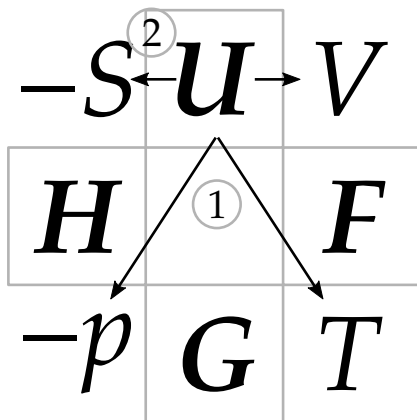




$$dU = -\overset{\textcircled{1}}{p}d\overset{\textcircled{2}}{V} + Td\overset{\textcircled{1}}{S}$$

$$dF = -\overset{\textcircled{1}}{p}d\overset{\textcircled{2}}{V} - Sd\overset{\textcircled{1}}{T}$$

$$dG = \overset{\textcircled{1}}{V}d\overset{\textcircled{2}}{P} - Sd\overset{\textcircled{1}}{T}$$

$$dH = \overset{\textcircled{1}}{V}d\overset{\textcircled{2}}{P} + Td\overset{\textcircled{1}}{S}$$



Thermodynamique

Martin VÉROT

Cet ouvrage s'adresse initialement aux étudiants préparant l'agrégation de sciences physiques option physique à l'ENS de Lyon. Cependant, il convient également aux personnes préparant les concours pour l'enseignement supérieur (CAPES de physique-chimie) et plus généralement à tous les étudiants en sciences physiques, aussi bien à l'université qu'en classe préparatoire.

Ces notes sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale, version 3.0 non transposée. Si vous voyez des erreurs ou si vous avez des réflexions sur ces notes, vous pouvez m'envoyer un e-mail à martin.verot#ens-lyon.fr avec un @ à la place du #. J'y répondrai avec plaisir.

Je tiens à remercier Raymond Grüber qui m'a transmis ses propres notes suite à son départ. Je remercie également Vincent Krakoviack pour son avis éclairé sur certains points.

La notation $\mathcal{HP}$ indique des parties du cours qui sont hors programme de CPGE mais qui n'en sont pas moins intéressantes pour faire de la thermodynamique!

Table des matières

I	Notions introductives	7
1	Équation bilan, coefficients stœchiométriques	7
2	État, État standard	7
3	Grandeurs molaires partielles	8
3.1	Définition	8
3.2	Relation de Gibbs-Duhem $\mathcal{H}\mathcal{P}$	8
4	Enthalpie de réaction	9
4.1	Grandeurs de réaction	9
4.2	Enthalpie standard de formation	10
4.3	Enthalpie standard de combustion	10
4.4	Calcul d'une enthalpie de réaction	10
4.4.1	À partir des enthalpies standard de formation	10
4.4.2	À partir des enthalpies de dissociation de liaison	11
4.5	Influence de la température	11
5	Autres grandeurs de réaction	12
5.1	Évolution de l'entropie avec la température pour une transformation isobare . . .	12
5.2	Relation de Mayer	12
6	Variance	13
6.1	Calcul de la variance	13
6.2	Généralisation : Règle de Gibbs $\mathcal{H}\mathcal{P}$	14
7	Ce qu'il faut retenir	15
II	Le premier principe et ses applications	16
1	Énoncé	16
2	Applications	17
2.1	Calcul d'une température de flamme	17
2.2	Calorimétrie	18
2.3	Réactions auto-entretenues	18
2.4	Calcul d'une énergie réticulaire	20
3	Ce qu'il faut retenir	22
III	Le potentiel chimique	23
1	Potentiel chimique d'un corps pur	23
1.1	Définition	23
1.2	Lien avec l'entropie et le volume	23
1.3	Lien avec l'enthalpie : relation de Gibbs-Helmholtz $\mathcal{H}\mathcal{P}$	23
1.4	Évolution du potentiel chimique avec la pression	24

2	Potentiel chimique dans le cas d'un mélange	25
2.1	Loi de Raoult, Loi de Henry, mélange idéal $\mathcal{H}\mathcal{P}$	26
3	Propriétés colligatives	27
3.1	Pression osmotique	27
3.2	Augmentation du point d'ébullition	27
3.3	Abaissement du point de solidification	29
4	Ce qu'il faut retenir	30
IV	Application du second principe à l'évolution des systèmes chimiques	31
1	Énoncé du second principe	31
2	Notion d'affinité chimique	32
3	Équilibre et déplacement d'équilibre	32
3.1	Constante d'équilibre	32
3.2	Loi d'action de masse	33
3.3	Évolution de la constante d'équilibre standard avec la température	33
3.4	Si la pression n'est pas égale à la pression standard $\mathcal{H}\mathcal{P}_{++}$	34
3.5	Application sur un exemple concret	34
3.5.1	Évolution d'un système gazeux à pression ou volume fixé	36
4	Rupture d'équilibre	36
5	Déplacement d'équilibre	37
5.1	Cas général $\mathcal{H}\mathcal{P}_{+++}$	37
5.2	Évolution avec la température et la pression	38
5.2.1	Avec la température	38
5.2.2	Avec la pression	38
5.2.3	Loi de modération	38
6	Modification de la composition du système	39
6.1	Ajout de composés inactifs	39
6.1.1	Composé inerte en phase gaz	39
6.2	Ajout de composés actifs	40
7	Influence des proportions initiales	40
8	Application industrielle des deux principes pour maximiser le rendement d'une réaction exothermique	42
9	Ce qu'il faut retenir	44
V	Systèmes binaires et mélanges	45
1	Grandeurs de mélange	45
1.1	Applications au volume molaire partiel	45

2 Diagrammes binaires	46
2.1 Variance	46
2.2 Diagrammes liquide-vapeur	46
2.2.1 Composés miscibles	46
2.2.2 Composés non-miscibles	47
2.2.3 Théorème des moments chimiques	48
2.3 Diagrammes solide-liquide	48

VI Bibliographie	51
-------------------------	-----------

Oraux en lien avec la thermodynamique

- LC 19 Corps pur et mélanges binaires
- LC 20 Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique
- LC 21 Détermination de constantes d'équilibre
- LC 23 Évolution et équilibre chimique
- LC 25 Optimisation d'un procédé chimique
- LC 28 Solubilité

Première partie

Notions introductives

1 Équation bilan, coefficients stœchiométriques

☞ L'**équation bilan** d'une réaction (ou équation de réaction) correspond à la représentation symbolique d'une transformation chimique. Les réactifs à gauche du signe égal sont appelés réactifs et ceux à droite les produits.

⚠ Pour être complète, une équation bilan doit indiquer les phases de chacun des réactifs et produits. En effet, en fonction de l'état de chaque composé, les grandeurs thermodynamiques peuvent varier considérablement.



📎 Ici, dans l'équation (1) le dihydrogène et le dibrome sont des réactifs et l'acide bromhydrique est un produit.

☞ Les **coefficients stœchiométriques** correspondent aux nombres devant chaque réactif ou produits. Ils sont tous positifs et sont notés ν_i .

📎 Les coefficients stœchiométriques valent respectivement 1, 1, 2 pour l'équation bilan (1) et 1, 3, 2 pour l'équation (2).

☞ Les **nombres stœchiométriques** correspondent aux coefficients stœchiométriques agrémentés d'un signe + pour les produits et d'un signe moins pour les réactifs. Ils sont notés $\tilde{\nu}_i$

📎 Les nombres stœchiométriques valent respectivement -1, -1, 2 pour l'équation bilan (1), -1, -3 et 2 pour l'équation (2).

⚠ Il peut y avoir des confusions entre coefficient et nombre stœchiométriques entre les ouvrages. L'IUPAC ne définit que le terme *nombre stœchiométrique*.

Une équation bilan peut donc s'écrire sous la forme compacte :

$$\sum_i \tilde{\nu}_i A_i = 0 \quad (3)$$

où A_i est un réactif ou un produit.

2 État, État standard

☞ Le plus souvent, les données thermodynamiques sont fournies/tabulées dans des cas particuliers qui correspondent aux substances dans des **états standards**. Ces conditions standards correspondent le plus souvent à des extrapolations de données expérimentales.

⚠ La molalité correspond au nombre de mole *par masse de solvant* alors que la concentration correspond au nombre de mole *par volume de solution*.

☞ L'**état standard de référence** correspond, pour un corps pur, à un état d'agrégation le plus stable défini à une température et une pression standard donnés – définis mais fixés arbitrairement.

📎 Le graphite correspond à l'état standard de référence du carbone à température et pression ambiante (pas le diamant).

État	État standard correspondant
gaz	état de la substance pure à $P = P^\circ = 10^5$ Pa à l'état gazeux avec un comportement idéal
phase pure, un mélange, un solvant, un état solide	état de la substance pure (liquide ou solide) à la pression $P = P^\circ$
soluté	on prend $m = m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $P = P^\circ$ ou $c = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un comportement de solution infiniment diluée idéal

Tableau 1 – États standards pour les différents états.

3 Grandeurs molaires partielles

3.1 Définition

☞ Pour une grandeur *extensive* du système $X(T, p, n_1, \dots, n_i, \dots)$ – comme le volume, l'énergie interne, l'enthalpie – la **grandeur molaire partielle** correspond à la grandeur :

$$X_{m,i} = \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j \neq n_i} \quad (4)$$

Par construction, la grandeur extensive peut alors s'écrire :

$$X = \sum_i n_i X_{m,i} \quad (5)$$

⚠ Les grandeurs molaires partielles peuvent aussi être notées $\bar{X}_i$.

⚠ Si ce ne sont pas T et p qui sont fixés, alors il ne s'agit plus d'une grandeur molaire partielle.

Pour un corps pur, la grandeur molaire partielle est généralement notée $X_{m,i}^*$.

⚠ Cependant :

$$X = \sum_i n_i X_{m,i} \neq \sum_i n_i X_{m,i}^* \quad (6)$$

car *un mélange ne se comporte généralement pas du tout comme un corps pur simple*. En effet, les interactions entre les différents constituants d'un mélange sont généralement très différentes. (voir la section 1.1)

3.2 Relation de Gibbs-Duhem $\mathcal{HP}$

Quelle que soit la grandeur extensive X considérée, sa différentielle peut s'écrire :

$$dX = \left. \frac{\partial X}{\partial T} \right|_{p,n_i} dT + \left. \frac{\partial X}{\partial p} \right|_{T,n_i} dp + \sum_i \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right|_{p,T,n_j \neq n_i} dn_i \quad (7)$$

$$= \left. \frac{\partial X}{\partial T} \right|_{p,n_i} dT + \left. \frac{\partial X}{\partial p} \right|_{T,n_i} dp + \sum_i X_{m,i} dn_i \quad (8)$$

Et ce, quelles que soient ses variables naturelles.

De plus, comme X est extensive, en partant de l'équation (5) sa différentielle peut également s'écrire :

$$dX = \sum_i X_{m,i} dn_i + \sum_i n_i dX_{m,i} \quad (9)$$

L'égalité pour les deux équations (8) et (9) donne la **relation de Gibbs-Duhem** :

$$\left. \frac{\partial X}{\partial T} \right|_{p, n_i} dT + \left. \frac{\partial X}{\partial p} \right|_{T, n_i} dp = \sum_i n_i dX_{m,i} \quad (10)$$

Ce qui donne à T et p fixé :

$$\sum_i n_i dX_{m,i} = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i x_i dX_{m,i} = 0 \quad (11)$$

La relation de Gibbs-Duhem permet de relier les variations d'une grandeur extensive entre différents constituants, elle est particulièrement utile dans les systèmes à deux constituants étudiés à p et T fixés. La connaissance d'une seule des deux grandeurs molaires avec la composition du système permet alors de remonter directement à l'autre grandeur molaire partielle.

4 Enthalpie de réaction

4.1 Grandeurs de réaction

☞ **L'avancement d'une réaction** est le nombre de fois où l'équation de réaction a eu lieu divisé par le nombre d'Avogadro.

$$d\xi = \frac{dn_i}{d\tilde{v}_i} \quad (12)$$

Ce qui fait la particularité de la thermochimie est la possibilité qu'une réaction ait lieu au sein du système, les quantités de matières des différents constituants sont donc amenées à évoluer lors de la transformation. Il est donc nécessaire de caractériser l'évolution des différentes grandeurs en fonction de l'avancement de la réaction. C'est ce qui motive donc l'introduction des grandeurs de réaction.

☞ Si X est une fonction thermodynamique, la **grandeur de réaction associée** est alors définie comme :

$$\Delta_r X = \left. \frac{dX}{d\xi} \right|_{T, p, \dots} = \sum_i \tilde{v}_i X_i \quad (13)$$

C'est la dérivée par rapport à l'avancement de la grandeur considérée.

Si de plus les composés sont dans leur état standard, la grandeur est alors la **grandeur de réaction standard** associée.

L'enthalpie de réaction est ainsi définie comme :

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p} = \sum_i \tilde{v}_i H_{m,i} \quad (14)$$

☞ Le signe de $\Delta_r H$ est souvent déterminant pour prévoir les échanges thermiques liés à la réaction :

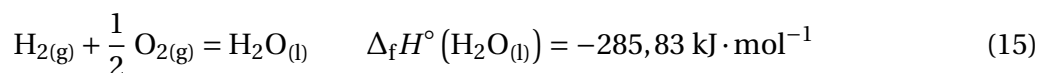
- Si $\Delta_r H > 0$ la réaction est **endothermique**;
- Si $\Delta_r H < 0$ la réaction est **exothermique**;

L'enthalpie standard de réaction est très majoritairement utilisée, du moment que les composés sont dans leur état standard, l'écart entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^\circ$ est faible. Par contre, dès que les composés ne sont plus dans leur état standard, il faut absolument prendre en compte les changements d'état.

