{2(g)}$. On introduit n_0 moles de diazote gazeux à température et pression constantes. Déterminer le sens de déplacement de l'équilibre.

Exercice 3

Soit $\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} = 2 \text{CO}(g) + 2 \text{H}_{2(g)}$. Déterminer l'influence de l'ajout de dioxyde de carbone à température et volume constants.

Exercice 4

On considère l'équilibre suivant : $\text{PCl}_{5(g)} = \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$.

- Déterminer la variance du système à l'équilibre : a) dans le cas général. b) Dans le cas de la dissociation de $\text{PCl}_{5(g)}$ introduit seul dans le réacteur.

2. En supposant le système fermé, indiquer l'influence :

- d'une élévation de température.
- D'une augmentation isobare de pression.
- D'une introduction isotherme et isobare de :

α) $\text{Cl}_{2(g)}$ β) $\text{PCl}_{5(g)}$ γ) d'un gaz inactif

3. Déterminer la constante d'équilibre à 500 K.

4. Sous une pression constante $P = 3,0$ bar et à 500 K, on mélange 0,1 mol de Cl_2 , 0,4 mol de PCl_3 et 0,15 mol de PCl_5 .

- Dans quel sens évolue le système ?
- Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Données à 298 K

Constituant	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{PCl}_{3(g)}$	$\text{PCl}_{5(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	0	- 287,0	- 374,9
S_m^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	223,0	311,7	364,5

On suppose que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ ne dépendent pas de la température (approximation d'Ellingham).

VII. ANNEXE : Théorème d'Euler

On désigne par p et q deux entiers naturels strictement positifs, tels que $q \leq p$.

Définition (fonction homogène)

Une application $f : \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}$ telle que $(x_1, \dots, x_p) \mapsto f(x_1, \dots, x_p)$ est dite **homogène de degré** α par rapport aux variables (x_1, \dots, x_q) , si et seulement si :

$$\forall \lambda \in \mathbb{R}, \\ f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_q, x_{q+1}, \dots, x_p) = \lambda^\alpha f(x_1, x_2, \dots, x_q, x_{q+1}, \dots, x_p)$$

On peut restreindre le domaine de définition de λ à \mathbb{R}^+ , ou même à un simple intervalle de \mathbb{R} de type $I = [a, b]$ ($b > a$) sans changer cette propriété et le théorème qui suit :

Théorème d'Euler

Si une application $f : \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}$ telle que $(x_1, \dots, x_p) \mapsto f(x_1, \dots, x_p)$ est homogène de degré α par rapport aux variables (x_1, \dots, x_q) , alors :

$$\sum_{i=1}^q x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) = \alpha f \quad (*)$$

Remarque :

La somme ne porte que sur les variables (x_1, \dots, x_q) qui sont concernées par la propriété d'homogénéité.

Exemple 1 :

Montrer que $f(x, y, z) = x + 2y - 3z$ est homogène de degré 1 par rapport à ses trois variables x , y et z et vérifier que l'égalité (*) du théorème d'Euler s'applique.

Exemple 2 :

Vérifier que $f : (x, y, z) \mapsto \frac{x^2 - y^2}{1 + z}$ est homogène de degré 2 par rapport aux variables x et y et que la propriété (*) du théorème d'Euler est réalisée.