

TM 3 : ÉTUDE ET OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ PHYSICO-CHIMIQUE

VERSION ÉTUDIANTS

Introduction

I- Critère d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique

A. Le sens d'évolution est connu grâce à l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

1. G est un potentiel thermodynamique à T et P constants
2. $dG = \Delta_r G d\xi$ à T, P constants
3. $\Delta_r G d\xi \leq 0$: l'évolution d'un système dépend du signe de $\Delta_r G$
4. Condition d'équilibre d'un système $\Delta_r G = 0$
5. Approche graphique de $\Delta_r G d\xi \leq 0$

B. Calcul de $\Delta_r G(T)$ à T fixée

1. Formule générale : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$
2. On détermine $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$
3. On sait que : $\Delta_r H^\circ(T) = \text{constante} = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i(T)$
4. $\Delta_r S^\circ$ est calculée avec $\sum \nu_i S^\circ_{m,i}(T)$

C. Influence de la température sur $\Delta_r G^\circ(T)$

1. Signe de $\Delta_r G^\circ$: réaction endergonique ou exergonique
2. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298\text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298\text{ K})$
3. Température d'inversion T_i : changement de signe de $\Delta_r G^\circ$
4. Lorsque le changement de température provoque un changement d'état

D. Synthèse de la méthode pour prédire le sens d'évolution d'un système chimique

1. Calculer $\Delta_r G^\circ$ puis Q_r pour connaître le signe de $\Delta_r G$ dans $\Delta_r G d\xi < 0$
2. Lien avec la règle d'évolution en comparant Q_r à K°

II- Étude d'un équilibre physico-chimique

A. Détermination de la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$

1. Détermination de $K^\circ(T)$ à partir de calcul du $\Delta_r G^\circ(T)$
2. Détermination de $K^\circ(T)$ à partir d'autres $K^\circ_i(T)$
3. Détermination de $K^\circ(T_1)$ à partir de $K^\circ(T_2)$

B. Distinction entre équilibre chimique et transformation totale

1. Avancement à l'équilibre ξ_{eq} et avancement maximal ξ_{max}
2. Détermination de ξ_{eq} par la loi de Guldberg et Waage
3. Détermination de ξ_{max} par d'un tableau d'avancement
4. Comparer ξ_{eq} et ξ_{max} pour savoir si la transformation est totale ou si le système est à l'équilibre

C. Variation des fonctions thermodynamiques au cours de la transformation à T, P constants

1. Variation d'enthalpie ΔH , lien avec le transfert thermique
2. Variation d'enthalpie libre ΔG
3. Entropie créée S_c
4. Variation d'entropie

III- Paramètres influençant la position d'un équilibre

A. Variance d'un système physico-chimique à l'équilibre : $\nu = X - Y$

B. Cas de diminution de la variance

1. Par des conditions supplémentaires imposées au système
2. Par une variable de description qui n'est pas un facteur d'équilibre

IV- Optimisation d'un procédé physico-chimique : exemple du procédé Haber-Bosch

A. Méthode d'optimisation

1. Optimiser une synthèse industrielle : généralités
2. Optimiser le rendement en regardant l'influence d'un paramètre intensif
3. Synthèse du procédé Haber-Bosch : $\nu = 3$

B. Influence de la température

1. Résultats expérimentaux et interprétation
2. Démonstration
3. Calcul de la température d'inversion
4. Cas général pour l'influence de la température sur une réaction

C. Influence de la pression

1. Résultats expérimentaux
2. Démonstration
3. Cas général pour l'influence de la pression sur une réaction : principe de Le Chatelier

D. Optimisation du mélange initial des réactifs

1. Influence des gaz inertes ou des impuretés
2. Influence des proportions initiales de réactifs

Bilan

INTRODUCTION

En chimie, les transformations étudiées sont beaucoup plus variées que celles vues au *chapitre TM_2* : on ne s'intéresse plus simplement au cas d'un système contenant une espèce chimique dans deux phases mais au cas d'une **synthèse d'espèce chimique à partir de réactifs initiaux**. La nature des espèces produites est très diverse : des métaux (le fer notamment en sidérurgie) ou encore des composés moléculaires comme l'ammoniac ou des molécules organiques complexes.

L'objectif va donc être de **prévoir le sens d'évolution** d'un système en transformation chimique dans ce cas plus général.

Pour cela, on utilisera l'**enthalpie libre** qui est le **potentiel thermodynamique** pour une transformation monobare et monotherme (cf TM_2).

Cette étude permet d'aller plus loin que celle effectuée en PCSI puisque les résultats de thermochimie peuvent être utilisés pour maximiser le **rendement à l'équilibre**. Le chimiste doit déterminer sur quels facteurs jouer et dans quel sens les modifier pour optimiser ce rendement.

Objectifs :

- Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique
- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température donnée
- Identifier les paramètres d'influence d'un état d'équilibre et leur contrôle pour optimiser une synthèse

I- CRITÈRE D'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME SIÈGE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

A. LE SENS D'ÉVOLUTION EST CONNU GRÂCE À L'ENTHALPIE LIBRE DE RÉACTION $\Delta_r G$

1. G est un potentiel thermodynamique à T et P constants

Rappel : Dans le *chapitre TM_2*, l'**enthalpie libre** G a été introduite comme **potentiel thermodynamique** pour une transformation monotherme et monobare.

$$dG = - T dS_c \leq 0$$

- Pour un système en évolution : $dG < 0$
- A l'équilibre thermodynamique : $dG = 0$

2. $dG = \Delta_r G d\xi$ à T, P constants

Considérons un système fermé en transformation chimique. L'**identité thermodynamique pour G** donne :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

On est à T et P fixées, donc : $dG = \sum_i \mu_i dn_i$

Lors d'une transformation chimique, les quantités de matière varient de manière non indépendante. Il est donc pertinent d'**introduire l'avancement** ξ pour faire le lien entre ces variations de quantité de matière. $dn_i = \nu_i d\xi$ donc :

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

Le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire partielle du constituant i ($\mu_i = \overline{G}_i$) donc : $dG = \left(\sum_i \nu_i \overline{G}_i \right) d\xi$

dG est proportionnelle à $d\xi$ à T et P fixées. La constante de proportionnalité est l'**enthalpie libre de réaction**, noté

$$\Delta_r G = \left(\sum_i \nu_i \overline{G}_i \right)$$

$$\text{À } T \text{ et } P \text{ constants et pour une composition donnée, } \Delta_r G = \left(\sum_i \nu_i \overline{G}_i \right) = \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} = \text{constante}$$

3. $\Delta_r G d\xi \leq 0$: l'évolution d'un système dépend du signe de $\Delta_r G$

Pour une évolution d'un système (hors équilibre), $dG < 0$: il y a création d'entropie

Condition d'évolution spontanée d'un système en transformation chimique :

$$\Delta_r G \times d\xi = - T dS_c < 0$$

L'enthalpie libre de réaction est donc **l'outil central pour la thermochimie**. Il s'agit d'une **grandeur intensive**, qui dépend a priori de la pression, de la température du système et de sa composition. Elle s'exprime en $J.mol^{-1}$

La connaissance du signe de l'enthalpie libre de réaction permet de prédire le sens d'évolution d'un système chimique. En effet :

- Si $\Delta_r G < 0$, l'évolution se fait avec une augmentation de l'avancement ($d\xi > 0$) donc dans le **sens direct**.
- Si $\Delta_r G > 0$, l'évolution se fait avec une diminution de l'avancement ($d\xi < 0$) donc dans le **sens indirect**.

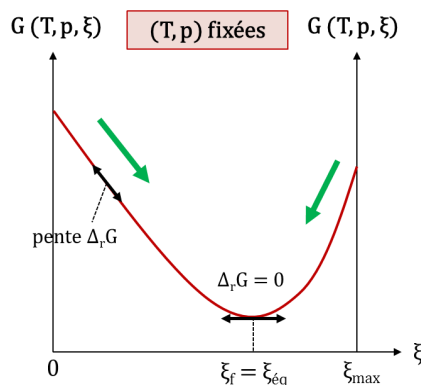
4. Condition d'équilibre d'un système $\Delta_r G = 0$

Pour qu'un système soit à l'équilibre, il ne faut pas qu'il y ait une évolution dans le sens direct $\Delta_r G < 0$ ni une évolution dans le sens indirect $\Delta_r G > 0$. Il ne reste donc qu'une seule possibilité $\Delta_r G = 0$ (on retrouve d'ailleurs dans ce cas, $dG = 0$).

$$\Delta_r G = 0 \text{ à l'équilibre}$$

5. Approche graphique de $\Delta_r G d\xi \leq 0$

Lors de l'introduction à la notion de potentiel thermodynamique, nous avons évoqué l'approche graphique utilisée parfois en physique. Il est également possible de raisonner graphiquement en thermochimie à partir de l'enthalpie libre G (tracée en fonction de l'avancement de la réaction, en supposant T et P fixées).



Comment calculer l'enthalpie libre de réaction pour prédire le sens d'évolution d'un système chimique ?

