

Second Principe

I. Enthalpie libre

1 - Second principe et évolution chimique

a) Transformation isobare et isotherme

On considère un système physico-chimique subissant une transformation irréversible à température et pression constante (notées respectivement T_0 et P_0).

SCHEMA

L'application du second principe à ce système permet d'écrire

$$dS = \delta S_{\text{créée}} + \delta S_{\text{ech}}$$

Par définition, $\delta S_{\text{ech}} = \delta Q/T_0$ et $\delta S_{\text{créée}} > 0$. L'application du premier principe à ce même système subissant une variation de volume dV conduit à

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

avec $\delta W = -P_0 dV$. On obtient ainsi : $\delta Q = dU + P_0 dV$. En injectant cette relation dans le second principe on obtient :

$$dS = \delta S_{\text{créée}} + \frac{dU + P_0 dV}{T_0}$$

Ainsi, $dU + P_0 dV - T_0 dS = -\delta S_{\text{créée}} < 0$

La grandeur $U + P_0 V - T_0 S$ est donc une fonction décroissante dans que la transformation chimique a lieu.



Définition : *Enthalpie libre*

La fonction d'état notée G et définie par

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

est appelée enthalpie libre (ou énergie de Gibbs)

Toute réaction chimique ne peut progresser que si l'enthalpie libre du système réactionnel diminue. Lorsque cette fonction atteint un minimum, le système est à l'équilibre. L'enthalpie libre joue un rôle analogue à l'énergie potentielle vue en mécanique : en présence de frottement, l'énergie potentielle diminue et la position d'équilibre est obtenue pour le minimum d'énergie potentielle.

b) Le potentiel chimique

L'enthalpie libre est une grandeur extensive, c'est à dire que pour un système composé de deux entités chimiques A et B, l'enthalpie libre du système est obtenue par la somme des enthalpies libres de A et B.

$$G_{\text{tot}} = G_A + G_B = n_A G_{A,m} + n_B G_{B,m}$$

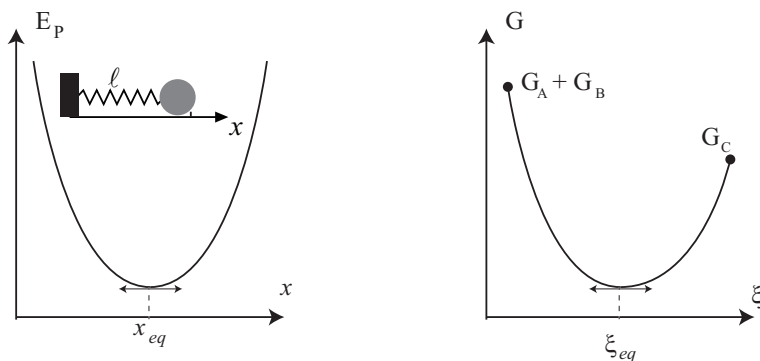


FIGURE 1.1 – Analogie énergie potentielle, enthalpie libre

On définit alors pour chaque espèce chimique une enthalpie libre molaire également appelée potentiel chimique.

**Définition :**

L'activité chimique d'un constituant dépend de son état physico-chimique :

- si X est un **soluté** : $a(X) = [X]/c^\circ$, avec $[X]$ sa concentration et $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- si X est un **gaz** : $a(X) = P_X/P^\circ$, avec P_X la pression de X et $P^\circ = 1 \text{ bar}$;
- si X est un **solvant** ou un **solide** : $a(X) = 1$.

Démonstration...

2 - Enthalpie libre standard de réaction**a) Grandeur de réaction****Définition :**

Une grandeur de réaction $\Delta_r X$ est la dérivée partielle d'une grandeur extensive X par rapport à l'état d'avancement de la réaction ξ , à pression et température constantes :

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

**Définition :**

Le potentiel chimique d'une espèce i est défini en tant que dérivée partielle d'un potentiel thermodynamique

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

Le potentiel chimique a la dimension d'une énergie molaire [J/mol]

Le potentiel chimique d'un corps i à pression et température constantes est défini par

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

où μ_0 est le potentiel chimique correspondant au corps dans son état standard et a_i son activité chimique.

