

Chimie: Chap 1: Deuxième principe de la thermodynamique appliqués aux transferts. I-E

Ide: 2^{ème} principe $\rightarrow$ évaluation d'un système initialement hors équilibre.

- $\hookrightarrow$ Évolution spontanée $\rightarrow$ création d'entropie
- $\hookrightarrow$ Équilibre atteint $\rightarrow$ réversibilité.

I) Enthalpie libre : nouvelle fonction d'état énergétique

1) Cas d'une transformation monobare et monotherme :
définition de l'enthalpie libre G

Entre 2 états d'équilibre thermodynamique et mécanique (en l'absence de travail utile

$$\begin{cases} P_1 = P_{ext} \rightarrow P_2 = P_{ext} \\ T_1 = T_{ext} \rightarrow T_2 = T_{ext} \end{cases}$$

1^{er} principe : $\Delta H = Q$

2^{ème} principe : $\Delta S = S_{ech} + S_c$

$$\Delta S = S_{ech} + S_c = \frac{Q}{T_{ext}} + S_c$$

$$\Delta H - T_{ext} \Delta S = -T_{ext} S_c$$

$$\Delta (H - TS) = -T_{ext} S_c$$

$$\Delta G = -T_{ext} S_c \quad \text{avec } G = H - TS$$

Signe de ΔG :

$\rightarrow$ Évolution spontanée $\rightarrow$ irréversible
 $\rightarrow$ À l'équilibre réversible

$$S_c > 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

$$S_c = 0 \rightarrow \Delta G = 0$$

On introduit la fonction d'état G homogène à une énergie, $G = H - TS$. Elle est décroissante et est minimale à l'équilibre. C'est un potentiel thermodynamique.

Remarque :

- Évolution monotherme et isobare, l'énergie libre $F = U - TS$
- Si le travail utile $W' \neq 0$, $\Delta G \leq W'$ l'enthalpie libre correspond à la max du travail récupérable.

2) Nouvelles identités thermodynamiques et évolution à P, T fixées

Pour les transformations monothermes et monobares, on a la même pression P et température T entre l'état initial et l'état final.

On calcule les variations des fonctions d'état sur un chemin isotherme et isobare car elles ne dépendent pas du chemin suiv.

a) Composition du système constant avec une transformation réversible.

$\rightarrow$ Énergie interne

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\heartsuit \quad dU = TdS - PdV \quad \text{avec } dS = \frac{Q}{T}$$

$$\hookrightarrow U(S, V)$$

$\rightarrow$ Enthalpie H

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP$$

$$\heartsuit \quad dH = TdS + VdP$$

$$\hookrightarrow H(T, P) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

→ Enthalpie libre

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT$$

$$\heartsuit \quad dG = -SdT + VdP$$

$$G(T, P)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

→ Relation de Gibbs-Helmholtz

$$G = H - TS$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{-H}{T^2} = -\frac{G}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$\heartsuit \quad \frac{-H}{T^2} = \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P$$

b) Cas de la variation de la composition du système chimique

Soit ξ l'avancement de la réaction

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

À température T et pression P fixées :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

• Évolution spontanée : $dG = -TSd\xi$

$$dG < 0 \rightarrow \Delta_r G d\xi < 0$$

Critère d'évolution!

• Pour l'équilibre à T, P fixées, G est minimal et $dG = 0 \rightarrow \Delta_r G = 0$ pour $\xi = \xi_{eq}$
État d'équilibre

G est bien le potentiel chimique adapté à l'évolution des systèmes chimiques à T et P fixées.

II) Potentiel chimique = μ !

1) μ = différentielle de l'enthalpie libre

Évolution d'un système composé de N constituants notés i .

$$dG = \underbrace{-SdT + VdP}_{\text{Système fermé à } T, P} + \underbrace{\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}}_{\text{Variation de composition du système}} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \text{ à } T, P \text{ fixés}$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \text{ avec } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = G_{m,i}$$

kJ/mol

Rappel : $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{Enthalpie libre de réaction}$$

2) Influence de T et de P sur le μ des corps purs

Corps pur $\rightarrow$ un seul constituant

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) dn$$

$$dG = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \mu^* dn$$

* Corps pur

Par extensivité,

$$G = n G_m^* = n \mu^*(T, P) \text{ avec } \mu^* = G_m^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P}$$

Étudions la variation de G et μ à composition fixée.