B. CALCUL DE $\Delta_r G(T)$ À T FIXÉE

1. Formule générale : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$

a. Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$

L'enthalpie libre de réaction est définie à partir des potentiels chimiques. Il est donc possible d'utiliser l'expression générale vue pour le potentiel chimique pour chaque constituant physico-chimique du système :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Or $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$, donc : $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i)$

Le premier terme de cette somme correspond à l'enthalpie libre de réaction si tous les constituants physico-chimiques sont dans leur état standard à la température T .

$$\text{Enthalpie libre standard de réaction : } \Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$$

$\Delta_r G^\circ(T)$ ne dépend que de la température T .

b. Quotient réactionnel Q_r

D'après les propriétés de la fonction logarithme :

$$\sum_i \nu_i \ln(a_i) = \sum_i \ln(a_i^{\nu_i}) = \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)$$

L'expression de $\Delta_r G$ peut donc aussi s'écrire : $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)$

On reconnaît dans le logarithme le **quotient de réaction** étudié en première année : $Q_r = \prod_i a_i^{v_i}$

Conclusion : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$

⚠ L'enthalpie libre de réaction n'est pas égale à l'enthalpie libre standard de réaction !!

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

Pour déterminer l'enthalpie libre de réaction, il faut donc pouvoir calculer $\Delta_r G^\circ(T)$. Parfois la formule à partir des potentiels chimiques standards est utilisée mais ce sera rarement le cas.

Revenons à la définition d'une grandeur de réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} \\ \Delta_r G &= \left. \frac{\partial(H-TS)}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} - T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,P} \\ \Delta_r G &= \Delta_r H - T \Delta_r S\end{aligned}$$

Si les constituants sont dans leur état standard : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

3. On sait que : $\Delta_r H^\circ(T) = \text{constante} = \sum v_i \Delta_f H_i^\circ(T)$

Rappel sur l'enthalpie de réaction et l'enthalpie standard de réaction :

- **Définition :** $\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P}$
- **Théorème d'Euler :** $H = \sum_i n_i \bar{H}_i \Rightarrow \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \Delta_r H = \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial \xi} \bar{H}_i = \sum_i v_i \bar{H}_i$
- **Pour l'enthalpie de réaction :** $\Delta_r H(T, P) \approx \Delta_r H^\circ(T)$
- **Approximation d'Ellingham :** L'enthalpie de réaction est supposée indépendante de la température en l'absence de changement d'état d'un constituant physico-chimique $\Delta_r H^\circ(T) = \text{constante}$
- **Calcul de l'enthalpie standard de réaction :** L'enthalpie standard de réaction se calcule à partir de l'enthalpie de formation de chacun des constituants physico-chimiques impliqués dans la transformation chimique.

Loi de Hess (cf TM1) : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta_f H_i^\circ(T)$

4. $\Delta_r S^\circ$ est calculée avec $\sum v_i S_{m,i}^\circ(T)$

a. Entropie de réaction et entropie standard de réaction

$$\Delta_r S = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \sum_k v_k \bar{S}_k$$

⚠ L'entropie de réaction n'est pas égale à l'entropie standard de réaction !

Calcul de l'entropie standard de réaction : Les entropies molaires standards des constituants physico-chimiques à une température T (généralement 298 K) sont des grandeurs tabulées. Ainsi, l'entropie de réaction peut directement être calculée à partir de cette formule.

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i v_i \bar{S}_i^\circ = \sum_i v_i S_{m,i}^\circ$$

b. Approximation d'Ellingham

Approximation d'Ellingham : L'entropie standard de réaction est supposée indépendante de la température en l'absence de changement d'état d'un constituant physico-chimique.

c. *Signe de l'entropie standard de réaction : somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants gazeux*

Nous avons vu que **l'entropie molaire d'un corps pur gazeux est beaucoup plus grande que pour une phase condensée** (ceci est relié à la notion de désordre, qui est plus important au sein d'un gaz que d'une phase condensée).

Ainsi le signe de l'entropie standard de réaction est **donné par le signe de la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants gazeux**.

⚠ Ce raisonnement est à bannir dans le cas où des solutés interviennent dans l'équation de réaction.

C'est à vous ! Formation de l'urée : $2 \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) = \text{urée} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

- Donner le signe de l'entropie standard de réaction :
- Calculer l'entropie standard de réaction :
- Vérifie-t-on que le signe de l'entropie standard de réaction est le même que celui de $\sum_i \nu_i^{\text{gaz}}$?

Données thermodynamique à 298 K :

	$\text{NH}_3 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	urée (s)	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
$\overline{S}_i^\circ (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	192,3	213,6	104,6	69,9
$\Delta_f H_i^\circ (\text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-46,1	-393,5	-333,2	-285,8

Remarque : De la même façon que nous avons défini l'enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique à T, il est possible de définir **l'enthalpie libre standard de formation de ce constituant**.

D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T)$$

Quel est l'influence de T sur la valeur de $\Delta_r G^\circ$?

C. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR $\Delta_r G^\circ (T)$

1. Signe de $\Delta_r G^\circ$: réaction endergonique ou exergonique

- $\Delta_r G^\circ(T) < 0$: Réaction **exergonique** i.e. thermodynamiquement **favorable**
- $\Delta_r G^\circ(T) > 0$: Réaction **endergonique** i.e. thermodynamiquement **défavorable**

2. Approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$

Approximation d'Ellingham : L'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température dans des intervalles de température où les constituants physico-chimiques ne changent pas d'état.

L'enthalpie libre standard de réaction est donc une fonction affine de la température :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$$

C'est à vous ! Exercice : Calculer $\Delta_r G^\circ$ à 298 K dans l'exemple de la synthèse de l'urée.

D'après l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$ où $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ constants.

L'enthalpie libre standard de réaction est : $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(298 \text{ K}) = -133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'entropie standard de réaction a été calculée à l'application précédente : $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = -424 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

On en déduit la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction :

C'est à vous ! Tracer la droite de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T et expliquer comment on fait pour retrouver $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$

C'est à vous ! Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de formation de l'urée à 180°C.

3. Température d'inversion T_i : changement de signe de $\Delta_r G^\circ$

La température T_i pour laquelle $\Delta_r G^\circ(T) = 0$ est appelée **température d'inversion**.

Dans l'exemple de la synthèse de l'urée avec un $\Delta_r S^\circ(T) < 0$,

- Si $T < T_i$, alors $\Delta_r G^\circ(T) < 0$: Réaction **exergonique**
- Si $T > T_i$, alors $\Delta_r G^\circ(T) > 0$: Réaction **endergonique**

4. Lorsque le changement de température provoque un changement d'état

L'approximation d'Ellingham s'applique sur des intervalles de température où les constituants physico-chimiques ne changent pas d'état.

Lorsque le changement de température provoque un changement d'état, il est nécessaire de faire un chemin fictif en considérant une étape de changement d'état et une étape de réaction chimique pour déterminer l'enthalpie et l'entropie de réaction.

$$\Delta_{\text{chgt d'état}} H = T_{\text{chgt d'état}} \Delta_{\text{chgt d'état}} S$$

avec $\Delta_{\text{chgt}} S$ l'**entropie de changement d'état** du composé A (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et $\Delta_{\text{chgt}} H$ l'**enthalpie de changement d'état** du composé A (en J/mol), parfois appelée **chaleur latente de changement d'état** du composé A.

D. SYNTHÈSE DE LA MÉTHODE POUR PRÉDIRE LE SENS D'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

1. Calculer $\Delta_r G^\circ$ puis Q_r pour connaître le signe de $\Delta_r G$ dans $\Delta_r G d\xi < 0$

Méthode pour prévoir le sens d'évolution d'un système en transformation :

- Calculer l'**enthalpie libre standard de réaction** $\Delta_r G^\circ(T)$ à la température T à laquelle se déroule la transformation chimique
- Exprimer le quotient réactionnel Q_r
- En déduire la valeur de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$
- **Condition d'évolution spontanée** : $\Delta_r G d\xi < 0$.

C'est à vous ! Prévoir le sens d'évolution de ce système chimique : 2,00 mol de $\text{NH}_3(\text{g})$; 3,00 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$; 0,1 mol d'urée (s) et 0,1 mol d' $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ dans un réacteur maintenu à $T = 180^\circ\text{C}$ et $P = 150 \text{ bar}$.

L'enthalpie libre standard de la réaction $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{urée}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ est $\Delta_r G^\circ(453 \text{ K}) = -5,89 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculons Q_r :

$$Q_r = \frac{a_{H_2O}^2 a_{urée}}{a_{NH_3}^2 a_{CO_2}} = \frac{p^3}{p_{NH_3}^2 \times p_{CO_2}} = \frac{1}{x_{NH_3}^2 \times x_{CO_2}} \times \frac{p^3}{p_{tot}^3} = \frac{n_{tot}^3}{n_{NH_3}^2 \times n_{CO_2}} \times \frac{p^3}{p_{tot}^3} = \frac{5,00^3}{2,00^2 \times 3,00} \times \frac{(10^5)^3}{(150 \times 10^5)^3} = 3,09 \times 10^{-6}$$

En déduire l'enthalpie libre de réaction :

En déduire le sens d'évolution du système :

2. Lien avec la règle d'évolution en comparant Q_r à K°

a. Rappel de première année

Loi de Guldberg et Waage : À l'équilibre, $Q_{r,eq} = K^\circ(T)$

Règles d'évolution :

- $Q_r > K^\circ$: évolution dans le sens indirect
- $Q_r < K^\circ$: évolution dans le sens direct
- $Q_r = K^\circ$: équilibre

$$b. K^\circ(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ(T) / (RT))$$

- Quel lien avec le critère d'évolution développé ici ? Revenons sur la condition d'évolution et d'équilibre précédemment étudiée.

