

LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Sommaire

| | | |
|-----------|--|----------|
| I | Application du premier principe à la transformation chimique | 3 |
| I.1 | Rappel sur l'enthalpie - intérêt pour les transformations isobares | 3 |
| I.2 | Cas d'une transformation chimique en réacteur isobare-isotherme : la chaleur de réaction | 3 |
| | a - Expression générale | 3 |
| | b - Caractérisation : sens du transfert thermique | 4 |
| I.3 | Cas d'une transformation chimique en réacteur isobare-adiabatique - température de fin de réaction | 5 |
| | a - Cas général | 5 |
| | b - Cas des $C_p(\text{produit})$ indépendants de T | 6 |
| II | Application du second principe à la réaction chimique | 6 |
| II.1 | Quelques rappels essentiels : enthalpie libre de réaction | 6 |
| II.2 | Evolution spontanée des systèmes chimiques - retour sur la fonction potentiel G | 7 |
| | a - Critère d'évolution | 7 |
| | b - Sens de réaction | 8 |
| II.3 | L'équilibre chimique | 9 |
| | a - Expression de $\Delta_r G$ - quotient réactionnel Q | 9 |
| | b - La constante d'équilibre K^0 | 10 |
| | c - Conséquences | 11 |
| | d - Variation de $K^0(T)$ avec T : relation de Van't Hoff | 11 |
| II.4 | Cas fondamentaux de l'équilibre chimique | 12 |
| | a - Equilibre chimique en phase homogène | 12 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| | b - Equilibre chimique en phase hétérogène | 13 |
| II.5 | Etat final d'un système : réaction totale ou équilibre | 14 |
| | a - Equilibre chimique | 14 |
| | b - Réaction totale | 14 |
| | c - Critère équilibre/réaction totale | 15 |
| III | Optimisation des procédés chimiques | 15 |
| III.1 | Degrés de liberté d'un système à l'équilibre : variance | 15 |
| | a - Principe de calcul | 15 |
| | b - Exemples et conséquences | 16 |
| III.2 | Déplacement d'un équilibre : critère | 17 |
| III.3 | Déplacement d'un équilibre par modification de $K^0(T)$ - action de la température - loi de modération sur la température | 18 |
| III.4 | Déplacement d'un équilibre par modification de Q | 19 |
| | a - Influence de la pression : loi de Le Châtelier (loi de modération sur la pression) | 19 |
| | b - Influence d'un ajout de constituant gazeux (hors programme) | 20 |
| III.5 | Exercices résolus | 22 |
| | a - Exercice 1 : | 22 |
| | b - Exercice 2 : | 23 |

Ce chapitre propose d'appliquer les premier et second principes à la réaction chimique. L'utilisation du second principe sera l'occasion de revenir sur la fonction potentiel G des réactions isobares-isothermes. L'objectif est ici d'étudier la situation d'équilibre des systèmes chimiques, et de déterminer si des paramètres comme pression, température et composition sont susceptibles de le modifier ; nous verrons enfin comment la connaissance des éventuelles variables d'influence peut être mise à profit dans l'optimisation des procédés de synthèse chimique.

I Application du premier principe à la transformation chimique

I.1 Rappel sur l'enthalpie - intérêt pour les transformations isobares

Supposons un système Σ subissant une transformation ($1 \rightarrow 2$) isobare. On a d'après le 1^{er} principe :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 = Q_p + W = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

soit :

$$(U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = Q_p \implies \Delta H_{1 \rightarrow 2} = Q_p$$

Lors d'une transformation effectuée à pression constante, la chaleur échangée avec l'extérieur est donnée par :

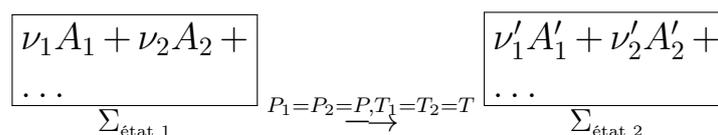
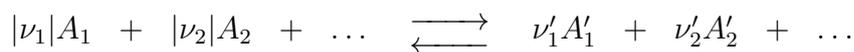
$$Q_p = \Delta H_P(1 \rightarrow 2) = H_P(2) - H_P(1)$$

INTÉRÊT POUR LES SYSTÈMES CHIMIQUES : la pression étant très souvent fixée à la pression atmosphérique lors de transformations chimiques, la fonction enthalpie constitue la fonction d'intérêt pour l'étude des échanges de chaleur entre un système chimique et l'extérieur.

I.2 Cas d'une transformation chimique en réacteur isobare-isotherme : la chaleur de réaction

a - Expression générale

On considère le système fermé Σ suivant, siège de la réaction chimique générique :



HYPOTHÈSE : on suppose une réaction d'avancement ξ

Par hypothèse le réacteur est isobare et isotherme soit $(P, T) = cstes$ donc :

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

donc :

$$\Delta H_{P,T} = \int_{\xi=0}^{\xi(t)} \Delta_r H(P, T) \cdot d\xi$$

Sachant que H ne dépend que de T pour un gaz parfait (Seconde loi de Joule cf MPSI) et une phase condensée (cf MPSI également), il vient avec une assez bonne approximation : $\Delta_r H(P, T) \simeq \Delta_r H^0(T)$ (condition standard $P = P^0$) pour tous les systèmes chimiques donc :

$$\Delta H_{P,T}(\xi(t)) \simeq \Delta_r H^0(T) \int_{\xi=0}^{\xi(t)} d\xi = \Delta_r H^0(T) \cdot \xi(t)$$

