

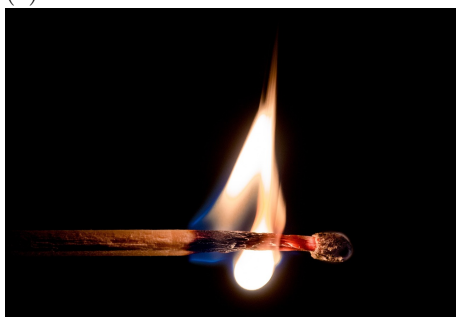
Chapitre : 4.1. Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique

Partie : 4 Transformation chimique de la matière

Mise en contexte

Parmi les réactions chimiques les plus impressionnantes on trouve les explosions et combustions. Même si elles sont impressionnantes elles nous sont tout de même familière pour s'éclairer, chauffer, cuisiner, fabriquer. . . on a d'ailleurs l'habitude de reconnaître les flammes associées à ces réactions telles que l'on peut les voir sur l'illustration suivante.

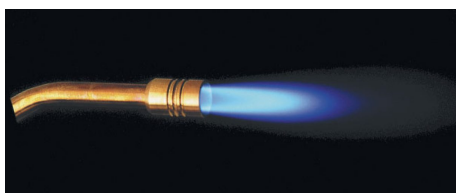
(a)



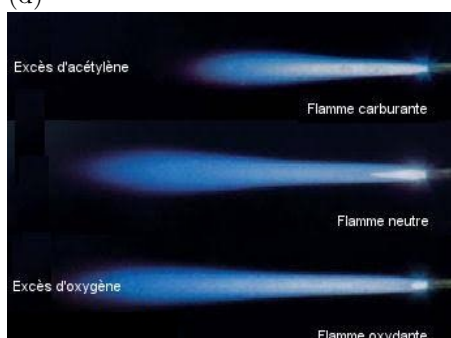
(b)



(c)



(d)



Températures de flamme (a) Flamme de combustion d'une allumette : $\text{Bois} + \nu_2\text{O}_2 \rightarrow \nu_3\text{CO}_2 + \nu_4\text{H}_2\text{O}$. (b) Flamme de combustion du gaz de ville : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. (c) Flamme de combustion d'un chalumeau oxyacétylénique : $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. (d) Différentes flammes de combustion d'un chalumeau oxyacétylénique en fonction des proportions de réactifs $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ introduits.

Les chapitres de chimie abordés en TSI-1, vous ont permis d'étudier les différentes transformations moléculaires en chimie. Cette année, les chapitres de chimie se concentrent sur leurs interface avec d'autres domaines notamment ici les machines thermiques.

En effet beaucoup de machine thermiques, fonctionnent grâce à une réaction de combustion, servent à contrôler l'émission d'un produit de réaction, . . . étudions alors les effets thermiques et leurs influences sur les réactions chimiques.

1 Potentiel chimique

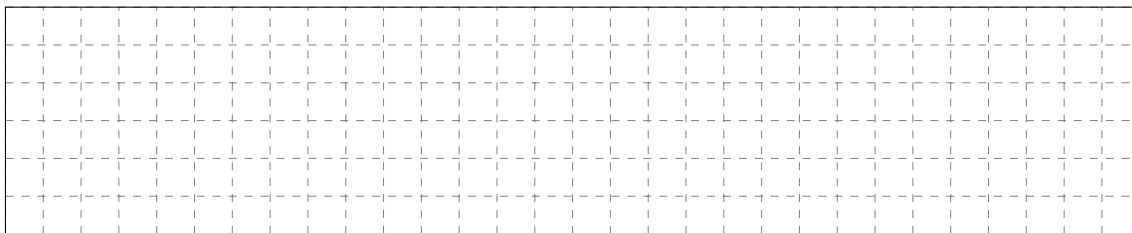
1.1 État standard

Définition 1 État standard

L'état standard est l'état d'un système chimique à :

- pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$
- la température d'étude choisie T quelconque
- l'état physique (gaz, liquide, solide) d'étude choisie et selon l'état :
 - pour un gaz : un gaz parfait pur
 - pour une phase condensée (liq. et solide) : un corps pur
 - pour un soluté : un mélange parfait appelé aussi infiniment dilué (pas d'interaction entre solutés) à la concentration $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Remarques 1 Pourquoi dit-on souvent que les états standard sont des états fictifs ? Que signifie le symbole $^\circ$?



Applications 1 État standard

Donner les états standard associés aux situations suivantes :

- Q1.** le CO_2 dans l'air,
- Q2.** le H_2O dans l'air,
- Q3.** le H_2O au robinet,
- Q4.** le NaCl dissout dans l'océan,
- Q5.** le N_2O dans un pot d'échappement.

1.2 Cas modèle du potentiel chimique

Définition 2 Potentiel chimique

Voir chapitre n° 3.1 : Expression différentielle des principes de la thermodynamique. On utilisera la définition du potentiel chimique comme :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}$$

Dont on avait déduit que

$$\mu_i = g_{m,i}(T, p) \text{ et } G(T, p, \{n_i\}) = \sum_i n_i \times \mu_i(T, p)$$

Propriétés 1 Potentiel chimique par rapport à l'état standard

Pour un état standard (pression $p = p^\circ$, concentration $c = c^\circ$, fraction molaire $x = 1$) le potentiel chimique ne dépend plus que de une variable T , on le note donc $\mu_i^\circ(T)$:

$$\mu_i^\circ(T) = \mu_i(T, p^\circ)$$

Propriétés 1 Potentiel chimique par rapport à l'état standard (suite)

Les potentiels chimiques s'expriment en fonction des potentiels chimiques standard comme :

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

avec a_i l'activité donnée par :

