Notions et contenus	Capacités exigibles
5.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
Enthalpie standard de réaction, entropie standard de réaction et grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; évolution d'un système chimique.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées. Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.
Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.	Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. **Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.**
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient de réaction.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

I Entropie et enthalpie libre de réaction

I.1 Grandeurs standards relatives à un constituant

À chaque constituant i d'un mélange peuvent être associées les grandeurs standards suivantes

Enthalpie molaire standard	$H^\circ_{i,m}$	$J \cdot mol^{-1}$
Entropie molaire standard	$S^\circ_{i,m}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Potentiel chimique molaire standard	$\mu^\circ_{i,m}$	$J \cdot mol^{-1}$
Capacité thermique molaire standard à pression constante	$C^\circ_{pi,m}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

On utilise les conventions suivantes :

— pour tout corps pur simple pris dans les conditions standard de pression et à la température $T = 298\,K$, on choisira $H^\circ(298\,K) = 0$ et $\mu^\circ(298\,K) = 0$,
— d'après le troisième principe de la thermodynamique $S^\circ(0\,K) = 0$.

I.2 Entropie de réaction

Comme pour n'importe quelle grandeur, on peut calculer l'expression de l'entropie standard de réaction, ce qui donne

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ_{i,m}(T)$$

L'entropie étant un indicateur du désordre dans le système, les entropies molaires standards des gaz sont beaucoup plus grandes que celles des phases condensées, donc le signe de $\Delta_r S^\circ$ est donné par $\Delta\nu_{gaz}$, la variation du nombre de mole de gaz au cours de la réaction.

Les entropies molaires standards sont tabulées et fournies dans les sujets de concours.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r S^\circ$ ne dépend pas de la température, hors changement d'état.

Entropie standard de réaction et changement d'état Dans le cas d'un changement d'état, on admet qu'il faut en tenir compte dans le calcul de $\Delta_r S^\circ$ en rajoutant un terme prenant en compte le changement d'état, de la forme

$$\Delta_{chgtetat} S^\circ = \frac{\Delta_{chgtetat} H^\circ}{T_{chgtetat}}$$

où $\Delta_{chgtetat} H^\circ$ est l'enthalpie standard du changement d'état considéré et $T_{chgtetat}$ est la température du changement d'état.

I.3 Enthalpie libre standard de réaction

Par définition, $G = H - TS$ donc en dérivant par rapport à ξ, à T et P constants

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

C'est en général cette formule, plutôt que la donnée des enthalpies libres molaires standards ou des potentiels chimiques standards qui permettra en pratique le calcul de l'enthalpie libre standard de réaction.

II Évolution et équilibre d'un système chimique

II.1 Condition d'évolution et équilibre

Nous avons vu précédemment que $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$ que l'on peut réécrire en utilisant l'avancement $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i \nu_i d\xi$. Comme $\Delta_r G = \sum \mu_i \nu_i$, alors

$$dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$$

Pour un système évoluant à température et pression constantes, $dG = -T\delta S_{cr} \leqslant 0$ (voir chapitre principes thermo sous forme différentielle, II.2) On a donc pour une évolution spontanée isotherme et isobare du système

— $\Delta_r G < 0$ alors $d\xi > 0$: la réaction se fait dans le sens direct,
— $\Delta_r G > 0$ alors $d\xi < 0$: la réaction se fait dans le sens inverse,
— $\Delta_r G = 0$ alors $dG = 0$ et la réaction est à l'équilibre, donc $d\xi = 0$.

Remarques :
— La cinétique peut modifier les comportements prévus par la thermodynamique,
— l'équilibre peut ne pas exister si l'un des réactifs disparait avant qu'il ne survienne.

II.2 Constante d'équilibre

Nous avons vu que $\Delta_r G = \sum \mu_i \nu_i$, or d'après l'expression générale du potentiel chimique $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln(a_i)$, donc

$$\Delta_r G = \sum \nu_i(\mu_i^\circ + RT\ln(a_i)) = \sum \nu_i \mu_i^\circ + \sum \nu_i RT\ln(a_i) = \Delta_r G^\circ + RT\ln\prod a_i^{\nu_i}$$

On pose alors

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

et l'expression de l'enthalpie libre de réaction devient

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

On peut alors définir la constante d'équilibre K° par

$$\Delta_r G^\circ = -RT\ln K^\circ$$

de sorte qu'à l'équilibre

$$\Delta_r G = -RT\ln K^\circ + RT\ln Q_r = 0$$

et donc que la constante de réaction est égale au quotient de réaction à l'équilibre (cf 1ère année)

$$K^\circ = Q_{r,eq} = \prod a_{i,eq}^{\nu_i}$$

Cette relation constitue la loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.