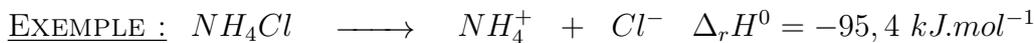
Ainsi, la chaleur de réaction à pression et température constantes pour un avancement $\xi(t)$ s'écrit :

$$\Delta H_{P,T}(\xi(t)) = Q_P(\xi(t)) = \Delta_r H^0(T) \cdot \xi(t)$$

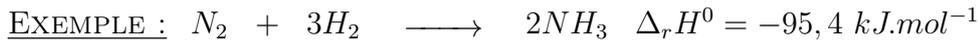
b - Caractérisation : sens du transfert thermique

Dans le cas d'une transformation évoluant en sens "1", soit $\xi(t > 0) > 0$, on déduit de la relation précédente que :

- Si $\Delta_r H^0 > 0$ alors $Q_P(\xi(t)) > 0 \implies$ le système "**réclame**" de la chaleur à l'extérieur pour un avancement $\xi(t > 0) > 0$ donc **réaction endothermique**



- Si $\Delta_r H^0 < 0$ alors $Q_P(\xi(t)) < 0 \implies$ le système **cède** de la chaleur à l'extérieur pour un avancement $\xi(t > 0) > 0$ donc **réaction exothermique**



- Si $\Delta_r H^0 = 0$ alors $Q_P(\forall \xi(t)) = 0 \implies$ le système **ne cède ni ne réclame** de chaleur à l'extérieur **réaction athermique**



I.3 Cas d'une transformation chimique en réacteur isobare-adiabatique - température de fin de réaction

a - Cas général

HYPOTHÈSES :

- Le système est le réacteur et tout son contenu.
- Transformation est isobare $\rightarrow \Delta H = Q_p$
- Réacteur adiabatique $\rightarrow \Delta H = Q_p = 0$
- On prendra une réaction non athermique : $\Delta_r H^0 \neq 0$

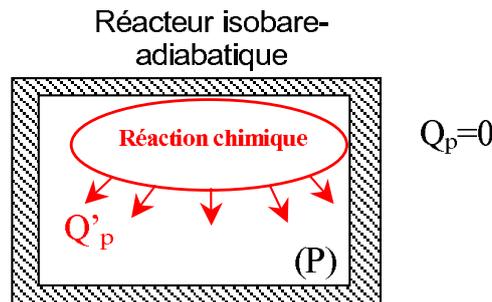
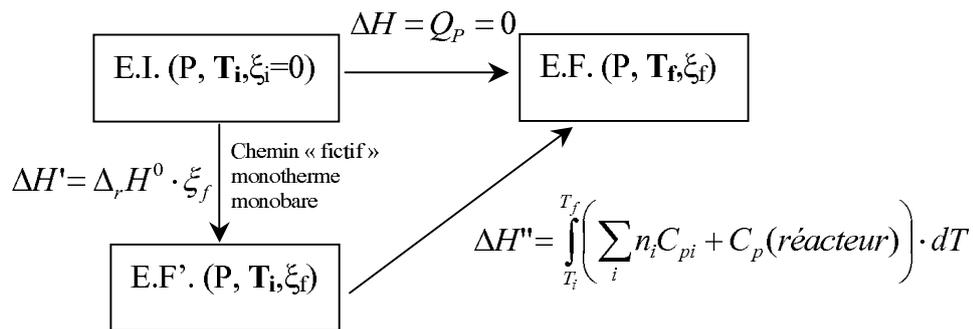


FIGURE III.1 – Transformation chimique en réacteur isobare-adiabatique

Par ailleurs, le réacteur étant adiabatique $\Delta H = 0 \implies$ la totalité de la chaleur échangée par la réaction sert à échauffer ou refroidir les produits de réaction **dans le réacteur**, soit :

$$\Delta H' = Q_p' = \Delta_r H^0(T) \cdot \xi_f$$

Ceci est résumé dans le schéma ci-dessous dans lequel on fait intervenir un état intermédiaire EF' :



On en déduit en exploitant le cycle ci-dessus que :

$$\Delta H = \Delta H' + \Delta H'' = 0$$

soit :

$$\Delta_r H^0 \cdot \xi_f + \int_{T_i}^{T_f} \left(\sum_{i \text{ produits}} n_i C_{p_i}(T) + C_{p_{\text{réacteur}}} \right) \cdot dT = 0$$

La résolution de cette équation conduit à l'obtention de la température T_f atteinte par les produits réactionnels ainsi que le réacteur (cf TD : calcul d'une température de flamme)

b - Cas des $C_p(\text{produit})$ indépendants de T

CAS SIMPLE : si les C_{p_i} sont indépendants de la température, alors le calcul devient :

$$\Delta_r H^0 \cdot \xi_f + \left(\sum_{i \text{ produits}} n_i C_{p_i} + C_{p_{\text{réacteur}}} \right) \cdot (T_f - T_i) = 0$$

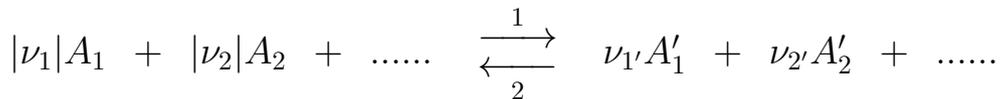
soit :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^0 \cdot \xi_f}{\left(\sum_{i \text{ produits}} n_i C_{p_i} + C_{p_{\text{réacteur}}} \right)}$$

II Application du second principe à la réaction chimique

II.1 Quelques rappels essentiels : enthalpie libre de réaction

Soit le système chimique «générique», siège de la réaction chimique suivante :



On a :