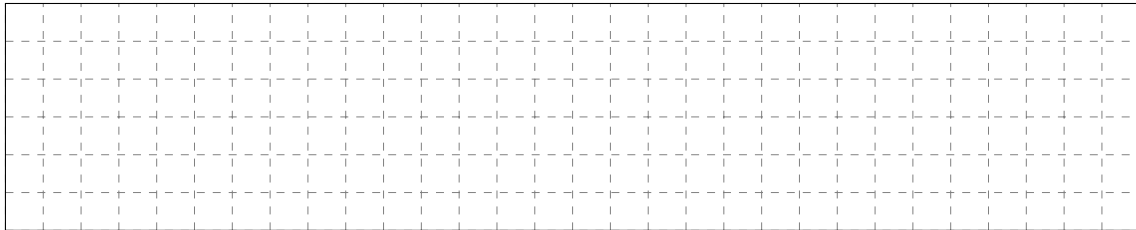
État physique	Activité	Potentiel chimique
Gaz parfait	$a_i = \frac{p_i}{p^\circ} = \frac{n_i}{n_{\text{gaz}}} \times \frac{p}{p^\circ}$	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$
Phase condensée pure	$a_i = 1$	$\mu_i = \mu_i^\circ(T)$
Soluté en mélange parfait	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$

Propriétés admises

1.3 Implication pour l'évolution de l'enthalpie libre

Pour suivre l'évolution d'une réaction chimique nous utiliserons l'avancement ξ et les coefficients stœchiométriques ν_i que l'on peut définir et relier à l'aide de relation infinitésimale.

Remarques 2 Pour la combustion de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})} + 3\text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{CO}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$, quel est le tableau d'avancement et les variation de quantités de matières correspondantes ?



Définition 3 Coefficients stœchiométriques

Pour une réaction chimique d'équation bilan : $0 = \nu_1 A_1 + \dots + \nu_i A_i + \dots$

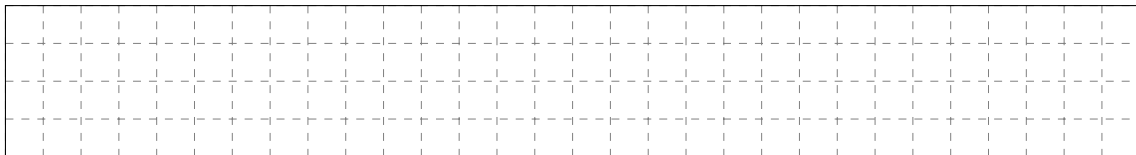
L'évolution de la quantité de matière n_i du composé A_i est relié à l'avancement ξ par le coefficient stœchiométrique ν_i telle que :

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

pour une réaction chimique infinitésimale on obtient :

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Remarques 3 A l'aide des définitions générales des variations de quantités de matières en fonction de l'avancement, comment se réécrit l'identité thermodynamique de l'enthalpie libre ?



Propriétés 2 Dérivées partielles de l'enthalpie libre d'un système chimique

Pour un système chimique l'enthalpie libre G ne dépend que de trois variables T température, p pression et avancement ξ .

Nous pouvons donc identifier les dérivées partielles :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,\xi} = -S \text{ et } \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,\xi} = V \text{ et } \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

avec S l'entropie du système, V le volume du système, $\{\nu_i\}$ les coefficients stœchiométriques des composés chimiques et $\{\mu_i\}$ les potentiels chimiques des composés chimiques.

Propriétés 2 Dérivées partielles de l'enthalpie libre d'un système chimique (suite)

Définition 4 Enthalpie libre de réaction

L'enthalpie libre de réaction notée $\Delta_r G$ est la dérivée partielle de l'enthalpie libre d'un système chimique G par rapport à l'avancement ξ :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{p,T}$$

Elle s'exprime en fonction des potentiels chimiques comme :

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

Pour un état standard on parle d'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \left. \frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right|_{p^\circ, T}$$

Elle s'exprime alors en fonction des potentiels chimiques standard :

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

Propriétés 3 Enthalpie libre de réaction en fonction du quotient réactionnel

Soit le quotient réactionnel Q_r d'une réaction chimique $0 = \dots + \nu_i A_i + \dots$, par définition le quotient réactionnel s'écrit :

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

avec a_i l'activité de A_i .

On obtient alors la relation entre enthalpie libre de réaction et quotient réactionnel :

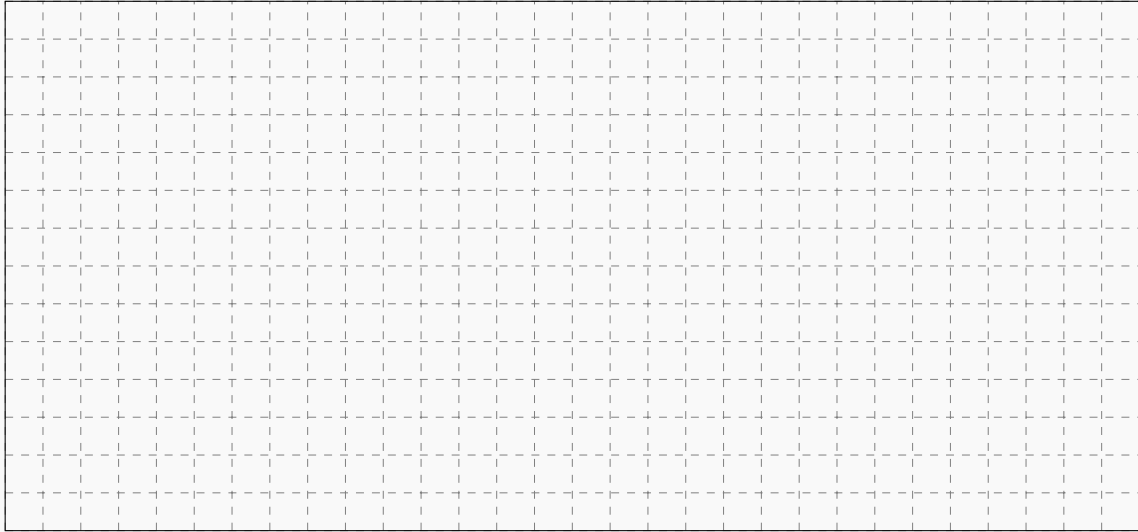
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$$

A l'équilibre chimique l'enthalpie libre est minimale ainsi :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{p,T} = 0$$

Dont on peut déduire :

$$\sum_i \nu_i \mu_{i,\text{éq}} = 0 \text{ et } \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_{r,\text{éq}}) = 0$$



2 Grandeurs de réaction

2.1 Enthalpie et entropie de réaction

De même que pour l'enthalpie libre, nous pouvons définir des grandeurs dites "de réaction" comme la dérivée partielle d'une fonction d'état d'un système chimique par rapport à l'avancement.