4.2 Enthalpie standard de formation

☞ L'**enthalpie standard de formation** correspond à l'enthalpie standard de réaction pour former une mole de ce composé à partir des corps purs simple qui le compose dans leurs états standards de référence.

Par exemple, l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide correspond à l'enthalpie de réaction de la réaction suivante :



⚠ Normalement, il faut préciser la température, cependant, les données sont tabulées à 298,15 K. Donc si la température n'est pas précisée, c'est que les données sont fournies à cette température.

⚠ Par définition, l'enthalpie standard de formation des corps purs simple dans leur état standard est nulle.

4.3 Enthalpie standard de combustion

☞ L'**enthalpie standard de combustion** correspond à l'enthalpie standard de réaction pour la combustion d'une mole de ce composé dans l'oxygène pur, tous les composés étant dans leur état standard.

⚠ Les composés étant dans leur état standard, l'eau formée par la réaction de combustion doit être à l'état liquide !



4.4 Calcul d'une enthalpie de réaction

Pour calculer une enthalpie standard de réaction, il y a en général deux méthodes possibles :

- partir des enthalpies standard de formation ;
- utiliser les énergie de liaison.

4.4.1 À partir des enthalpies standard de formation

Il est ensuite possible de calculer n'importe quelle enthalpie de réaction en utilisant un **cycle de Hess**. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, le chemin fictif qui permet de dissocier les réactifs en leur corps purs simples avant de reformer les produits à partir de ces mêmes corps purs simples permet de n'avoir recours qu'aux enthalpies standard de formation. L'enthalpie standard de réaction vaut alors :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \tilde{\nu}_i \Delta_f H^\circ (i) \quad (17)$$

📖 Pour la réaction (16), il faut les enthalpies standard de formation de tous les composés (tableau 2).

La loi de Hess permet ensuite de calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction pour la combustion de l'éthane (figure 1).

$$\Delta_r H^\circ_{(16)} = 2\Delta_f H^\circ (\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_{6(\text{g})}) \quad (18)$$

$$= 2 \times -393,509 + 3 \times -285,8 - 83,7 = -1560,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (19)$$

Composé	C ₂ H _{6(g)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-83,7	-393,5	-285,8

Tableau 2 – Enthalpies standard de formation de quelques composés.

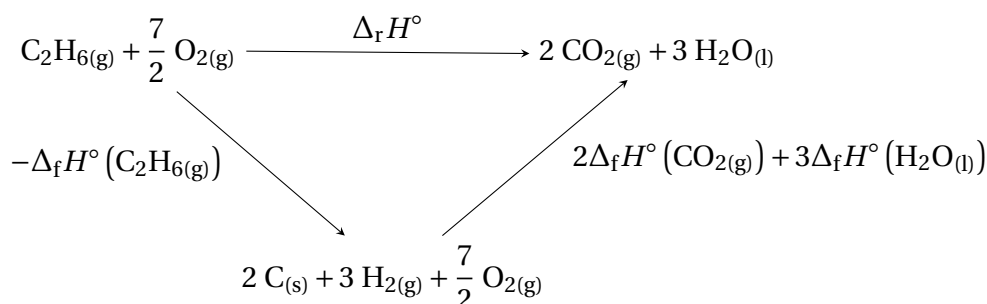


Figure 1 – Cycle de Hess pour calculer l'enthalpie de combustion de l'éthane.

4.4.2 À partir des enthalpies de dissociation de liaison

☞ L'enthalpie de dissociation d'une liaison correspond à l'enthalpie de réaction à 298,15 K pour la rupture homolytique d'une liaison où les composés sont tous en phase gaz.

⚠ Les enthalpies de liaison sont des valeurs moyennées sur différentes molécules représentatives. Le calcul est donc généralement moins précis qu'avec les enthalpies de formation.

⚠ Les énergies de liaison, les énergies réticulaires, affinités électroniques, énergies d'ionisation sont en fait des énergies internes à 0 K, cependant, on les confond souvent avec les enthalpies correspondantes à 298 K.

4.5 Influence de la température

Bien que les données soient le plus souvent tabulées à 298 K, il est nécessaire de connaître la valeur des différentes grandeurs de réaction à d'autres températures. En particulier lorsque la température est très éloignée de la température de référence, comme en métallurgie.

Lorsque les écarts sont faibles, les grandeurs de réactions peuvent être considérées comme constantes. Il s'agit de l'**approximation d'Ellingham**. Cette approximation est souvent utilisée pour l'enthalpie et l'entropie de réaction.

Si les écarts sont plus élevés, les **lois de Kirchhoff** permettent de calculer plus précisément l'évolution avec la température. En partant de la relation suivante :

$$\left. \frac{\partial H^\circ}{\partial T} \right|_{p,\xi} = C_p^\circ \quad (20)$$

La dérivée de l'enthalpie de la réaction est alors :

$$\left. \frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} \right|_{p,\xi} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \tilde{\nu}_i C_{p,i}^\circ \quad (21)$$

De plus, l'enthalpie *standard* de réaction dépend seulement de la température (car la pression est fixée et que l'on a un comportement idéal) :

$$\frac{d \Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ \quad (22)$$

L'approximation d'Ellingham est d'autant plus justifiée que $\Delta_r C_p^\circ$ est proche de zéro. C'est en pratique souvent le cas car d'une part les C_p° sont du même ordre de grandeur et d'autre part les somme des coefficients stœchiométrique des réactifs et des produits sont souvent proches.

⚠ Dès qu'il y a un changement d'état, il y a discontinuité de l'enthalpie, l'approximation d'Ellingham est alors directement mise en défaut. *Il faut donc bien faire attention à toute les enthalpies de changement d'état* s'il y a de telles transformations avec la température.

5 Autres grandeurs de réaction

Les résultats pour l'entropie de réaction, l'énergie interne sont en tout point analogues à ceux données pour l'enthalpie. Cependant, il faut faire quelques adaptations :

- Les entropies standard sont toutes positives (ou nulles à 0 K).
- Il faut remplacer les C_p par des C_V pour l'énergie interne.
- Pour l'entropie, c'est soit $\frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}$ soit $\frac{\Delta_r C_V^\circ}{T}$ qu'il faut prendre en compte en fonction du type de transformation qui est étudié.

5.1 Évolution de l'entropie avec la température pour une transformation isobare

L'identification des dérivées de l'enthalpie permet d'en déduire l'évolution de l'entropie avec la température :

$$dH_m = C_{p,m}dT + \left. \frac{\partial H_m}{\partial p} \right|_T dp = TdS_m + V_m dp \quad (23)$$

Si la pression est fixée, (donc dans les conditions standard), l'identification des deux relations donne :

$$dS_m = \frac{C_p}{T}dT \quad (24)$$

En l'absence de changement d'état et à pression fixée, l'entropie molaire standard vérifie donc :

$$S_m^\circ(T') = S(T_0) + \int_{T=T_0}^{T'} \frac{C_{p,m}}{T}dT \quad (25)$$

Lors d'un changement d'état, la discontinuité est égale à $\frac{L}{T}$ où L est la chaleur latente – ou enthalpie molaire – de changement d'état.

5.2 Relation de Mayer

En continuant le calcul, il est possible de trouver d'autre relations entre les capacités calorifiques :

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp = \frac{C_p}{T}dT - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp \quad (26)$$

Le premier terme découle de l'évolution de l'entropie avec la température à pression fixée (paragraphe précédent) et le deuxième est une des relations de Maxwell qui découle de l'expression de la dérivée de l'enthalpie libre.

Il est également possible d'écrire avec les variable (T, V) :

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV = \frac{C_v}{T} dT + \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V dV \quad (27)$$

Les deux expressions doivent être égales :

$$\frac{C_p - C_v}{T} dT - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV = 0 \quad (28)$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_p - C_v}{T} dT - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{dV}{dp} \right|_T dp \right) = 0 \quad (29)$$

$$\left(C_p - C_v - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT - T \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{dV}{dp} \right|_T \right) dp = 0 \quad (30)$$

Pour que la relation soit tout le temps vérifiée, il faut que les deux termes soient nuls, ce qui permet entre autre de montrer que :

$$C_p - C_v = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (31)$$

qui est la relation de Mayer.

Pour un gaz parfait, l'utilisation de cette relation donne :

$$C_p - C_v = T \times \frac{R}{V} \times \frac{R}{P} = R \quad (32)$$

6 Variance

La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants à fixer pour définir un état d'équilibre du système. La connaissance de cette donnée permet de se limiter à un sous-ensemble minimal de paramètres pour décrire le système.

Déterminer la variance est une étape cruciale, en effet, si le calcul est mal effectué, alors le système peut être placé hors équilibre ou être mal défini ce qui peut amener à un comportement erratique du système (température ou pression non contrôlée avec les risques afférents sur le plan industriel).

De même, sur le plan industriel, une bonne analyse de variance permet de réduire au maximum le nombre de paramètres à contrôler afin de modéliser des processus souvent complexes pour lesquels il n'y a pas forcément une compréhension à l'échelle microscopique.

6.1 Calcul de la variance

Dans le cas le plus général, il faut lister les constituants et les différentes variables qui peuvent intervenir.

- +1 : La température est quasiment toujours un facteur qui va déterminer la composition d'un système (sauf pour un système monophasique avec un unique constituant, mais on ne va pas très loin avec ça.).
- +1 ? : La pression est également un paramètre qui influence la composition d'un système. Cependant, si le système n'est composé que de phases condensées (solide et liquide), la pression n'a alors qu'une très faible influence sur la composition du système et n'est donc plus un paramètre de contrôle.

- $+N$: La fraction massique (ou molaire) de chaque composant dans chaque phase est également un paramètre intensif nécessaire à la description du système.
- $-R$: Chaque réaction chimique impose également une contrainte via la constante d'équilibre (cf 3.1).
- $-\phi$: Le nombre de phase, pour chacune d'entre elles, la somme des fractions molaires vaut 1.

⚠ Cependant, il peut y avoir des relations supplémentaires qui affectent encore la variance dans les cas les plus courants :

- $-X$: Relations stœchiométriques, si les réactifs sont introduits dans des proportions particulières, il peut y avoir des contraintes supplémentaires.

🔑 Pour l'équilibre suivant :



si l'oxyde d'argent(I) est introduit seul, alors à tout moment, il y aura $x(\text{Ag}) = 4x(\text{O}_2)$.

- $+X$: Relation chimiques non indépendantes, s'il y a des équations chimiques non indépendantes, alors il existe une relation linéaire qui les lie entre elles (et donc les constantes d'équilibres associées), il faut alors éliminer les relations chimiques non indépendantes.
- -1 : Électroneutralité, pour des espèces ioniques, il faut respecter l'électroneutralité ce qui impose une nouvelle contrainte entre les fraction molaires.

Pour le décompte des constituants, il est possible de compter soit les constituants physico-chimiques (l'espèce et sa phase) soit les constituants chimiques (sans prendre en compte la phase). Pour les constituants physico-chimiques, il faut alors également prendre en compte l'équilibre entre les différentes phase (une nouvelle réaction chimique). Si seuls les constituants chimiques sont comptés, alors il ne faut pas considérer l'équilibre entre les différentes phases.

De même, dans le cas le plus général, d'autres grandeurs peuvent également entrer en compte (application d'un champ électrique, magnétique, ...).

6.2 Généralisation : Règle de Gibbs $\mathcal{HP}$

Dans le cas le plus général, la variance s'écrit selon la formule suivante :

$$\nu = N - R + 2 - \phi \quad (34)$$

où N est le nombre de constituants, R le nombre de relation chimique, 2 pour la pression et la température et ϕ est le nombre de phases.

La variance correspond au nombre de variables à décrire moins les contraintes entre elles.

- T, p sont des variables à décrire;
 - il faut également chaque fraction molaire dans chaque phase, soit $N\phi$ variables;
 - Les relations chimiques indépendantes imposent R contraintes (le quotient de réaction devant être égal à la constante d'équilibre);
 - l'égalité des potentiels chimique entre les différentes phases (voir 1) impose $N(\phi - 1)$ contraintes;
 - la somme des fractions molaires dans chaque phase vaut un, ce qui impose ϕ contraintes.
- d'où le résultat annoncé équation 34 :

$$\nu = 2 + N\phi - R - N(\phi - 1) - \phi = N - R + 2 - \phi \quad (35)$$

7 Ce qu'il faut retenir

1. Connaître les états standards de référence;
2. Connaître la définition d'une enthalpie standard de formation;
3. Savoir que l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple dans son état standard de référence est nulle;
4. Connaître la définition d'une grandeur molaire partielle;
5. Connaître la définition d'une grandeur de réaction;
6. Savoir calculer une enthalpie standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation;
7. Savoir utiliser les lois de Kirchoff pour calculer une enthalpie standard de réaction à une température autre que 298 K;
8. Savoir à quoi correspond l'approximation d'Ellingham;
9. Savoir déterminer la variance d'un système à partir d'un bilan des différentes grandeurs permettant de décrire le système.