Considérons une réaction du type :

	aA	+	bB	=	cC
EI	n_A^0		n_B^0		0
EF	$n_A^0 - a \xi$		$n_B^0 - b \xi$		$c \xi$

L'enthalpie libre vaut :

$$G = n_C \mu_C + n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

avec $n_C = c\xi$, $n_B = n_B^0 - b\xi$ et $n_A = n_A^0 - a\xi$ et μ_i le potentiel chimique du corps i . Ainsi l'enthalpie libre de réaction est donc définie par

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = c\mu_C - a\mu_A - b\mu_B$$

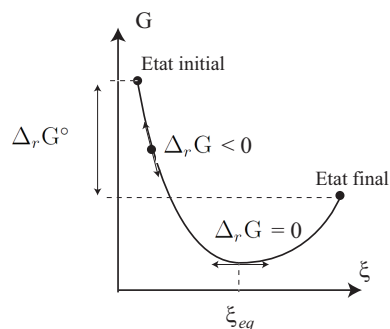


FIGURE 1.2 – Représentation de l'enthalpie libre de réaction

b) Entropie standard de réaction

Pour une réaction standard, c'est à dire une réaction considérée totale s'effectuant sous la pression standard P° , les différents constituants étant dans leur état standard à la température T , la grandeur de réaction est qualifiée de **standard**. Par exemple, pour la réaction type :



on définit l'entropie standard de cette réaction par

$$\Delta_r S^\circ = cS_m^\circ(C) - aS_m^\circ(A) - bS_m^\circ(B)$$

Ordre de grandeur :

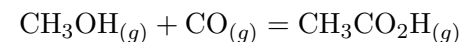
- $S_m^\circ(gaz) \sim 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- $S_m^\circ(liquide) \sim 80 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- $S_m^\circ(solide) \sim 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Propriété :

On retiendra donc que le signe de $\Delta_r S^\circ$ est principalement donné par la présence de gaz. On peut calculer la variation du nombre stoechiométrique de moles de gaz notée $\Delta\nu_g$ (ou $\Sigma\nu_g$), l'ordre de grandeur de $\Delta_r S^\circ$ est ensuite donnée par

$$\Delta_r S^\circ \approx \Delta\nu_g \times S_m^\circ(gaz)$$

Exemple 1 Le procédé industriel Monsanto de synthèse de l'acide éthanoïque a été mis au point en 1971. Il consiste en la carbonylation du méthanol en présence d'un catalyseur à base de rhodium. Il permet la fabrication de plus d'un million de tonnes d'acide éthanoïque par an.



- 1 - Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K.
- 2 - Justifier le signe de cette entropie standard.

composé	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(g)}$
$S_m^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	239,8	197,7	282,4

- 1 - Par définition, l'entropie standard de la réaction vaut :

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(g)}) - S_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) - S_m^\circ(\text{CO}_{(g)})$$

A.N. : $\Delta_r S^\circ = -155,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- 2 - La variation du nombre stoechiométrique de moles de gaz pour la réaction vaut :

$$\Delta\nu_g = 1 - 1 - 1 = -1 < 0$$

L'entropie standard de réaction est bien négative.

c) Expressions de $\Delta_r G^\circ$

Pour une réaction standard, les espèces chimiques sont dans leur état standard et l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction vaut :

$$\Delta_r G^\circ = c\mu_C^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$$

On remarque ainsi que plus le potentiel chimique standard de C est faible par rapport à ceux de A et B, plus la formation de C sera favorisée car $\Delta_r G^\circ < 0$.

Propriété :

Une réaction pour laquelle $\Delta_r G^\circ < 0$ est une réaction **thermodynamiquement favorisée**.

Exemple 2 À 298 K, les potentiels chimiques standard du carbone graphite (G) et du carbone diamant (D) sont tels que

$$\mu^\circ(\text{D}) - \mu^\circ(\text{G}) = 2,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Sous quelle variété allotropique le carbone est-il stable sous une pression de 1 bar.