À l'équilibre, on a : $\Delta_r G = 0$ et $Q_r = Q_{r,eq}$ donc $\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_{r,eq}) = 0$, soit : $Q_{r,eq} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$

La grandeur, sans dimension, $\exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$, qui ne dépend que de la température, est la **constante thermodynamique d'équilibre** $K^\circ(T)$.

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

C'est à vous ! Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de formation de l'urée à 298 K et à 453 K.

$$c. \Delta_r G = RT \ln(Q_r / K^\circ(T))$$

Démonstration :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln(K^\circ(T)) + RT \ln(Q_r)$$

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

d. Le signe de $\Delta_r G$ dépend de la valeur de Q_r par rapport à K°

Condition d'évolution : $\Delta_r G \times d\xi < 0$

Conclusion :

- Si $\Delta_r G < 0$ ie si $Q_r < K^\circ(T)$, l'évolution se fait avec une augmentation de l'avancement (**sens direct**)
- Si $\Delta_r G > 0$ ie si $Q_r > K^\circ(T)$, l'évolution se fait avec une diminution de l'avancement (**sens indirect**)
- Si $\Delta_r G = 0$ ie si $Q_r = K^\circ(T)$, le système est à l'**équilibre thermodynamique** ($Q_r = Q_{r,eq}$)

BILAN PARTIE I

- G est un potentiel thermodynamique à T,P constants : $dG \leq 0$ pour toute évolution spontanée
- Comme $dG = \Delta_r G \times d\xi$, on obtient le **critère d'évolution spontanée** :

$$\Delta_r G \times d\xi \leq 0$$

- Le sens de la réaction (le signe de $d\xi$) dépend du signe de $\Delta_r G$. Évolution dans le sens direct si $\Delta_r G < 0$, indirect si $\Delta_r G > 0$.
- **Critère d'équilibre chimique : $\Delta_r G = 0$**

Lors d'un changement d'état

$$\Delta_{\text{chgt d'état}} G = 0 \text{ donc } \Delta_{\text{chgt d'état}} H = T_{\text{chgt d'état}} \Delta_{\text{chgt d'état}} S$$

- $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$ et $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ impliquent :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$$

- Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température (hors changement d'état).
- $\Delta_r G^\circ(T)$ peut être calculé avec les valeurs tabulées de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$: $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$
 - $\Delta_r G^\circ < 0$: réaction exergonique (thermodynamiquement favorable)
 - $\Delta_r G^\circ > 0$: réaction endergonique (thermodynamiquement non favorable)
 - Température d'inversion (T_i) pour laquelle $\Delta_r G^\circ$ change de signe : $T_i = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$
- A l'équilibre, $Q_r = Q_{r,eq} = K^\circ(T)$ et $\Delta_r G = 0$, donc $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ(T))$
- On peut ainsi écrire que :

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

Trois possibilités : $Q_r < K^\circ$: sens direct ; $Q_r > K^\circ$: sens indirect ; $Q_r = K^\circ$: équilibre

QCM

- À température et pression constantes, une réaction spontanée s'effectue toujours dans le sens pour lequel :
 - $\Delta_r G = 0$
 - $\Delta_r H < 0$
 - $\Delta_r G \times d\xi < 0$
 - $d\xi > 0$
- Le critère d'équilibre chimique s'écrit :
 - $\Delta_r H = 0$
 - $\Delta_r S = 0$
 - $\Delta_r G = 0$
 - $dG = 0$
- La température d'inversion T_i correspond au :
 - Moment où $\Delta_r H = \Delta_r S$
 - Point où $\Delta_r G^\circ$ devient nul
 - Point où $K^\circ = 100$
 - Moment où $Q_r = K^\circ$
- Si $\Delta_r G^\circ > 0$ et $Q_r = K^\circ$, alors la réaction est :
 - Spontanée dans le sens direct
 - Spontanée dans le sens indirect
 - À l'équilibre malgré $\Delta_r G^\circ > 0$
 - Impossible dans les deux sens
- L'approximation d'Ellingham suppose que :
 - $\Delta_r G^\circ$ varie linéairement avec Q_r
 - $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont constants avec T
 - $\Delta_r G^\circ$ est nul à toute température
 - $\Delta_r G^\circ = RT \ln K^\circ$
- La relation $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$ permet de :
 - Calculer K° en fonction de $\Delta_r G$
 - Calculer Q_r à l'équilibre
 - Déterminer le sens d'évolution d'un système hors équilibre
 - Évaluer $\Delta_r S^\circ$ à température constante
- Si $Q_r < K^\circ$, alors :
 - $\Delta_r G > 0$ et la réaction va dans le sens indirect
 - $\Delta_r G < 0$ et la réaction va dans le sens direct
 - $\Delta_r G = 0$ et le système est à l'équilibre
 - Le quotient réactionnel est supérieur à la constante
- La relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ implique que :
 - Une réaction avec $K^\circ > 1$ est spontanée dans le sens indirect
 - Plus K° est grand, plus $\Delta_r G^\circ$ est positif
 - Plus K° est petit, plus $\Delta_r G^\circ$ est négatif
 - $\Delta_r G^\circ < 0$ pour une réaction favorisée dans le sens direct
- Lors d'un changement d'état à température constante :
 - $\Delta_{\text{chgt d'état}} G \neq 0$
 - $\Delta_{\text{chgt d'état}} S = 0$
 - $\Delta_{\text{chgt d'état}} H = T \times \Delta_{\text{chgt d'état}} S$
 - $\Delta_{\text{chgt d'état}} G = \Delta_r G^\circ$
- Une réaction endergonique à température constante est caractérisée par :
 - $\Delta_r H < 0$
 - $\Delta_r G^\circ > 0$
 - $\Delta_r S^\circ > 0$
 - $Q_r = K^\circ$

II- ÉTUDE D'UN ÉQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE

Pour exposer les étapes nécessaires à l'étude d'un équilibre physico-chimique en thermochimie, nous allons nous intéresser à la **réaction « de Boudouard »** : $C(\text{gr}) + CO_2(\text{g}) = 2 CO(\text{g})$

L'équilibre sera étudié à la température de 1100 K et à la pression de 1 bar. La transformation sera supposée **isotherme, isobare**. 0,5 mol de carbone graphite et une mole de dioxyde de carbone ont initialement été introduits dans le réacteur. Cette étude pourra être généralisée à toute réaction chimique.

A. DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE THERMODYNAMIQUE D'ÉQUILIBRE $K^\circ(T)$

▲ Pour déterminer $K^\circ(T)$, il ne faut pas écrire : « A l'équilibre, $K^\circ(T) = Q_{r,eq}$ »

En effet, les concentrations/pressions fournies sont souvent des données initiales et non des données à l'équilibre ! Le problème est à prendre dans l'autre sens, on détermine $K^\circ(T)$ pour ensuite pouvoir calculer l'avancement à l'équilibre.

1. Détermination de $K^\circ(T)$ à partir de calcul du $\Delta_r G^\circ(T)$

Méthode classique pour calculer une constante thermodynamique d'équilibre en thermochimie :

1. Calcul de $\Delta_r H^\circ$ à 298 K à partir des grandeurs de table $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$
2. Calcul de $\Delta_r S^\circ$ à 298 K à partir des grandeurs de table $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$
3. Calcul de $\Delta_r G^\circ$ à T dans l'**approximation d'Ellingham** $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ$
S'assurer qu'il n'y a pas de changement d'état entre 298 K et la température T considérée.
4. Calcul de K° à la température T $K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

C'est à vous ! Déterminer la constante thermodynamique d'équilibre à 1100 K pour la réaction de Boudouard.

1. Calcul de $\Delta_r H^\circ$ (298 K)
2. Calcul de $\Delta_r S^\circ$ (298 K)
3. Calcul de $\Delta_r G^\circ$ (1100 K) : Aucun changement d'état entre 298 K et 1100 K.
4. On en déduit la valeur de la constante de réaction.

Données thermodynamiques à 298 K :

	C (gr)	CO ₂ (g)	CO (g)
$\Delta_f H_i^\circ$ (en kJ.mol ⁻¹)	0	-393	-110
$\bar{S}_i^\circ$ (en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	5,7	214	198

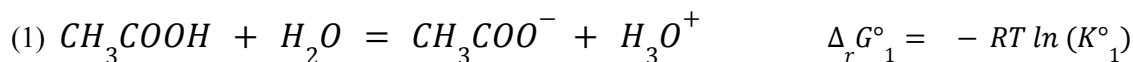
2. Détermination de $K^\circ(T)$ à partir d'autres $K_i^\circ(T)$

Détermination d'une constante thermodynamique d'équilibre à partir d'autres constantes $K_i^\circ(T)$ fournies :

1. Regarder dans les données toutes les **constantes d'équilibre tabulées** faisant intervenir les espèces chimiques du bilan et écrire les **réactions associées**, notées (r_i)
2. Trouver une **combinaison linéaire de ces réactions** tel que $(r) = \sum_i \lambda_i (r_i)$
3. En déduire la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre : $K^\circ = \prod_i (K_i^\circ(T))^{\lambda_i}$

C'est à vous ! Calculer K° pour la transformation $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Données : $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{pK}_e = 14$.