On peut alors écrire la relation

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

ce qui permet de retrouver les résultats admis en première année
— si $Q_r < K^\circ$ alors $\Delta_r G < 0$: la réaction a lieu dans le sens direct et Q_r augmente,
— si $Q_r > K^\circ$ alors $\Delta_r G > 0$: la réaction a lieu dans le sens inverse et Q_r diminue,
— si $Q_r = K^\circ$ alors $\Delta_r G = 0$: la réaction est à l'équilibre.
Tout comme $\Delta_r G^\circ$, K° dépend en général de la température puisque

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

II.3 Lois de déplacement des équilibres

II.3.1 Relation de Van't Hoff

Nous avons déjà vu que $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham (conformément au programme), $\Delta_r H^\circ(T)$ et$\Delta_r S^\circ(T)$ sont supposés indépendants de la température en dehors des changement d'état. On a alors

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

soit en divisant par T puis en dérivant

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} - \Delta_r S^\circ \Rightarrow \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T}\right) = \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{T}\right) - \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Comme $\Delta_r G^\circ(T) = -RT\ln K^\circ$, on en déduit que

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

Cette relation est la relation de Van't Hoff. Il est possible de déterminer la valeur de la constante de réaction à n'importe quelle température en connaissant sa valeur à une température donnée, en général 298 K, et la valeur de l'enthalpie standard de réaction.

Remarques : On peut démontrer la validité de cette relation même si l'approximation d'Ellingham n'est pas satisfaite.

II.3.2 Exemple

Soit la réaction en phase gazeuse

$$4\,HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2\,Cl_{2(g)} + 2\,H_2O_{(g)}$$

On donne
- La constante des gaz parfaits $R = 8,31\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
- les enthalpies standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ$, en $kJ\cdot mol^{-1}$)
  - $H_2O_{(g)}$: -241,8
  - $HCl_{(g)}$: -92,3
- les entropies molaires standard à 298 K (S°_m en $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)
  - $H_2O_{(g)}$: 188,7
  - $HCl_{(g)}$: 186,8
  - $O_{2(g)}$: 205,0
  - $Cl_{2(g)}$: 223,0

On commence par déterminer la constante d'équilibre à 298 K.

$$\begin{aligned}
\Delta_r H^\circ &= 2\times(-241,8) - 4\times(-92,3) \underbrace{-1\times(0)}_{O_2} + \underbrace{2\times(0)}_{Cl_2} = -114\,kJ\cdot mol^{-1} < 0\\
\Delta_r S^\circ &= 2\times(188,7) - 4\times(186,8) - 1\times(205,0) + 2\times(223,0) = -128,8\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} < 0\\
\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -76\,kJ\cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

La réaction est exothermique et l'entropie standard de réaction est négative, signifiant un désordre moins grand à l'état final, en raison (principalement) de la diminution du nombre de moles de gaz qui passe de 5 à 4.

On calcule la constante de réaction à 298 K

$$K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 2,11\cdot 10^{13}$$

ce qui signifie que la réaction est quasi totale dans le sens direct à cette température.

On calcule ensuite la constante de réaction à la température voulue, par exemple 1000 K, en supposant qu'il n'y a pas de changement d'état (logique !) et que l'approximation d'Ellingham est vérifiée.

On utilise donc la relation de Van't Hoff

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

que l'on intègre entre 298 et 1000 k

$$\ln K^\circ(1000\,K) - \ln K^\circ(298\,K) = \frac{\Delta_R H^\circ}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1000}\right)$$

ce qui donne numériquement $K^\circ(1000\,K) = 0,18$. L'équilibre s'est donc modifié avec la température, il est moins favorable à haute température car la réaction est exothermique. On parle de **déplacement d'équilibre** et il faudra toujours vérifier que les calculs (en particulier numériques) donnent un résultat cohérent avec le signe de $\Delta_r H^\circ$.

II.3.3 Influence de la température à pression constante

On généralise la constatation précédente par la loi de Van't Hoff sous une forme qualitative.