Considérons l'équilibre

$$C_{(s),\text{diamant}} = C_{(s),\text{graphite}}$$

L'enthalpie standard de réaction à 298 K vaut :

$$\Delta_r G^\circ = \mu^\circ(\text{G}) - \mu^\circ(\text{D}) = -2,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On en déduit que la formation de graphite est favorisée.

L'enthalpie libre standard de réaction peut également s'exprimer en fonction de l'entropie et l'enthalpie standard de réaction en appliquant l'opérateur de Lewis :

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

Définition : Approximation d'Ellingham

L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^\circ$) et l'entropie standard de réaction ($\Delta_r S^\circ$) associées à une équation de réaction sont indépendantes de la température sur un intervalle de température donné. Cette approximation est valable si l'intervalle de température n'est pas trop important ($\sim < 300 \text{ K}$) et si aucun des composés ne change d'état physique.

Exemple 3

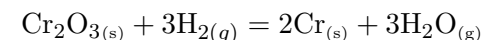
Le premier réducteur utilisé pour réduire l'oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 en chrome métallique fut le dihydrogène qui est alors oxydé en vapeur d'eau. Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$, initialement vide, on introduit $0,1 \text{ mol}$ de dihydrogène gazeux et $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$. Le récipient est porté à 1407 K .

- 1 - Écrire l'équation de la réaction de réduction d'une mole de Cr_2O_3 solide en chrome métallique solide par H_2 gazeux.
- 2 - Justifier l'absence de valeur dans les données pour l'enthalpie de formation de $\text{Cr}_{(s)}$ et $\text{H}_{2(g)}$.
- 3 - Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard, et l'enthalpie libre standard de cette réaction à 1300 K . Commenter ces valeurs.
- 4 - Dans quel domaine de température la réaction est-elle favorisée thermodynamiquement ?

Données supposées indépendantes de la température :

composé	$\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{Cr}_{(s)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-1140				-242
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	81	24	131	205	189

- 1 - En équilibrant la réaction, on obtient :



- 2 - Les composés cités sont des corps simples dans leur état standard de référence.
3 - D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_{(s)}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)})$$

A.N. : $\Delta_r H^\circ = 414 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Comme $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est endothermique.

Par définition :

$$\Delta_r S^\circ = 3S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2S_m^\circ(\text{Cr}_{(s)}) - 3S_m^\circ(\text{H}_2) - S_m^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)})$$

A.N. : $\Delta_r S^\circ = 141 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

La variation du nombre stoechiométrique de mole de gaz est nul, il n'était pas possible de déterminer le signe de $\Delta_r S^\circ$.

Par définition :

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

A.N. : $\Delta_r G^\circ = 230 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée.

3 - L'équation de $\Delta_r G^\circ$ est, en kJ.mol^{-1} :

$$\Delta_r G^\circ = 414 - 0,141T$$

La réaction est favorisée pour

$$T > 2957 \text{ K}$$

Il s'agit d'une température importante difficilement atteignable du point de vue industrielle.

II. Justification de choix industriels

1 - Règle de Gibbs

a) Variance



Définition : Variance

La variance v est le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui caractérisent un état d'équilibre. Il s'agit du nombre maximum de paramètres (température et pression) que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre.

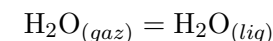
Lorsque la pression et la température sont des facteurs d'équilibre la règle des phases ou théorème de Gibbs (1878) s'énonce alors

$$v = c + 2 - \phi$$

où c est le nombre de constituants indépendants et ϕ le nombre de phases. Le nombre de constituants indépendants s'obtient en comptant le nombre d'espèces chimiques mises en jeu (n) et en soustrayant le nombre d'équations (r).

$$c = n - r$$

Par exemple pour un système diphasé, l'équilibre s'écrit :



On observe 2 composés $\text{H}_2\text{O}_{(gaz)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$ reliés par une équation soit $c = 2 - 1 = 1$. Le nombre de phase est $\phi = 2$. On en déduit que la variance vaut

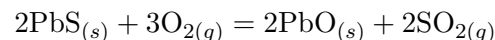
$$v = 1 + 2 - 2 = 1$$

Un unique paramètre : T ou P peut être fixé l'autre l'est obligatoirement. Ainsi si on impose $P = 1,0 \text{ bar}$, la température est forcément fixée ($T_{eb} = 373 \text{ K}$).