Définition 5 Enthalpie de réaction

L'enthalpie de réaction notée $\Delta_r H$ est la dérivée partielle de l'enthalpie d'un système chimique H par rapport à l'avancement ξ :

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{p,T}$$

Pour un état standard on parle d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ = \left. \frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right|_{p^\circ,T}$$

Définition 6 Entropie de réaction

L'entropie de réaction notée $\Delta_r S$ est la dérivée partielle de l'entropie d'un système chimique S par rapport à l'avancement ξ :

$$\Delta_r S = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{p,T}$$

Pour un état standard on parle d'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r S^\circ = \left. \frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right|_{p^\circ,T}$$

Propriétés 4 Relation entre enthalpie libre et enthalpie/entropie de réaction

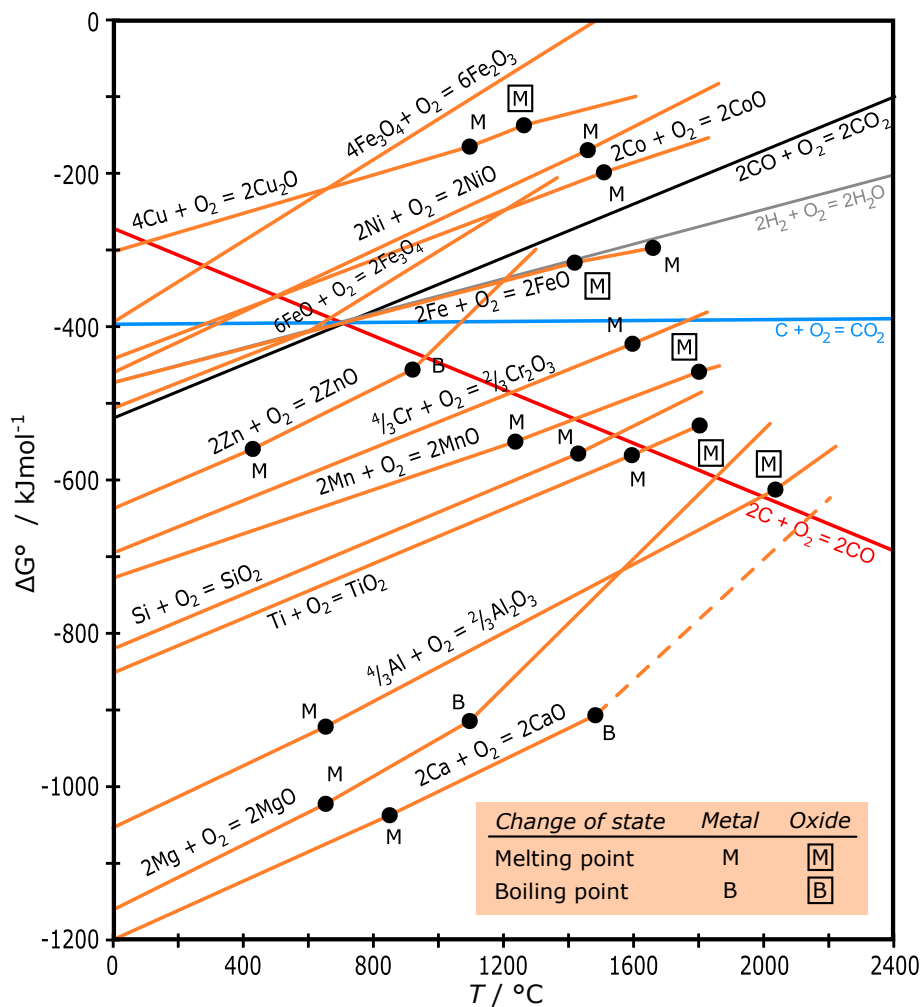
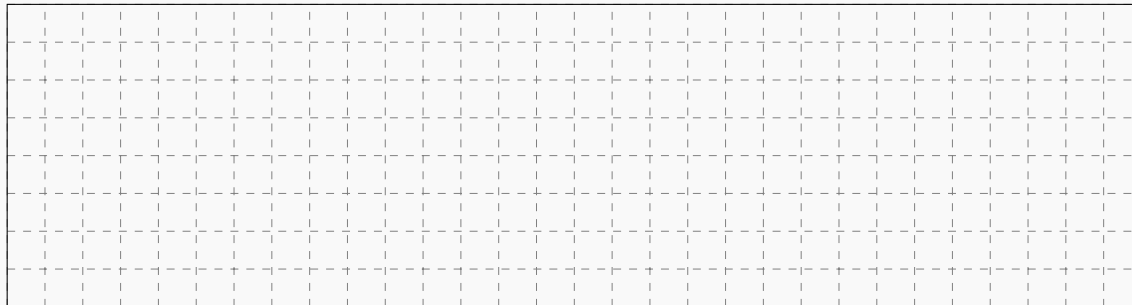
A partir de la définition de l'enthalpie libre $G = H - TS$ faisant intervenir enthalpie et entropie, nous pouvons relier entre elles les grandeurs de réaction correspondante :