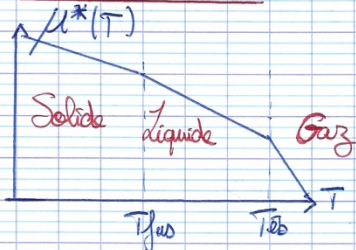
$$d\mu^* = dG_m = -S_m dT + V_m dP \\ = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right) dP$$

a) Influence de T

Intégration entre T_0 et T

$$\text{À } P^0 \text{ fixée, } d\mu^* = -S_m dT \\ \mu^*(T) - \mu^*(T_0) = -S_m^0 (T - T_0) \\ \text{(Valable dans une P donnée)}$$

Modèle linéaire



$$S_m^0(\text{solide}) < S_m^0(\text{liquide}) \ll S_m^0(\text{gaz}) \text{ et } S_m^0 > 0! \\ S_m^0 \rightarrow 0 \text{ à } T = 0 \text{ K pour les solides.}$$

b) Influence de P

$$\text{À } T \text{ fixée, } d\mu^* = V_m dP$$

$$\frac{d\mu^*}{dP} = V_m \rightarrow \text{On va l'utiliser pour les gaz parfaits}$$

Pour les phases condensées :

$$\mu^*(T) = \mu^0(T) \text{ Pas d'influence de } P \\ \text{Seul le } \mu^* \text{ du gaz dépend de } P!!!$$

3) Potentiel chimique du gaz parfait pur et du mélange de gaz parfaits.

a) Gaz parfait pur

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_T = V_m = \frac{RT}{P}$$

↳ Intégration à T fixée!

$$\mu^*(T, P) = RT \ln P + \psi(T)$$

État standard à P^0 et on met $\mu^0(T)$ potentielle chimique à T_0

Détermination constante $\psi(T)$:

$$\mu^0(T) = RT \ln P^0 + \psi(T)$$

$$\psi(T) = \mu^0(T) - RT \ln P^0$$

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \\ \text{État standard à } T \text{ sous } P^0$$

b) Mélange de gaz parfaits

On définit la pression partielle P_i :

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P = x_i P$$

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Un mélange de gaz parfaits crée de l'entropie.

Application: mélange de 2 gaz parfaits

Gaz parfait ① n_1 et Gaz parfait ② n_2

mélange GP ① + ②

État initial: $G_i = n_1 G_{m1} + n_2 G_{m2}$

$$G_i = n_1 [\mu_1^*(T) + RT \ln \frac{P_1}{P^0}] + n_2 [\mu_2^*(T) + RT \ln \frac{P_2}{P^0}]$$

État final: $G_f = n_1 (\mu_1^0(T) + RT \ln \frac{P_1}{P^0}) + n_2 (\mu_2^0(T) + RT \ln \frac{P_2}{P^0})$

$$\Delta G = \Delta_{\text{mélange}} G = G_f - G_i$$
$$= n_1 RT \ln \left(\frac{P_1}{P^0} \frac{P^0}{P} \right) + n_2 RT \ln \left(\frac{P_2}{P^0} \frac{P^0}{P} \right)$$

$$= n_1 RT \ln(x_1) + n_2 RT \ln(x_2)$$

avec $x_1 = \frac{P_1}{P}$ et $x_2 = \frac{P_2}{P}$

$$x_1 \text{ et } x_2 < 1$$

$$\text{donc } \Delta G = \Delta_{\text{mélange}} G < 0 \text{ (et } \Delta S > 0)$$

4) Potentiel chimique d'un soluté et d'un solvant

Solution parfaite; soluté C_i

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^0} \right)$$

• Pour une solution qui est diluée
 $C_i < 10^{-2}$, 10^{-3} mol/L

• $C^0 = 1 \text{ mol/L}$ dans l'état standard à T et P^0

Pour le solvant, $\mu_{\text{solvant}} = \mu^0(T)_{\text{solvant}}$
 $\left(\frac{C_p}{C^0} = 1 \right)$

5) Activité chimique

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

$\uparrow$ activité

6) Changement d'état du corps pur - Critère d'évolution

a) Conditions d'évolution du corps pur sous 2 phases

Soit un corps pur A présent sous 2 phases ① et ②

$A_{\text{①}} = A_{\text{②}}$ évoluant à T, P fixées

	$A_1 = A_2$	Total
à t	$n_1 \quad n_2$	n
à t+dt	$n_1 - d\xi \quad n_2 + d\xi$	n

Évolution spontanée $\rightarrow$ irréversible

$\rightarrow dG(T,P) < 0$

$dG = dG_1 + dG_2$

$= \mu_1^* dn_1 + \mu_2^* dn_2$

$dG = (\mu_2^* - \mu_1^*) d\xi < 0$

Réaction de ① $\rightarrow$ ② $d\xi > 0$ $\mu_1^* > \mu_2^*$

Le transfert de matière se produit dans le sens des potentiels décroissants.

Remarque: Un corps diphasé évolue jusqu'à disparition de la phase de potentiel le + élevée.