Deuxième partie

Le premier principe et ses applications

1 Énoncé

Premier énoncé Pour tout système thermodynamique, il existe au moins une grandeur extensive, fonction d'état du système qui conserve la même valeur au cours de l'évolution du système isolé : l'énergie U .

Deuxième énoncé Lors d'une transformation finie entre deux états d'équilibre A et B, la somme algébrique des quantités de chaleur Q et de travail W échangées avec l'extérieur par le système ne dépend que des états A et B et est égale à la variation de l'énergie interne U .

L'énergie interne décrit un système pour lequel l'énergie ne dépend pas de la vitesse ou de la position du centre de masse.

L'utilisation du premier principe permet de faire des bilans pour calculer des évolutions. Une fois le système défini, l'application du premier principe permet de se ramener à une équation de la forme :

$$\Delta X = W + Q \quad (36)$$

$$= \underbrace{\sum_i \int \Delta_r X_i(\xi) d\xi}_{\text{Énergie produite/consommée par des réaction chimiques}} + \underbrace{\sum_i n_i \int_{T'} c_i dT}_{\text{Énergie nécessaire pour échauffer/refroidir les composés chimiques}} + W_{\text{autre}} = 0 \quad (37)$$

Si la transformation est isochore et adiabatique (bombe calorimétrique) alors l'énergie interne est la fonction d'état privilégiée pour faire le bilan et l'application directe du premier principe permet d'aboutir à :

$$\Delta U = \underbrace{\sum_i \int \Delta_r U_i^\circ(\xi) d\xi}_{\text{Énergie produite/consommée par des réaction chimiques}} + \underbrace{\sum_i n_i \int_{T'} c_{V,i} dT}_{\text{Énergie nécessaire pour échauffer/refroidir les composés chimiques}} + W_{\text{autre}} = 0 \quad (38)$$

où généralement le travail ou échanges autres qu'issus des forces de pression est négligé. (phénomène de mélange et de dilution entre autre)

Pour une transformation adiabatique monobare, c'est l'enthalpie qui est la fonction d'état privilégiée :

$$\Delta H = \cancel{W_{\text{pression}}} + W_{\text{autre}} + Q + \underbrace{P\Delta V + V\Delta P}_{=0} \quad (39)$$

$$= \underbrace{\sum_i \int \Delta_r H_i^\circ(\xi) d\xi}_{\text{Énergie produite/consommée par des réaction chimiques}} + \underbrace{\sum_i n_i \int_{T'} C_p^\circ(i) dT}_{\text{Énergie nécessaire pour échauffer/refroidir les composés chimiques}} + W_{\text{autre}} = 0 \quad (40)$$

Cette équation se simplifie très souvent en prenant $\Delta_r H_i^\circ$ indépendant de ξ , les $C_p^\circ(i)$ indépendant de la température et $W_{\text{autre}} = 0$. Avec une réaction unique et totale et dans des conditions adiabatiques, l'équation précédente devient :

$$0 = \xi_{\text{max}} \Delta_r H^\circ + \sum_i n_i C_p^\circ(i) \Delta T \quad (41)$$

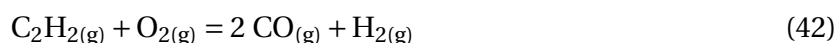
Il est alors possible de remonter à $\Delta_r H^\circ$ à partir de l'évolution de la température (calorimétrie) ou de déduire les évolutions de la température à partir de données thermodynamiques (température de flamme, réaction auto-entretenue).

2 Applications

2.1 Calcul d'une température de flamme

Les réactions chimiques sont généralement exo ou endothermiques, dans le cas de réaction adiabatiques monobares, il est alors possible de prédire l'état final du système. En particulier, il est possible d'avoir une estimation de la température atteinte.

✏ Pour un chalumeau à acétylène, le carburant est l'acétylène et le comburant de l'oxygène pur dans des conditions stœchiométriques. En raison de la température de flamme très élevées, les produits de combustions sont CO et H₂. Pour calculer la température, on considère que la réaction est totale.



Données ($\Delta_f H^\circ$ en kJ · mol⁻¹, C_p° en J · K⁻¹ · mol⁻¹) :

$$\begin{array}{lllll} \Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 226,7 & \Delta_f H^\circ (\text{CO}(\text{g})) = -110,53 & & & \\ C_p^\circ (\text{CO}(\text{g})) = 29,14 & C_p^\circ (\text{H}_2(\text{g})) = 28,82 & C_p^\circ (\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 43,93 & C_p^\circ (\text{O}_2(\text{g})) = 29,36 & \end{array}$$

Pour le cycle thermodynamique, on considère que la réaction a lieu à 298 K puis que les réactifs sont portés à la température finale.

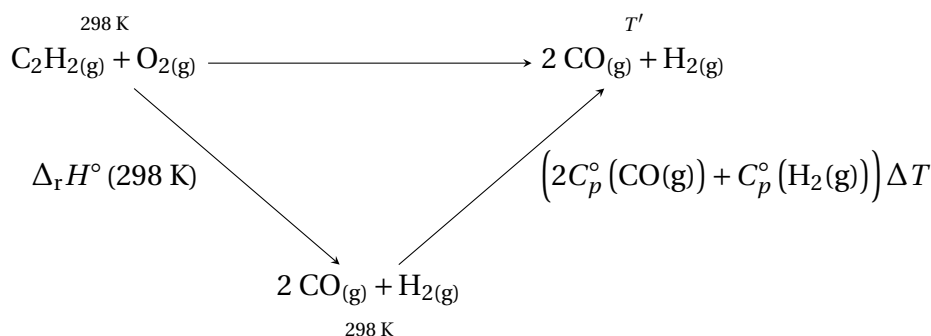


Figure 2 – Calcul d'une température de flamme.

En appliquant le premier principe au système, avec une évolution supposée adiabatique, monobare, et une transformation totale.

Le bilan donne :

$$\Delta H = W + Q = 0 \quad (43)$$

$$\Delta H = \underbrace{\xi \Delta_r H^\circ}_{\text{Énergie libérée par la réaction}} + \underbrace{\left(2C_p^\circ(\text{CO}(\text{g})) + C_p^\circ(\text{H}_2(\text{g})) \right) \Delta T}_{\text{Échauffement des composés chimiques après réaction}} \quad (44)$$

$$\Leftrightarrow \Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{2C_p^\circ(\text{CO}(\text{g})) + C_p^\circ(\text{H}_2(\text{g}))} \quad (45)$$

Il faut calculer l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ (\text{CO(g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \times -110,53 - 226,7 = -447,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (46)$$

Pour rappel, par convention, les enthalpie standard de formation des corps pur simple dans leur état standard de référence sont nulles.

L'application numérique finale donne :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{2C_p^\circ (\text{CO(g)}) + C_p^\circ (\text{H}_2(\text{g}))} = \frac{-447,76 \cdot 10^3}{2 \times 29,14 + 28,82} = 5140 \text{ K} \quad (47)$$

En pratique, la température atteinte est de l'ordre de 3100 K. Les écarts peuvent venir, entre autre, de l'hypothèse d'adiabaticité, de l'évolution des C_p° avec la température qui n'est pas prise en compte (elles peuvent facilement varier d'un facteur 2 entre 298 et 3000 K), de n'avoir considéré qu'une réaction pour modéliser la combustion.

⚠ Il faut faire très attention à la conversion entre joules (pour les C_p°) et kilojoules par mol (pour les $\Delta_f H^\circ$). Le facteur 1000 change légèrement l'application numérique!

⚠ Il faut faire bien attention aux *changements d'états* qui peuvent avoir lieu avec les changements de température.

⚠ Pour les combustions :

- à l'air libre
- ou pour une réaction non totale,
- qui n'a pas lieu dans les conditions stœchiométriques,

il faut bien penser à prendre en compte l'élévation de température des *composés chimiques ne réagissant pas* (diazote de l'air, réactifs non consommés).

2.2 Calorimétrie

Le principe est le même que pour le calcul d'une température de flamme : le principe est de considérer l'évolution comme adiabatique puis de faire un bilan énergétique. En général, ces mesures permettent de remonter à des enthalpies de réaction. Il faut cependant bien faire attention aux corrections à apporter (capacité du calorimètre, mélange, dilution).

La calorimétrie sur le plan expérimental est généralement effectuée sur la décomposition de l'eau oxygénée,^a ou pour déterminer des enthalpie standard de réaction pour l'acide phosphorique.^b

2.3 Réactions auto-entretenues

Pour les réactions exothermiques, l'utilisation de la chaleur formée est un enjeu industriel pour éviter d'avoir à utiliser des systèmes de refroidissement coûteux. Il est donc très courant d'utiliser la chaleur produite par une étape pour (pré)chauffer les réactifs en entrée. En effet, il est courant d'avoir à se placer à des températures élevées pour qu'une réaction ait lieu sur le plan thermodynamique *et* cinétique.

a. Porteu de Buchère *L'épreuve orale du CAPES de chimie Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier* p 85

b. Fosset *Chimie physique expérimentale* p 82; Danielle Cachau-Herreillat *Des expériences de la famille acide-base* p 190; François Souil *Travaux pratiques de chimie* p 73.

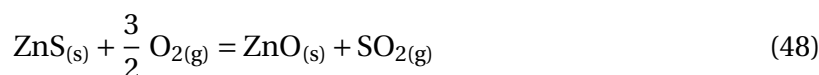
🔗 Dans la métallurgie du zinc, après une étape de flottation pour concentrer le minerai en zinc, une étape de grillage permet de passer d'un sulfure de zinc – ZnS, blende ou sphalérite – à l'oxyde en présence de dioxygène pour former du dioxyde de soufre et de l'oxyde de zinc avant un traitement électrochimique ultérieur. La réaction a lieu à 1350 K. Comme la réaction est exothermique, une des questions sur le plan industriel est de savoir si la chaleur dégagée par la réaction permet d'amener les réactifs à la température de 1350 K, la réaction est alors dite « auto-entretenue ».

1. Donner l'équation de la réaction de grillage.
2. Calculer l'enthalpie de réaction à 298 et 1350 K.
3. Si le minerai est constitué de blende pure, que la combustion est effectuée dans des conditions stœchiométriques et que la source de dioxygène est de l'air. À quelle température est-il possible de porter les réactifs avec la chaleur libérée par la réaction ?
4. En pratique, le minerai n'est pas de la blende pure mais un mélange de blende et de nombreux autres composés. En modélisant ces impuretés par une gangue de silice, quelle est la teneur maximale en silice notée x – exprimée en % d'atomes de silice par atome de zinc – pour que la réaction soit auto-entretenue ?

Données ($\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C_p° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

	ZnO(s)	ZnS(s)	SO ₂ (g)		ZnO(s)	ZnS(s)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ$	-348,0	-202,9	-296,9	C_p°	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

1.



2.

$$\Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ (\text{ZnO(s)}) + \Delta_f H^\circ (\text{SO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ (\text{ZnS(s)}) = -348,0 - 296,9 + 202,9 \quad (49)$$

$$= -442,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (50)$$

La relation de Kirchoff 4.5 permet de calculer la valeur de l'enthalpie de réaction à 1350 K :

$$\Delta_r H^\circ (1350 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^\circ \Delta T \quad (51)$$

$$\Delta_r C_p^\circ = C_p^\circ (\text{SO}_2(\text{g})) + C_p^\circ (\text{ZnO(s)}) - C_p^\circ (\text{ZnS(s)}) - \frac{3}{2} C_p^\circ (\text{O}_2(\text{g})) \quad (52)$$

$$= 51,1 + 51,6 - 58,1 - 1,5 \times 34,2 = -6,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (53)$$

$$\Delta_r H^\circ (1350 \text{ K}) = -442,0 - 6,7 \cdot 10^{-3} (1350 - 298) = -449,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (54)$$

3. Pour le grillage complet d'une mole de blende, il faut 1,5 mol de dioxygène, il y a donc 6 moles de diazote également introduites dans le système. La réaction étant totale et en supposant que la totalité de la chaleur produite sert à échauffer les réactifs :

$$n \Delta_r H^\circ (1350 \text{ K}) + n \left(C_p^\circ (\text{ZnS(s)}) + 1,5 C_p^\circ (\text{O}_2(\text{g})) + 6 C_p^\circ (\text{N}_2(\text{g})) \right) \Delta T = 0 \quad (55)$$

La température maximale théorique que l'on peut atteindre vaut donc :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^\circ (1350 \text{ K})}{C_p^\circ (\text{ZnS(s)}) + 1,5 C_p^\circ (\text{O}_2(\text{g})) + 6 C_p^\circ (\text{N}_2(\text{g}))} = \frac{449 \cdot 10^3}{58,1 + 1,5 \times 34,2 + 6 \times 30,7} = 1529 \text{ K} \quad (56)$$

Les réactifs peuvent donc être portés à 1827 K ce qui est largement suffisant pour entretenir la réaction.

4. Pour tenir compte de la gangue, il faut prendre en compte la présence de la silice dans le bilan établi à la question précédente.

$$n\Delta_r H^\circ (1350 \text{ K}) + n \left(C_p^\circ (\text{ZnS(s)}) + 1,5C_p^\circ (\text{O}_2(\text{g})) + 6C_p^\circ (\text{N}_2(\text{g})) + xC_p^\circ (\text{SiO}_2(\text{s})) \right) \Delta T = 0 \quad (57)$$

$$x = \frac{1}{C_p^\circ (\text{SiO}_2(\text{s}))} \left(\frac{-\Delta_r H^\circ (1350 \text{ K})}{\Delta T} - C_p^\circ (\text{ZnS(s)}) + 1,5C_p^\circ (\text{O}_2(\text{g})) + 6C_p^\circ (\text{N}_2(\text{g})) \right) \quad (58)$$

$$= \frac{1}{72,5} \left(\frac{449 \cdot 10^3}{1052} - 58,1 - 1,5 \times 34,2 - 6 \times 30,7 \right) = 1,84 \quad (59)$$

Soit une teneur en silice maximale de 65 %. En pratique, l'impureté prédominante est du fer et la teneur en blende est de l'ordre de 80 % en fraction massique.