Exemple 4 La première étape du procédé industriel d'élaboration du plomb consiste en une étape de grillage de la galène selon la réaction

effectuée à 700 °C :



Calculer la variance d'un système à l'équilibre contenant PbS, O₂, PbO et SO₂. Que peut-on déduire de cette valeur ?

Nous avons 4 constituants $n = 4$ avec une relation chimique $r = 1$, soit $c = 3$ constituants indépendants. On observe 3 phases ($\phi = 3$), car il y a deux phases solides et une phase gazeuse. La variance est donc égale à :

$$v = (n - r) + 2 - \phi = 2$$

L'état du système dépend donc de deux paramètres intensifs. Il est possible de jouer sur la pression et la température pour modifier l'équilibre de cette réaction.

b) Critère d'évolution

Il a été établi dans le chapitre précédent que l'enthalpie libre de réaction pouvait s'écrire sous la forme

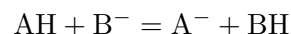
$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$$

Le signe de $\Delta_r G$ permet de définir le sens d'évolution spontanée de la réaction. De même, la connaissance de K° et Q_r permet de prédire l'évolution de la réaction :

- si $\Delta_r G > 0$ alors $Q_r > K^\circ$, la réaction se déplace dans le sens indirect ;
- si $\Delta_r G < 0$ alors $Q_r < K^\circ$, la réaction se déplace dans le sens direct.

c) Équilibre homogène

Dans la plupart des réactions acido-basiques, les espèces chimiques mises en jeu sont des solutés. Considérons la réaction type suivante :



À l'équilibre, le quotient de réaction s'adapte à la constante de réaction :

$$Q = \frac{[\text{A}^-]_{(eq)}[\text{BH}]_{(eq)}}{[\text{AH}]_{(eq)}[\text{B}^-]_{(eq)}} = K$$

où $[\dots]_{(eq)}$ correspond à la concentration à l'équilibre. Que la réaction soit totale ou non, toutes les espèces restent présente en solution.

Pour un équilibre homogène, il y a $4 - 1 = 3$ constituants indépendants et une seule phase. La variance vaut alors :

$$v = 3 + 2 - 1 = 4$$

Il est donc possible de fixer la température, la pression et deux concentrations (par exemple celle de l'acide et celle de la base).

d) Équilibre hétérogène

Lorsqu'un des réactifs n'est pas un soluté mais un gaz ou un solide, la réaction chimique peut conduire à une rupture d'équilibre. Par exemple, si un composé ionique $\text{MX}_{(s)}$ se dissout totalement dans l'eau, il n'est pas possible d'établir de relation entre le quotient et la constante de réaction :

	$\text{MX}_{(s)}$	$=$	$\text{M}_{(aq)}^+$	$+$	$\text{X}_{(aq)}^-$
EI	n_0		0		0
EF	$n_0 - x = 0$		x		x

En absence du précipité, il est impossible d'évaluer le quotient réactionnel car l'activité de $\text{MX}_{(s)}$ n'est pas définie : $a(\text{MX}_{(s)}) = ?$

$$Q = \frac{[\text{M}^+]_{(eq)}[\text{X}^-]_{(eq)}}{a(\text{MX}_{(s)})} = ?$$

Pour cet équilibre hétérogène, il y a $3 - 1 = 2$ constituants indépendants et deux phases. La variance vaut alors :

$$v = 2 + 2 - 2 = 2$$

Il est donc possible de fixer la température, la pression (mais ce n'est pas un facteur d'équilibre) mais dans ce cas, la concentration des espèces est imposée (par exemple la solubilité).