Exemple: Liq/vapeur $T > T_{\text{éb}}$

On est hors-équilibre, à la fin il ne reste que la vapeur car $\mu^*_{\text{vap}} < \mu^*_{\text{liquide}}$.

b) Condition d'équilibre pour le corps pur diphasé

Pour équilibre $\rightarrow G$ présente un minimum

$\rightarrow dG = 0$

$\rightarrow$ égalité des potentiels Chimique

$\mu_1^* = \mu_2^*$

"possible" sur la courbe de saturation

$P = f(T) = P_{\text{SAT}}$

pression de vapeur saturante

pour l'équilibre liquide-vapeur

c) Exemple de l'équilibre liquide/vapeur

Changement d'état $\rightarrow$ évolution isobare et isotherme et réversible à T et $P_{\text{SAT}}(T)$

$\rightarrow$ Bilan thermo. pour le chgmt d'état

$\Delta H = Q_P = n \Delta_{\text{vap}} H_m$

↑
mélange de
mat. d'un
état à l'autre

↓
ou L
chaleur latente

$\Delta_{\text{vap}} H_m$ enthalpie
molaire de vaporisation

$\Delta S = S_c + S_{\text{ech}}$ avec $S_c = 0$

$S_{\text{ech}} = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta H}{T}$

$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ avec $\Delta S = n \Delta S_m$

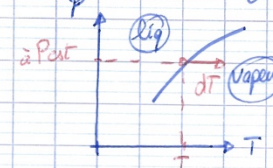
$\Delta S_m = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T}$ Entropie molaire de vaporisation

Remarque: Pour le chgmt d'état μ continu alors que H_m et S_m sont discontinus.

$\rightarrow$ Évolution du syst. diphasé et relation de Clapeyron

(Hors-programme)

• Effet d'une augmentation isobare de T.



rupture
d'équilibre

$dG = -SdT + VdP$

$\mu = G_m$

$dG_m = -S_m dT + V_m dP$

Ici évolution isobare

$d\mu = -S_m dT$

Quelle est la phase favorisée par cette $\nearrow$ de T?

Réponse: comparaison des μ

$\mu_2(T+dT, P) - \mu_1(T+dT, P)$

$= \mu_2(T, P) + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P dT - \left(\mu_1(T, P) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P dT \right)$
 $= \mu_2(T, P) - \mu_1(T, P) + (S_{m,2} - S_{m,1}) dT$
sur la courbe d'équilibre

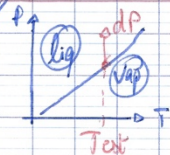
$$\mu_2 - \mu_1 = (S_{m,2} - S_{m,1}) dT$$

$$\mu_2 > \mu_1 \text{ si } S_{m,2} > S_{m,1}$$

Potentiel chimique favorise μ_2 !

→ phase dont l'entropie molaire est la plus élevée !
phase la plus désordonnée !

→ Augmentation isotherme de P



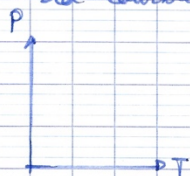
$$d\mu = V_m dP$$

$$\mu_2 - \mu_1 = (V_{m,2} - V_{m,1}) dP$$

La phase favorisée est celle qui est la plus condensée (V_m le plus petit).

→ Relation de Clapeyron

Sans rupture d'équilibre, on modifie T et P sur la courbe de saturation à $(T+dT, P+dP)$ équilibre !



Il en manque un morceau sur Clapeyron
Les étudiants ont calé !

(4)

Wahid
MOUSSA
PSI

III) Équilibre de la réaction chimique

1) Entropie de réaction

a) Définition

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

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{m,i}$$

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

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$$

Dans l'état standard :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

b) Entropies molaires standard

→ $S_{m,0}^\circ (T=0 K) = 0$ pour le corps cristallin
(principe de Nernst)

→ Ordre de Grandeur $S_{m,0}^\circ(gaz) \gg S_{m,0}^\circ(lq) > S_{m,0}^\circ(sol)$
 $S_{m,0}^\circ(gaz) \approx$ la même pour tous les gaz !

Remarque : $S_{m,0}^\circ(H_3O^+(aq)) = 0$!

→ Influence de T

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dH}{T}$$

$\left(\frac{C_p dT}{T} + \frac{dH}{T} \right)$ chgmt de phase

$$dS_{m,i} = C_{p,m,i} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{chgmt}} H}{T} + \dots$$

$$S_{m,i}^\circ(T) - S_{m,i}^\circ(T_2) = \int_{T_2}^T \frac{C_{p,m,i}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{chgmt}} H}{T_{\text{chgmt état}}}$$

a) Calcul de $\Delta_r S^\circ$

→ Loi de Hess

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

Exemple : $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g)$

$$\Delta_r S^\circ = S_{m,0}^\circ(CO_2) - S_{m,0}^\circ(CO) - \frac{1}{2} S_{m,0}^\circ(O_2)$$

→ Influence de T

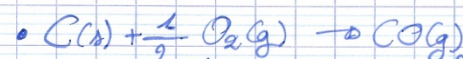
Dans l'approximation d'Ellingham

$\Delta_r S^\circ$ indépendant de T sauf changement d'état

$$\left(\frac{\Delta_{\text{chgmt d'état}} H}{T_{\text{chgmt d'état}}} \right)$$

→ Prédiction du signe de $\Delta_r S^\circ$

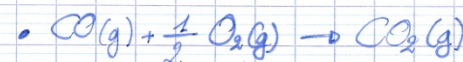
évaluation de la qte gazeuse de réaction