2.4 Calcul d'une énergie réticulaire

Pour calculer certaines grandeurs comme l'énergie réticulaire (E_r), le premier principe permet de décomposer les variations d'énergie pour aboutir à une grandeur recherchée. L'énergie réticulaire correspond à la formation d'un cristal ionique à partir de ses ions isolés en phase gazeuse.

✎ Pour calculer l'énergie réticulaire du chlorure de sodium, on doit calculer la grandeur de réaction associée à la réaction :



Données (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (\text{NaCl}_{(\text{s})}) &= -411,12 & \Delta_{\text{sub}} H (\text{Na}) &= 107,30 & \Delta_f H^\circ (\text{Cl}) &= 121,30 \\ IE(\text{Na}) &= 495,84571 & AE(\text{Cl}) &= 348,61106 \end{aligned}$$

Pour cela, on considère que le système est isolé et sans travail des forces de pression. La variation d'énergie interne sera alors égale à la chaleur échangée entre différents états d'équilibres connus.

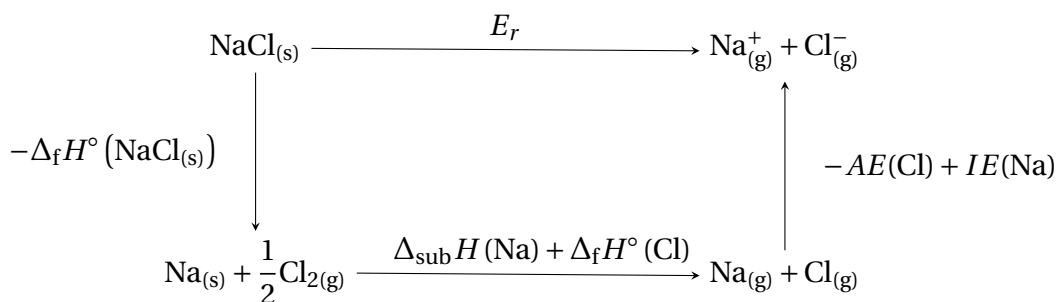


Figure 3 – Cycle de Born-Haber pour calculer l'énergie réticulaire du chlorure de sodium.

On en déduit :

$$E_r = -\Delta_f H^\circ (\text{NaCl}_{(\text{s})}) + \Delta_{\text{sub}} H (\text{Na}) + \Delta_f H^\circ (\text{Cl}) - AE(\text{Cl}) + IE(\text{Na}) \quad (61)$$

$$= 411,12 + 107,30 + 121,30 - 348,657088 + 495,84571 \quad (62)$$

$$= 786,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (63)$$

△ Techniquement, les affinités électroniques et énergies d'ionisation correspondent à des $\Delta_r U^\circ$ à 0 K et on a ici mélangé enthalpie et énergie interne. Pour se ramener à une « vraie » énergie interne, il faut corriger du terme pV qui relie les grandeurs. En première approximation (les gaz étant considérés comme parfait et en négligeant le terme pV pour les phases condensées), le lien entre les deux grandeurs est :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i RT \quad (64)$$

3 Ce qu'il faut retenir

1. L'énoncé du premier principe;
2. Savoir faire un bilan lors d'une transformation;
3. Savoir poser un cycle thermodynamique;
4. **Ne pas mélanger J et kJ**;
5. Ne pas oublier de prendre en compte les composés chimiques inertes ou n'ayant pas réagi dans le bilan;
6. Prendre en compte les changements d'état si nécessaire dans le bilan et les grandeurs de réaction;
7. Connaître le lien entre $\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$;

Troisième partie

Le potentiel chimique

La particularité des systèmes chimiques en évolution est la possibilité d'avoir des variations des quantités de matières suite aux réactions chimiques qui ont lieu au sein du système. Il faut donc être en mesure de connaître l'évolution des différentes grandeurs thermodynamiques en fonction de la composition du système. C'est le potentiel chimique qui permet de faire ce lien.

1 Potentiel chimique d'un corps pur

1.1 Définition

Pour un corps pur pouvant échanger de la matière avec l'extérieur, le potentiel chimique μ est défini par :

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (65)$$

ou de manière équivalente et dérivant des expressions de H , G et F :

$$\mu = \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial H}{\partial n} \right|_{p,S} = \left. \frac{\partial F}{\partial n} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{p,T} \quad (66)$$

1.2 Lien avec l'entropie et le volume

L'expression de la différentielle de G peut être dérivée pour obtenir des relations entre les dérivées partielles croisées :

$$dG = Vdp - SdT + \mu^* dn \quad (67)$$

ce qui donne :

$$\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_p = -S_m^* \quad \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right|_T = V_m^* \quad (68)$$

La connaissance de l'expression du potentiel chimique permet donc de remonter aux différentes grandeurs thermodynamique.

1.3 Lien avec l'enthalpie : relation de Gibbs-Helmholtz $\mathcal{HP}$

Il y a également un lien entre évolution du potentiel chimique avec la température et enthalpie.

$$G = H - TS \iff \mu^* = H_m - TS_m = H_m + T \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_p \quad (69)$$

$$\iff -\frac{\mu^*}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_p = -\frac{H_m}{T^2} \quad (70)$$

Ce qui permet d'en déduire la règle de Gibbs-Helmholtz :

$$\left. \frac{\partial \frac{\mu^*}{T}}{\partial T} \right|_p = -\frac{H_m}{T^2} \quad (71)$$

1.4 Évolution du potentiel chimique avec la pression

L'équation (68) permet d'avoir le lien entre la dérivée du potentiel chimique et le volume :

$$\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right|_T = V_m^* = \frac{RT}{p} \quad (72)$$

En intégrant la relation entre une pression de référence (celle de l'état standard) et celle souhaitée, l'intégration donne :

$$\mu^*(T) = \mu^{*\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \quad (73)$$

Pour un gaz réel, il n'y a pas d'expression simple du volume molaire en fonction de la pression, l'expression du potentiel chimique est alors adaptée de manière à garder une forme analogue à celle obtenue pour le gaz parfait :

$$\mu^*(T) = \mu^{*\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{f}{p^\circ} \right) \quad (74)$$

où f est la **fugacité** du gaz.

Pour les phases condensées, le volume molaire est beaucoup plus faible; $V_m = M/\rho$ où M est la masse molaire et ρ la masse volumique. Il est par exemple de $7,11 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le cuivre, ce qui est plusieurs ordres de grandeur plus petit que pour un gaz parfait $\approx 20^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à pression et température ambiante. En considérant que le volume molaire varie peu avec la pression, la variation de potentiel chimique est de l'ordre de la centaine de joules pour passer de 1 à 100 bars alors qu'elle est de l'ordre de 10 kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$ pour le gaz parfait. Il est donc courant de négliger l'influence de la pression pour les phases condensées.

Pour un composé pur en équilibre sous deux phases. La différentielle de l'enthalpie libre en présence de deux phases indicées α et β est égale à :

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = -(S_\alpha + S_\beta) dT + (V_\alpha + V_\beta) dp + \mu_\alpha^* dn_\alpha + \mu_\beta^* dn_\beta \quad (75)$$

Lorsque l'évolution est isobare et isotherme, cette expression se simplifie en :

$$dG = (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*) dn_\alpha \quad (76)$$

car par conservation de la matière $n_\alpha + n_\beta = n_{\text{tot}}$. Comme l'enthalpie libre est le bon potentiel thermodynamique pour cette évolution, l'enthalpie libre doit décroître et être minimale à l'équilibre. Cela implique que :

- Si $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$ alors la phase α disparaît progressivement pour atteindre l'état d'équilibre;
- Si $\mu_\alpha^* < \mu_\beta^*$ alors la phase β disparaît progressivement pour atteindre l'état d'équilibre;
- **Si et seulement si** $\mu_\alpha^* = \mu_\beta^*$, alors il peut y avoir coexistence des deux phases.

L'égalité des potentiels chimiques pour le même composé dans deux phases différentes est un résultat extrêmement utile en thermodynamique chimique.

La fabrication de diamants synthétiques est un enjeu économique car elle permet d'éviter d'avoir à les extraire de mines. Bien que le contrôle de la qualité des diamants produits soit plus difficile à contrôler, ils peuvent être utilisés aussi bien pour des applications en joaillerie que des applications industrielles (coupe). Cependant comme le diamant n'est pas la phase stable du carbone à pression et température ambiante, il faut appliquer une forte pression pour les fabriquer.

1. Calculer les volumes molaires du graphite et du diamant.
2. Quelle pression minimale doit-on appliquer pour passer du graphite au diamant?
3. Quelles sont les limites de ce procédé?
4. Que se passe-t-il lorsqu'on repasse à pression ambiante?

Données (à 298 K) :

	Graphite	Diamant
μ° (kJ · mol ⁻¹)	0,000	2,870
ρ (kg · m ⁻³)	2260	3513

1.

$$V = \frac{M}{\rho} \Rightarrow V_{\text{dia}} = \frac{12,0 \cdot 10^{-3}}{3513} = 3,42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad V_{\text{gr}} = \frac{12,0 \cdot 10^{-3}}{2260} = 5,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (77)$$

2. Pour former du diamant, il faut que le potentiel chimique du diamant soit plus faible que celui du graphite. On considère ici que le volume molaire ne dépend pas de la pression. On utilise ensuite l'équation (68).

$$\mu_{\text{gr}}^\circ + V_{\text{gr}} \Delta p > \mu_{\text{dia}}^\circ + V_{\text{dia}} \Delta p \quad (78)$$

$$\Leftrightarrow \Delta p > \frac{\mu_{\text{gr}}^\circ - \mu_{\text{dia}}^\circ}{V_{\text{dia}} - V_{\text{gr}}} = \frac{-2,870 \cdot 10^3}{(3,42 - 5,31) \times 10^{-6}} = 1,52 \cdot 10^9 \text{ Pa} \quad (79)$$

3. La pression à appliquer est énorme, en pratique, on utilise des enclumes qui sont elles-mêmes en diamant. Le volume des diamants produits ne peut pas être trop grand. La répartition de la pression peut également poser problème. De plus, on opère généralement à haute température afin de faciliter la cinétique de la transformation. Pour finir, la moindre impureté peut colorer le diamant, ce qui rend le diamant inutilisable en joaillerie.
4. Thermodynamiquement, le diamant devrait se retransformer en graphite, cependant, la cinétique est tellement lente (les structures du graphite et du diamant sont très différentes) que le diamant reste métastable.

2 Potentiel chimique dans le cas d'un mélange

Pour un mélange, la définition du potentiel chimique est complètement analogue à celle du corps pur, il ne s'agit que d'une adaptation de la dérivation en conservant les autres quantités de matière constante.

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (80)$$

ou de manière équivalente et dérivant des expressions de H , G et F :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,n_j \neq n_i} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{p,S,n_j \neq n_i} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{T,V,n_j \neq n_i} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p,T,n_j \neq n_i} \quad (81)$$

Toutes les relations vues pour le corps pur restent vraies en remplaçant les grandeurs molaires par les grandeurs molaires partielles.

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p,n_j} = -S_{m,i} \quad \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T,n_j} = V_{m,i} \quad \left. \frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} \right|_{p,n_j} = -\frac{H_{m,i}}{T^2} \quad (82)$$

☞ Dans le cas le plus général, l'expression du potentiel chimique de l'espèce i est égale à :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (83)$$

où a_i est l'*activité* de l'espèce i . L'expression de l'activité est généralement inconnue, mais il existe des expressions approchées pour certains cas particuliers :

- $a_i = 1$ pour un solide seul dans sa phase ;
- $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ pour un gaz parfait ;
- $a_i = \frac{f_i}{p^\circ}$ pour un gaz réel, avec f_i la fugacité ;
- $a_i = x_i$ pour un mélange idéal en phase condensée ;
- $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ pour une solution idéale ;
- $a_i = \gamma_i x_i$ où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce.

2.1 Loi de Raoult, Loi de Henry, mélange idéal $\mathcal{HP}$

☞ Un mélange est dit idéal si l'activité est égale à la fraction molaire pour tous les constituants. Sur le plan microscopique, cela correspond à des interactions identiques entre deux constituants chimiques identiques ainsi que toutes les paires de constituants chimiques. (Interactions A-A, A-B, B-B, A-C, C-C, B-C identiques s'il y a trois composés dans la phase.)