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

Propriétés 4 Relation entre enthalpie libre et enthalpie/entropie de réaction (suite)

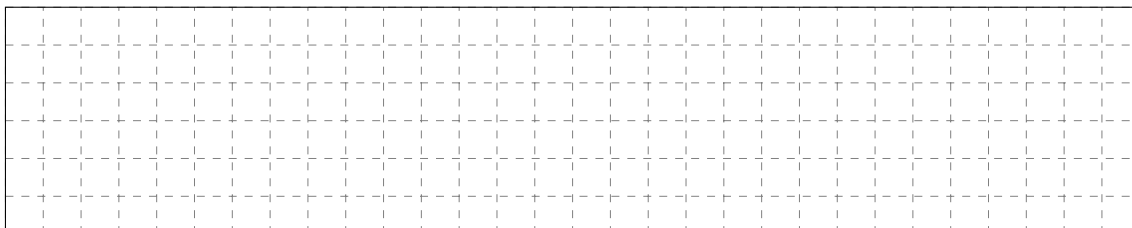
dans l'état standard nous avons la même relation :

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



Diagrammes d'Ellingham Tracés de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la température pour différentes réaction d'oxydation en métallurgie. L'échelle de température est suffisamment grande pour observer l'allure des courbes avant et après les points de fusion des métaux et de leurs oxydes.

Remarques 4 Que remarquez vous sur la forme, les pentes et l'évolution des pentes de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T ?



En dehors des changements d'état, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de T .

Définition 8 *État standard de référence*

Il existe néanmoins des exceptions :

- pour les éléments : H, N, O, Cl on prend toujours comme état de référence le gaz parfait diatomiques à toutes températures T , soit : $\text{H}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$,
- pour le carbone : C on prend toujours la forme allotropique : graphite, à toutes températures T , soit $\text{C}_{\text{graphite}}$.

Donner les états standard de référence des éléments intervenant dans les molécules :

- Q1.** le $\text{CO}_2(\text{g})$ à $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$,
Q2. le $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$,
Q3. le $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ à $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$,
Q4. $(\text{Na}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq}))$ à $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $T = 298 \text{ K}$,
Q5. $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ à $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T = 673 \text{ K}$.

Pour un corps pur sa réaction de formation a :

- pour produit le corps pur considéré avec un coefficient stœchiométrique de 1,
- pour réactifs les éléments intervenant dans sa composition dans leurs états standard de référence.

Écrire les réactions de formation de :

- Q1.** $\text{CO}_2(\text{g})$ à $T = 298 \text{ K}$,
Q2. $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ à $T = 298 \text{ K}$,
Q3. $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ à $T = 673 \text{ K}$.

L'enthalpie standard de formation, $\Delta_f H_i^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction associée à une réaction de formation.

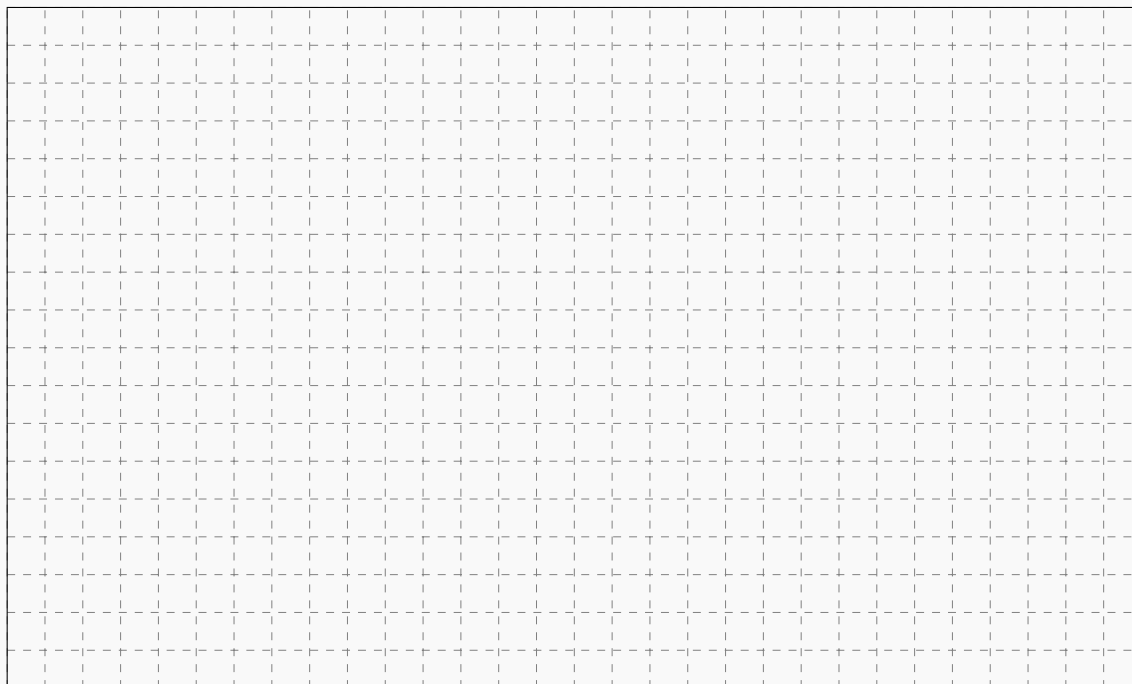
Par convention $\Delta_f H^\circ(\text{H}_{(aq)}^+) = 0 \text{ J.mol}^{-1}$

Remarques 5 *Que vaut l'enthalpie standard de formation d'un corps pur dans son état standard de référence ?*

Propriétés 5 Loi de Hess

Selon la loi de Hess, pour une réaction de la forme $0 = \dots + \nu_i A_i + \dots$, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation suivant :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$



Applications 4 Enthalpie standard de réaction

Soit la réaction de combustion de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. On suppose l'approximation d'Ellingham vérifiée et on donne :

- $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) = -276,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Q1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction correspondante.