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \left[\sum_i \nu_i \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)}_{\mu_i = G_i} \right] d\xi$$

soit à $(P, T) = \text{cstes}$:

$$dG_{P,T} = \left[\sum_i \nu_i \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)}_{\mu_i = G_i} \right] d\xi$$

que l'on note :

$$dG_{P,T} = \Delta_r G \cdot d\xi \quad (\text{III.1})$$

avec l'enthalpie libre de réaction que l'on définit donc par :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_i = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{III.2})$$

Par ailleurs, nous pouvons écrire avec le jeu de variables (P, T, ξ) :

$$dG_{P,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) \cdot d\xi \quad (\text{III.3})$$

En rapprochant les relations III.1 et III.3 on obtient la définition suivante de l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \quad (\text{III.4})$$

II.2 Evolution spontanée des systèmes chimiques - retour sur la fonction potentiel G

a - Critère d'évolution

HYPOTHÈSE : évolution **spontanée** d'un système chimique à température T et pression P homogènes \Rightarrow **irréversible** et donc $\delta S^C > 0$

Reprenons le calcul de la différentielle de G à partir de sa définition :

$$dG = d(H - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = \delta Q - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$$

avec le second principe pour une transformation spontanée : $dS = \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\delta S^C}_{>0} \implies \delta Q = TdS - T\delta S^C$

on obtient :

$$dG = TdS - T\delta S^C + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT - T\delta S^C$$

donc :

$$dG = VdP - SdT - T\delta S^C$$

En identifiant ceci de l'expression déjà établie $dG = VdP - SdT + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = VdP - SdT + \Delta_r G \cdot d\xi$

on obtient :

$$T \underbrace{\delta S^C}_{>0} = -\Delta_r G \cdot d\xi = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \cdot d\xi > 0$$

on dégage finalement le critère d'évolution des systèmes chimiques avec :

$$\Delta_r G \cdot d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \cdot d\xi < 0 \Leftrightarrow \text{le système évolue}$$

CAS PARTICULIER IMPORTANT : pour le cas des réactions isobares-isothermes, on rappelle que $dG_{P,T} = \Delta_r G \cdot d\xi$, on retrouve le caractère de potentiel thermodynamique de la fonction G et le critère d'évolution devient :

$$dG_{P,T} = \Delta_r G \cdot d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \cdot d\xi < 0 \Leftrightarrow \text{le système évolue}$$

CONCLUSION : la réaction chimique est à l'origine de la création d'entropie.

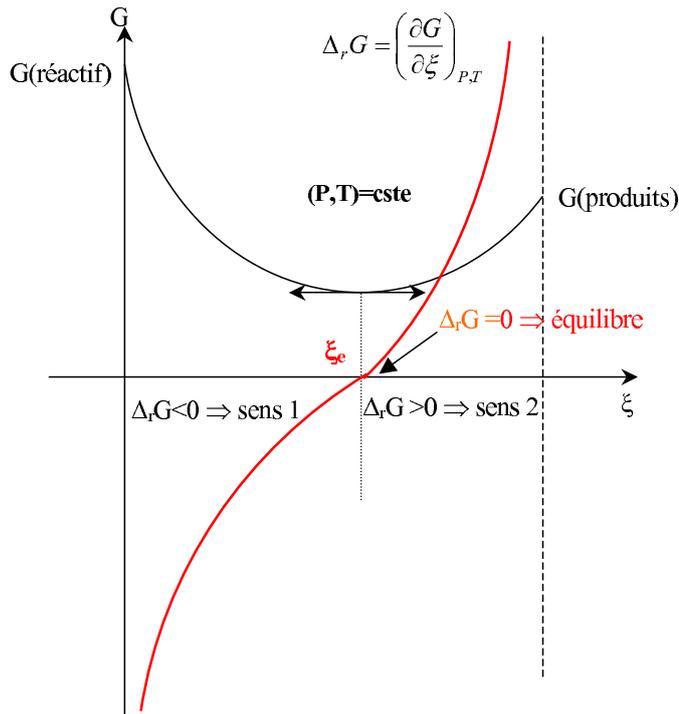
b - Sens de réaction

Si le système est susceptible d'évoluer, on doit avoir $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$, ce qui permet d'envisager les cas de figure suivants :

- ◇ Si $\Delta_r G < 0$ alors il faut $d\xi > 0$ pour avoir $\Delta_r G d\xi < 0 \rightarrow$ évolution en sens ❶
- ◇ Si $\Delta_r G > 0$ alors il faut $d\xi < 0$ pour avoir $\Delta_r G d\xi < 0 \rightarrow$ évolution en sens ❷
- ◇ Si $\Delta_r G = 0$ soit $\delta S^C = 0 \rightarrow$ le système est en équilibre chimique $\forall d\xi$

ILLUSTRATION GRAPHIQUE :

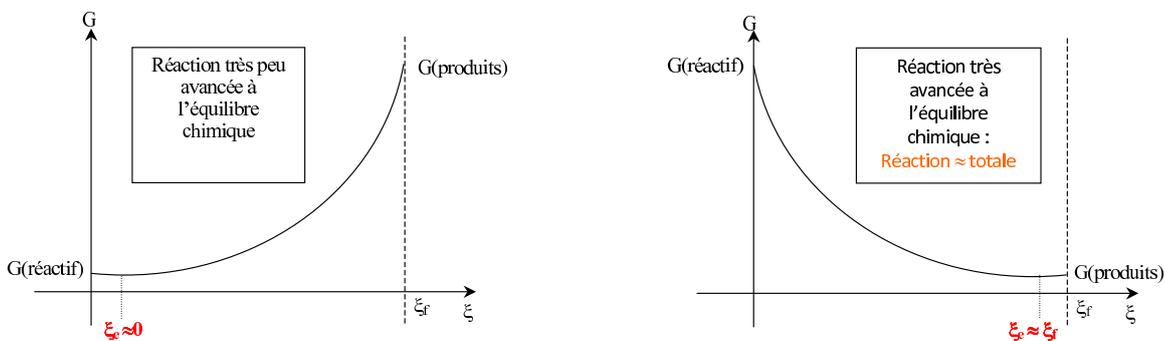
Hypothèse : $(P, T) = \text{cstes} \xrightarrow{\text{Critère évol.!!!!}} dG_{P,T} = \Delta_r G \cdot d\xi < 0$



A retenir :

A $(P, T) = cste$, la connaissance de $\Delta_r G$ permet de prévoir complètement le comportement du système (sens d'évolution ou équilibre).