La transformation étudiée correspond à (1) - (2)

3. Détermination de $K^\circ(T_1)$ à partir de $K^\circ(T_2)$

a. Relation de Van't Hoff : l'effet de la température sur $K^\circ(T)$ dépend du signe de $\Delta_r H^\circ$

Rappel : La constante thermodynamique d'équilibre est une grandeur standard qui **ne dépend que de la température**.

Relation de Van't Hoff :
$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

L'effet de la température sur la constante d'équilibre est donc lié au signe de l'enthalpie standard de réaction.

Démonstration :

En dérivant la relation de Gibbs-Helmholtz $\left(-\frac{H}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_{p,n}$ par rapport à l'avancement à T et P constants, on

obtient : $-\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r G^\circ}{T}$. En considérant ensuite des constituants dans leur état standard :

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

Remarque : Nous sommes passés à d'une dérivée partielle à une dérivée droite car les grandeurs standards ne dépendent que de T.

Conséquence : Pour une **transformation athermique** où $\Delta_r H^\circ = 0$ (comme la réaction d'estérification de Fischer par exemple), la **constante thermodynamique d'équilibre ne dépend pas de la température**.

b. Détermination de $K^\circ(T_2)$ à partir de $K^\circ(T_1)$ avec la relation de Van't Hoff

La relation de Van't Hoff permet également de calculer K° à une température T_2 à partir de $K^\circ(T_1)$ et de $\Delta_r H^\circ$.

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} d \ln K^\circ(T) &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \\ \ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) &= \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \ln K^\circ(T_2) &= \ln K^\circ(T_1) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ K^\circ(T_2) &= \exp \left(\ln K^\circ(T_1) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) \\ K^\circ(T_2) &= K^\circ(T_1) \exp \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) \end{aligned}$$

C'est à vous ! Savoir refaire la démonstration précédente

B. DISTINCTION ENTRE ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET TRANSFORMATION TOTALE

1. Avancement à l'équilibre ξ_{eq} et avancement maximal ξ_{max}

- L'**avancement à l'équilibre** ξ_{eq} est défini lorsque $Q_r = Q_{r,eq} = K^\circ(T)$ (et que $\Delta_r G = 0$)
- L'**avancement maximal** ξ_{max} est déterminé par la valeur de l'avancement théorique maximale que peut atteindre la réaction en fonction des quantités de matière introduites dans le système.

2. Détermination de ξ_{eq} par la loi de Guldberg et Waage

En disposant de la valeur de $K^\circ(T)$, il faut résoudre la relation à l'équilibre $Q_{r,eq} = K^\circ(T)$ pour connaître ξ_{eq} .

Remarque : On peut minimiser le potentiel thermodynamique : bien plus long à faire « à la main » mais c'est ce qui est fréquemment utilisé par les logiciels de chimie.

3. Détermination de ξ_{max} par d'un tableau d'avancement

Soit l'**avancement maximal** si la transformation est totale et épuise le réactif limitant. On parle d'une **réaction totale**. Cela peut être le cas si le système est hétérogène.

Pour déterminer l'avancement maximal, on peut faire un tableau d'avancement.

	C(s) + CO ₂ (g) = 2 CO(g)			n_{tot}^g
État initial	0,5	1	0	1
État final	0,5 - ξ	1 - ξ	2 ξ	1 + ξ

On en déduit aisément que : $\xi_{max} = 0,5 \text{ mol}$

4. Comparer ξ_{eq} et ξ_{max} pour savoir si la transformation est totale ou si le système est à l'équilibre

Une fois ces deux avancements déterminés, il faut se demander si les quantités de matière sont suffisantes pour atteindre l'équilibre.

- Si $\xi_{max} > \xi_{eq}$ alors il est possible d'atteindre l'**équilibre chimique** ($\xi = \xi_{eq}$)
- Si $\xi_{max} < \xi_{eq}$ alors la **transformation est totale** (l'équilibre n'est jamais atteint $\Delta_r G \neq 0$)

Pour calculer l'avancement à l'équilibre chimique, il faut déterminer la constante thermodynamique d'équilibre.

C'est à vous ! Déterminer si on a une réaction totale ou un équilibre chimique pour la transformation de de Boudouard utilisé en exemple.

Aucune hypothèse ne peut être effectuée pour cette transformation avec la valeur du K° car $K^\circ(1100 \text{ K}) = 9,4$.

1. Détermination de $x_{CO,eq}$

À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ donc $Q_{r,eq} = K^\circ(T) \Leftrightarrow K^\circ(T) = \frac{p_{CO,eq}^2}{p_{CO_2,eq} p^\circ} = \frac{x_{CO,eq}^2 p_{tot}^2}{x_{CO_2,eq} p^\circ} = \frac{x_{CO,eq}^2}{(1-x_{CO,eq})} \times \frac{p_{tot}}{p^\circ}$

En résolvant, on obtient : $x_{CO,eq} = 0,91$

2. Détermination de ξ_{eq}

$$x_{CO,eq} = \frac{n_{CO}}{n_{tot,gaz}} = \frac{2\xi_{eq}}{1+\xi_{eq}} = 0,91$$

En résolvant, on obtient : $\xi_{eq} = 0,83 \text{ mol}$.

3. Déterminer si la réaction est totale

À l'état final, il n'y a plus de carbone graphite, le système ne comporte que des gaz et l'enthalpie libre de réaction n'est pas nulle.

C. VARIATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES AU COURS DE LA TRANSFORMATION À T, P CONSTANTS

On rappelle que la transformation est supposée isotherme, isobare.

1. Variation d'enthalpie ΔH , lien avec le transfert thermique

Variation d'enthalpie : $\Delta H_{chim} = \xi \times \Delta_r H^\circ = Q$

Pour la réaction de Boudouard : $\Delta H_{chim} = Q = \xi \times \Delta_r H^\circ = 0,5 \times 173 = 86,5 \text{ kJ} > 0$: réaction endothermique

2. Variation d'enthalpie libre ΔG

$$\Delta G = G_{\text{état-final}} - G_{\text{état-initial}}$$

$$\Delta G = \sum_{\text{Constituants } j} \mu_{j,\text{état-final}} n_{j,\text{état-final}} - \sum_{\text{Constituants } k} \mu_{k,\text{état-initial}} n_{k,\text{état-initial}}$$

Dans notre réaction exemple : Équilibre de Boudouard : $C(\text{gr}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}(\text{g})$.

Composition initiale : 0,5 mol de $C(\text{gr})$ et 1,0 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ (pas de CO initialement).

Avancement et état final : La réaction consomme 0,5 mol de $C(\text{gr})$ et 0,5 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ pour former 1,0 mol de $\text{CO}(\text{g})$. À l'état final, il reste 0 mol de $C(\text{gr})$, 0,5 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ et 1,0 mol de $\text{CO}(\text{g})$.

$$\Delta G = 1 \times \mu_{\text{CO}, \text{état-final}} + 0,5 \times \mu_{\text{CO}_2, \text{état-final}} - 0,5 \times \mu_{C, \text{état-initial}} - 1 \times \mu_{\text{CO}_2, \text{état-initial}}$$

$$\Delta G = 1 \times \left(\mu_{\text{CO}}^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{CO}, \text{état-final}}}{p^\circ} \right) + 0,5 \times \left(\mu_{\text{CO}_2}^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2, \text{état-final}}}{p^\circ} \right) - 0,5 \times \mu_C^\circ - 1 \times \left(\mu_{\text{CO}_2}^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2, \text{état-initial}}}{p^\circ} \right)$$

$$\Delta G = \mu_{\text{CO}}^\circ + \mu_{\text{CO}_2}^\circ(0,5 - 1) - 0,5 \mu_C^\circ + RT \left(\ln \frac{p_{\text{CO}, \text{état-final}}}{p^\circ} + 0,5 \ln \frac{p_{\text{CO}_2, \text{état-final}}}{p^\circ} - \ln \frac{p_{\text{CO}_2, \text{état-initial}}}{p^\circ} \right)$$

$$\Delta G = \mu_{\text{CO}}^\circ - 0,5 \mu_{\text{CO}_2}^\circ - 0,5 \mu_C^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{CO}, \text{état-final}} \times \sqrt{p_{\text{CO}_2, \text{état-final}}}}{p_{\text{CO}_2, \text{état-initial}} \times \sqrt{p^\circ}}$$

Comme la réaction est supposée isobare, on a : $p_{\text{tot}, \text{état-initial}} = p_{\text{tot}, \text{état-final}} = p_{\text{tot}}$

$$\Delta G = 0,5(2 \mu_{\text{CO}}^\circ - \mu_{\text{CO}_2}^\circ - \mu_C^\circ) + RT \ln \frac{x_{\text{CO}, \text{état-final}} p_{\text{tot}} \times \sqrt{x_{\text{CO}_2, \text{état-final}} p_{\text{tot}}}}{x_{\text{CO}_2, \text{état-initial}} p_{\text{tot}} \times \sqrt{p^\circ}}$$

$$\Delta G = 0,5 \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \frac{x_{\text{CO}, \text{état-final}} \times \sqrt{x_{\text{CO}_2, \text{état-final}} p_{\text{tot}}}}{x_{\text{CO}_2, \text{état-initial}} \times \sqrt{p^\circ}}$$