> Une augmentation de la température, à pression et composition constantes, imposée à un système fermé siège d'un équilibre chimique, tend à déplacer cet équilibre dans le sens pour lequel la réaction est endothermique.

C'est une **loi de modération**, c'est à dire une loi dont les effets tendent à s'opposer aux causes qui lui donnent naissance. Ici, la réaction est exothermique, le système évacue le trop plein d'énergie sous forme d'énergie thermique, une augmentation de la température augmente l'énergie thermique disponible et favorise donc le sens de la réaction inverse, qui est endothermique et nécessite de l'énergie.

	Réaction endothermique	Réaction exothermique	Réaction athermique
	$\Delta_r H^0 > 0$	$\Delta_r H^0 < 0$	$\Delta_r H^0 = 0$
Elévation de la température	Déplacement dans le sens direct (sens 1 →)	Déplacement dans le sens inverse (sens 2 ←)	Pas d'influence : la température n'est pas un facteur d'équilibre
Diminution de la température	Déplacement dans le sens inverse (sens 2 ←)	Déplacement dans le sens direct (sens 1 →)	

II.3.4 Loi de Le Chatelier : influence de la pression

La loi de Le Chatelier est l'équivalent pour la pression de la loi de Van't Hoff pour la température.

> Une augmentation de la pression, à température et composition constantes, imposée à un système fermé siège d'un équilibre chimique, tend à déplacer cet équilibre dans le sens pour lequel $\Delta\nu_{gaz} < 0$.

	$\sum_{i\ gaz} \nu_i > 0$	$\sum_{i\ gaz} \nu_i < 0$	$\sum_{i\ gaz} \nu_i = 0$
Elévation de la pression	Déplacement dans le sens inverse (sens 2 ←)	Déplacement dans le sens direct (sens 1 →)	Pas d'influence : la pression n'est pas un facteur d'équilibre
Diminution de la pression	Déplacement dans le sens direct (sens 1 →)	Déplacement dans le sens inverse (sens 2 ←)	

II.4 Optimisation d'un procédé chimique

Un facteur d'équilibre est une variable de description d'un système telle que sa variation provoque une modification de l'état d'équilibre de ce système.

Dans la pratique, si la pression peut parfois ne pas en être un, il est très rare que la température n'est soit pas un.

L'optimisation d'un procédé chimique repose sur la modification d'un ou plusieurs facteurs d'équilibre pour déplacer l'équilibre dans le sens souhaité pour obtenir les espèces chimiques recherchées.

Remarque : les processus industriels sont en général complexes et ne font pas intervenir qu'une seule réaction, le facteur cinétique pouvant aussi être primordial. Dans la plupart des cas, le processus réel sera un compromis entre les différents facteurs.

II.4.1 Modification de la constante d'équilibre

La constante d'équilibre est directement liée à la température : une modification de la température va donc, en général, favoriser un sens (voir loi de Van't Hoff). Il faut cependant noter qu'une variation de la température peut aussi avoir une incidence cinétique non négligeable.

II.4.2 Modification de la valeur du quotient réactionnel

Il faut noter que la réponse du système à une perturbation est normalement gérée par une loi de modération : le système tend à s'opposer à la perturbation qui a modifiée l'équilibre. Il est possible de modifier le quotient réactionnel essentiellement de trois manières :

- Par une variation de pression : voir loi de Le Chatelier,
- Par dilution (ajout du solvant) : la dilution s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'espèces dissoutes,
- Par ajout d'un constituant (cf expression de la constante de réaction K°)
  - Gazeux inactif : il y a augmentation de la quantité globale de gaz et le système va donc évoluer dans le sens qui s'accompagne d'une diminution de la quantité de gaz.
  - Gazeux actif : il est nécessaire d'étudier l'évolution au cas par cas
  - Soluté : l'ajout d'un soluté provoque un déplacement d'équilibre dans le sens qui le consomme
  - Phase condensée (solide ou liquide) pure : pas de déplacement d'équilibre puisque quelle que soit sa quantité, son activité est de 1.
- Par retrait d'un constituant : généralement, un produit gazeux, permettant de déplacer l'équilibre dans le sens direct.

II.5 Complément HP : Variance d'un système

On appelle variance (notée v) d'un système en équilibre le nombre de paramètres intensifs indépendants (T, p, x_i, p_i, ...) qu'il convient de fixer pour définir l'état d'équilibre du système.