Q2. Discutez du signe de l'enthalpie standard de réaction trouvé, sachant qu'il s'agit d'une combustion.

Définition 11 Réactions exothermique/endothermique/athermique

Une réaction est dite exothermique si son enthalpie standard de réaction est négative $\Delta_r H^\circ < 0$.

Une réaction est dite endothermique si son enthalpie standard de réaction est positive $\Delta_r H^\circ > 0$.

Une réaction est dite athermique si son enthalpie standard de réaction est nulle $\Delta_r H^\circ = 0$.

2.3 Détermination de l'entropie standard de réaction

Définition 12 Entropie molaire standard absolue

L'entropie molaire standard absolue notée $s_{m,i}^\circ$ est l'entropie du composé i dans son état standard divisé par sa quantité de matière :

$$s_{m,i}^\circ = \frac{S_i^\circ}{n_i}$$

Selon l'état physique d'un composé, on peut donner une plage de valeur probable pour l'entropie molaire standard absolue correspondante :

	Pour un solide	Pour un liquide	Pour un gaz
$s_m^\circ(298 \text{ K}) (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	de 5 à 80	de 80 à 130	de 150 à 250

Remarques 6 Que pouvez-vous dire du signe et de la comparaison des valeurs de l'entropie molaire standard absolue ? Dans quelle condition s'annule-t-elle ?

Propriétés 6 Entropie molaire standard de réaction

L'entropie standard S° d'un système chimique est extensive et additive, donc elle se décompose selon :

$$S^\circ = \sum_i n_i s_{m,i}^\circ$$

On en déduit l'expression de l'entropie standard de réaction en fonction des entropies molaires absolues :

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

Propriétés 7 Signe de l'entropie standard de réaction

Selon l'état physique des composés les entropies molaire standard absolue changent d'ordre de grandeur d'où, s'il y a :

- formation de gaz $\Rightarrow \Delta_r S^\circ > 0$
- consommation de gaz $\Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$

Remarques 7 Quel lien pouvez-vous faire entre cette dernière propriétés (n° 7) et les remarques (n° 4) sur l'illustration "Diagrammes d'Ellingham" ?

Applications 5 Entropie standard de réaction

Soit la réaction de synthèse de l'éthanol à partir d'éthylène : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$
On donne :

- $s_m^\circ(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{g})) = 220 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $s_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 189 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $s_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})) = 283 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Q1. Déterminez l'entropie de réaction de la synthèse.

Q2. Commentez la valeur obtenue.

3 Effets thermiques pour une transformation monobare

Dans cette partie déterminons l'élévation de température ou l'énergie libérée lors d'une réaction chimique grâce aux outils présentés précédemment.

3.1 Transfert thermique d'une réaction monobare et monotherme

Plaçons nous d'abord dans une situation monotherme, soit sans élévation de température, afin de nous concentrer uniquement sur l'énergie libérée par une réaction chimique.

Propriétés 8 Premier principe monobare

Dans le cadre d'une transformation chimique monobare le premier principe monobare s'écrit :

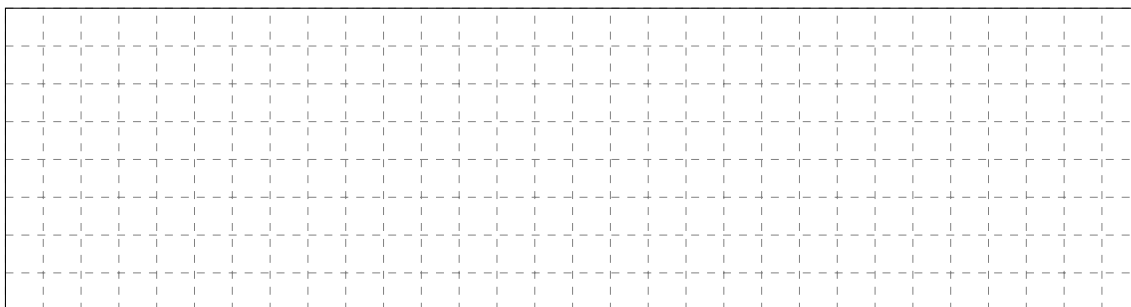
$$\Delta H = Q$$

Propriétés 9 Transfert thermique d'une réaction monobare et monotherme

Si une réaction chimique est monotherme et monobare alors le transfert thermique associé est :

$$Q = \Delta H = \xi \times \Delta_r H$$

Remarques 8 La loi de Hess permet de calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, peut-elle être utilisée pour calculer le transfert thermique d'une réaction ? Discutez ensuite du signe du transfert thermique pour une réaction exo-/endo-/a-thermique.



Applications 6 Transfert thermique d'une réaction monobare et monotherme

A partir des données suivantes à $p = p^\circ$ et $T = 37^\circ\text{C}$:

- la consommation d'un cerveau $\Phi = 40\text{ W}$
- la durée d'un DS $\Delta t = 4\text{h} = 14.10^3\text{ s}$
- la masse molaire du glucose $M(\text{glucose}) = 180\text{ g.mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ(\text{glucose}) = -1268\text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5\text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -258,8\text{ kJ.mol}^{-1}$
- réaction chimique totale de consommation du glucose par le cerveau : $\text{glucose} + 6\text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Q1. Déterminez la masse de glucose consommée pendant 4h de DS.