Un mélange de liquides surmontés de leurs vapeurs suit la loi de Raoult si pour tous les constituants :

$$p_i = x_i P_i^* \quad (84)$$

où P_i est la pression partielle du constituant i en *phase gaz*, x_i est la fraction molaire de ce constituant dans la *phase liquide* et P_i^* est la pression de vapeur saturante du constituant. L'application de la loi de Raoult permet d'obtenir la pression totale en phase gaz :

$$p = \sum_i x_i P_i^* \quad (85)$$

Si la pression totale est inférieure à celle donnée par la loi de Raoult, alors on parle de déviation négative. Cela indique une cohésion plus forte du mélange liquide que des composés pris séparément (interactions A-A ou B-B moins forte que A-B). À l'inverse, si la pression est supérieure à celle prévue, c'est l'inverse. *La loi de Raoult est généralement vérifiée pour le composé largement majoritaire s'il y en a un (pour le solvant d'une solution, $x \rightarrow 1$).*

La loi de Henry est analogue mais moins forte que la loi de Raoult, elle établit une simple relation de proportionnalité entre la pression et la fraction molaire dans le liquide mais sans plus :

$$p_i = k_i x_i \quad (86)$$

où k_i est la constante de Henry. Cette relation est très utilisée en plongée pour connaître la quantité de gaz dissoute dans le sang en fonction de la pression. *La loi de Henry s'applique généralement pour les solutés fortement dilués ($x \rightarrow 0$).*

3 Propriétés colligatives

Les propriétés colligatives sont les propriétés ne dépendant pas du type de composés impliqués, autrement dit, des formules ne dépendant que des fractions molaires.

3.1 Pression osmotique

La pression osmotique est un principe physique abondamment utilisé pour la dessalinisation et par la nature pour des échanges de solvant.

Le système étudié correspond à deux liquides séparés par une membrane semi-perméable. Dans le compartiment 1, le solvant A est pur, dans le compartiment 2, il est mélangé à différents solutés de fraction molaire x_i . La membrane ne laisse passer que les molécules de solvant. Pour qu'il y ait coexistence du solvant dans les deux compartiments, il faut qu'il y ait égalité du potentiel chimique dans les deux compartiments.

$$\mu(A, 1) = \mu(A, 2) \quad (87)$$

$$\mu^\circ(A) = \mu^\circ(A) + RT \ln \left(1 - \sum_i x_i \right) + V_m(A) \Delta P \quad (88)$$

En effet, la seule manière d'avoir égalité des potentiel est d'avoir une différence de pression entre les deux compartiments pour « compenser » le fait que le solvant n'ait pas une activité égale à 1 dans le compartiment n° 2. Cela permet d'en déduire l'expression de la pression osmotique après avoir fait un développement limité du logarithme en considérant que $\sum_i x_i \ll 1$.

$$V_m(A) \Delta P = -RT \ln \left(1 - \sum_i x_i \right) \approx RT \sum_i x_i \quad (89)$$

$$\Delta P = \frac{RT \sum_i x_i}{V_m(A)} \quad (90)$$

Cette relation est analogue à celle du gaz parfait. Elle traduit le fait que le solvant passe de la solution pure vers le compartiment contenant des solutés. Historiquement, la mesure de masse molaire s'est beaucoup faite avec des mesures d'osmose. Enfin, dans le procédé de dessalement de l'eau de mer, c'est l'**osmose inverse** qui est utilisée : pour faire passer le solvant du compartiment contenant des solutés vers le compartiment contenant de l'eau pure, on applique une pression supérieure à la pression osmotique.

3.2 Augmentation du point d'ébullition

De manière analogue, il est possible de quantifier l'évolution de la température d'ébullition en présence d'un soluté. Là encore, il doit y avoir coexistence entre le solide et sa vapeur donc égalité des potentiels chimiques dans les deux phases.

$$\mu(A, l) = \mu(A, g) \quad (91)$$

$$\mu^\circ(A, l) + RT \ln(x_A) = \mu^\circ(A, g) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right) \quad (92)$$

$$R \ln(x_A) = \frac{\mu^\circ(A, g) - \mu^\circ(A, l)}{T} \quad (93)$$

Le soluté étant pris peu volatil (ce qui est particulièrement vrai dans le cas des soluté ioniques), la pression peut être prise égale à la pression standard. En prenant la différentielle par rapport

à la température, la relation de Gibbs-Helmholtz permet d'écrire le lien entre les différentes grandeurs :

$$R \frac{\partial \ln(x_A)}{\partial T} \bigg|_p = \frac{\partial \frac{\mu^\circ(A,g) - \mu^\circ(A,l)}{T}}{\partial T} \bigg|_p = \frac{\partial \frac{\Delta_{\text{vap}} G(A)}{T}}{\partial T} \bigg|_p = -\frac{L_{\text{vap}}}{T^2} \quad (94)$$

Il faut ensuite intégrer la relation entre la température d'ébullition du composé pur et celle du mélange (La chaleur latente de vaporisation étant considérée comme constante sur l'intervalle de température) :

$$\ln(x_A) = \frac{L_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{éb}}} \right) \quad (95)$$

On suppose que le soluté B est largement minoritaire donc $x_B \ll 1$ donc $\ln(x_A) = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$. De plus la température d'ébullition est peu modifiée donc $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{éb}}} \right) \approx \frac{T_{\text{éb}} - T}{T_{\text{éb}}^2}$:

$$x_B \approx \frac{L_{\text{vap}}}{R} \frac{T - T_{\text{éb}}}{T_{\text{éb}}^2} \quad T - T_{\text{éb}} \approx x_B \frac{RT_{\text{éb}}^2}{L_{\text{vap}}} \quad (96)$$

Toutes les grandeurs de droite étant positives, la température d'ébullition est plus élevée que celle du composé pur. De plus, il faut bien faire attention à prendre en compte toutes les espèces dissoutes dans la relation précédente, ainsi, pour un sel ionique $T - T_{\text{éb}} \approx \sum_i x_i \times \frac{RT_{\text{éb}}^2}{L_A}$ et il faut bien prendre en compte la fraction molaire de l'anion et celle du cation. Cette relation est également appelée loi de l'ébullioscopie.

Il est possible de ne pas utiliser directement la relation de Gibbs-Helmholtz pour démontrer cette relation (mais la relation de Gibbs-Duheim) en utilisant le fait qu'à la température d'ébullition du corps pur, il y a égalité du potentiel chimique.

$$\mu(A, l, T) = \mu(A, g, T) \quad (97)$$

$$\mu^\circ(A, l, T) + RT \ln(x_A) = \mu^\circ(A, g, T) + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right) \approx \mu^\circ(A, g, T) \quad (98)$$

Pour le corps pur :

$$\mu^{\circ,*}(A, l, T_{\text{éb}}) = \mu^{\circ,*}(A, g, T_{\text{éb}}) \Leftrightarrow \Delta L_{\text{vap}}^* - T_{\text{éb}} \Delta S_{\text{vap}}^* = 0 \quad (99)$$

En soustrayant les deux égalités :

$$\Delta \mu(l) + RT \ln(x_A) = \Delta \mu(g) \quad (100)$$

La variation de μ avec la température est connue, comme la transformation est à pression constante et que la différence $\Delta T = T - T_{\text{éb}}$ est faible, on suppose $s_i = s_i^*$ ($i = l, g$) et que sa variation est négligeable :

$$d\mu = \nu dP - s dT \approx -s^* dT \quad (101)$$

Comme la pression est fixée :

$$RT \ln x_A = \Delta \mu(g) - \Delta \mu(l) \approx (s_l^* - s_g^*) \Delta T = -\Delta S_{\text{vap}}^* \Delta T \approx -\frac{L_{\text{vap}}^*}{T_{\text{éb}}} \Delta T \quad (102)$$

En utilisant comme précédemment le fait que :

$$\ln(x_A) = \ln(1 - x_B) \approx -x_B \quad (103)$$

$$-x_B \approx -\frac{L_{\text{vap}}^*}{RT_{\text{éb}}T} \Delta T \Rightarrow \Delta T \approx \frac{RT_{\text{éb}}^2}{L_{\text{vap}}} x_B \quad (104)$$

3.3 Abaissement du point de solidification

La démarche est strictement analogue au calcul précédent, la seule différence étant les états concernés :

$$\mu(A, s) = \mu(A, l) \quad (105)$$

$$\mu^\circ(A, s) = \mu^\circ(A, l) + RT \ln(x_A) \quad (106)$$

$$-R \ln(x_A) = \frac{\mu^\circ(A, l) - \mu^\circ(A, s)}{T} \quad (107)$$

$$-R \left. \frac{\partial \ln(x_A)}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial \frac{\Delta_{\text{fus}} G(A)}{T}}{\partial T} \right|_p = -\frac{L_{\text{fus}}}{T^2} \quad (108)$$

$$\ln(x_A) = -\frac{L_{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) \quad (109)$$

$$x_B \approx -\frac{L_{\text{fus}}}{R} \frac{T - T_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}^2} \quad T - T_{\text{fus}} \approx -x_B \frac{RT_{\text{fus}}^2}{L_{\text{fus}}} \quad (110)$$

Ici, il y a abaissement du point de fusion/solidification. Cette relation est également appelée loi de la cryoscopie. Elle est en particulier utilisée pour abaisser le point de solidification de l'eau en salant les routes l'hiver.

Si les différentes grandeurs pour le solvant sont tabulées, il est possible de remonter à la masse molaire du soluté : la mesure de ΔT en fonction de m_B est proportionnel à l'inverse de la masse molaire qui est alors la seule inconnue. En pratique, la cryoscopie est plus utilisée que l'ébullioscopie pour ce genre de mesure. De plus, l'incertitude est d'autant plus faible que la variation est facilement détectable, donc que la grandeur L_{fus} est petite. Le camphre est ainsi un composé de choix car il répond à ces critères.

4 Ce qu'il faut retenir

1. Connaître la définition du potentiel chimique ;
2. Savoir que pour qu'il y ait coexistence de *la même espèce dans deux phases*, il faut qu'il y ait égalité des potentiels chimiques ;
3. Pouvoir exprimer le potentiel chimique en fonction des différentes grandeurs :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (111)$$

Expression	Cas
$a_i = 1$	pour un solide seul dans sa phase
$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$	pour un gaz parfait
$a_i = \frac{f_i}{p^\circ}$	pour un gaz réel, avec f_i la fugacité
$a_i = x_i$	pour un mélange idéal en phase condensée
$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	pour une solution idéale
$a_i = \gamma_i x_i / a_i = \gamma_i c_i$	où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce dans le cas le plus général

4. Être capable d'utiliser l'expression du potentiel chimique pour remonter aux propriétés colligatives ;
5. Pouvoir utiliser les différentes dérivées du potentiel chimique pour remonter à une expression donnée (Gibbs-Helmholtz, évolution avec la pression)

Quatrième partie

Application du second principe à l'évolution des systèmes chimiques

1 Énoncé du second principe

Pour tout système isolé, il existe une fonction d'état extensive S , appelée entropie. Lors d'une évolution, l'entropie ne peut que croître. La variation d'entropie peut être décomposée en deux composantes : une composante réversible dit terme d'échange et une composante irréversible.

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad (112)$$

Pour un système de température uniforme, le terme d'échange $\delta_e S$ est égal à :

$$\delta_e S = \frac{Q}{T} \quad (113)$$

et si la transformation est monotherme $\delta_e S = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$. Pour toute transformation d'un système $\delta_i S \geq 0$.

C'est l'aspect *non conservatif* de l'entropie qui en fait un principe d'évolution à la différence du premier principe qui permet de faire des bilans.

En utilisant le premier principe et la définition de G pour une évolution monobare et monotherme :

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (114)$$

$$= \delta W + \delta W' + \delta Q + p dV + V dp - T dS - S dT \quad \text{premier principe} \quad (115)$$

$$= \delta W + \delta W' + \delta Q + p dV + V dp - T \left(\delta_i S + \frac{\delta Q}{T} \right) - S dT \quad \text{second principe} \quad (116)$$

$$= \delta W' + V dp - S dT - \delta_i S \times T \quad (117)$$

car $\delta W = -p dV$ pour une évolution monobare pour un système à l'équilibre mécanique. S'il n'y a pas d'autre force que les forces de pression ayant un travail, alors :

$$dG = V dp - S dT - \delta_i S \times T \quad (118)$$

La différentielle de G est également égale à :

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (119)$$

$$= V dp - S dT + \sum_k \Delta_r G_k d\xi_k \quad (120)$$

(expression adaptée de l'équation (67) pour un mélange) car $dn_i = \sum_k \bar{v}_{i,k} d\xi_k$ avec k équations bilans ayant lieu simultanément dans le milieu.

L'égalité de ces deux expressions impose alors un **critère d'évolution lié aux transformations chimiques** :

$$T \delta_i S = - \sum_k \Delta_r G_k d\xi_k \quad (121)$$

Comme le terme $T\delta_i S$ ne fait que croître jusqu'à atteindre un état d'équilibre, le critère d'évolution est donc :

$$\sum_k \Delta_r G_k d\xi_k < 0 \quad (122)$$

ou plus simplement $\Delta_r G d\xi < 0$ si une seule réaction a lieu dans le milieu.

2 Notion d'affinité chimique

Le critère d'évolution établi précédemment l'a été pour une évolution monobare et monotherme. Une des questions qui surgit naturellement est donc de savoir ce qui se passe pour d'autres types de transformation. L'introduction de **l'affinité chimique** permet d'éviter d'avoir à refaire des calculs analogues pour chaque type de transformation.

$$\mathcal{A} = - \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = - \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{p,S} = - \left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right|_{V,S} = - \left. \frac{\partial F}{\partial \xi} \right|_{V,T} \quad (123)$$

Le critère d'évolution devient alors général quelque soit le type de la transformation :

$$\mathcal{A} d\xi \geq 0 \quad (124)$$

ou $\sum_k \mathcal{A}_k d\xi_k \geq 0$ s'il y a plusieurs réactions ayant lieu simultanément. Il s'agit de la formule de **De Donder**.

