

**SENS D'ÉVOLUTION ET ÉTAT D'ÉQUILIBRE
D'UN SYSTÈME EN RÉACTION CHIMIQUE**
Table des matières

I. Enthalpie libre d'une réaction. Sens d'évolution et équilibre chimique	1
1) Avancement d'une réaction	1
2) Variables de De Donder	2
3) Critère d'évolution et critère d'équilibre	3
a) Étude d'un exemple	3
b) Généralisation	3
4) Expressions de l'enthalpie libre de réaction	4
5) Critère d'équilibre chimique : loi d'action des masses ou loi de Guldberg et Waage	5
6) Sens d'évolution de la réaction	5
7) Application à l'étude du corps pur diphasé	5
II. Grandeurs standard de la réaction. Loi de Van't Hoff	6
1) Définition	6
2) Relation entre grandeurs standards	7
3) Évolution de K^o avec T : loi de Van't Hoff	8
4) Approximation d'Ellingham	8
III. Transferts thermiques au cours d'une réaction chimique	8
1) Cas d'une réaction monobare et monotherme	8
2) Cas d'une réaction monobare et adiabatique	9

I. Enthalpie libre d'une réaction. Sens d'évolution et équilibre 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 :

$$|\nu_1| B_1 + |\nu_2| B_2 + \dots + |\nu_n| B_n = \nu_{n+1} B_{n+1} + \dots + \nu_N B_N$$

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 :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i B_i = 0$$

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 :**2) Variables de De Donder****Hypothèses de travail :**

On étudie un système *fermé* en réaction chimique, siège **d'une seule réaction chimique** caractérisée par un avancement ξ . On suppose que :

- le système évolue en n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur de température T_s constante et la température du système vérifie : $T_I = T_F = T_s$ (*transformation monotherme*);
- la *transformation est monobare* : $P_{\text{ext}} = P_s = \text{Cste}$ et la pression du système vérifie $P_I = P_F = P_s$.

Le système peut être monophasé ou polyphasé. Dans ce dernier cas, on numérote les différentes phases par un entier α , $1 \leq \alpha \leq N_\varphi$ où

N_φ est le nombre de phases. La phase numéro α contient K_α espèces chimiques $B_{\alpha,k}$ avec les quantités de matière $n_{\alpha,k}$, $1 \leq k \leq K_\alpha$.

Toute *grandeur extensive* X (X pouvant représenter H , S ou G peut s'écrire :

$$X = \sum_{\alpha=1}^{N_\varphi} X_\alpha$$

Lorsque le système est en équilibre thermodynamique, X_α est une fonction d'état de la forme :

$$X_\alpha = X_\alpha(T, P, n_{\alpha,1}, \dots, n_{\alpha,K_\alpha})$$

Cependant, les quantités de matière ne dépendent que d'une seule variable : l'avancement ξ . Il est donc plus commode de considérer les X_α comme des fonctions d'état de ξ :

$$X_\alpha = X_\alpha(T, P, \xi)$$

ce qui entraîne pour un système polyphasé :

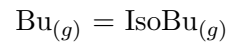
$$X = \sum_{\alpha=1}^{N_\varphi} X_\alpha(T, P, \xi) = X(T, P, \xi)$$

Les trois grandeurs T, P et ξ sont appelées **variables de De Donder**.

3) Critère d'évolution et critère d'équilibre

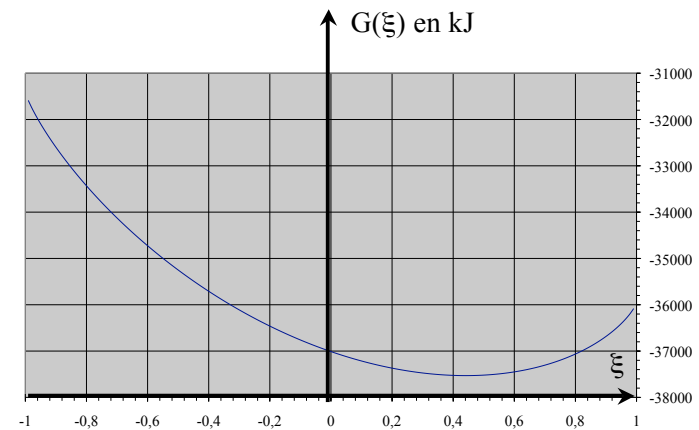
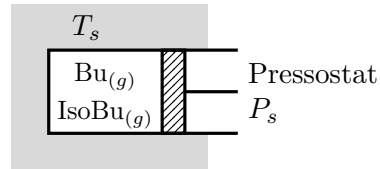
a) Étude d'un exemple

Le butane $\text{Bu}_{(g)}$ et l'iso-butane $\text{IsoBu}_{(g)}$ sont deux molécules isomères, gazeuses aux températures et pressions usuelles. 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 $G(T_s, P_s, \xi)$ de ce système pour un avancement ξ avec les données numériques suivantes, à $T_s = 298$ K :

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



Conclusion :

b) Généralisation

À T et P fixées, l'allure du graphe de l'enthalpie libre $G(T, P, \xi)$ en fonction de ξ prend toujours l'une des deux formes suivantes :

4) Expressions de l'enthalpie libre de réaction

Nous allons chercher des expressions plus commodes de $\Delta_r G$. Considérons une évolution élémentaire du système qui passe de (T, P, ξ) à $(T, P, \xi + d\xi)$:

Remarques :

5) Critère d'équilibre chimique : loi d'action des masses ou loi de Guldberg et Waage

On a vu qu'à l'équilibre chimique, G était minimale par rapport à ξ (T et P étant fixées) et que cela se traduisait par $\Delta_r G(T, P, \xi_{\text{éq}}) = 0$. Pour cette valeur particulière de ξ , les activités chimiques prennent des valeurs $a(B_i)_{\text{éq}}$ et le quotient réactionnel devient $Q_{r,\text{éq}} \stackrel{\text{déf}}{=} Q_r(P, \xi_{\text{éq}})$. On a donc :

6) Sens d'évolution de la réaction

Dans l'état initial (mélange des réactifs), l'avancement vaut $\xi = 0$ et les activités chimiques prennent leurs valeurs initiales $a(B_i)_I$. Le quotient réactionnel a pour valeur $Q_{r,I} = Q_r(P, \xi = 0)$. On a donc :

7) Application à l'étude du corps pur diphasé

Lorsqu'un corps pur B est dans un état diphasé, on peut voir cela comme un véritable équilibre chimique d'équation - bilan : $B_{\varphi_1} = B_{\varphi_2}$

II. Grandeurs standard de la réaction. Loi de Van't Hoff

1) Définition

Rappel : nous avons défini les grandeurs molaires standard associées à une espèce chimique B_i comme étant les valeurs particulières de \tilde{X}_i lorsque $a(B_i) = 1$. On en a déduit les expressions :

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

ce qui entraîne : $G_{m,i}^{\circ} = H_{m,i}^{\circ} - T S_{m,i}^{\circ}$.

Définition (Grandeur standard de réaction)

Soit X une grandeur extensive qui représente H , S ou G . On définit la *grandeur standard à la température T* , associée à l'équation - bilan

$$\sum_{i=1}^N \nu_i B_i \quad \text{par :}$$

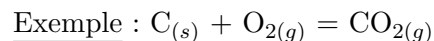
$$\Delta_r X^{\circ}(T) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i}^{\circ}(T)$$

où $X_{m,i}^{\circ}(T)$ est la grandeur molaire standard associée à B_i , à la température T .

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

On pourra donc avoir :

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

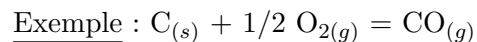


Ordres de grandeurs : valeurs des entropies molaires standard :

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

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 $\Delta_r S^\circ$ associée à une réaction :



2) Relation entre grandeurs standards

Propriété

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

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

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2} \quad \text{Relation de Gibbs-Helmoltz}$$

et

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

Démo :

3) Évolution de K° avec T : loi de Van't Hoff

4) Approximation d'Ellingham

III. 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) Cas d'une réaction monobare et monotherme

Le système étant supposé être en contact avec un pressostat qui maintient la pression extérieure constante $P_{\text{ext}} = P_s = \text{Cste}$ et $P_I = P_F = P_s$: **transformation monobare**. Rappelons que dans ce cas :

$$H_F - H_I = W_{\text{autre}}(I \rightarrow F) + Q(I \rightarrow F)$$

Dans toute cette partie on ne s'intéressera qu'à des réactions chimiques sans aucun autre travail que celui des forces de pression : $W_{\text{autre}}(I \rightarrow F) = 0$ (ce qui va suivre n'est donc pas valable pour une pile électrochimique par exemple). On a alors :

$$Q(I \rightarrow F) = H_F - H_I$$

De plus, le système est en contact avec une source de chaleur qui maintient de température T_s constante e qui réalise $T_I = T_F = T_s$. On en déduit que, avec les variables de De Donder :

$$Q(I \rightarrow F) = H(T_s, P_s, \xi_F) - H(T_s, P_s, \xi_I)$$

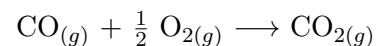
2) Cas d'une réaction monobare et adiabatique

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

$$Q(I \rightarrow F) = 0$$

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 $Q(I \rightarrow F)$ entre le milieu réactionnel et le milieu extérieur si la réaction est effectuée de façon monotherme et monobare, la température du thermostat valant $T_s = 298 \text{ K}$ et la pression du pressostat valant $P_s = 1 \text{ bar}$. On donne : $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -283 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Définition : 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 ?

C'est 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 $P_I = 1 \text{ bar}$, 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, la pression du pressostat valant $P_s = 1 \text{ bar}$.

Bilan de ce chapitre

Points du cours à connaître :

- Expression de $\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^\circ(T)$ et du quotient réactionnel Q_r . Critère d'évolution (sens d'évolution) d'une réaction chimique en fonction du signe de $\Delta_r G_{\text{init}}$.
- Annulation de $\Delta_r G$ à l'équilibre. Loi d'action des masses (ou de Guldberg et Waage).
- Relation entre les grandeurs standard d'une réaction $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$. Analyse du signe de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.
- Évolution de K° avec T (loi de Van't Hoff ou de Gibbs Hlemoltz).
- Connaissance et démonstration de la relation $Q_P = H_F - H_I$ pour une évolution monobare. Cas particulier d'un évolution monobare et monotherme :

$$Q_P = \Delta_r H^\circ(T_s) (\xi_f - \xi_i)$$

- Savoir calculer une température de flamme en décomposant la transformation en deux étapes.

Exercices à travailler :

- En priorité : 3, 5, 7, 8 et 10
- S'il y a du temps : 4 et 9