Si l'on fixe une des concentrations, ainsi que la pression, l'équilibre peut être rompu

2 - Application industrielle

Le béton est obtenu par mélange de ciment, d'eau, de sable et autres granulats. En usine, on produit du « clinker » qui, mis en poudre très fine avec des

ajouts, constitue le ciment. On supposera l'enthalpie et l'entropie standard de réaction comme des grandeurs indépendantes de la température.

Exemple 5 Le ciment Portland est le plus utilisé au monde. Son « clinker » est fabriqué dans un four à 1700 K sous un bar par la réaction entre du calcaire CaCO_3 et de l'argile assimilée à de la silice SiO_2 . Il y a formation de gaz carbonique CO_2 .

Données :

- Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masses molaires et données thermodynamiques :

Atome	H	C	O	Si	Ca
Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1	12	16	28	40

Constituant	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-393	-1206	-910	-2930
S_m° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	213,6	92,29	41,28	130,5

Constituant	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$C_{p,m}^\circ$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	29,1	29,4	33,6	35,3	37,1

1 - Écrire le bilan réactionnel (réaction (1)) entre la silice et le carbonate de calcium qui engendre une mole du constituant solide principal du ciment, c'est-à-dire une mole de silicate de calcium Ca_3SiO_5 .

2 - Calculer, à partir des données, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ pour une mole de silicate formée.

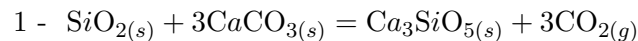
3 - Calculer, à partir des données, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ pour une mole de silicate formé.

4 - En déduire que l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ peut s'écrire : $\Delta_r G_1^\circ(T) = A \left(1 - \frac{T}{T_i} \right)$ Donner les valeurs de A et T_i .

5 - Évaluer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 1700 K. Commenter le choix industriel pour la valeur de T.

6 - Déterminer la masse de CO_2 produite par tonne de ciment produit, en ne considérant que le CO_2 produit par la réaction (1). Commenter

sachant que la production de ciment dans le monde représente 4,6 milliards de tonnes par an. A titre d'information, les émissions totales de la France sont d'environ 4,5 milliards de tonnes de CO_2 par an.



2 - La loi de Hess fournit :

$$\Delta_r H^\circ = -2930 + 3 \times (-393) - (-910) - 3 \times (-1206) = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ > 0$: on en déduit que la réaction est *endothermique* : elle va consommer de l'énergie.

3 - On applique à nouveau la loi de Hess, soit :

$$\Delta_r S^\circ = 453 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ > 0$: on passe de phases solides uniquement à la production d'une solide et d'un gaz. Les phases gaz étant plus désordonnées que la phase solide, il est normal que l'entropie du mélange augmente au fur et à mesure de l'avancement.

4 - D'après la définition de G, on a $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, soit :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ \left(1 - T \frac{\Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ} \right)$$

On pose alors $T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = 925 \text{ K}$ et $A = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et on obtient le

résultat demandé.

5 - D'après la relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$, on a :

$$K^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = 6 \cdot 10^{10}$$

On a choisi une température de travail de 1700 K afin d'avoir une valeur de constante d'équilibre grande devant 1 pour que la réaction puisse se dérouler dans le sens direct, donc qu'on favorise thermodynamiquement la formation du Ca_3SiO_5 . Une autre raison peut être pour favoriser la cinétique de cette transformation.

6 - Pour produire une tonne de ciment à température constante, il faut apporter de l'énergie pour réaliser cette transformation endothermique. On prend comme système le système physico-chimique permettant d'obtenir une tonne de CaSiO_5 . Le premier principe s'écrit :

$$\Delta H = Q_p$$

Or $\Delta H = (\Delta_r H^\circ) \xi_f$ où ξ_f est l'avancement de la transformation, égale ici à la quantité de matière de CaSiO_5 produit, soit $\xi_f = \frac{m}{M(\text{CaSiO}_5)} = 4,39 \cdot 10^3 \text{ mol}$. Finalement :

$$Q_P = 1,8 \cdot 10^3 \text{ MJ}$$

7 - Il s'agit de calculer la température maximale atteinte (température de flamme). On décompose la transformation en deux étapes fictives :