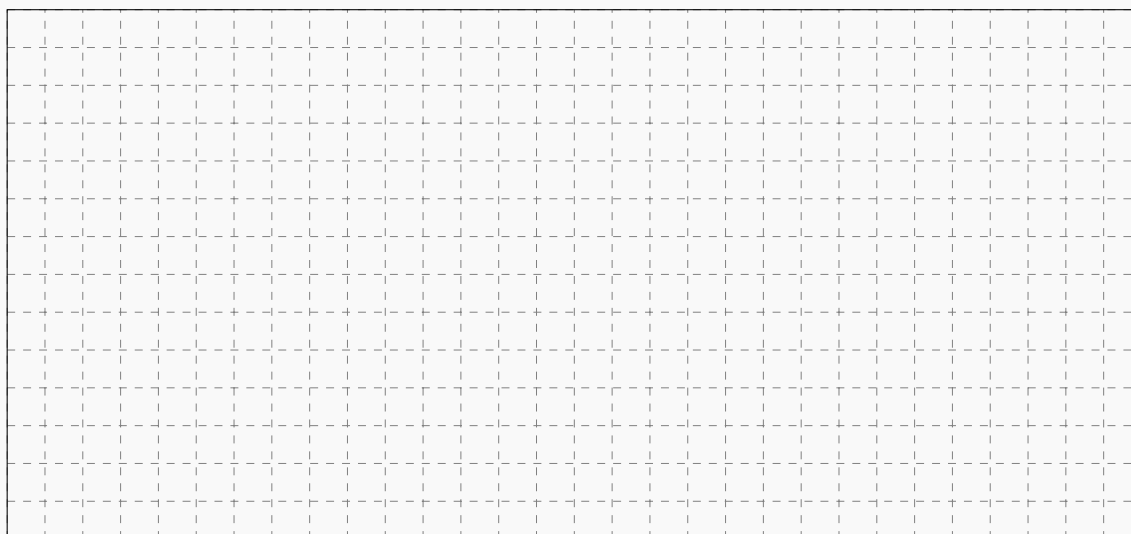
3.2 Variation de température d'une réaction monobare et adiabatique

Dans le cas adiabatique, il n'y a pas de transfert thermique lors de la réaction, on déterminera donc uniquement l'élévation de température du milieu réactionnel.

Propriétés 10 Réaction monobare et adiabatique

Si la réaction chimique est adiabatique et monobare alors la variation de température associée est :

$$0 = \Delta H = \xi \Delta_r H + \sum_i n_i c_{p,i} \Delta T \Rightarrow \Delta T = - \frac{\xi \Delta_r H}{\sum_i n_i c_{p,i}}$$



Applications 7 Variation de température d'une réaction monobare et adiabatique

On introduit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (l) et O_2 (g) en proportion stœchiométrique. N_2 (g) est initialement en proportion avec O_2 (g) identique à celle de l'air.

La réaction de combustion est totale, à pression standard et très rapide donc adiabatique.

L'enthalpie de réaction est de $\Delta_r H^\circ = -1235,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Les capacités calorifiques à pression constante sont :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (l)	O_2 (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)	N_2 (g)
c_p en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	110,5	29,5	38,7	37,7	30,65

Q1. Quelle est la température d'une flamme de bio-éthanol ?

4 Évolution spontanée d'une réaction chimique

Dans les deux parties suivantes, nous étudierons cette fois-ci comment la température ou un autre paramètre peut influencer sur l'état final d'une réaction chimique. Pour cela nous allons d'abord étudier comment se détermine l'état final d'une réaction à partir de grandeurs thermodynamiques.

4.1 Critère d'évolution et d'équilibre d'une réaction chimique

Définition 13 Constante thermodynamique d'équilibre

On définit la constante thermodynamique d'équilibre d'un système chimique notée $K^\circ(T)$ par :

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

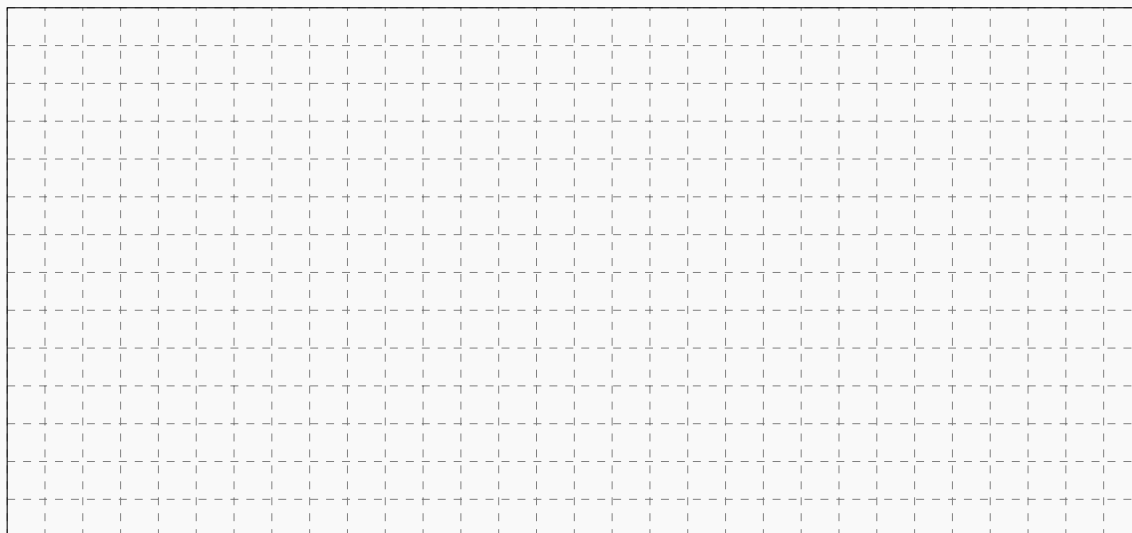
Propriétés 11 Sens spontané d'évolution d'une réaction chimique

On peut réécrire l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ comme :

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

Or G est un potentiel thermodynamique donc pour une réaction isobare et isotherme $\Delta G = \xi \Delta_r G \leq 0$, on peut en déduire la relation de Guldberg et Waage ou loi d'action de masses :

- $Q_r > K^\circ \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow \xi < 0 \Rightarrow$ sens indirect
- $Q_r < K^\circ \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow \xi > 0 \Rightarrow$ sens direct
- $Q_r = K^\circ \Rightarrow \Delta_r G = 0 \Rightarrow \xi = 0 \Rightarrow$ équilibre chimique