Application numérique pour une température de 1100 K

$$\Delta G = 0,5 * (-25 * 10^3) + 8,31 * 1100 * \ln \left(\frac{(1/1,5) \times \sqrt{(0,5/1,5) * 10^5}}{1 \times \sqrt{10^5}} \right) = -21 \text{ kJ}$$

C'est à vous ! Savoir refaire l'application précédente

3. Entropie créée S_c

Le calcul de la variation d'enthalpie libre au cours de la transformation chimique permet également de calculer l'**entropie créée au cours de la transformation**. On sait que $dG = -T \delta S_c$ à T, P constants

En intégrant entre l'E.I. et l'E.F. pour une transformation isotherme : $\Delta G = -T S_c$, donc :

$$S_c = -\frac{\Delta G}{T}$$

4. Variation d'entropie

On sait que : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Dans l'exemple de réaction choisie : $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{86,5 + 21}{1100} = 98 \text{ J.K}^{-1}$

Nous avons réussi, dans cet exemple, à parfaitement **caractériser un état d'équilibre pour une valeur de T, de P et une composition initiale donnée**. Mais comment évolue cet état d'équilibre en fonction de ces paramètres ?

Bilan

- **Relation de Van't Hoff :**

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

- Permet de connaître l'évolution de K° en fonction de la température

- **Exothermique :** $\Delta_r H^\circ < 0$ donc $K^\circ \searrow$ si $T \nearrow$

- **Endothermique :** $\Delta_r H^\circ > 0$ donc $K^\circ \nearrow$ si $T \nearrow$

- **Athermique :** $\Delta_r H^\circ = 0$ donc K° indépendant de T

- Permet de connaître $K^\circ(T_2)$ à partir de $K^\circ(T_1)$

- Savoir retrouver la relation suivante : $K^\circ(T_2) = K^\circ(T_1) \exp \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)$

- **Autres méthodes de détermination K° à une température T donnée :**

- Par combinaison de constantes $K^\circ_i(T)$ pour des réactions successives.

Écrire la réaction d'intérêt (r) comme combinaison linéaire des réactions (r_i) : $(r) = \sum_i \lambda_i (r_i)$ puis $K^\circ = \prod_i (K_i(T))^{\lambda_i}$

- À partir de $\Delta_r G^\circ(T)$, via la relation $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$

$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ supposés constants avec l'approximation d'Ellingham (sans changement d'état)

- Équilibre vs transformation totale :

- Question à se poser : Est-il possible d'atteindre l'avancement ξ_{eq} tel que $\Delta_r G = 0$?
- Avancement maximal ξ_{max} déterminé avec un tableau d'avancement en supposant une réaction totale.
- Avancement pour obtenir l'équilibre ξ_{eq} déterminé par la loi de Guldberg et Waage $K^\circ = Q_r(\xi_{eq})$.
- Équilibre si $\xi_{max} \geq \xi_{eq}$
- Transformation totale si $\xi_{max} < \xi_{eq}$

- Variation de grandeurs thermodynamiques au cours d'une réaction à T, P constants

- $\Delta H_{chim} = \xi \times \Delta_r H^\circ = Q$ (ξ est égale à ξ_{max} si la réaction est totale ou ξ_{eq} si la réaction est équilibrée)
- $\Delta G = \sum_{\text{Constituants } j} \mu_{j,\text{état-final}} n_{j,\text{état-final}} - \sum_{\text{Constituants } k} \mu_{k,\text{état-initial}} n_{k,\text{état-initial}}$
- $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$

OCM (10 questions)

- D'après la relation de Van't Hoff, pour une réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$), une augmentation de température provoque :
A. Une diminution de K°
B. Une augmentation de K°
C. Aucune variation de K°
D. Une inversion du sens spontané
- La relation intégrée de Van't Hoff reliant $K^\circ(T_1)$ et $K^\circ(T_2)$ suppose que :
A. $\Delta_r G^\circ$ est constant
B. $\Delta_r H^\circ$ est constant
C. $\Delta_r S^\circ$ dépend de T
D. $T_1 = T_2$
- Quelle est l'expression correcte de la relation intégrée de Van't Hoff ?
A. $\ln(K^\circ(T_2)/K^\circ(T_1)) = -\Delta_r G^\circ/R \times (1/T_2 - 1/T_1)$
B. $K^\circ(T_2) = K^\circ(T_1) \times \exp(\Delta_r H^\circ/RT_2)$
C. $K^\circ(T_2) = K^\circ(T_1) \times \exp[\Delta_r H^\circ/R \times (1/T_1 - 1/T_2)]$
D. $K^\circ(T_2) = K^\circ(T_1) \times \exp[-\Delta_r S^\circ/R \times \ln(T_2/T_1)]$
- Si une réaction est athermique ($\Delta_r H^\circ = 0$), alors :
A. $\Delta_r G^\circ = 0$ à toute température
B. $\Delta_r S^\circ$ est nul
C. K° est indépendant de la température
D. La réaction ne peut être spontanée
- Pour une réaction composée de deux réactions successives r1 et r2, on a $K^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ$ si :
A. $r = r_1 + r_2$
B. $r = r_1 - r_2$
C. $r = 2r_1 + 0.5r_2$
D. r1 et r2 ont le même $\Delta_r H^\circ$
- Quelle relation est correcte pour déterminer $K^\circ(T)$ à partir de $\Delta_r G^\circ$?
A. $K^\circ = RT \times \Delta_r G^\circ$
B. $\ln K^\circ = -\Delta_r G^\circ / RT$
C. $\Delta_r G^\circ = -R \ln K^\circ$
D. $K^\circ = \exp(-RT / \Delta_r G^\circ)$
- En supposant $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ constants, on peut écrire :
A. $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ + T \Delta_r S^\circ$
B. $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r S^\circ - T \Delta_r H^\circ$
C. $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$
D. $\Delta_r G^\circ(T) = -T \ln(K^\circ)$
- Si $\xi_{eq} < \xi_{max}$, alors on peut conclure que :
A. La réaction est athermique
B. La transformation est totale
C. L'équilibre est atteignable
D. $\Delta_r H^\circ > 0$
- Le critère d'équilibre $\Delta_r G = 0$ est atteint :
A. Lorsque $\xi = \xi_{max}$
B. Lorsque $Q_r = 1$
C. Lorsque $\Delta_r H^\circ = 0$
D. Lorsque $Q_r = K^\circ$
- À T, P constants, la chaleur échangée pendant la réaction est donnée par :
A. ΔG
B. ΔS
C. ΔH
D. ξ_{eq}

III- PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA POSITION D'UN ÉQUILIBRE

A. VARIANCE D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE À L'ÉQUILIBRE : $v = X - Y$

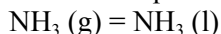
Les paramètres intensifs permettent la description de l'équilibre physico-chimique

L'état d'équilibre d'un système à l'équilibre physico-chimique est décrit par des **paramètres intensifs** :

- Les **paramètres physiques** : température T et pression P
- Les **paramètres de composition** : la fraction molaire de chaque constituant dans une phase, notée x_i^φ

Impossibilité de fixer indépendamment P et T pour un système en équilibre de phase

Exemple introductif : Considérons l'équilibre de phase suivant :



Les variables intensives permettant la description du système sont :

Paramètres physiques : P, T

Paramètres de compositions : fractions molaires de l'ammoniac $x_{\text{NH}_3}^{\text{l}}$

et $x_{\text{NH}_3}^{\text{g}}$, qui valent 1 ici puisque l'ammoniac est pur.

Peut-on fixer indépendamment P et T pour ce système tout en restant à l'équilibre ?

Ce problème a été étudié en physique, en PCSI, à l'aide des diagrammes (P, T) : à température fixée, l'équilibre de phase n'a lieu qu'à une seule et unique pression (la pression de vapeur saturante).

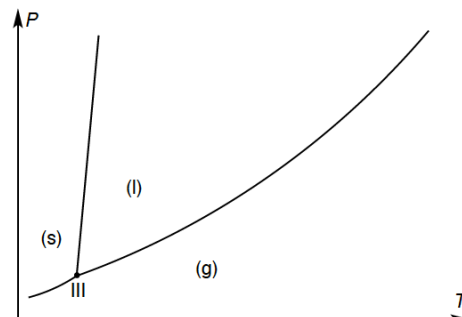
L'expérimentateur ne peut donc choisir qu'un seul paramètre : soit la température, soit la pression du système. Il possède **un unique degré de liberté**.

Que se passe-t-il si on essaie de modifier la température à pression constante ?

Dans ce cas, on observe une **rupture d'équilibre** : **une des deux phases disparaît**.

On peut le prédire en s'aidant du diagramme (P, T) dans ce cas :

- Si on augmente la température, l'ammoniac devient entièrement gazeux.
- Si on diminue la température, l'ammoniac devient entièrement liquide



Définition de la variance

Variance : Nombre maximal de paramètres intensifs que l'expérimentateur peut choisir indépendamment sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système étudié (le nombre de phases, l'existence d'équilibres chimiques).