On a alors $v = N - R$ avec :

— N le nombre de paramètres intensifs de description du système (pression, température, fractions molaires des différents constituants du système),

— R le nombre de relations entre les différents paramètres (relations entre fractions molaires pour les différentes phases, constantes d'équilibre)

En général, les gaz constituent une seule phase, les solides ne se mélangent pas et constituent une phase par solide et le nombre de phases liquides dépend de leurs miscibilités. La phase aqueuse est unique.

Déplacement ou rupture d'équilibre En général, la modification d'un des paramètre de l'équilibre d'un système provoque une évolution du système vers un nouvel état final. Cet état final peut être obtenu par déplacement d'équilibre (cf plus haut) si l'état d'équilibre final correspond au même système physico-chimique, mais aussi par rupture d'équilibre si l'état final ne correspond pas au même système physico-chimique (disparition d'un constituant).

Pour un système invariant ($v = 0$, un point dans un diagramme (p, T)), tous les paramètres sont fixés à l'équilibre. La modification de l'un d'entre eux provoque forcément une rupture d'équilibre. Pour un système monovariant ($v = 1$, une courbe dans un diagramme (p, T)), l'état du système est fixé par la donnée d'un paramètre. Le modifier entraine automatiquement une rupture d'équilibre. Enfin, à partir des systèmes divariants ($v = 2$, une surface dans un diagramme (p, T)), il est possible de déplacer l'équilibre sans avoir de rupture.

Exemple On considère la réaction

$$Fe_2O_{3(s)} + 3\,CO_{(g)} = 2\,Fe_{(s)} + 3\,CO_{2(g)}$$

Le nombre de paramètre intensifs est de $N = 6$ (2 paramètres physiques, 4 fractions molaires), le nombre de relations entre fractions est $R = 4$:

— $x(Fe_2O_{3(s)}) = 1$ et $x(Fe_{(s)}) = 1$ car solides seuls dans leur phase,

— $x(CO_{(g)}) + x(CO_{2(g)}) = 1$ pour la phase gazeuse,

— la constante de réaction $K^\circ = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^3 = \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)^3$

On peut retrouver cette variance avec la règle de Gibbs : il y a 4 constituants $c = 4$, 3 phases $\varphi = 3$ et 1 équilibre chimique $n = 1$, donc $v = 4 + 2 - 3 - 1 = 2$.

Si l'expérimentateur impose des conditions particulières (mélange stoechiométrique par exemple, pour les conditions initiales, pression ou température fixées), la variance prend une valeur plus faible appelée variance réduite (paramètre k).

Bilan : calcul de la variance On compte le nombre de constituants chimiques du système, auquel on rajoute en général deux paramètres physiques facteurs de l'équilibre, en général T pour l'équilibre thermqiue et p pour l'équilibre mécanique, sauf si $\Delta\nu_{gaz} = 0$, car dans ce cas la pression n'est pas un facteur d'équilibre. Pour chaque phase, on a une relation qui lie les fractions molaires des espèces dans cette phase ($\sum x_i = 1$). Enfin, chaque réaction chimique donne une relation entre les activités des constituants via l'expression de la constante de réaction.

Règle de Gibbs Il est possible d'utiliser la règle Gibbs pour déterminer la variance :

$$v = c + 2 - \varphi - n - k$$

où

- c est le nombre de constituants,
- 2 est le nombre de paramètres physiques, pression et température en général,
- φ est le nombre de phases présentes dans le système,
- n le nombre d'équilibres chimiques indépendants,
- k le nombre de relations particulières entre paramètres intensifs (souvent lié aux conditions initiales).

Table des matières

I Entropie et enthalpie libre de réaction **1**
I.1 Grandeurs standards relatives à un constituant 1
I.2 Entropie de réaction 2
I.3 Enthalpie libre standard de réaction 2

II Évolution et équilibre d'un système chimique **2**
II.1 Condition d'évolution et équilibre 2
II.2 Constante d'équilibre 3
II.3 Lois de déplacement des équilibres 3
II.3.1 Relation de Van't Hoff 3
II.3.2 Exemple 4
II.3.3 Influence de la température à pression constante 5
II.3.4 Loi de Le Chatelier : influence de la pression 5
II.4 Optimisation d'un procédé chimique 6
II.4.1 Modification de la constante d'équilibre 6
II.4.2 Modification de la valeur du quotient réactionnel 6
II.5 Complément HP : Variance d'un système 7