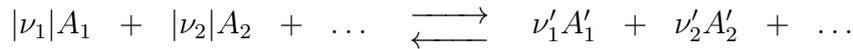
Cas particuliers : Dans le cas de réactions très peu avancées (mise en solution acide faible) ou au contraire quasi-totales (mise en solution acide fort), le profil énergétique devient :



II.3 L'équilibre chimique

a - Expression de $\Delta_r G$ - quotient réactionnel Q

On reprend ici la réaction générique d'équation bilan :



NB : on rappelle que $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

L'enthalpie libre de réaction s'écrit par définition :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_i^0 + RT \ln a_i] = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i}$$

soit :

$$\Delta_r G = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^0}_{=\Delta_r G^0} + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

avec $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$

$$\Delta_r G = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^0}_{=\Delta_r G^0} + RT \ln \frac{a_1^{\nu'_1} \times a_2^{\nu'_2} \times \dots}{a_1^{|\nu_1|} \times a_2^{|\nu_2|} \times \dots}$$

On pose le **quotient réactionnel Q** :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_1^{\nu'_1} \times a_2^{\nu'_2} \times \dots}{a_1^{|\nu_1|} \times a_2^{|\nu_2|} \times \dots}$$

d'où finalement :

$$\Delta_r G(T, \xi) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q(\xi) \quad \text{loi d'action de masse}$$

b - La constante d'équilibre K^0

En situation d'équilibre du système chimique, on a

$$\Delta_r G(T, \xi_e) = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G^0 + RT \underbrace{\ln Q(\xi_e)}_{=K^0} = 0$$

avec $Q_e = Q(\xi_e)$ quotient réactionnel en situation d'équilibre appelée **constante d'équilibre** du système chimique et notée $K^0(T)$.

Soit à retenir

$$\text{Equilibre du système chimique} \Leftrightarrow \Delta_r G^0(T) + RT \ln K^0(T) = 0$$

avec $K^0(T) = \prod_i a_{i_{equil}}^{\nu_i}$

Exemple :

mise en solution d'un acide faible \Rightarrow constante K_a : $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ A^-$

donc : $K^0 = K_a = \prod_i a_{i_{equil}}^{\nu_i} = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH] \cdot \underbrace{a_{solv}}_{=1}}$

c - Conséquences

i) Calcul de $K^0(T)$ (relation fondamentale!!!**)**

D'après ce qui précède on a à l'équilibre : $\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0$, ce qui entraîne les deux relations importantes suivantes :

$$K^0(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}} = f(T)!!!!$$

REMARQUE - (II.3) - 1:

La constante d'équilibre $K^0(T)$ ne dépend que de T

ii) Nouvelle écriture de $\Delta_r G$ - retour sur le sens d'évolution (relation fondamentale!!!**)**

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$$

donc :

$$\Delta_r G(T, \xi) = RT \ln \frac{Q(\xi)}{K^0(T)}$$

INTERPRÉTATION :

- ◇ $Q(\xi) < K^0(T)$ "trop de réactifs" $\Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow$ la réaction se fait en sens 1
- ◇ $Q(\xi) > K^0(T)$ "trop de produits" $\Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow$ la réaction se fait en sens 2

d - Variation de $K^0(T)$ avec T : relation de Van't Hoff

On a :

$$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}$$

soit :

$$\frac{d[\ln K^0(T)]}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right]$$

ce qui devient compte tenu de la seconde relation de Gibbs-Helmoltz¹ : $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$

$$\boxed{\frac{d[\ln K^0(T)]}{dT} = +\frac{1}{RT^2} \Delta_r H^0(T)} \quad \text{Relation de Van't Hoff}$$

Interprétation :

HYPOTHÈSE : on part d'un **système à l'équilibre** :

- ◇ Si la réaction est endothermique, c'est à dire $\Delta_r H^0(T) > 0$:
si $T \nearrow$ alors $K^0(T) \nearrow$ la réaction évolue donc en sens ❶ en direction du nouvel équilibre et inversement
- ◇ Si la réaction est exothermique, c'est à dire $\Delta_r H^0(T) < 0$:
si $T \nearrow$ alors $K^0(T) \searrow$ la réaction évolue donc en sens ❷ et inversement
- ◇ Si la réaction est athermique, c'est à dire $\Delta_r H^0(T) = 0$ alors la température est sans effet sur l'équilibre.