$\Delta_r n_{\text{gaz}} = 1$ mol crée pour $\frac{1}{2}$ mol consommée

$$= +\frac{1}{2} > 0$$

le désordre ↑ et $\Delta_r S^\circ > 0$!



$$\Delta_r n_{\text{gaz}} = -\frac{1}{2} \rightarrow \text{le désordre } \searrow \text{ et } \Delta_r S^\circ < 0$$

2) Enthalpie libre de réaction

a) Définition et relation entre grandeurs de réaction

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i G_{m,i}$$

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

$$G = H - TS$$

dérivons G à l'avancement ξ à (T, P) fixes

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

À l'état standard:

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

Approximation d'Ellingham $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ est (indép de T)
 $\Delta_r G^\circ$ fonction affine de T

b) Calcul de $\Delta_r G^\circ$

3 Méthodes possibles

→ on connaît $\Delta_r S^\circ(T)$ et $\Delta_r H^\circ(T)$

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

→ on connaît $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r G^\circ(T_2)$ et on veut $\Delta_r G^\circ(T)$

⊛

→ on connaît $\Delta_r S^\circ(T)$ et $\Delta_r G^\circ(T_2)$ et on veut $\Delta_r G^\circ(T)$

$$dG = -SdT \xrightarrow{\text{intégration}} G(T) - G(T_2) = -\int SdT$$

3) Équilibre chimique et cot de réaction $K^\circ(T)$

a) Relation entre $\Delta_r G$ et quotient de réaction Q_r

Réaction $\sum_i \nu_i A_i =$ A_i constituants

Pour chaque constituant A_i

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

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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

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

quotient de réaction

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$$

$$\Delta_r G^\circ \neq \Delta_r G$$

b) Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$

À l'équilibre chimique : $dG = \Delta_r G d\xi = 0$

$$\Delta_r G = 0$$

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_{r,eq}$$

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

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

$$K^\circ(T) = Q_{r,eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

loi d'action des masses (L.A.M.)

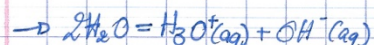
• $K^\circ(T)$ ne dépend que de T

• ne dépend pas des G_i°

• calcul à partir des grandeurs standards

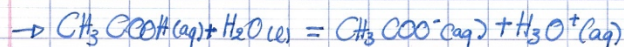
5

Khalil
MOUSSA
PST



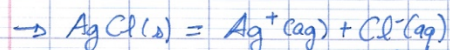
$$K^o(T) = \frac{a(H_3O^+) \times a(OH^-)}{a(H_2O)^2} \rightarrow 1 \text{ solvant}$$

$$K^o(T) = \frac{[H_3O^+]}{C_o} \times \frac{[OH^-]}{C_o} \quad K^o(T) = [H_3O^+] \times [OH^-] \text{ produit ionique de l'eau}$$



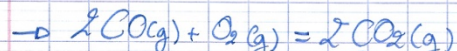
$$K^o(T) = \frac{a(CH_3COO^-) \times a(H_3O^+)}{a(CH_3COOH) \times a(H_2O)} \rightarrow 1$$

$$K^o(T) = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K_A \quad K_A \text{ est d'acidité}$$



$$K^o(T) = \frac{a(Ag^+) \times a(Cl^-)}{a(AgCl)} \rightarrow 1$$

$$K^o(T) = [Ag^+][Cl^-] = K_s \quad K_s \text{ produit de solubilité}$$



$$K^o(T) = \frac{a(CO_2)^2}{a(CO)^2 \times a(O_2)} = \frac{\frac{P(CO_2)^2}{P^o}}{\frac{P(CO)^2}{P^o} \times \frac{P(O_2)}{P^o}}$$

$$K^o(T) = \frac{P^o \cdot P(CO_2)^2}{P(CO)^2 \cdot P(O_2)} \quad P(CO) = x_{CO} \cdot P$$

Remarque: Déterminer $K^o(T)$ avec une combinaison de réactions.

4) Création d'entropie et critère d'évolution spontanée

Rappel: Transf. isobare et isotherme sans travail utile.
 $dG = -TSS_c$ ($dG > 0$)
 et $dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$
 $dG = \Delta_r G d\xi$ à $[T, P]$

$$\Delta_r G d\xi = -TSS_c$$

Si transf. spontanée → réaction irréversible
 $x_1 R_1 + x_2 R_2 \dots \xrightarrow{d\xi > 0} p_1 P_1 + p_2 P_2 \dots$
 $d\xi < 0$

- Évolution sens 1 avec $d\xi > 0$ si $\Delta_r G < 0$
- Évolution sens 2 avec $d\xi < 0$ si $\Delta_r G > 0$

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

donc évolution sens 1 si $\Delta_r G < 0$, donc $Q_r < K^o(T)$
 évolution sens 2 si $\Delta_r G > 0$, donc $Q_r > K^o(T)$

5) État final d'un système équilibre chimique ou réaction totale

a) Description de l'état final

2 possibilités → $dG = \Delta_r G d\xi = 0$

→ $\Delta_r G = 0$ et $d\xi = 0$ avec $\xi = \xi_{eq} = \xi_f$

On atteint l'équilibre chimique, la composition sera déterminée par ξ_{eq} , (et $\Delta_r G = 0$) à l'aide d'un tableau d'avancement.