La variance correspond également au nombre minimal de paramètres intensifs dont l'expérimentateur doit indépendamment se donner les valeurs pour pouvoir caractériser complètement l'état d'équilibre du système chimique.

Dans l'exemple précédent : la variance est égale à 1. L'expérimentateur peut choisir soit la valeur de T , soit la valeur de P .

Méthode de calcul de la variance :

1. Lister tous les paramètres intensifs de description du système (pression P , température T , fractions molaires de chaque constituant dans chaque phase). On en compte X .
2. Lister les contraintes imposées au système par l'état d'équilibre :
 - Les **relations de Guldberg et Waage** $K^\circ = Q_r$ pour chaque équilibre.
 - Les **relations entre fractions molaires** des constituants d'une même phase : $\sum_i x_i^\varphi = 1$
 - Éventuellement, une équation traduisant l'électroneutralité de la matière

On en compte Y .

3. Calculer la variance :

$$v = X - Y$$

C'est à vous ! Calcul de la variance sur l'équilibre de phase de l'ammoniac. Vérifier que l'on ne peut pas fixer la pression et la température indépendamment.

Paramètres intensifs de description du système à l'équilibre : P , T , $x_{NH_3}^l$ et $x_{NH_3}^g$.

Déduction de X :

Relations entre ces paramètres intensifs :

- Les composés sont purs donc $x_{NH_3}^l = 1$ et $x_{NH_3}^g = 1$
- Le système est à l'équilibre : $K^\circ(T) = Q_r = \frac{P_{NH_3}}{P^\circ}$

Déduction de Y :

Calcul de la variance :

C'est à vous ! Donner la valeur de la variance dans les exemples suivants :

- Système siège de l'équilibre suivant : $3 H_2 (g) + N_2 (g) = 2 NH_3 (g)$
- Système siège des deux équilibres suivant :
 (1) $3 H_2 (g) + N_2 (g) = 2 NH_3 (g)$
 (2) $NH_3 (g) = NH_3 (l)$
- Système siège de l'équilibre de la réaction de Boudouard : $C (gr) + CO_2 (g) = 2 CO (g)$

B. CAS DE DIMINUTION DE LA VARIANCE

1. Par des conditions supplémentaires imposées au système

L'expérimentateur impose généralement des conditions supplémentaires au système.

Par exemple :

- Fixer la température ou bien la pression du système
- Partir d'un mélange initial défini ce qui engendrera des relations entre quantités de matière des différents constituants physico-chimiques.

Cela introduit des relations supplémentaires entre paramètres intensifs à prendre en compte. La variance prend une valeur dite **réduite**.

C'est à vous ! Soit un système siège de l'équilibre suivant $CO (g) + H_2O (g) = CO_2 (g) + H_2 (g)$

1. Calculer la variance de ce système.

2. On part initialement d'un mélange stœchiométrique de monoxyde de carbone et d'eau à l'état vapeur. Que devient le nombre de degré de liberté ?

Faire un tableau d'avancement :

	CO(g)	+	H ₂ O (g)	=	CO ₂ (g)	+	H ₂ (g)
Etat initial	n		n		0		0
Etat final	n - ξ		n - ξ		ξ		ξ

D'après le tableau d'avancement, on déduit de nouvelle(s) relation(s) :
Calcul de la valeur réduite v' de la variance :

Une fois le nombre de degré de liberté du système à l'équilibre identifié, la question à se poser est : *peut-on choisir n'importe lesquels des paramètres intensifs qui décrivent le système ?*

2. Par une variable de description qui n'est pas un facteur d'équilibre

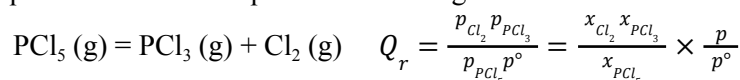
Facteur d'équilibre : Variable de description d'un système telle que sa variation entraîne une modification de l'état d'équilibre du système.

A priori, tout paramètre intensif est un facteur d'équilibre. Cependant, dans certains cas, la température T et la pression P ne sont pas facteurs d'équilibre :

- La **température** est quasiment toujours facteur d'équilibre puisque la constante thermodynamique d'équilibre dépend de la température.

La seule exception est le cas des **réactions athermiques** pour lesquelles la **constante thermodynamique d'équilibre ne dépend pas de la température**.

- La **pression** est **facteur d'équilibre** si elle apparaît lorsque l'on écrit l'expression du quotient réactionnel. Il est possible de montrer que c'est le cas si la quantité totale de gaz évolue au cours de la transformation.



La pression est facteur d'équilibre.



La pression n'est pas facteur d'équilibre.



Si un **paramètre intensif n'est pas facteur d'équilibre**, il faut le **retirer également du nombre de degré de liberté** !

C'est à vous ! Retour sur le système siège de l'équilibre $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. On avait trouvé $v'=2$. La pression est-elle un facteur d'équilibre ?

La variance réduite v' est en réalité de 1. Si on fixe la température T , le système est entièrement caractérisé

Considérons un système à l'équilibre. L'expérimentateur **perturbe ce système en modifiant un des facteurs d'équilibre**. Le système évolue, jusqu'à se retrouver dans un **nouvel état de repos**.

Deux issues sont possibles :

- Si le nombre de degrés de libertés est suffisant, les équilibres sont déplacés : on parle de **déplacement d'équilibre**.
- Sinon, on observe une **rupture d'équilibre** : l'un des constituants de l'équilibre disparaît et on obtient un nouveau système physico-chimique.

Bilan

- **Variance** : Nombre maximal de paramètres intensifs que l'expérimentateur peut choisir indépendamment sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système étudié (le nombre de phases, l'existence d'équilibres chimiques).
- **Calcul de la variance** : Définie par la relation $v = X - Y$, où X est le nombre de variables intensives (température, pression, concentrations...), et Y le nombre de relations entre ces paramètres (équilibres, fraction molaire, ...).
- **Exemple de système**
 - **Invariant ($v = 0$)** : point triple dans le diagramme P, T . L'équilibre thermodynamique ne peut être défini que pour deux valeurs précises de P et de T .
 - **Monovariant ($v = 1$)** : Le système eau liquide $\rightleftharpoons$ eau vapeur. On peut choisir T librement (et P est alors imposé) ou P librement (et T est alors imposé).

- **Diminution de la variance par des conditions supplémentaires** : lorsqu'on impose une contrainte externe (ex. : T ou P fixe), la variance diminue car on réduit le nombre de variables libres possibles.
- **Diminution apparente de la variance** : Une variable peut être **non pertinente** pour l'équilibre. Par exemple :
 - La température T pour une réaction athermique
 - La pression P si elle n'apparaît pas dans le Q_r

QCM :

1. La variance d'un système est définie comme :
 - A. Le nombre de phases en équilibre
 - B. Le nombre de paramètres mesurables
 - C. Le nombre de variables intensives que l'on peut fixer librement sans déstabiliser l'équilibre
 - D. Le nombre de réactions chimiques impliquées
2. Dans la formule $v = X - Y$, le terme Y correspond :
 - A. Au nombre de phases présentes
 - B. Au nombre de constituants chimiques
 - C. Aux variables fixées par l'expérimentateur
 - D. Aux relations entre les variables (équilibres, conservations...)
3. Au point triple de l'eau dans le diagramme P,T, la variance vaut :
 - A. 1
 - B. 2
 - C. 0
 - D. -1
4. Le système $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(v)}$ à l'équilibre est :
 - A. Invariant
 - B. Monovariant
 - C. Bivariant
 - D. Trivariant
5. Si on impose une température fixe à un système initialement monovariant, il devient :
 - A. Bivariant
 - B. Monovariant
 - C. Invariant
 - D. Impossible à définir
6. Quelle situation correspond à une diminution apparente de la variance ?
 - A. Le système passe de trois à deux phases
 - B. Une contrainte extérieure est imposée (P fixée)
 - C. Une variable ne modifie pas Q_r (ex : P dans une réaction condensée)
 - D. Un équilibre chimique supplémentaire apparaît
7. Dans une réaction athermique, la température :
 - A. Est un facteur d'équilibre
 - B. Fait varier $\Delta_r G^\circ$
 - C. Fait varier K°
 - D. N'influence pas la position de l'équilibre
8. Si une variable (autre que la température) n'apparaît pas dans le Q_r , alors :
 - A. Elle n'est pas un facteur d'équilibre
 - B. Elle influence la vitesse de réaction
 - C. Elle modifie la constante K°
 - D. Elle modifie l'avancement à l'équilibre
9. Quel ensemble constitue correctement X dans la formule $v = X - Y$?
 - A. T, P, fraction molaire, volume
 - B. T, P, fraction molaire
 - C. Volume, masse, temps
 - D. Nombre de constituants, nombre de phases
10. Un système est monovariant si :
 - A. Il est constitué d'un seul constituant
 - B. Deux phases sont en équilibre et une seule variable peut être choisie librement
 - C. Il y a deux équilibres simultanés
 - D. Trois phases coexistent à température constant

IV- OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ PHYSICO-CHIMIQUE : EXEMPLE DU PROCÉDÉ HABER-BOSCH

A. MÉTHODE D'OPTIMISATION

1. Optimiser une synthèse industrielle : généralités

L'objectif de cette partie est de comprendre comment optimiser un procédé chimique. Il va donc falloir trouver les **conditions opératoires pour effectuer la transformation dans des conditions optimales** :

- Règles de sécurité
- Minimisation du coût de production : réactifs purifiés ou non, optimisation énergétique
- Facilité d'isoler le produit d'intérêt à l'issue de la transformation
- Rendement élevé
- Transformation rapide

D'un point de vue thermodynamique, nous allons majoritairement nous intéresser à l'obtention d'un **rendement élevé**.