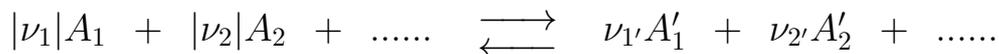
INTÉRÊT : si $K^0(T_1)$ est connu, alors on peut facilement calculer $K^0(T_2)$ par intégration en considérant $\Delta_r H^0 \simeq cste$ sur le domaine de température $[T_1, T_2]$ (approximation d'Ellingham), soit :

$$\ln \frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} \simeq \frac{\Delta_r H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

II.4 Cas fondamentaux de l'équilibre chimique

a - Equilibre chimique en phase homogène

Considérons le système suivant en équilibre :



Deux cas :

1. cf chapitre II

◇ Réaction en phase gaz :

Le potentiel chimique d'un constituant i quelconque du système en phase gaz s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad \text{avec } P_i \text{ pression partielle de } i$$

soit une activité : $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

La condition d'équilibre en phase gaz s'écrit donc :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{\left(\frac{P_{1'}}{P^0}\right)^{\nu_{1'}} \times \left(\frac{P_{2'}}{P^0}\right)^{\nu_{2'}} \dots}{\underbrace{\left(\frac{P_1}{P^0}\right)^{|\nu_1|} \times \left(\frac{P_2}{P^0}\right)^{|\nu_2|} \dots}_{K^0(T)}} = 0$$

ou encore avec $P_i = x_i \cdot P$:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{x_{1'}^{\nu_{1'}} \times x_{2'}^{\nu_{2'}}}{\underbrace{x_1^{|\nu_1|} \times x_2^{|\nu_2|}}_{K_x}} \times \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\Delta \nu_g} = 0$$

avec : $\Delta_g \nu = \nu_{1'} + \nu_{2'} + \dots - |\nu_1| - |\nu_2| - \dots$

◇ Réaction en solution :

On rappelle l'expression du potentiel chimique pour un composé soluté i :

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

soit une activité : $a_i = \frac{C_i}{C^0}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

La démarche est identique au cas précédent, et on obtient la relation suivante :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln \frac{C_{1'}^{\nu_{1'}} \times C_{2'}^{\nu_{2'}}}{\underbrace{C_1^{|\nu_1|} \times C_2^{|\nu_2|}}_{+K_c(T)}} = 0$$

b - Equilibre chimique en phase hétérogène

Sur l'exemple de la dissociation du carbonate de calcium :



La condition d'équilibre «générique» s'écrit :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_{CaO} \times a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}} = 0$$

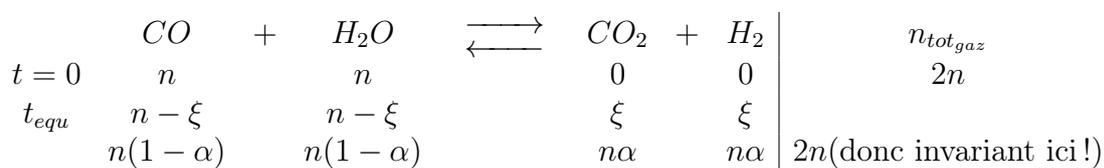
soit :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2}(\xi_e)}{P^0} = 0$$

II.5 Etat final d'un système : réaction totale ou équilibre

a - Equilibre chimique

On considère la réaction en phase gaz à $T = 1100 \text{ K}$ d'équation bilan :



D'après les tables on tire : $\begin{cases} \Delta_r H^0 = -41,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_r S^0 = -42 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{cases}$

En approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^0(1100) = -41200 + 42 \cdot T \stackrel{1100 \text{ K}}{=} 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

soit : $K^0(1100 \text{ K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(1100)}{R \times 1100}} = 0,58$

La constante d'équilibre s'exprime par :

$$K^0(T) = \frac{\frac{P(CO_2)}{P^0} \frac{P_{H_2}}{P^0}}{\frac{P(CO)}{P^0} \frac{P_{H_2O}}{P^0}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2}$$

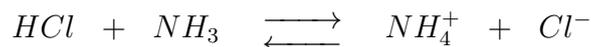
soit :

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^0}}{1 + \sqrt{K^0}} = 0,43$$

Conclusion : la réaction est non totale. On parle naturellement d'équilibre chimique.

b - Réaction totale

On considère la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'ammoniaque :



On donne $pK_a(HCl/Cl^-) = -6,3$ et $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

L'expression de la constante d'équilibre donne :

$$K^0 = \frac{[NH_4^+][Cl^-]}{[HCl][NH_3]} = \frac{K_a(HCl/Cl^-)}{K_a(NH_4^+/NH_3)} = \frac{10^{6,3}}{10^{-9,2}} = 10^{15,5}$$

Le calcul du taux de conversion α donne cette fois : $\alpha = \frac{\sqrt{K^0}}{1 + \sqrt{K^0}} \simeq 1$

Conclusion : la réaction est totale.

c - Critère équilibre/réaction totale

D'après ce qui précède, on retiendra le critère de caractérisation de l'équilibre :

- ◇ $K^0 \ll 10^{-4}$ réaction très peu avancée
- ◇ $10^{-4} < K^0 < 10^4$ réaction équilibrée
- ◇ $K^0 > 10^4$ réaction totale

III Optimisation des procédés chimiques

III.1 Degrés de liberté d'un système à l'équilibre : variance

a - Principe de calcul

Rappel : les variables de Gibbs (P, T, x_i) sont les variables intensives caractérisant l'équilibre du système chimique (cf chapitre I). Si le système est polyphasique \Rightarrow on tient compte des x_i dans chaque phase :

Le jeu complet de variables devient : $(P, T, \{x_i\}_{\varphi_1}, \{x_i\}_{\varphi_2}, \dots)$

QUESTION : combien de paramètres intensifs peut-on librement fixer pour que le système fixe tous les autres une fois l'équilibre établi ?

RÉPONSE : **la variance v !!!**

DÉFINITION - (III.1) - 1:

Variance : nombre de paramètres intensifs que l'opérateur peut fixer librement pour que l'équilibre chimique puisse exister. Une fois ces paramètres intensifs libres fixés, les autres prendront naturellement leur valeur (valeur à l'équilibre) une fois l'équilibre atteint.