→ un réactif est totallement consommé avant d'atteindre l'état d'équilibre → la réaction est totale ($\xi_f = \xi_{max}$)

Remarque : réaction quasi-totale

$$K^0(T) \gg 1 > 10^3$$

la réaction est très avancée dans le sens $\rightarrow$

b) Paramétrage de l'état final

- En général, ξ avancement (taux d'avancement $\alpha = \xi/\xi_{max}$)
- En particulier → dissociation d'un seul réactif ou de plusieurs réactifs dans les conditions stœchiométriques.

On introduit des paramètres intensifs :

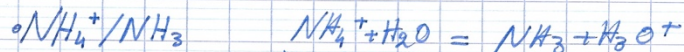
taux de conversion T ou α coefficient de dissociation

$$\alpha \text{ ou } T = \frac{q_i \text{ ayant réagi}}{q_i \text{ initiale}} = \frac{-\Delta i}{i(0)}$$

$T = 1$ si réaction totale

$T \rightarrow 1$ si réaction quasi-totale et équilibrée

T bien < 1 si équilibre et réaction peu avancée



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

avec $\Delta_r H^0(T) = 132,5 - 80,3 = -80,3 - (-132,5) = 52,2 \text{ kJ/mol}$

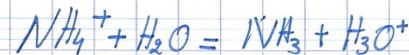
$$\Delta_r S^0(T) = 111,3 - 113,4 = -2,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0(298\text{K}) = 52,8 \text{ kJ/mol}$$

À l'équilibre $\Rightarrow K^0(T) = K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

$$K_A = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

acide faible, peu dissocié $\text{p}K_A = -\log K_A \approx 9,3$



À l'équilibre ($\xi_{eq} = \xi_f$ so $\alpha = \alpha_{eq}$)

$$K_A^0(T) = \frac{\alpha C \times \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Hyp: Faible dissociation $1-\alpha \approx 1$

$$K_A = C\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{C}} \text{ et } \text{pH} = -\log C\alpha$$

$$\text{pH} = 5,1$$

$$\alpha = 7,45 \cdot 10^{-5}$$

6) Variation de $K^0(T)$ avec T

a) Loi de Van't Hoff

$$\rightarrow \Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0}{T}$$

$$\rightarrow \text{Gibbs Helm} : \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

$$x^{-1} = x^{-2} = x^{-3}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \rightarrow \Delta_r H^0 > 0 \text{ endoth.}$$

$K \nearrow$ avec $T \nearrow$

$\rightarrow \Delta_r H^0 < 0 \text{ exoth.}$

$K \searrow$ avec $T \nearrow$

Soit $K^0(T_1) = K_1^0$

$K^0(T_2) = K_2^0$

$$d \ln K = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT$$

$$\Leftrightarrow \int_{K_1(T_1)}^{K_2(T_2)} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT$$

Approx Ellingham : $\Delta_r H^0$ indpt de T

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Forme de $\ln K$ en fonction de T : $\ln K = \alpha - \frac{\Delta_r H^0}{RT}$

$\ln K$ f' affine de $\frac{1}{T}$

Deuxième approche pour déterminer l'influence de T :

Utilisons l'approx. d'Ellingham pour exprimer $\Delta_r G^\circ(T)$

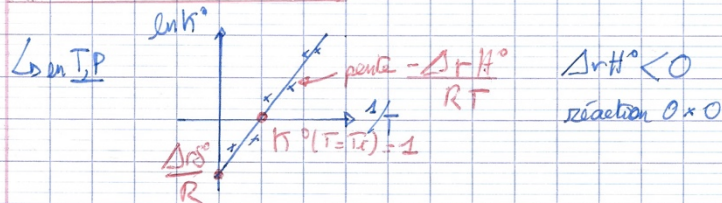
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$(G = H - TS)$$

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

$$\ln K^\circ(T) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

b) Mesure de $K^\circ(T)$

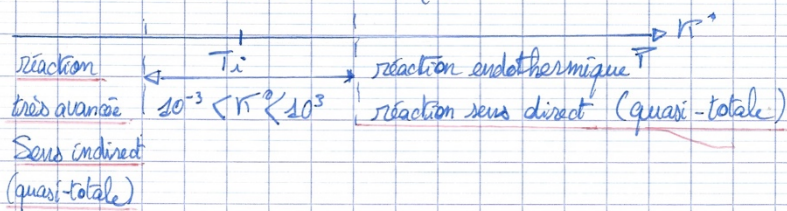


Température d'inversion :