3 Équilibre et déplacement d'équilibre

3.1 Constante d'équilibre

Il est possible de ré-écrire l'expression de l'affinité en fonction du potentiel chimique :

$$-\mathcal{A} = \Delta_r G = \sum_i \tilde{\nu}_i \mu_i \quad (125)$$

$$= \sum_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) = \Delta_r G^\circ + RT \sum_i \tilde{\nu}_i \ln(a_i) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\tilde{\nu}_i} \right) \quad (126)$$

La grandeur dans le logarithme est appelé **quotient de réaction** (ou quotient réactionnel) et est notée Q .

$$Q = \prod_i a_i^{\tilde{\nu}_i} \quad (127)$$

La constante d'équilibre thermodynamique est définie par la relation et permet de simplifier la condition d'évolution :

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ(T) = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G + RT \ln K = 0 \quad (128)$$

La constante d'équilibre standard $K^\circ(T)$ ne dépend que de la température alors que dans le cas le plus général K dépend de la pression.

3.2 Loi d'action de masse

La condition d'équilibre devient alors :

$$\mathcal{A}_{\text{eq}} = RT \ln \left(\frac{Q}{K} \right) = 0 \iff Q_{\text{eq}} = K^\circ(T) \quad (129)$$

Qui est la **loi d'action de masse** ou **loi de Guldberg et Waage**. La condition d'évolution qui correspond au fait d'avoir une affinité nulle est alors simple :

- si $Q < K^\circ(T)$ alors la réaction va aller dans le sens direct jusqu'à atteindre un état d'équilibre (si possible);
- si $Q > K^\circ(T)$ alors la réaction va aller dans le sens indirect jusqu'à atteindre un état d'équilibre (si possible);
- si $Q = K^\circ(T)$ alors la réaction est à l'équilibre;

⚠ La valeur de K° n'a aucune implication sur le fait de prévoir le sens d'évolution de la réaction.

Une réaction avec une constante de 10^{250} peut tout de même aller dans le sens indirect si le quotient réactionnel est plus élevé!

Un contre exemple simple pour une réaction pour laquelle la constante d'équilibre vaut 10^4 . Pour différents états initiaux (pour simplifier, ce sont les activités qui sont données) :

	A	+	B	=	C	+	D	Q
état initial 1	1		1		0		0	0
état initial 2	10^{-4}		10^{-4}		1		1	10^8
état initial 3	10		10		10^{12}		10^{-2}	10^8

Tableau 3 – Différents cas montrant qu'une réaction avec une constante d'équilibre très élevée peuvent tout de même aller en sens indirect.

Dans le premier cas, l'évolution se fait dans le sens direct, alors que dans les deux cas suivant, la réaction va évoluer dans le sens indirect et ce malgré le fait que $K \gg 1$. De plus, dans le cas 3, un produit est tout de même largement minoritaire malgré le fait que la constante d'équilibre K soit très grande.

3.3 Évolution de la constante d'équilibre standard avec la température

Pour avoir l'évolution de la constante d'équilibre avec la température, il faut partir de la relation de Gibbs-Helmholtz (équation (71)) et du lien entre $\Delta_r G^\circ$ et K° (équation (128)).

$$\frac{d \frac{\Delta_r G^\circ}{T}}{d T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \iff \frac{d \ln K^\circ}{d T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (130)$$

C'est la **relation de Van't Hoff**. La valeur de T telle que $\ln K^\circ = 0$ ($K^\circ = 1$) est appelée **température d'inversion**.

⚠ Il faut bien faire attention au signe! Dans Gibbs-Helmholtz c'est un $\ominus$ dans Van't Hoff, c'est un $\oplus$.

En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, l'intégration de la relation établie ci-dessus :

$$\ln(K^\circ(T)) = \ln(K^\circ(T_0)) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (131)$$

Cette relation permet de voir qu'une élévation de température va augmenter la valeur de la constante d'équilibre si la réaction est endothermique.

3.4 Si la pression n'est pas égale à la pression standard $\mathcal{HP}++$

Jusqu'à présent, de nombreuses relations ont fait intervenir des grandeurs standard où la pression est égale à p° , mais tout ne s'effectue pas à pression standard (la synthèse de l'ammoniac s'effectue à 200 bars). Dans ce cas là, il suffit de repartir de l'expression de l'affinité (126) en prenant en compte le terme lié à la pression

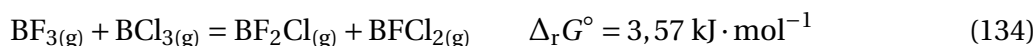
$$-\mathcal{A} = \Delta_r G = \sum_i \bar{v}_i \mu_i = \sum_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) + \int_{p=p^\circ}^p \Delta_r V dp' \quad (132)$$

À partir de la constante d'équilibre, la condition d'équilibre devient alors :

$$RT \ln \frac{Q}{K^\circ \exp \left(- \int_{p=p^\circ}^p \frac{\Delta_r V}{RT} dp' \right)} = 0 \quad (133)$$

3.5 Application sur un exemple concret

Pour la réaction suivante :



à 298 K sous $p = p^\circ = 1$ bar. Les réactifs étant introduits en quantité stœchiométrique sans aucun produit de la réaction. De plus, tous les composés sont supposés se comporter comme des gaz parfaits.

L'écriture du tableau d'avancement donne :

$\text{BF}_3(\text{g})$	+	$\text{BCl}_3(\text{g})$	=	$\text{BF}_2\text{Cl}(\text{g})$	+	$\text{BFCl}_2(\text{g})$	Total gaz
n		n		0		0	$2n$
$n - \xi$		$n - \xi$		ξ		ξ	$2n$

Comme chaque composé se comporte comme un gaz parfait et que la pression est égale à la pression standard de référence, l'expression du potentiel chimique de tous les constituants est égale à :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right) = \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{n_i}{2n} \right) \quad (135)$$

car $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p^\circ$.

Ce qui permet d'exprimer l'enthalpie libre du système :

$$G(T, P, \xi) = \sum_i n_i \mu_i = n_{\text{BF}_3} \mu_{\text{BF}_3} + n_{\text{BCl}_3} \mu_{\text{BCl}_3} + n_{\text{BF}_2\text{Cl}} \mu_{\text{BF}_2\text{Cl}} + n_{\text{BFCl}_2} \mu_{\text{BFCl}_2} \quad (136)$$

$$= (n - \xi) \left(\mu_{\text{BF}_3}^\circ + \mu_{\text{BCl}_3}^\circ \right) + 2(n - \xi) RT \ln \left(\frac{n - \xi}{2n} \right) + \xi \left(\mu_{\text{BF}_2\text{Cl}}^\circ + \mu_{\text{BFCl}_2}^\circ \right) + 2\xi RT \ln \left(\frac{\xi}{2n} \right) \quad (137)$$

En divisant par n pour travailler sur des grandeurs intensives, cette relation devient :

$$G_m(T, P, \alpha) = (1 - \alpha) \left(\mu_{\text{BF}_3}^\circ + \mu_{\text{BCl}_3}^\circ \right) + \alpha \left(\mu_{\text{BF}_2\text{Cl}}^\circ + \mu_{\text{BF}_2\text{Cl}}^\circ \right) \quad (138)$$

$$+ 2(1 - \alpha) RT \ln \left(\frac{1 - \alpha}{2} \right) + 2\alpha RT \ln \left(\frac{\alpha}{2} \right) \quad (139)$$

Comme la température et la pression sont fixées, G est le bon potentiel thermodynamique pour décrire l'évolution du système. Il faut trouver un minimum de G donc une valeur de α qui satisfasse :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{P,T} = \left. \frac{\partial G_m}{\partial \alpha} \right|_{P,T} = \Delta_r G^\circ + 2RT \ln \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) = 0 \quad (140)$$

Remarque : Le résultat peut aussi être obtenu de manière directe :

$$\Delta_r G = \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + 2RT \ln \left(\frac{\xi}{n - \xi} \right) \quad (141)$$

$$(142)$$

La résolution numérique de cette équation donne la valeur de α à l'équilibre :

$$\alpha = \frac{\xi}{n} = 0,32 \quad (143)$$

L'expression de $\Delta_r G$ diverge vers $+\infty$ ou $-\infty$ lorsque $\alpha \rightarrow 0$ et $\alpha \rightarrow 1$ (figure 4 à droite). Le tracé de $G(T, P, \xi)$ (ou $G_m(T, P, \alpha)$) en fonction de ξ (ou α) a l'allure suivante (figure 4) :

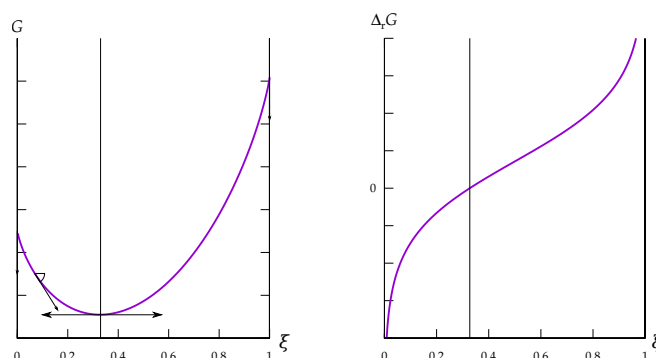


Figure 4 – Allure de G en fonction de ξ à gauche et allure de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de ξ à droite .

La courbe de gauche permet de retrouver de nombreux résultats plus ou moins évidents :

- G est un potentiel thermodynamique : l'équilibre est un minimum.
- la valeur de $\Delta_r G^\circ$ ne donne que la valeur d'équilibre, **mais ne donne aucun renseignement sur l'évolution**.
- la valeur de $\Delta_r G$ est lisible sur le graphique (dérivée de G), mais pas la valeur de $\Delta_r G^\circ$.
- Comme le potentiel chimique tend vers $-\infty$ lorsque l'activité tend vers zéro, cela assure une divergence vers $-\infty$ lorsque la réaction a un avancement nul (l'activité des produits tend vers zéro) et vers $+\infty$ pour un taux de dissociation égal à 1 (l'activité des)

La valeur de $\Delta_r G^\circ$ **ne permet pas** de prédire quel va être l'état d'équilibre, c'est la position sur la courbe qui permet d'en prédire l'évolution :

- si $\alpha < 0,32$ le critère d'évolution indique que le produit $\mathcal{A} d\xi$ doit être positif, or sur cette portion de la courbe, $\mathcal{A}$ est *positif* ($\Delta_r G$ négatif), pour respecter la formule de De Donder, $d\xi$ doit être positif ce qui indique que la réaction évolue en sens *direct*.

- si $\alpha > 0,32$ le critère d'évolution indique que le produit $\mathcal{A} d\xi$ doit être positif, or sur cette portion de la courbe, $\mathcal{A}$ est *négalif* ($\Delta_r G$ positif), pour respecter la formule de De Donder (équation (124)), alors $d\xi < 0$ ce qui indique que la réaction évolue en sens *indirect*.
- si $\alpha = 0,32$ c'est un état d'équilibre correspondant au minimum.

3.5.1 Évolution d'un système gazeux à pression ou volume fixé

Pour un système gazeux, l'expérimentateur fixe en général la pression ou le volume, dans les deux cas, il faut faire un tableau d'avancement en prenant en compte la quantité de matière totale en phase gaz $n_{\text{tot,gaz}}$. Pour des gaz parfaits, l'activité est alors liée à la pression partielle qui se calcule simplement en fonction de la contrainte fixée.

À pression constante :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}} p \quad (144)$$

Ainsi, pour la synthèse de l'ammoniac, la constante d'équilibre vaut 1,4 à 450 °C. Sous une pression de 10 bars, en considérant les gaz comme parfaits :

$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3 \text{H}_{2(\text{g})}$	=	$2 \text{NH}_{3(\text{g})}$	Total gaz
n_1		n_2		0	$n_1 + n_2$
$n_1 - \xi$		$n_2 - 3\xi$		2ξ	$n_1 + n_2 - 2\xi$

À l'équilibre, le quotient réactionnel doit être égal à la constante d'équilibre :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot,gaz}}^2 p^{\circ 2}}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2} p^2} = K^\circ \quad (145)$$

En connaissant n_1 et n_2 , il est possible de déterminer la valeur de ξ à l'équilibre.

À volume constant :

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \quad p = n_{\text{tot,gaz}} \frac{RT}{V} \quad (146)$$

Le même raisonnement donne l'égalité suivante à respecter à l'équilibre :

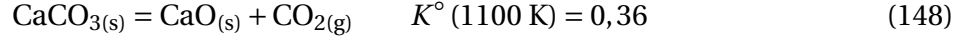
$$Q_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2}} \frac{p^{\circ 2}}{\left(\frac{RT}{V}\right)^2} = K^\circ \quad (147)$$

⚠ Dans ce cas, il faut faire attention au terme en $\frac{RT}{V}$ qui, *dans le système international donne une pression par mole en Pascal*. Il faut donc écrire la pression standard comme égale à 10^5 Pa.

4 Rupture d'équilibre

Dans certains cas, il est possible que l'évolution de l'affinité ne puisse pas satisfaire la condition d'équilibre. Il y a alors évolution de la réaction jusqu'à disparition totale d'un réactif ou d'un produit. Ce cas se produit le plus souvent lorsqu'un des composés est un solide seul dans sa phase. En effet, dans ce cas, l'activité est égale à 1 et ne dépend pas de l'avancement.