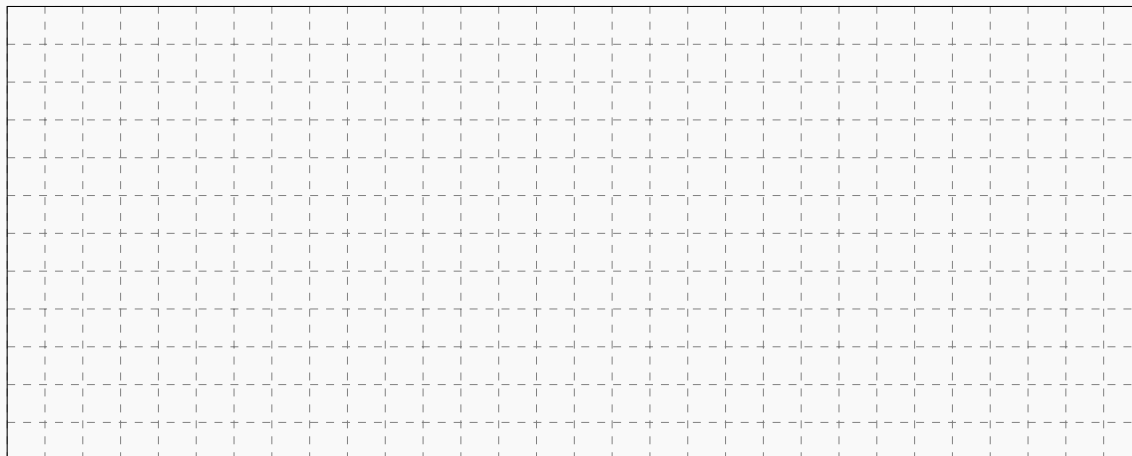


4.2 Dépendance de K° en fonction de T

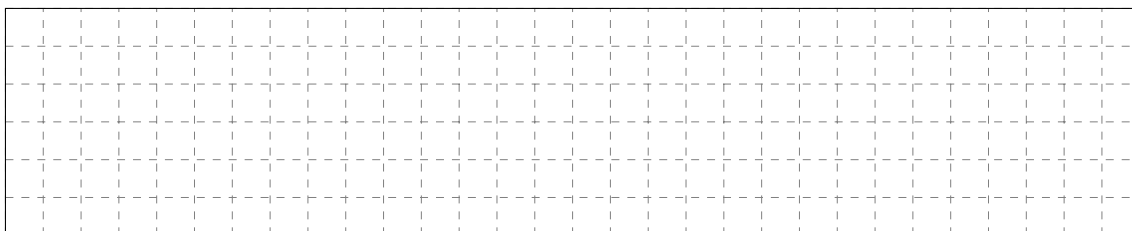
Propriétés 12 Loi de Van't Hoff

Pour une réaction chimique de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ et d'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$, l'évolution de son équilibre en fonction de la température est donné par la loi de Van't Hoff :

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



Remarques 9 A l'aide de la loi de Van't Hoff, indiquez quelle variation de température favorise une réaction exo-/endo-/a-thermique.



5 Optimisation d'un procédé chimique

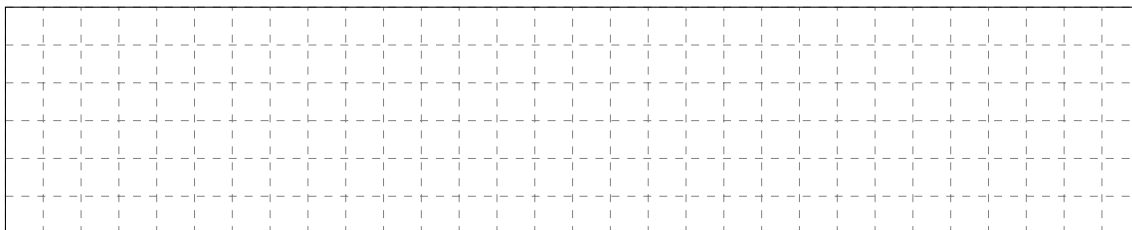
5.1 Influence et détermination de l'état final

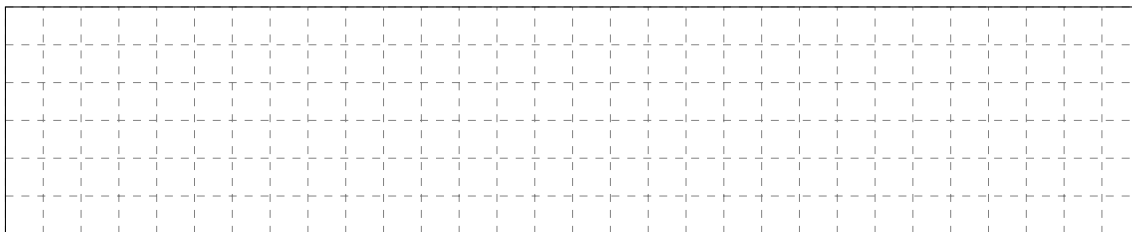
Définition 14 État final d'équilibre ou de rupture d'équilibre

Une réaction chimique a atteint son état final lorsqu'elle n'évolue plus. Il existe deux types d'états finaux :

- soit la réaction chimique a atteint un état d'équilibre caractérisé par la relation $Q_{r,eq} = K^\circ(T)$
- soit la réaction chimique a atteint un état de rupture d'équilibre où le réactif limitant est entièrement consommé, on parle alors de réaction totale.

Remarques 10 Comment détermine-t-on si l'état final est un cas d'équilibre ou de rupture d'équilibre ? A quelle condition a-t-on strictement une rupture d'équilibre ? Discutez la signification des adjectifs "totale" et "quasi-totale" pour une réaction chimique.