- La transformation chimique se produit à T constante (variation d'enthalpie $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi_f$)
- Le contenu du réacteur à l'état final s'échauffe jusque la température finale T_F (variation d'enthalpie $\Delta H_2 = C_P \Delta T$)

Comme H est une fonction d'état, on a simplement $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$. De plus on néglige les échanges thermiques (ce qui revient à supposer la transformation adiabatique). Ainsi $\Delta H = 0$, et :

$$\Delta_r H^\circ \xi_f + C(T_F - T_i) = 0$$

Soit $T_F = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ \xi_f}{C_P}$. On raisonne pour un avancement d'une mole. On a alors $\xi_f = 1 \text{ mol}$, et $C_P = c_p(\text{CO}_{2(g)}) + 2c_p(\text{H}_2\text{O}(g)) + 8c_p(\text{N}_2(g))$ (ne pas oublier le diazote introduit : contrairement au dioxygène, il n'a pas été consommé et participe au bilan thermique d'échauffement.)

Application numérique : $T_F = 2760 \text{ K}$. On voit que cette réaction est adaptée pour atteindre les 1700K requis par la production de béton.

8 - $n(\text{CO}_2) = 3n(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) = 3 \frac{m}{M(\text{Ca}_3\text{SiO}_5)} = 13,1 \cdot 10^3 \text{ mol}$ soit $m = 580 \text{ kg}$ de CO_2 produit par tonne de béton produit (et encore, en négligeant celui nécessaire au chauffage du milieu réactionnel...)

La production de béton produit donc au minimum 2,7 milliards de tonnes de CO_2 par an - estimation basse - soit, plus de la moitié des émissions de CO_2 totales de la France.

3 - Modification d'un équilibre par variation de température

a) Loi de Van't Hoff



Définition : Loi de Van't Hoff

Cette loi permet de relier la variation de $\Delta_r G^\circ$ avec la température en fonction de l'enthalpie standard de réaction :

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

On retrouve aisément cette formule en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham et en utilisant les deux expressions de l'enthalpie libre standard de réaction :

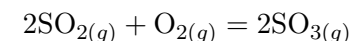
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

d'où
$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad \text{et} \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

On peut remarquer que cette loi prédit qu'une augmentation de température va augmenter la constante des réactions endothermiques ($\Delta_r H^\circ > 0$) et diminuer la constante des réactions exothermiques ($\Delta_r H^\circ < 0$)



Exemple 6 On étudie l'équilibre suivant dans un domaine de température où tous les composés sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits. :



La constante thermodynamique K associée à l'équilibre étudié est déterminé à deux températures différentes :

$$K(T = 300 \text{ K}) = 4,2 \cdot 10^{24} \quad \text{et} \quad K(T = 600 \text{ K}) = 2,5 \cdot 10^7$$

Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Commenter le signe de la valeur obtenue. *Données* : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Intégrons la loi de Van't Hoff entre T_1 et T_2 :

$$\ln K(T_2) - \ln K(T_1) = \left[-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \right]_{T_1}^{T_2} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Après simplification, on obtient :

d'où
$$\Delta_r H^\circ = -R \frac{\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

A.N. :
$$\Delta_r H^\circ = -197 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est donc **exothermique**.

b) Énoncé

Une élévation de température à $P = C^{te}$ déplace l'équilibre de la réaction dans le sens où elle est endothermique.

La réaction chimique se lit évidemment de gauche à droite. Si $\Delta_r H^\circ$ est négatif (réaction exothermique), en inversant l'égalité, la nouvelle réaction est endothermique...