🔑 Pour la dissociation du carbonate de calcium :



Pour un système composé initialement de 0,1 mol de carbonate de calcium dans une enceinte vidée d'air de volume 10 dm³, le quotient réactionnel initial, égal à $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$ vaut zéro. Il y a donc dissociation jusqu'à ce que la pression partielle en dioxyde de carbone atteigne 0,36 bar si c'est possible! Il faut donc le vérifier :

$$\xi = n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{0,36 \cdot 10^5 \times 10^{-2}}{8,314 \times 1100} = 0,04 \text{ mol} \quad (149)$$

Ce résultat étant inférieur à l'avancement maximal, il est possible d'atteindre un état d'équilibre.

Maintenant, si le système contient initialement 0,1 mole de CO₂, la pression initiale est égale à :

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V} = \frac{0,1 \times 8,314 \times 1100}{10^{-2}} = 91 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,91 \text{ bar} \quad (150)$$

Comme le quotient réactionnel est plus grand que la constante d'équilibre, le système doit évoluer dans le sens indirect. Seulement, il n'y a pas d'oxyde de calcium, l'évolution n'est donc pas possible et il n'est pas possible d'atteindre un état d'équilibre.

Si la même expérience est maintenant effectuée dans un récipient de 1 m³ sans dioxyde de carbone initialement, le calcul de l'avancement à l'équilibre donne $\xi = 3,93 \text{ mol}$, ce qui n'est pas possible car la quantité introduite est plus faible. Il y a alors consommation totale du carbonate de calcium et rupture d'équilibre. Comme après la consommation totale le quotient réactionnel ne peut plus évoluer, le système est dit au **repos chimique**.

5 Déplacement d'équilibre

5.1 Cas général $\mathcal{HP}+++$

Les conditions d'équilibre imposent que pour une évolution à T et p fixées, l'enthalpie libre soit un minimum stable. Cela se traduit par les deux conditions suivantes :

$$\Delta_r G = -\mathcal{A} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p} = - \left. \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} \right|_{p,T} > 0 \quad (151)$$

La différentielle de $\mathcal{A}$ peut s'écrire :

$$d\mathcal{A} = \left. \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T} \right|_{p,\xi} dT + \left. \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial p} \right|_{T,\xi} dp + \left. \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} \right|_{p,T} d\xi \quad (152)$$

$$= \frac{\Delta_r H}{T} dT - \Delta_r V dp - \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p} d\xi \quad (153)$$

Pour connaître l'évolution de ξ lorsqu'un paramètre évolue, il faut alors voir le lien entre les grandeurs qui ont été modifiées pour déplacer l'équilibre. En effet, *entre deux états d'équilibre*, la différence d'affinité doit être nulle. Ainsi, si la température est changée à p fixée, le sens d'évolution de ξ est tel que :

$$\frac{\Delta_r H}{T} dT - \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p} d\xi = 0 \Rightarrow \left. \frac{d\xi}{dT} \right|_p = \frac{\frac{\Delta_r H}{T}}{\left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p}} \quad (154)$$

Comme le dénominateur est positif (équation (151)), le sens d'évolution de ξ avec la température est dictée par le signe de $\Delta_r H$. Une élévation de température favorise l'évolution de la réaction dans le sens endothermique.

De manière analogue pour un changement de pression :

$$-\Delta_r V dp - \frac{d^2 G}{d\xi^2} \Big|_{T,p} d\xi = 0 \Rightarrow \frac{d\xi}{dp} \Big|_T = \frac{-\Delta_r V}{\frac{d^2 G}{d\xi^2} \Big|_{T,p}} \quad (155)$$

L'augmentation de la pression favorise une évolution dans le sens qui diminue le volume total.

5.2 Évolution avec la température et la pression

Le paragraphe précédent étant hors programme vu qu'il utilise la différentielle de $\mathcal{A}$, il est possible de voir l'évolution sur des cas mais qui sont le plus souvent des cas particuliers (gaz parfaits, mélanges idéaux, évolution particulière) qui n'ont pas une portée aussi large.

5.2.1 Avec la température

Pour une réaction à T, p fixées, il suffit d'utiliser la dérivée de G entre deux états d'équilibres à T et $T + \delta T$ pour retrouver le résultat obtenu ci-dessus :

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \Big|_{p,\xi} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{p,T} \Big|_{p,\xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{p,\xi} \Big|_{p,T} = - \frac{\partial S}{\partial \xi} \Big|_{p,T} = -\Delta_r S = \frac{\Delta_r H}{T} \quad (156)$$

car à l'équilibre : $\Delta_r H - T\Delta_r S = 0$. La condition d'évolution devient alors :

$$\frac{\Delta_r H}{T} \delta T d\xi < 0 \quad (157)$$

5.2.2 Avec la pression

Il faut procéder de même avec deux états à p et $p + \delta p$ en travaillant sur l'enthalpie libre

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p} \Big|_{T,\xi} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{p,T} \Big|_{T,\xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial G}{\partial p} \Big|_{T,\xi} \Big|_{p,T} = \frac{\partial V}{\partial \xi} \Big|_{p,T} = \Delta_r V \quad (158)$$

La condition d'évolution devient :

$$\Delta_r V \delta p d\xi < 0 \quad (159)$$

5.2.3 Loi de modération

Pour résumer les deux cas vus jusqu'ici, le déplacement d'équilibre suit des **lois de modérations** : le système tend naturellement à s'opposer à la contrainte imposée.

- Dans le cas de la pression et de l'évolution tendant à diminuer le nombre de mole en phase gaz, il s'agit du **principe de Le Châtelier**.
- Dans le cas de la température et de l'évolution dans le sens endothermique, il s'agit de la **loi de Van't Hoff**.

Cependant, ce principe de modération, s'il est vérifié dans de nombreux cas, reste issu de constatations expérimentales et peut être mis en défaut dans certains cas.

6 Modification de la composition du système

Jusqu'à présent, les différentes grandeurs ont été dérivées comme des fonctions de (T, p, ξ) . Cependant, la composition initiale du système est également importante pour décrire les grandeurs thermodynamiques. C'est pourquoi il est possible d'utiliser le jeu de variables $(T, p, \{n_i\})$ (variables « de Gibbs ») ou $(T, p, \xi, n_{0,i})$ (variables « de De Donder »). Dans le cas le plus général, les dérivées des différentes grandeurs en fonction de la composition du système ne sont pas (facilement) accessibles et il n'est pas toujours possible d'en avoir une forme analytique. Il est en particulier très difficile de déterminer les activités. C'est pourquoi dans cette partie, seuls des cas où les composés sont idéaux sont traités. L'exemple le plus courant pour illustrer les différentes possibilités est la synthèse de l'ammoniac. Il est traité dans la plupart des ouvrages de classes préparatoire. Pour ceux lassés de l'ammoniac, il est possible de faire une approche similaire sur la synthèse du trioxyde de soufre (mais il faudra transposer les données disponibles sur l'ammoniac).

Dans tous les cas, l'ajout d'un constituant seul dans sa phase ne modifie pas les activités des constituants dans les autres phases (du moment qu'il n'y a pas rupture d'équilibre) et n'a donc pas d'influence sur la position de l'équilibre

6.1 Ajout de composés inactifs

Il est possible d'ajouter des composés qui n'interviennent pas dans une réaction pour changer les activités (solvant, gaz inerte). Ces composés sont dits inertes ou inactifs.

6.1.1 Composé inerte en phase gaz

Il est possible de particulariser tous les constituants en phase gaz dans le quotient réactionnel :

$$Q = \prod_{i \neq \text{gaz}} a_i^{\tilde{\nu}_i} \prod_{i, \text{gaz}} \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\tilde{\nu}_i} = \prod_{i \neq \text{gaz}} a_i^{\tilde{\nu}_i} \prod_{i, \text{gaz}} n_i^{\tilde{\nu}_i} \left(\frac{1}{n_{\text{gaz}}} \frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum_{i, \text{gaz}} \tilde{\nu}_i} \quad (160)$$

— Si l'ajout est isotherme et isochore, alors le dernier terme peut s'écrire

$$\prod_{i, \text{gaz}} n_i^{\tilde{\nu}_i} \left(\frac{1}{n_{\text{gaz}}} \frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum_{i, \text{gaz}} \tilde{\nu}_i} = \prod_{i, \text{gaz}} n_i^{\tilde{\nu}_i} \left(\frac{RT}{V p^\circ} \right)^{\sum_{i, \text{gaz}} \tilde{\nu}_i} \quad (161)$$

Comme le volume est fixé, *l'ajout isotherme et isochore d'un constituant inactif en phase gaz ne déplace pas l'équilibre.*

— Si l'ajout est isotherme et isobare, alors n_{gaz} augmente, s'il y a diminution du nombre de mole en phase gaz ($\Delta_r \tilde{\nu}_{i, \text{gaz}} = \sum_{i, \text{gaz}} \tilde{\nu}_i < 0$) – cas pour la synthèse de l'ammoniac et le trioxyde de soufre – alors le quotient réactionnel augmente. En partant d'une situation d'équilibre, le quotient réactionnel devient alors supérieur à la constante d'équilibre et pour revenir à l'équilibre, celui-ci se déplace en faveur des réactifs.

 Pour la synthèse de l'ammoniac :

$$Q = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{n_{\text{gaz}}^2 p^{\circ 2}}{p^2} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{V^2 p^{\circ 2}}{RT^2} \quad (162)$$

6.2 Ajout de composés actifs

Lors de l'ajout d'un composé actif, l'étude est légèrement compliquée par le fait que les quantités de matière et le nombre total de moles en phase gaz varient *simultanément*. Il faut alors comparer l'évolution relative des termes en fonction de la puissance qui leur est associée.

- Si l'ajout est isotherme et isochore, le terme $\left(\frac{RT}{Vp^\circ}\right)^{\sum_{i,\text{gaz}} \tilde{v}_i}$ de l'équation (161) est alors constant et par conséquent l'évolution du quotient de réaction est simple à prévoir. *L'équilibre est déplacé dans le sens de la consommation du constituant ajouté.*
- Si l'ajout est isotherme et isobare, pour comparer la différence d'évolution entre $n_i^{\tilde{v}_i}$ et $n_{\text{gaz}}^{\sum_{i,\text{gaz}} \tilde{v}_i}$, le plus simple est de passer par la différentielle logarithmique :

$$d \ln(Q) = - \sum_{j,\text{gaz}} \tilde{v}_j \frac{d n_{\text{gaz}}}{n_{\text{gaz}}} + \tilde{v}_i \frac{d n_i}{n_i} \quad (163)$$

Comme $d n_{\text{gaz}} = d n_i$, il est possible de ré-exprimer la relation précédente en factorisant certains termes :

$$d \ln(Q) = \frac{d n_i}{n_i} \left(\tilde{v}_i - \sum_{j,\text{gaz}} \tilde{v}_j \frac{n_i}{n_{\text{gaz}}} \right) = \frac{d n_i}{n_i} \left(\tilde{v}_i - \sum_{j,\text{gaz}} \tilde{v}_j x_i \right) \quad (164)$$

Le signe du terme entre parenthèse dépend alors de la fraction molaire du composant i dans le système et va dicter le sens d'évolution

🔧 Pour la synthèse de l'ammoniac, pour l'ajout isotherme et isobare de diazote, alors :

$$d \ln(Q) = 2 \frac{d n_{\text{gaz}}}{n_{\text{gaz}}} - \frac{d n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} = \frac{d n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} (2x_{\text{N}_2} - 1) \quad (165)$$

- Si $x_{\text{N}_2} < \frac{1}{2}$, alors le quotient réactionnel diminue et donc pour retourner à l'équilibre, la réaction évolue dans le sens de la formation des produits.
- Si $x_{\text{N}_2} > \frac{1}{2}$, alors le quotient réactionnel augmente et donc pour retourner à l'équilibre, la réaction évolue dans le sens de la formation des réactifs.

Dans le cas de l'ajout d'un mélange de gaz, (ajout d'air), il est possible de faire un raisonnement analogue en tenant compte de la composition du gaz ajouté. ($\approx 20\% \text{ O}_2$, $80\% \text{ N}_2$)

Pour les composés en solution, tous les raisonnements tenus restent analogues car les activités sont in fine liées à des fractions molaires à un coefficient près. (dans le cas des composés idéaux, les cas réels restants hors de portée de ce cours).

7 Influence des proportions initiales

La composition et l'avancement du système à l'équilibre peuvent également être calculés à partir des proportions initiales. Ainsi, pour la synthèse de l'ammoniac, la composition du système est dictée par les contraintes suivantes :

$$\begin{cases} x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} = 1 \\ \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2 = K \end{cases} \quad (166)$$

Il est possible de différencier ces différentes expressions à température et pression fixées pour obtenir des relations entre les différentes variations :

$$dx_{N_2} + dx_{H_2} + dx_{NH_3} = 0 \quad (167)$$

$$2 \frac{dx_{NH_3}}{x_{NH_3}} - \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} - 3 \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} = 0 \quad (168)$$

Lorsque la fraction molaire en ammoniac est maximale $dx_{NH_3} = 0$, cela correspond à $dx_{H_2} = -dx_{N_2}$. La relation précédente devient :

$$\frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} \left(1 - 3 \frac{x_{N_2}}{x_{H_2}} \right) = 0 \quad (169)$$

La *fraction molaire* en produit à l'équilibre est donc maximale si les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique.