Applications 8 Détermination de l'état final

On considère la réaction : $\text{GeO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) = \text{GeO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ de constante d'équilibre $K_1^\circ = 1,2$

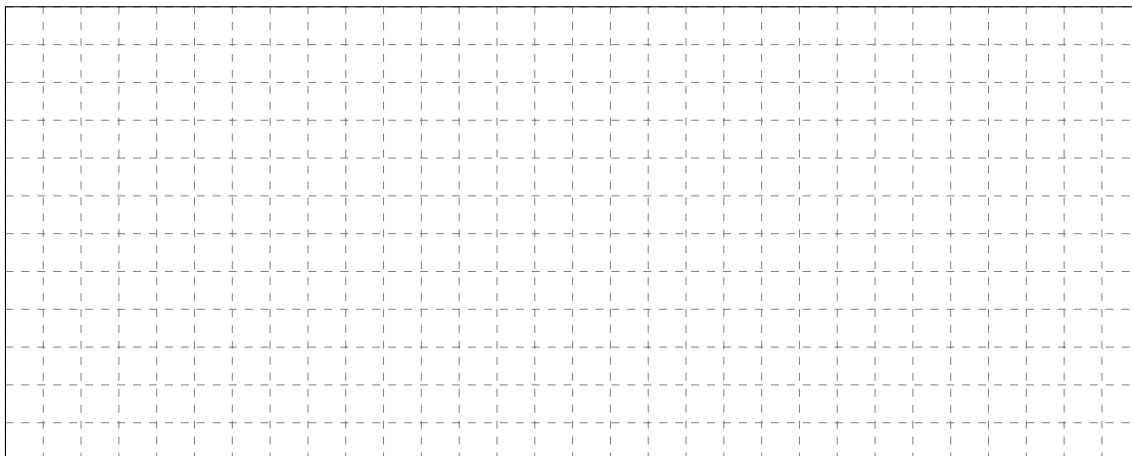
Q1. On introduit initialement 1 mol de $\text{GeO}_2 (\text{s})$ et 0,5 mol de $\text{H}_2 (\text{g})$, déterminez l'état final du système.

Q2. On introduit initialement 1 mol de $\text{GeO}_2 (\text{s})$ et 2 mol de $\text{H}_2 (\text{g})$, déterminez l'état final du système.

Définition 15 Paramètre d'influence

Un paramètre d'influence est une variable du système chimique considéré dont dépend son état d'équilibre.

Remarques 11 Quelle équation permet d'identifier les paramètres d'influence d'une réaction ? Que pouvez-vous dire alors : des phases condensées, des phases diluées, de la température, du volume de solvant, et de la pression totale.



Applications 9 Influence sur l'état final

Soit la réaction $\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) = 2 \text{NH}_3 (\text{g})$,

Q1. Identifiez les paramètres d'influence de cette réaction.

5.2 Lois de modération

Connaissant les paramètres qui influencent l'équilibre d'un système chimique, on peut anticiper son déplacement afin de contrôler l'état final à l'aide de lois dites de modération liant les paramètres d'influence aux déplacements d'équilibre.

Définition 16 Loi de modération

On appelle loi de modération, le fait qu'un système chimique cherche à s'opposer aux perturbations effectuées pour en modérer les effets.

On a alors deux possibilités pour influencer l'état d'équilibre, soit en modifiant la constante d'équilibre K° avec la température, soit en modifiant le quotient de réaction Q_r avec un autre paramètre d'influence.

Propriétés 13 Lois de modération

- D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.
- D'après la loi de Le Châtelier, une augmentation de la pression totale entraîne une réaction dans le sens de la diminution de la quantité de matière totale de gaz.

Propriétés 13 Lois de modération (suite)

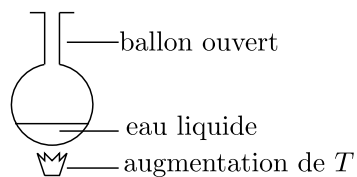
- La dilution du milieu réactionnel provoque une réaction dans le sens de l'augmentation de la quantité de matière totale d'espèce dissoute.
- L'introduction d'un gaz ou d'un soluté entraîne une réaction dans le sens qui le consomme.



Applications 10 Loi de modération

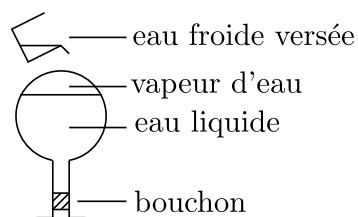
Déterminez dans chaque situation dans quel sens est déplacé l'équilibre :

Q1. équation bilan : $\text{H}_2\text{O (l)} = \text{H}_2\text{O (g)}$



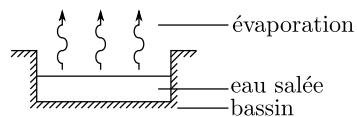
perturbation : on augmente la température

Q2. équation bilan : $\text{H}_2\text{O (l)} = \text{H}_2\text{O (g)}$



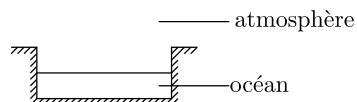
perturbation : on diminue la pression

Q3. équation bilan : $\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) = \text{NaCl} (\text{s})$



perturbation : on diminue le volume de solvant

Q4. équation bilan : $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 2\text{H}^+ (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$



perturbation : on augmente $n_{\text{CO}_2(\text{g})}$

Vers les concours

- Connaître le signification et l'intérêt des potentiels chimiques et enthalpie libre.
- Savoir calculer, commentez, et faire le liens entre les différentes grandeurs de réactions.
- Déterminer la température ou le transfert thermique en fin d'une réaction.
- Déterminer l'état final d'une réaction à partir de grandeurs thermodynamique.
- Optimiser une réaction chimique en anticipant l'influence de paramètres sur une réaction chimique.