Pour $T = T_i \rightarrow K^\circ = 1$ et $\ln K^\circ = 0$

dans $\Delta_r G^\circ = 0$

$$K^\circ(T) \ll 1 \rightarrow 10^{-3} \quad K^\circ(T_i) = 1 \quad K^\circ(T) \gg 1 \rightarrow 10^3$$



c) Application : exploitation de Van't Hoff

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = -114,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 S_m^\circ(\text{Cl}_2) - 4 S_m^\circ(\text{HCl}) - S_m^\circ(\text{O}_2) = -128,8 \text{ J/Kmol}$$

$$\hookrightarrow \Delta_r n_g = -1 \rightarrow \Delta_r S^\circ < 0!$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -76,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\hookrightarrow K^\circ(T) = 2,1 \cdot 10^{13} \rightarrow \text{réaction très avancée}$$

réaction exothermique

$$\hookrightarrow K^\circ(T) \searrow \text{quand } T \nearrow$$

$$K^\circ(320 \text{ K}) = 8,9 \cdot 10^{12}$$

Utilisation de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \xrightarrow{\text{intègre}} \ln K^\circ(320 \text{ K}) - \ln K^\circ(298 \text{ K}) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{320} \right)$$

V) Optimisation d'un procédé chimique

1) Facteurs de l'équilibre chimique

Définition : **facteur d'équilibre** = tout paramètre intensif dont la variation entraîne une modification de l'équilibre.

- facteur d'équilibre physique T, P

Δ Si la réaction est athermique, indpt de T.

• Si $\Delta_r n_g = 0$, P n'est pas un facteur d'équilibre.

- facteur d'équilibre lié à la composition chimique du système

↳ pressions partielles P_i ou x_i les fractions molaires

2) "Problème" de la rupture d'équilibre

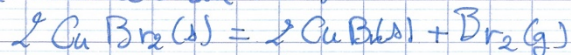
Il ne peut y avoir de rupture d'équilibre que pour réaction hétérogène $\rightarrow$ présence au moins de 2 phases différentes

Par exemple une phase solide et une phase gazeuse, deux liquides non miscibles.

Se réaction homogène, par exemple une phase gazeuse unique, ou une phase liquide, l'équilibre sera toujours atteint sans rupture : sans disparition d'un réactif.

3) Déplacement

Application exercice 5 du TD :

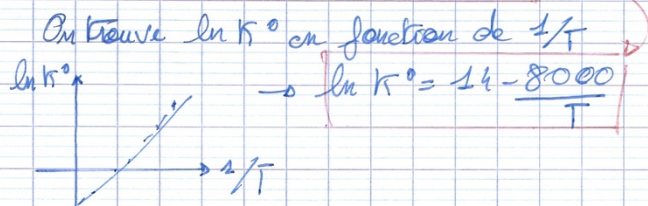


$$-1 \quad K^\circ(T) = \frac{a(\text{CuBr})^2 \times a(\text{Br}_2)}{a(\text{CuBr}_2)^2} = \frac{P(\text{Br}_2)}{P^\circ}$$

Ici $P_{\text{totale}} = P = P(\text{Br}_2)$ car Br_2 est l'unique gaz.
La mesure de P nous donne la même de $K^\circ(T)$ pour différents T .

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \rightarrow \quad \ln K^\circ(T) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

$$\ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$



-2. Évaluons $K^\circ(T)$ à 473 K

$$\ln K^\circ = 14 - \frac{8000}{473} \rightarrow K^\circ = 5.3 \cdot 10^{-2}$$

• EF : $Q_r = Q_r^T$ évolution dans le sens direct avec production de Br_2 .

• EF = supposons l'état d'équilibre atteint $\rightarrow K^\circ$
 $K^\circ = \frac{n(\text{Br})}{V} \frac{RT}{P^\circ} = \frac{P(\text{Br}_2)}{P^\circ}$

$$n(\text{Br}) = \frac{V K^\circ}{RT P^\circ} = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

	$2 \text{CuBr}_2(s)$	$=$	$2 \text{CuBr}(s) + \text{Br}_2(g)$
EI	0,01		0
EF	0,01 - 2 ξ_{eff}		2 ξ_{eff}

$$\xi_{\text{eff}} = n(\text{Br}) = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ξ_{max} pour rompre l'équilibre quand tout le CuBr_2 est consommé :

$$0,01 - 2\xi_{\text{max}} = 0 \Rightarrow \xi_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\xi_{\text{eff}} < \xi_{\text{max}} \text{ pas de rupture !}$$

Composition à l'EF

$$n(\text{Br}_2) = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{CuBr}_2) = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{CuBr}) = 7.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

-3 Augmentation de V à T fixée
 donc $K^\circ = \frac{P(\text{Br}_2)}{P^\circ} = \frac{n(\text{Br}_2) RT}{V P^\circ} = \text{cst}$

$n(\text{Br}_2) \nearrow$ avec $V \nearrow$ pour maintenir K° et T .

déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de Br_2 .

$$(n(\text{Br}_2) = \text{cst} \times \frac{V}{RT} \rightarrow \text{variation linéaire})$$