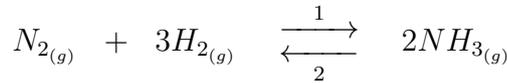
A RETENIR : On appelle :

$$\left[\begin{array}{l} X = \left((P, T, \{x_i\}_{\varphi_1}, \{x_i\}_{\varphi_2}, \dots) \right) \text{ le nombre total de paramètres intensifs du système} \\ Y = \left((\sum_i x_i = 1)_{\varphi_1}, (\sum_i x_i = 1)_{\varphi_2}, \dots, \text{loi équilibre} \right) \text{ le nombre total de relations entre paramètres intensifs du système} \end{array} \right.$$

La variance v est donc définie par : $v = X - Y$

b - Exemples et conséquences

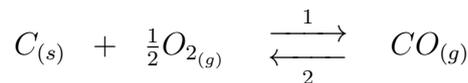
❶ **En phase gaz : équilibre $v > 2$**



$$\text{On a : } \begin{cases} X = (P, T, (x_{N_2}, x_{H_2}, x_{NH_3})) = 5 \\ Y = (\sum_i x_i = 1, \text{loi équilibre}) = 2 \end{cases}$$

$v = 5 - 2 = 3$ donc l'équilibre est fixé si 3 paramètres d'état intensifs sont fixés, par exemple : P , T et x_{N_2} la composition initiale.

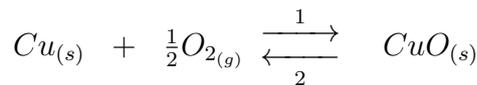
❷ **En phase hétérogène solide/gaz : équilibre divariant $v = 2$**



$$\text{On a : } \begin{cases} X = (P, T, (x_C, x_{O_2}, x_{CO})) = 5 \\ Y = (\sum_i x_{i_s} = 1, \sum_i x_{i_g} = 1, \text{loi équilibre}) = 3 \end{cases}$$

$v = 5 - 3 = 2$ donc l'équilibre est fixé si 2 paramètres d'état intensifs sont fixés, par exemple la pression P et la température T .

❸ **En phase hétérogène solide/gaz avec 2 phases solides : équilibre monovariant $v = 1$**



$$\text{On a : } \begin{cases} X = (P, T, (x_{Cu(\varphi_{sol1})}, x_{O_2}, x_{CuO(\varphi_{sol2})})) = 5 \\ Y = (\sum_i x_{i_{\varphi_{sol1}}} = 1, \sum_i x_{i_{\varphi_{sol2}}} = 1, \sum_i x_{i_g} = 1, \text{loi équilibre}) = 4 \end{cases}$$

$v = 5 - 4 = 1$ donc l'équilibre est fixé si 1 seul paramètre d'état intensif est fixé, par exemple la température T .

CONSÉQUENCES : RUPTURE/DÉPLACEMENT D'ÉQUILIBRE :

- Dans un **équilibre monovariant** $v = 1$, si on fixe par exemple T , alors toute modification d'un autre paramètre, par exemple P entrainera une **rupture d'équilibre** (hors programme).

Exemple : réaction ❸ ci-dessous à T fixée.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = RT \ln \left(\frac{P_{O_2}(equ)}{P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On impose $P_{O_2} > P_{O_2}(equ) \implies \Delta_r G < 0 \implies$ réaction sens 1 jusqu'à $\xi_f = 1$

On impose $P_{O_2} < P_{O_2}(equ) \implies \Delta_r G > 0 \implies$ réaction sens 2 jusqu'à $\xi_f = 0$

- Dans un équilibre divariant ($v = 2$) si on fixe par exemple T , alors toute modification d'un autre paramètre, par exemple la pression partielle d'un des gaz entrainera un **déplacement d'équilibre** vers une nouvelle situation d'équilibre.

Exemple : réaction ❷ ci-dessous à T fixée et on part de l'équilibre, soit $\begin{cases} P_{CO} = P_{CO}(equ.) \\ P_{CO_2} = P_{CO_2}(equ.) \end{cases}$.

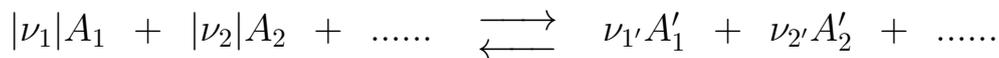
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{P_{CO}}{P^0} \cdot \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = RT \ln \frac{P_{CO}}{P_{CO}(equ)} \cdot \left(\frac{P_{O_2}(equ)}{P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On impose $P_{CO} < P_{CO}(equ) \implies \Delta_r G < 0 \implies$ réaction sens 1 jusqu'à nouvel équilibre et $P_{O_2} \downarrow$

On impose $P_{CO} > P_{CO}(equ) \implies \Delta_r G > 0 \implies$ réaction sens 2 jusqu'à nouvel équilibre et $P_{O_2} \uparrow$

III.2 Déplacement d'un équilibre : critère

Considérons un équilibre chimique quelconque :



HYPOTHÈSE : on modifie un paramètre intensif de l'équilibre x_i , P_i ou T .