2. Optimiser le rendement en regardant l'influence d'un paramètre intensif

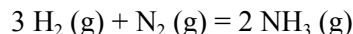
Méthode :

1. Le système considéré **initialement** est à l'**équilibre**.
2. **Un seul paramètre intensif est modifié** (T ou P ou ajout d'un constituant). Les autres paramètres intensifs sont gardés constants.
3. L'impact de ce paramètre sur l'équilibre sera étudié : la modification de ce paramètre permet-elle de former plus ou moins de produit ?

3. Synthèse du procédé Haber-Bosch : $\nu = 3$

Présentation et Histoire du Procédé Haber Bosch

Pour illustrer l'étude, nous allons nous intéresser à un processus industriel particulier : le **procédé Haber-Bosch**, qui permet la **synthèse de l'ammoniac**. Ce procédé a été mis au point en Allemagne au début du XX^{ème} siècle et a valu à Fritz Haber le **prix Nobel de Chimie en 1918**. Il a ensuite été exploité par la société allemande BASF.



Utilité industrielle

Ce procédé est extrêmement important à l'échelle industrielle puisqu'il permet de transformer le diazote, naturellement présent dans l'atmosphère, en ammoniac qui peut ensuite être converti en acide nitrique, en urée ou encore en nitrate d'ammonium, tous d'intérêt pour la fabrication d'engrais ou d'explosifs. En 2013, 140 millions de tonnes d'ammoniac ont été produits, via ce procédé.

Nombre de degrés de liberté pour le système

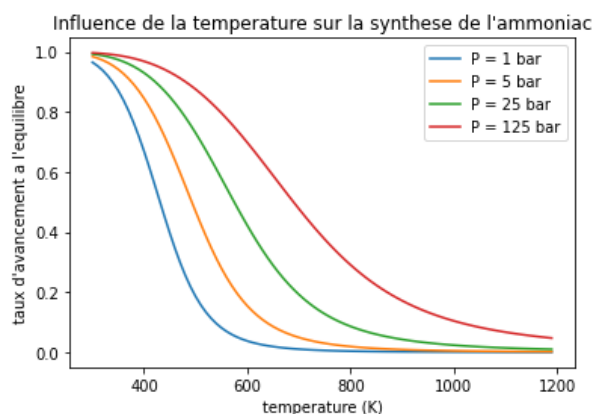
$\nu = 3$, l'expérimentateur peut choisir 3 paramètres indépendants

On va donc regarder l'influence de 3 paramètres pour optimiser cette transformation : température, pression et composition du mélange initial.

B. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

1. Résultats expérimentaux et interprétation

Résultats expérimentaux : En considérant un mélange stœchiométrique de diazote et de dihydrogène.



Interprétation des résultats :

- La température est bien un facteur d'équilibre : Une **modification de la température**, en gardant les autres paramètres constants, entraîne bien une **modification de la constante thermodynamique d'équilibre**.
- A pression constante et à composition initiale constante, il est thermodynamiquement plus favorable de **travailler à basse température**, pour maximiser le rendement en ammoniac.

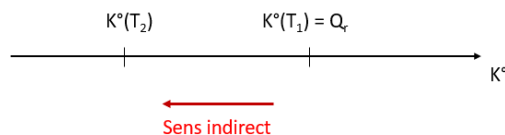
2. Démonstration

$$\text{Relation de Van't Hoff : } \frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Pour le procédé Haber-Bosch : $\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ/mol}$

1. Le système est initialement à l'équilibre donc $Q_r = K^\circ(T_1)$.
2. L'expérimentateur augmente la température du système jusqu'à une température $T_2 > T_1$. La pression et la composition du système n'ont pas changé.
Ainsi, cela entraîne une **modification de la constante thermodynamique d'équilibre**. Le quotient réactionnel n'est pas modifié.
3. La réaction est exothermique : $\Delta_r H^\circ < 0$
D'après la loi de Van't Hoff, $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} < 0$: la fonction $\ln K^\circ(T)$ est décroissante

donc si $T_1 < T_2$ alors $K^\circ(T_1) > K^\circ(T_2)$



4. Ainsi, $Q_r > K^\circ(T_2)$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} > 0$$

5. **Condition d'évolution spontanée d'un système chimique :** $\Delta_r G d\xi < 0$

donc $d\xi < 0$: le système évolue dans le sens indirect.

Pour la synthèse de l'ammoniac, il vaut mieux travailler à « basse température ».

C'est à vous ! Savoir refaire la démonstration précédente

3. Calcul de la température d'inversion

Une étude plus approfondie montre que : $\Delta_r G^\circ (kJ/mol) = -92,2 + 0,200 \times T$

La **température d'inversion** pour cette transformation chimique est la température pour laquelle : $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$

$$\text{donc : } T_i = \frac{92,2}{0,200} = 460 \text{ K}$$

Ainsi, il faut travailler à une température inférieure à 460 K pour que cette transformation chimique soit thermodynamiquement favorable.

4. Cas général pour l'influence de la température sur une réaction

D'après la **loi de Van't Hoff**,

- Si la réaction est **endothermique** $\Delta_r H^\circ > 0$, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la constante thermodynamique d'équilibre. Le système évolue dans le sens direct.
- Si la réaction est **exothermique** $\Delta_r H^\circ < 0$, une augmentation de la température entraîne une diminution de la constante thermodynamique d'équilibre. Le système évolue dans le sens indirect.

Si la température augmente, le déplacement de la réaction se fera dans le sens endothermique (tel que $\Delta_r H^\circ > 0$).

C. INFLUENCE DE LA PRESSION

1. Résultats expérimentaux

Résultats expérimentaux : même graphique que pour la température

Interprétation :

- La pression est bien un facteur d'équilibre : Une **modification de la pression du système**, sans changer la température, va avoir des **conséquences sur la valeur du quotient de réaction**.
- A température constante et à composition chimique initiales identiques, il est thermodynamiquement plus favorable de **travailler à haute pression**, pour maximiser le rendement en ammoniac.

2. Démonstration

Méthode pour étudier l'influence de la pression :

1. Le système est initialement à l'équilibre donc $Q_r(P_1) = K^\circ(T)$.
2. L'expérimentateur augmente la pression du système jusqu'à une pression P_2 , ce qui modifie le quotient réactionnel. La température est constante donc K° n'a pas changé.
3. Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, il est possible d'écrire l'expression du quotient réactionnel.

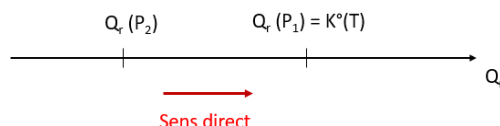
$$Q_r = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \times x_{H_2}^3} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

Si $P_2 > P_1$ alors $Q_r(P_2) < Q_r(P_1)$

4. Ainsi,

$$Q_r(P_2) < K^\circ(T)$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} < 0$$



5. **Condition d'évolution spontanée d'un système chimique :** $\Delta_r G d\xi < 0$

donc $d\xi > 0$: le système évolue dans le sens direct.

C'est à vous ! Savoir refaire la démonstration précédente

Pour la synthèse de l'ammoniac, il vaut mieux travailler à « haute pression ».

! Si la pression n'intervient pas dans l'expression du quotient de réaction, c'est que la pression n'est pas facteur d'équilibre.

3. *Cas général pour l'influence de la pression sur une réaction : principe de Le Chatelier*

D'une manière plus générale, le résultat pourra être retenu ainsi :

Une augmentation de la pression à T constante provoque un **déplacement d'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz dans le système.**

Remarque : Ce résultat est dû au fait que le système tend à s'opposer aux contraintes que l'expérimentateur exerce sur lui. C'est ce qu'on appelle le **principe de modération de Le Chatelier (1884)**.

Principe de modération de Le Chatelier

Lorsque la modification d'un facteur d'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère les effets.

D. OPTIMISATION DU MÉLANGE INITIAL DES RÉACTIFS

1. Influence des gaz inertes ou des impuretés

Le gaz est introduit dans le réacteur à la composition suivante : Dihydrogène $H_2(g)$: $x_{H_2} = 0.69$, Diazote $N_2(g)$:

$x_{N_2} = 0.23$, Argon $Ar(g)$: $x_{Ar} = 0.02$, Méthane $CH_4(g)$: $x_{CH_4} = 0.02$

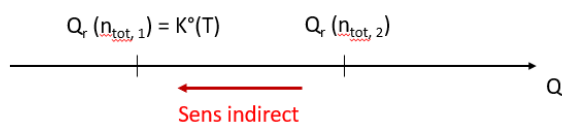
On observe la présence d'impuretés comme de l'argon ou du méthane : est-ce important ?