Tableau d'avancement : $\xi_{\text{max}} = 3.65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{Br}_2) = (1.35 + 3.65) \cdot 10^{-3}$
 $= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$V = \frac{n(\text{Br}_2) RT}{K^\circ P^\circ} = 7.3 \text{ L}$$

Khalil
MOUSSA
PSI

(7)

3) Perturbation/déplacement d'équilibre

a) Méthode générale = modification de la cst d'équilibre $K^0(T)$ ou modification Q_r

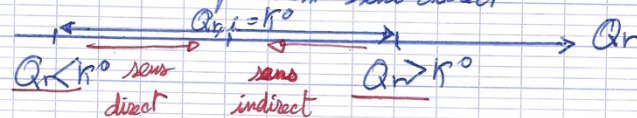
→ modification de T → modification de $K^0(T)$
la nouvelle valeur de $K^0(T)$ va permettre de décrire l'évolution.

→ modification de Q_r (à T fixée) avec variation de P ou de la composition chimique.

À l'EI → $Q_{r,i} = K^0$ puis perturbation/modification de Q_r .

→ $Q_r > K^0 = Q_{r,i}$ déplacement sens indirect

→ $Q_r < K^0$ déplacement sens direct



Loi de modération ⇒ les effets s'opposent aux causes!
(Le Chatelier)

b) Optimisation des paramètres physiques T et P

→ Influence de T : modification de $K^0(T)$

Une augmentation de T favorise une réaction endothermique.

• Si réaction endo. et $T \uparrow$

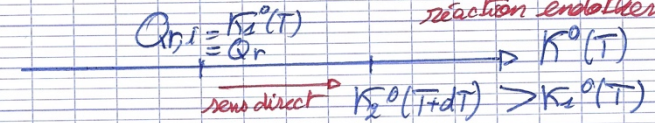
↳ déplacement sens direct ♥

• Si réaction exo. et $T \uparrow$

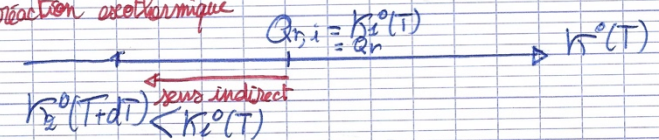
↳ déplacement sens indirect ♥

Quantité EI $K_2^0(T)$

réaction endothermique, on $\uparrow T$ donc
 $K^0(T) \uparrow \rightarrow$ on obtient $K_2^0(T+dT) > K_2^0(T)$
réaction endothermique



$Q_r < K_2^0(T+dT)$ avec augmentation de T
réaction exothermique



Remarque: ΔT influence la cinétique de réaction!

→ Influence de P (à T fixée) modification de Q_r

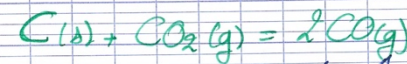
Pour $\uparrow$ condensés, P n'intervient pas.

Réaction avec "des gaz"!

Augmentation de $P \Rightarrow$ diminution de la q_{te} gazeuse globale

→ Si $\Delta_r n_{\text{gaz}} < 0 \rightarrow$ déplacement sens direct

→ Si $\Delta_r n_{\text{gaz}} > 0 \rightarrow$ déplacement sens indirect



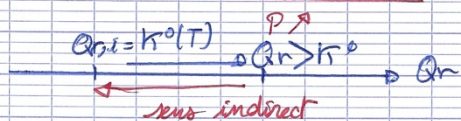
$$\Delta_r n_{\text{gaz}} = +1 = \sum \nu_{\text{g}}$$

$$Q_r = \frac{P(\text{CO})^2 P^0}{P^0{}^2 P(\text{CO}_2)} = \frac{P(\text{CO})^2}{P(\text{CO}_2) P^0}$$

$$Q_r = \frac{2e(\text{CO})^2}{x(\text{CO}_2)} \times \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Si $P \uparrow Q_{r,i} = K^0(T)$

Puis $Q_r \uparrow$ en $\uparrow P$!



réaction $\Delta r_{ngaz} > 0$

a) Optimisation des paramètres chimiques de composition

→ Influence de l'ajout d'un composant inerte (inerte)

$$Q_r = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad P_i = \left(\frac{n_i}{n} \right) P$$

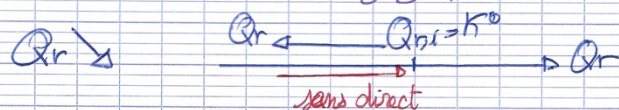
$$Q_r = \prod_i \left(\frac{n_i P}{n P^0} \right)^{\nu_i}$$

$$Q_r = \left(\prod_i n_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{P}{n P^0} \right)^{\sum \nu_i}$$

$$Q_r = \left(\prod_i n_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{P}{n P^0} \right)^{\Delta r_{ngaz}}$$

→ Si $\Delta r_{ngaz} > 0$

Quand on ajoute un constituant inerte, on augmente n le nbr total de mol de gaz (qte totale de gaz).