CONSÉQUENCE : le système bascule hors d'équilibre avec :

$$\Delta_r G_E = 0 \implies \Delta_r G_{HE} = \underbrace{\Delta_r G_E}_{=0} + d(\Delta_r G)$$

donc :

$$\Delta_r G_{HE} = d(\Delta_r G)$$

Par ailleurs, la réaction chimique est à l'origine de la création d'entropie avec :

$$T\delta S^C = -\Delta_r G_{HE} \cdot d\xi$$

soit :

$$\delta S^C \sim -\Delta_r G_{HE} \cdot d\xi = -d(\Delta_r G) \cdot d\xi > 0$$

soit le **critère d'évolution** :

$$d(\Delta_r G) \cdot d\xi < 0 \quad \text{critère de déplacement d'un équilibre}$$

Ainsi, on peut tirer les règles d'évolution suivantes :

- si $d(\Delta_r G) < 0$ alors $d\xi > 0$ le système évolue en sens ❶.
- si $d(\Delta_r G) > 0$ alors $d\xi < 0$ le système évolue en sens ❷.

III.3 Déplacement d'un équilibre par modification de $K^0(T)$ - action de la température - loi de modération sur la température

HYPOTHÈSES : on suppose le système à $(P, \{x_i\}) = \text{cstes}$. On modifie de dT la température.

CONSÉQUENCES : d'après la loi de Van't Hoff, l'équilibre est déplacé vers une autre valeur de $K(T)$:

Appliquons le critère d'évolution :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln Q$$

soit :

$$d(\Delta_r G) = \frac{\partial (\Delta_r G^0 + RT \cdot \ln Q)}{\partial T} \cdot dT$$

$$d(\Delta_r G) = \underbrace{\frac{d\Delta_r G^0}{dT}}_{=-\Delta_r S^0} \cdot dT + R \cdot \ln Q \cdot dT = (-\Delta_r S^0 + R \ln Q) \cdot dT$$

$$\text{or } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 \longrightarrow \Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0}{T} - \frac{\Delta_r G^0}{T}$$

donc :

$$d(\Delta_r G) = \left(-\frac{\Delta_r H^0}{T} + \underbrace{\frac{\Delta_r G^0}{T} + R \ln Q}_{=0 \text{ car } Q = K^0(T)} \right) \cdot dT$$

donc le **critère d'évolution** devient :

$$d(\Delta_r G) \cdot d\xi < 0 \implies -\frac{\Delta_r H^0}{T} \cdot dT \cdot d\xi < 0$$

et donc :

$$\Delta_r H^0 \cdot dT \cdot d\xi > 0$$

INTERPRÉTATION - LOI DE "MODÉRATION" : supposons une augmentation de température soit $dT > 0$. On a :

- Si $\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$ réaction en sens ❶ i.e. dans le sens endothermique pour faire "baisser" T
- Si $\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ réaction en sens ❷ i.e. dans le sens endothermique pour faire "baisser" T

NB : une diminution de température provoque les effets inverses!!!

CONCLUSION : la réaction évolue pour compenser la "contrainte"!!! (principe de modération)

NB : ces résultats rejoignent totalement ceux déduits de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d[\ln K(T)]}{dT} = +\frac{1}{RT^2} \Delta_r H^0(T)$$

III.4 Déplacement d'un équilibre par modification de Q

a - Influence de la pression : loi de Le Châtelier (loi de modération sur la pression)

La constante d'équilibre $K(T)$ est une fonction de la seule variable T ; cependant, bien que ne modifiant pas la valeur de cette constante, la pression peut jouer un rôle indirect, et influencer la composition du système. On suppose dans le paragraphe qui suit que **la température T est maintenue constante**.

APPROCHE QUALITATIVE :

Deux cas :

- Lorsque le système chimique total est en phase condensée (solide ou liquide), le potentiel chimique est indépendant de la pression. La condition d'équilibre chimique :

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

associée à une réaction ne dépend donc pas de la pression.

- Lorsque le système chimique est en phase gaz ou comporte des phases gaz, la constante d'équilibre peut s'écrire :

$$K^0(T) = K_x \times \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta \nu}$$

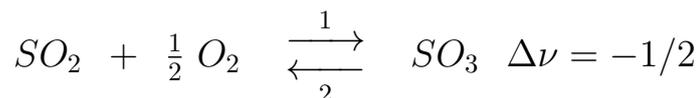
A $T = cste$, on a $K^0(T) = cste$ donc si P est modifiée alors K_x varie, la composition du système évolue donc. Le signe de $\Delta \nu$ va d'ailleurs gouverner cette évolution. Illustrons ceci sur deux exemples :

\Rightarrow Si $\Delta \nu > 0$:



Dans ce cas de figure, une augmentation de P entraîne que $P^{\Delta\nu}$ croît ce qui impose une **décroissance** de K_x , la réaction évolue donc en sens **2** pour retrouver la situation d'équilibre.

⇒ Si $\Delta\nu < 0$:



Cette fois-ci, d'une augmentation de P découle une décroissance de $P^{\Delta\nu}$, ce qui impose une **croissance** de K_x , la réaction évolue donc en sens **1** pour retrouver la situation d'équilibre.

APPROCHE FORMELLE PAR LE CRITÈRE D'ÉVOLUTION :

HYPOTHÈSE : on fixe la température $T = cste$

Si le système passe hors d'équilibre alors $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K_x \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\Delta\nu} \neq 0$.