Méthode pour étudier l'influence de l'ajout d'un constituant :

1. Le système est initialement à l'équilibre donc $Q_r(n_{tot,1}) = K^\circ(T)$.
2. L'expérimentateur ajoute un gaz inerte dans le système, jusqu'à ce que la quantité totale de gaz vaille $n_{tot,2}$, ce qui modifie le quotient réactionnel. La température est constante donc K° n'a pas changé.
3. Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, il est possible d'écrire l'expression du quotient réactionnel, en fonction de $n_{tot,g}$.

$$Q_r = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \times x_{H_2}^3} \times \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2 = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \times n_{H_2}^3} \times n_{tot}^2 \times \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$$

Si $n_{tot,2} > n_{tot,1}$ alors $Q_r(n_{tot,2}) > Q_r(n_{tot,1})$



4. Ainsi,

$$Q_r(n_{tot,2}) > K^\circ(T)$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} > 0$$

5. Condition d'évolution spontanée d'un système chimique : $\Delta_r G d\xi < 0$

donc $d\xi < 0$: le système évolue dans le sens indirect.

C'est à vous ! Savoir refaire la démonstration précédente

Pour la synthèse de l'ammoniac, il vaut mieux travailler **en l'absence de gaz inerte**. Leur quantité doit être minimisée.



Bien regarder les paramètres qui sont gardés constants au cours d'un tel raisonnement !!

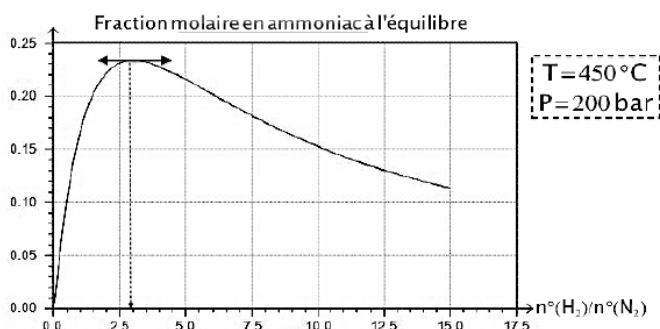
Si on travaille à **température et volume constant** : À l'équilibre :

$$K^\circ = Q_{r,eq} = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \times n_{H_2}^3} \times \left(\frac{PV}{RT}\right)^2 \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \times n_{H_2}^3} \times \left(\frac{V}{RT}\right)^2 \times P^{\circ 2}$$

Dans ce cas, l'ajout d'un gaz inerte n'a aucun effet !

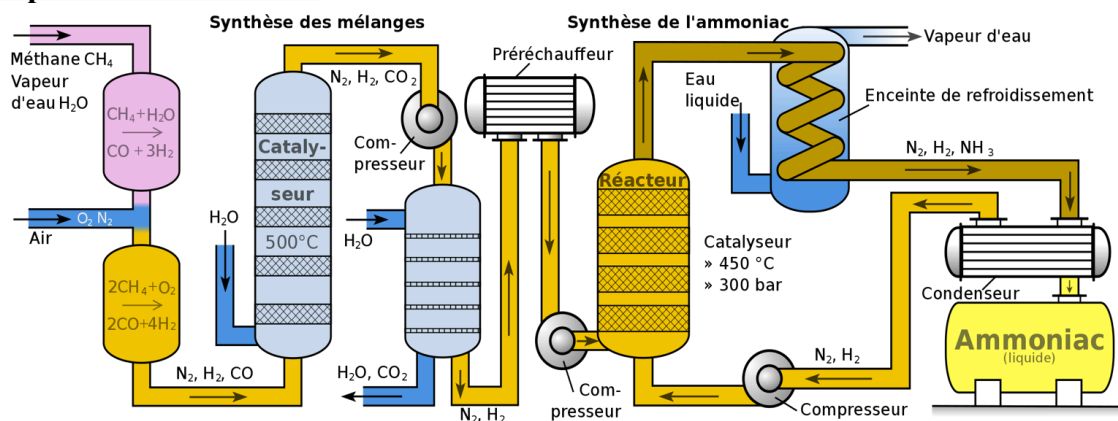
2. Influence des proportions initiales de réactifs

Choix des proportions initiales de réactif :



La fraction molaire en ammoniac à l'équilibre est la plus grande si les réactifs sont introduits en **proportions stœchiométriques**.

Bilan sur le procédé Haber-Bosch



- Le mélange réactionnel est introduit dans les proportions stœchiométriques. C'est conforme à l'étude précédente.
- La pression au sein du réacteur est choisie pour être **autour de 200 bar**. C'est conforme à l'étude précédente.
- Le choix industriel est de travailler à **environ 400 °C**, cela n'est pas conforme à l'étude précédente.

Cependant, il est important de prendre en compte des **considérations cinétiques** : l'augmentation de température est choisie ici pour **accroître la vitesse de la réaction**. En effet, à une température inférieure à la température d'inversion, la vitesse de la synthèse de l'ammoniac est trop faible pour être exploitable.

De plus, pour optimiser l'aspect cinétique de cette transformation chimique, un **catalyseur à base de fer** est introduit.

Le **taux de conversion en ammoniac** reste peu élevé à cette température (**autour de 20%**). Il convient de recycler les réactifs qui n'ont pas réagi.

BILAN

Notion	Liée à / Dépend de / Influence	Relation ou raisonnement
$\Delta_r G$	$\Delta_r G^\circ$, Q_r , ξ	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$; régit le sens d'évolution : $\Delta_r G \times d\xi \leq 0$
$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, T	$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ ($\rightarrow$ approximation d'Ellingham si pas de changement d'état)
Q_r (quotient réactionnel)	Concentrations, pressions partielles	Q_r dépend de l'état du système ; $Q_{r,eq} = K^\circ$ à l'équilibre
$K^\circ(T)$	$\Delta_r G^\circ$, T	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ(T)) \Rightarrow K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$
Équilibre chimique	$\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow Q_r = K^\circ(T)$	L'équilibre est atteint quand $\Delta_r G = 0$
Température T	$\Delta_r G^\circ$, K° , ξ_{eq}	T influence $\Delta_r G^\circ$, donc K° , donc ξ_{eq}
$\Delta_r H^\circ$	Variation de K° avec T (Van't Hoff)	$d(\ln K^\circ)/dT = \Delta_r H^\circ / RT^2 \rightarrow$ signe de $\Delta_r H^\circ$ donne évolution de K° avec T
Variance v	X (variables), Y (relations)	$v = X - Y$; indique combien de variables intensives on peut choisir sans rompre l'équilibre
Facteurs d'équilibre	Paramètres présents dans Q_r ou $K^\circ(T)$	Si un paramètre n'apparaît pas dans Q_r , il n'est pas un facteur d'équilibre
ξ_{eq} (avancement à l'équilibre)	Q_r , K° , $\Delta_r G$	Déterminé par $Q_r = K^\circ(T) \rightarrow$ dépend des conditions extérieures (T, P, concentrations...)
ξ_{max} (avancement total)	Conditions stœchiométriques, tableau d'avancement	Si $\xi_{eq} > \xi_{max} \rightarrow$ réaction totale. Sinon équilibre
Spontanéité	$\Delta_r G$	$\Delta_r G < 0$: sens direct ; $\Delta_r G > 0$: sens indirect ; $\Delta_r G = 0$: équilibre
Changement d'état	$\Delta G = 0$; $\Delta H = T\Delta S$	Cas particulier d'équilibre : point de fusion, vaporisation...

Chaîne de dépendance logique : exemple avec l'effet de la température

- Fixation d'une nouvelle température T : La température extérieure du système est modifiée (facteur d'équilibre si la réaction n'est pas athermique).
- Variation de $\Delta_r G^\circ$: Approximation d'Ellingham $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, si $\Delta_r S^\circ$ non nul, $\Delta_r G^\circ$ varie avec T
- Modification de $K^\circ(T)$
 $\rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$, une variation de $\Delta_r G^\circ$ entraîne une variation de $K^\circ(T)$.
 $\rightarrow$ La composition du système change donc en fonction de la température
- Inégalité entre Q_r et $K^\circ(T)$: Avant modification, le système était à l'équilibre avec $Q_{r,eq} = K^\circ(T_1)$. Après changement de température, le système n'est plus à l'équilibre $Q_r \neq K^\circ(T_2)$.
- $\Delta_r G \neq 0$: $\Delta_r G = RT \ln(Q_r / K^\circ)$, la réaction devient spontanée dans un sens pour rétablir l'équilibre.
- Évolution de l'avancement ξ : Avancement ξ dans le sens direct si $Q_r < K^\circ$ ou indirect si $Q_r > K^\circ$.
- Nouvel état d'équilibre atteint : Lorsque $Q_r = K^\circ(T_2)$, $\Delta_r G = 0$ et le système est de nouveau à l'équilibre à T_2 .

Correction OCM :

Partie I : 1C 2CD 3B 4C 5B 6C 7B 8D 9C 10B

Partie II : 1A 2B 3C 4C 5A 6B 7C 8C 9D 10C

Partie III : 1C 2D 3C 4B 5C 6C 7D 8A 9B 10B