 Mise en garde : les lois de Le Chatelier traite du *déplacement* d'équilibre. On considère que la réaction a déjà eu lieu. On compare ensuite l'effet de la température sur l'avancement final de la réaction.

c) Démonstration

On considère un équilibre chimique à la température T_1 sous une pression constante, alors :

$$Q_0 = K(T_1)$$

Si la réaction est endothermique, $\Delta_r H^\circ > 0$, K est donc une fonction croissante de la température d'après la loi de Van't Hoff. Ainsi pour $T_2 > T_1$:

$$\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow K(T_2) > K(T_1)$$

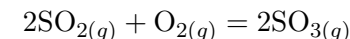
Augmentons brutalement à T_2 , la température du mélange initialement à l'équilibre à la température T_1 . Le quotient de réaction est inchangé à l'état initial mais :

$$Q_0 = K(T_1) < K(T_2)$$

Comme $Q < K$, on en déduit que la réaction se déplacera dans le sens direct.

d) Application

 **Exemple 7** On étudie l'équilibre suivant dans un domaine de température où tous les composés sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits. :



L'enthalpie standard de réaction vaut -197 kJ.mol^{-1} , conclure quant à l'influence de la température sur cet équilibre.

$\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est donc **exothermique**, elle donc défavorisée par une élévation de température. Dans l'exemple précédent on remarque que la constante de réaction diminue lorsque la température augmente.

4 - Modification d'un équilibre par variation de pression

a) Énoncé

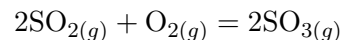
Une élévation de pression à $T = C^{te}$ déplace l'équilibre de la réaction dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz.

Le calcul de la variation du nombre stœchiométrique de moles de gaz ($\Delta \nu_g$) permet ainsi de définir dans quel sens la réaction se déplace en fonction de la pression :

- $\Delta \nu_g < 0 \rightarrow$ la réaction chimique est déplacée dans le sens *direct* si P augmente ;
- $\Delta \nu_g > 0 \rightarrow$ la réaction chimique est déplacée dans le sens *indirect* si P augmente.

b) Application

 **Exemple 8** On étudie l'équilibre suivant dans un domaine de température où tous les composés sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits. :



Déterminer l'influence de la pression sur cet équilibre.

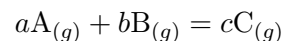
La variation du nombre stœchiométrique de moles de gaz vaut :

$$\Delta\nu_g = +2 - 1 - 2 = -1 < 0$$

Une augmentation de pression va donc favoriser la réaction.

c) Démonstration

Considérons l'équilibre suivant en phase gazeuse :



Sous la pression totale P_{tot} , le quotient de réaction vaut :

$$Q = \frac{(P(\text{C})/P^\circ)^c}{(P(\text{A})/P^\circ)^a \times (P(\text{B})/P^\circ)^b}$$

Notons x_i la fraction molaire du composé (i), en remplaçant les pressions partielles, on obtient :

$$Q = \frac{(x_{\text{C}}P_{\text{tot}}/P^\circ)^c}{(x_{\text{A}}P_{\text{tot}}/P^\circ)^a \times (x_{\text{B}}P_{\text{tot}}/P^\circ)^b}$$

d'où

$$Q = \frac{(x_{\text{C}}/P^\circ)^c}{(x_{\text{A}}/P^\circ)^a \times (x_{\text{B}}/P^\circ)^b} \times P_{\text{tot}}^{c-a-b}$$

La variation du nombre stœchiométrique de moles de gaz vaut ici :

$$\Delta\nu_g = c - a - b$$

Ainsi,

$$Q = CP_{\text{tot}}^{\Delta\nu_g}$$

Avec $C = C^{\text{te}}$. À l'équilibre sous la pression P_1 :

$$K = Q_1 = CP_1^{\Delta\nu_g}$$

Pour $\Delta\nu_g > 0$, une augmentation de pression à P_2 conduit à :

$$Q_2 > Q_1 \quad \text{soit} \quad Q_2 > K$$

Ainsi pour $\Delta\nu_g > 0$, une augmentation de pression va induire un déplacement de l'équilibre dans le sens indirect.

Temporary page!

L^AT_EX was unable to guess the total number of pages correctly. As there was some unprocessed data that should have been added to the final page this extra page has been added to receive it.

If you rerun the document (without altering it) this surplus page will go away, because L^AT_EX now knows how many pages to expect for this document.