La variation de $\Delta_r G$ s'écrit : $d(\Delta_r G) = \frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \cdot dP = RT \cdot d(\ln P^{\Delta\nu})$

$$d(\Delta_r G) = RT \Delta\nu \frac{dP}{P}$$

ainsi le critère d'évolution s'écrit :

$$d\Delta_r G \cdot d\xi = +\Delta\nu \cdot RT \frac{dP}{P} \cdot d\xi < 0 \quad \text{donc : } \boxed{\Delta\nu_g \cdot dP \cdot d\xi < 0}$$

INTERPRÉTATION (LOI DE MODÉRATION DE LE CHATELIER) :

- si $\Delta\nu > 0$ alors une augmentation de pression, soit $dP > 0$ entraîne $d\xi < 0 \Rightarrow$ le système évolue en sens **2** afin de faire "baisser" la pression, et inversement.
- si $\Delta\nu < 0$ alors une augmentation de pression, soit $dP > 0$ entraîne $d\xi > 0 \Rightarrow$ le système évolue en sens **1** afin de faire "baisser" la pression, et inversement.
- si $\Delta\nu = 0$ alors toute valeur de dP entraîne $d\xi = 0 \Rightarrow$ le système est insensible aux variations de la pression.

b - Influence d'un ajout de constituant gazeux (hors programme)

■ Constituant actif (participant à l'équation bilan)

Considérons un **système gazeux** (ou bien un système hétérogène dans lequel on ne tiendra compte que de l'activité des espèces gazeuses pour le calcul du quotient réactionnel).

Supposons que l'on ajoute une quantité dn_j d'un constituant A_j .

On a :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

A (P, T) constants, on obtient par différenciation de cette dernière relation :

$$d\Delta_r G = RT \frac{dQ}{Q} \quad \text{avec } Q = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i}$$

En introduisant la pression partielle de chaque constituant i , soit $P_i = \frac{n_i}{n} P$, on a :

$$Q = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{nP^0} \right)^{\nu_i} = \underbrace{\left(\frac{P}{nP^0} \right)^{\Delta\nu_g}}_{=M} \underbrace{\prod_i n_i^{\nu_i}}_{=N}$$

$$d\Delta_r G = RT \frac{dM \cdot N + M \cdot dN}{MN} = RT \left[\frac{dM}{M} + \frac{dN}{N} \right] = RT \left[-\Delta\nu_g \frac{\overbrace{\frac{dn_j}{n}}}{n} + \nu_j \frac{dn_j}{n_j} \right]$$

donc :

$$d\Delta_r G = RT \left[-\Delta\nu_g \frac{dn_j}{n} + \nu_j \frac{dn_j}{n_j} \right]$$

soit finalement avec $n_j = x_j \cdot n$:

$$\boxed{d\Delta_r G = RT \left[\frac{\nu_j}{x_j} - \Delta\nu_g \right] \frac{dn_j}{n}}$$

HYPOTHÈSE : on limite au cas simple $\Delta\nu_g = 0$ (le cas $\Delta\nu_g \neq 0$ pourra être traité en TD sur un exemple concret).

Le critère d'évolution devient :

$$d\Delta_r G \cdot d\xi = RT \frac{\nu_j}{x_j} \frac{dn_j}{n} \cdot d\xi < 0$$

soit puisque $dn_j > 0$:

$$\boxed{\nu_j d\xi < 0}$$

Ainsi :

- ◇ l'ajout d'un produit $\nu_j > 0$ entraîne $d\xi < 0$ soit une évolution en sens **2**.
- ◇ l'ajout d'un réactif $\nu_j < 0$ entraîne $d\xi > 0$ soit une évolution en sens **1**.

■ **Constituant inerte**

Supposons maintenant l'ajout d'une quantité dn d'un constituant (toujours dans l'hypothèse d'un gaz afin que son affinité soit différente de l'unité) ne jouant aucun rôle dans l'équation bilan.

On a toujours par différentiation à $(P, T) = \text{cstes}$ de l'expression de l'affinité :

$$d\Delta_r G = RT \frac{dQ}{Q}$$

avec $Q = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{nP^0} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{nP^0} \right)^{\Delta\nu_g} \prod_i n_i^{\nu_i}$

Par la même démarche que précédemment, et en remarquant que les n_i restent cette fois constants (seul n varie) :

$$d\Delta_r G = RT \frac{-\Delta\nu_g dn}{n} = -RT \Delta\nu_g \frac{dn}{n}$$

Ainsi, le critère d'évolution du système s'écrit en tenant compte de $dn > 0$ (ajout) :

$$d\Delta_r G \cdot d\xi = -RT \Delta\nu_g \frac{dn}{n} \cdot d\xi < 0$$

soit :

$$\boxed{\Delta\nu_g \cdot d\xi > 0}$$

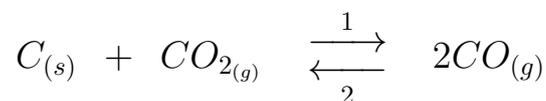
Ainsi :

- ◇ Si $\Delta\nu_g = 0$ l'ajout n'a aucune incidence sur l'équilibre.
- ◇ Si $\Delta\nu_g > 0$ l'ajout entraîne un déplacement en sens **❶**.
- ◇ Si $\Delta\nu_g < 0$ l'ajout entraîne un déplacement en sens **❷**.

III.5 Exercices résolus

a - Exercice 1 :

On considère l'équilibre de Boudouard à 819 K :



On donne la constante d'équilibre pour cette température $K^0(819) = 1,32 \cdot 10^{-2}$

Dans un récipient vide de volume $V = 22,4L$ maintenu à 819 K, on introduit 0,1 mol de carbone solide et 1 mol de dioxyde de carbone. Calculer la composition du système à l'équilibre, ainsi que la pression. Pour quel volume (à 819 K) la phase solide disparaît-elle ?

b - Exercice 2 :

Toujours dans le cas de l'équilibre de Boudouard maintenant considéré à $\theta_1 = 600^\circ C$ et à $P = P^0 = 1 \text{ bar}$, on donne $\Delta_r H^\circ = +174,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (supposé peu dépendant de θ)

Sous quelle pression doit-on travailler à $\theta_2 = 650^\circ C$ pour avoir la même composition ?