On favorise une augmentation de la qte de gaz.

Ex précédent

$$Q_r = \frac{P(\text{CO})^2}{P(\text{CO}_2) P^0} = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)} \left(\frac{P}{n P^0} \right)^{\sum \nu_i = \Delta r_{ngaz} = +1}$$

Si ajout de gaz inerte $\rightarrow n \uparrow$ et $Q_r \uparrow$!

→ Si $\Delta r_{ngaz} < 0$

On augmente $n \rightarrow Q_r \uparrow$ et sens indirect

Remarque: milieu aqueux $\rightarrow$ dilution soit ajout d'eau et $\uparrow$ de V!

On favorise la dissolution ou la dissociation.

$$Q_r = \prod_i \left(\frac{C_i}{C^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{C^0 V} \right)^{\nu_i} = \prod_i (n_i)^{\nu_i} \left(\frac{1}{C^0 V} \right)^{\sum \nu_i}$$

→ Influence de l'ajout d'un constituant actif

En gazeuse, on change à la fois n_i et n pas de règle générale.

En liquide, si on ajoute un réactif ($\nu_i < 0$) déplace dans le sens direct avec consommation du réactif (à dilution négligée).

4) Optimisation d'une synthèse industrielle et de son rendement: exemple de la synthèse de l'ammoniac.

→ Influence des proportions initiales

On introduit a mol de N_2 et b mol de H_2

	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\Delta r_{ngaz} = -2$			Total n gaz
EI	a	b	0	a+b
EF	$a - \frac{x}{2}$	$b - \frac{3x}{2}$	x	$a+b - 2\frac{x}{2}$
Req				

$$K^0 = \frac{P(NH_3)^2 P^0 P^0}{P(N_2) P(H_2)^3 P^0} = \frac{P(NH_3)^2 P^0}{P(N_2) P(H_2)^3}$$

(8)

$$K^0(T) = \frac{4\bar{c}_f^2}{(a+b-2\bar{c}_f)^2} \frac{(a+b-2\bar{c}_f)(a+b+2\bar{c}_f)^3}{(a-\bar{c}_f)(b-3\bar{c}_f)^3} \left(\frac{p_0}{P}\right)^2$$

$$K^0(T) = \frac{4\bar{c}_f^2}{(a-\bar{c}_f)(b-3\bar{c}_f)^3} (a+b-2\bar{c}_f)^2 \left(\frac{p_0}{P}\right)^2$$

$$\left(\frac{P}{p_0}\right)^2 \times \frac{K^0(T)}{4} = \frac{\bar{c}_f^2 (a+b-2\bar{c}_f)^2}{(a-\bar{c}_f)(b-3\bar{c}_f)^3} = \text{const} = A(T, P)$$

→ Influence des proportions initiales a et b et on veut un rendement max $\Rightarrow$ maximiser $\bar{c}_f$
(On ne modifie ni T , ni P !)

Raisonnons sur une qte globale initiale de réactif donnée

$$m_0 = a + b$$

$$\hookrightarrow b = m_0 - a$$

$$A(T, P) = \text{const} = \frac{\bar{c}_f^2 (m_0 - 2\bar{c}_f)^2}{(a - \bar{c}_f)(m_0 - a - 3\bar{c}_f)^3}$$

$f(a, \bar{c}_f)$

On cherche à maximiser $\bar{c}_f$ en fonction des proportions initiales a .

$$\frac{d\bar{c}_f}{da} = 0! \quad \text{avec} \quad d\bar{c}_f = 0$$

→ première méthode

On prend $\ln A(T, P)$ et on dérive et on cherche $\frac{d\bar{c}_f}{da} = 0$

→ deuxième méthode

$$df = 0 = \frac{df}{da} da + \frac{df}{d\bar{c}_f} d\bar{c}_f \quad \text{avec} \quad d\bar{c}_f = 0$$

$\hookrightarrow \frac{df}{da} = 0!$

Rappel: $\frac{\partial \ln f}{\partial a} = \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial a}$

Donc $\frac{\partial f}{\partial a} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \ln f}{\partial a} = 0$

$$\ln f = \ln g(\bar{c}_f) + \ln \frac{1}{(a - \bar{c}_f)(m_0 - a - 3\bar{c}_f)^3}$$

$$\ln f = \ln g(\bar{c}_f) - \ln(a - \bar{c}_f) - 3 \ln(m_0 - a - 3\bar{c}_f)$$

(dérivée par rapport à a)

$$0 = -\frac{1}{a - \bar{c}_f} + 3 \times \frac{1}{m_0 - a - 3\bar{c}_f}$$

$$3(a - \bar{c}_f) - m_0 + a + 3\bar{c}_f = 0$$

$$4a - m_0 = 0$$

$$\hookrightarrow a = \frac{m_0}{4}$$

$$b = \frac{3m_0}{4} = 3a$$

$$\boxed{b = 3a}$$

Rendement max pour les proportions stœchio!