⚠ Cela ne veut **pas** dire que le rendement calculé à partir du réactif limitant est maximal. En effet, si le dihydrogène est introduit en large excès par rapport au diazote, alors il y aura consommation quantitative du diazote pour produire autant d'ammoniac.

🔑 Toujours pour l'ammoniac à 450 K avec une pression de 2 bars – la constante d'équilibre à cette température vaut $K = 1,51$:

$N_{2(g)}$	+	$3 H_{2(g)}$	=	$2 NH_{3(g)}$	Total gaz
n		1		0	$n + 1$
$n - \xi$		$1 - 3\xi$		2ξ	$1 + n - 2\xi$

À l'équilibre :

$$Q = \frac{(2\xi)^2 (1 + n - 2\xi)^2}{(n - \xi) (1 - 3\xi)^3} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2 \quad (170)$$

Il est possible de résoudre l'équation $Q_{\text{éq}} = K$ qui permet d'avoir l'avancement de la réaction en fonction de la composition initiale du système (figure 5).

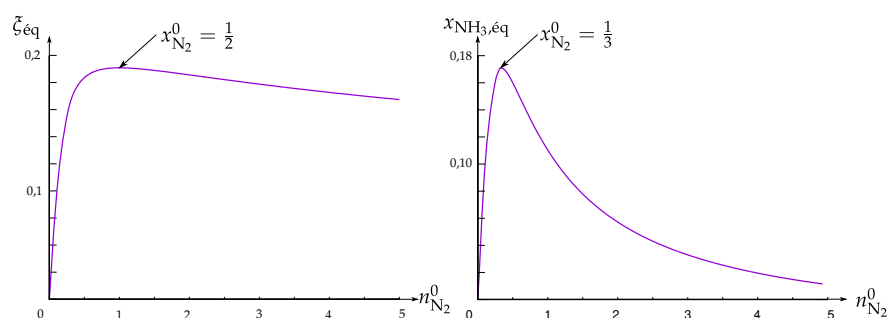
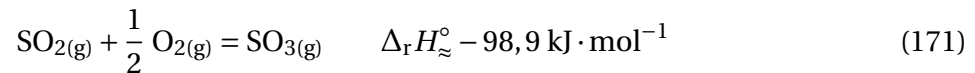


Figure 5 – À gauche, l'avancement final de la réaction à l'équilibre, à droite la fraction molaire finale en ammoniac en fonction de la composition.

Les deux graphiques représentés figure 5 permettent de voir deux manières d'envisager les choses : la quantité maximale d'ammoniac est obtenue pour $n_{N_2}^0 = 1$ ce qui correspond au résultat vu au paragraphe 6.2 de l'ajout d'un constituant actif. Le graphique de droite montre autre chose : la composition à l'équilibre ayant la teneur la plus élevée en ammoniac est obtenue à partir des réactifs en proportion stœchiométrique.

8 Application industrielle des deux principes pour maximiser le rendement d'une réaction exothermique

Pour une réaction exothermique (comme la synthèse de l'ammoniac ou l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre) la relation de Van't Hoff permet de prévoir une diminution de la constante d'équilibre avec la température. Cela se traduit généralement par une baisse de rendement qui n'est pas favorable. Sur le plan cinétique, il est pourtant nécessaire de porter la réaction au-delà d'une température minimale afin de favoriser la réaction. Il est tout de même possible de maximiser le rendement en décomposant le processus en plusieurs phases.



Pour l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre, la réaction est fortement exothermique. La constante d'équilibre diminue sur presque 6 ordres de grandeur entre 300 et 1200 K (figure 6).

Pour ce système, le premier principe permet de prédire l'évolution adiabatique isobare du système :

$$\xi \Delta_r H + \sum_i n_i c_{p,i} \Delta T = 0 \quad (172)$$

Qui se traduit par une évolution linéaire de la température avec l'avancement (et donc le rendement) – en supposant que l'enthalpie de réaction et les capacités calorifiques ne dépendent pas de la température. Ainsi, il y a évolution de la température jusqu'à atteindre un état d'équilibre à une température donnée (figure 6).

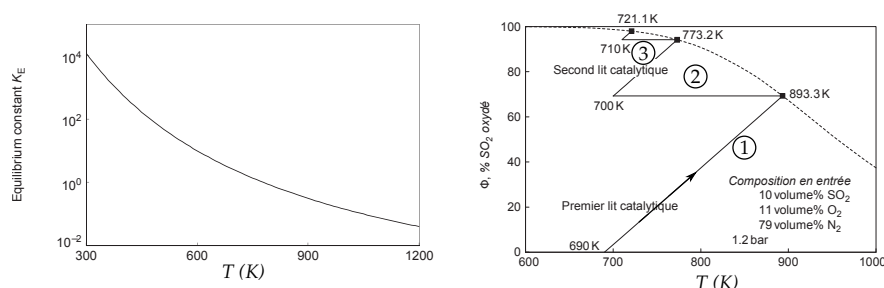


Figure 6 – À gauche, évolution de la constante d'équilibre de l'oxydation du dioxyde de soufre avec la température. À droite, courbe donnant le rendement à l'équilibre en fonction de la température (en pointillé) et courbe donnant l'évolution de température de manière à maximiser le rendement.

La première partie de la courbe de température correspond à l'évolution dans le premier réacteur en présence de catalyseur. La température s'élève progressivement jusqu'à atteindre la courbe d'équilibre à 893,3 K. Comme la température est élevée, le rendement est relativement faible et atteint seulement les 70 %.

Pour pouvoir continuer à augmenter le rendement, il faut alors refroidir le mélange dans un échangeur thermique (portion 2 de la courbe). En abaissant la température à 700 K et en refaisant passer le mélange dans un réacteur adiabatique, il est alors possible d'augmenter nettement le rendement pour qu'il atteigne une valeur proche de 94 %. Plus il y a d'ajout d'échangeur thermique en série avec des réacteurs adiabatiques, plus le rendement en sortie augmente. En

pratique, les industriels trouvent un compromis entre rendement et nombre de cycles « refroidissement, réacteur adiabatique ». Avec 3 cycles, le rendement approche les 98 %.

Le choix des températures en entrée de chaque réacteur sont également optimisées pour suivre une progression optimale de température afin d'également minimiser le temps nécessaire pour atteindre le rendement le plus élevé possible. La composition du mélange en entrée est également un compromis pour avoir un rendement maximal sans avoir d'élévation de température trop importante à cause de la forte exothermicité de la réaction.

9 Ce qu'il faut retenir

1. Savoir que le second principe impose la condition d'évolution $\mathcal{A}d\xi \geq 0$.
2. Connaître la définition du quotient de réaction.
3. Calculer la constante d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.
4. **Penser à convertir l'enthalpie libre de réaction en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et ne pas la garder en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour calculer la valeur de la constante d'équilibre.**
5. Prévoir l'évolution à partir de la loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage : l'évolution se fait pour que le quotient réactionnel soit égal à la constante d'équilibre si c'est possible.
6. Comprendre que la valeur de la constante d'équilibre n'a aucun lien avec la prédiction du sens d'évolution : il faut prendre en compte la composition initiale du système.
7. Savoir utiliser la relation de Van't Hoff pour calculer l'évolution de la constante d'équilibre avec la température.
8. Savoir que l'évolution se fait jusqu'à la disparition totale d'un réactif et que la condition d'équilibre n'est toujours pas satisfaite, il y a alors rupture d'équilibre.
9. Connaître la loi de modération, la loi de Le Châtelier et la loi de Van't Hoff.
10. Prédire des conditions d'évolutions liés à la modification de la composition du système sur un exemple et dans des cas simples.

Cinquième partie

Systèmes binaires et mélanges

1 Grandeurs de mélange

1.1 Applications au volume molaire partiel

Le volume de mélange permet de caractériser la contraction ou l'expansion du volume lors du mélange de deux constituants :

$$\Delta V_m^E = V_{\text{total}} - x_1 V_{m,1}^* - x_2 V_{m,2}^* \quad (173)$$

$$= x_1 (V_{m,1} - V_{m,1}^*) + (1 - x_1) (V_{m,2} - V_{m,2}^*) \quad (174)$$

Car pour un mélange binaire $x_1 + x_2 = 1$.

La dérivée de l'équation précédente donne :

$$d\Delta V_m^E = (V_{m,1} - V_{m,1}^*) dx_1 - (V_{m,2} - V_{m,2}^*) dx_1 + \underbrace{x_1 dV_{m,1} + (1 - x_1) dV_{m,2}}_{=0 \text{ Gibbs-Duhem}} \quad (175)$$

⚠ Il ne faut pas oublier que les volumes molaires dépendent implicitement de la constitution du mélange et donc des fraction molaires.

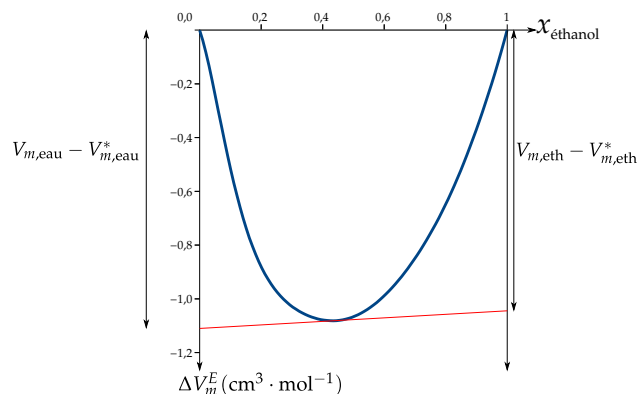


Figure 7 – Volume de mélange en fonction de la fraction molaire en éthanol. Les données proviennent de la Dortmund Data Bank et sont fournies à 298,15 K et 0,4 bar.

Les volumes molaires peuvent alors être déterminés à partir de l'intersection de la tangente au point considéré avec l'axe des ordonnées pour $x = 0$ et $x = 1$. En effet, la tangente a pour valeur $V_{m,2} - V_{m,2}^*$ en $x = 0$ et $V_{m,1} - V_{m,1}^*$ en $x = 1$.

Ces différentes relations sont illustrées figure 7 pour le mélange eau-éthanol. Une fois le mélange effectué, le volume final est ici plus petit que le volume des constituants purs. Il y a donc eu contraction du volume. Cela est dû aux interactions qui sont de nature différente entre les molécules d'eau entre elles, les molécules d'éthanol entre elles et les interaction molécule d'eau/ molécule d'éthanol.

Dans le cas le plus général, le volume d'un mélange de constituants peut aussi bien être supérieur au volume des deux corps purs (mélange *n*-hexadecane/biodiesel d'huile de noix de coco) qu'inférieur (mélange eau/éthanol qui correspond au cas le plus courant) ou l'un puis l'autre en fonction de la fraction molaire (mélange cyclopentane/tétrachloroéthène).

2 Diagrammes binaires

Il est très fréquent de ne pas avoir à un corps pur mais à des mélanges. Cependant, déjà dans le cas de mélange entre deux composés chimiques, il existe de nombreux types d'interactions différentes. Nous allons donc nous limiter au cas des diagrammes binaires. Les deux types de diagrammes binaires (solide/liquide et liquide/vapeur) sont analogues en de nombreux points. Généralement, ce sont les diagrammes binaires isothermes (température constante) ou isothermes (pression constante) qui sont le plus étudiés. Les diagrammes ternaires et autre sortent largement du programme de l'agrégation de physique.

2.1 Variance

Pour déterminer la variance dans le cas d'un diagramme binaire, il faut chercher à déterminer le nombre de paramètres intensifs nécessaires pour décrire le système. Ici, ces paramètres sont :

- La température ;
- La pression (pour les diagrammes binaires solide-liquide, toutes les phases étant des phases condensées, son influence est négligeable tant que la pression n'est pas dans un extrême)
- Les fractions molaires de chacun des constituants dans toutes les phases existantes

Pour chacune des phases, il y a une relation simple entre les fractions molaires :

$$x_{A,\phi} + x_{B,\phi} = 1 \quad (176)$$

De plus, s'il y a plusieurs phases, il doit y avoir égalité des potentiels chimiques pour les composés qui y sont présents :

$$\mu_{A,\phi} = \mu_{A,\phi'} \quad (177)$$

Pour un diagramme binaire solide-liquide de composés miscibles :

- Pour une phase liquide (ou solide), il faut fixer P, T et la fraction molaire d'un des deux constituants pour imposer l'état d'équilibre. La variance est donc de trois à priori.
- Pour la coexistence d'un liquide et d'une phase solide : il faut fixer T, P et la fraction molaire d'un des deux constituants dans chacune des phases, mais il y a deux relations liées à l'égalité des potentiels chimiques, la variance est donc égale à 2.

Pour des solides non miscibles, il peut y avoir coexistence de deux solides et un liquide, il faut alors fixer P, T , la fraction molaire d'un des deux composés et il y a deux égalités pour les potentiels chimiques (qui sont égaux entre la phase liquide et les constituants solides). La variance est alors égale à 1.

2.2 Diagrammes liquide-vapeur

2.2.1 Composés miscibles

La représentation des diagrammes binaires est toujours la même : la grandeur étudiée est représentée en fonction de la composition du mélange.

Sur les diagrammes binaires, plusieurs points particuliers sont représentés :

- la composition de la phase vapeur est appelée **courbe de rosée**, elle correspond à la composition de la vapeur lorsque la première goutte de liquide se forme ;
- la composition de la phase liquide est appelée **courbe d'ébullition**, elle donne la composition du liquide lorsque la première bulle de vapeur se forme ;

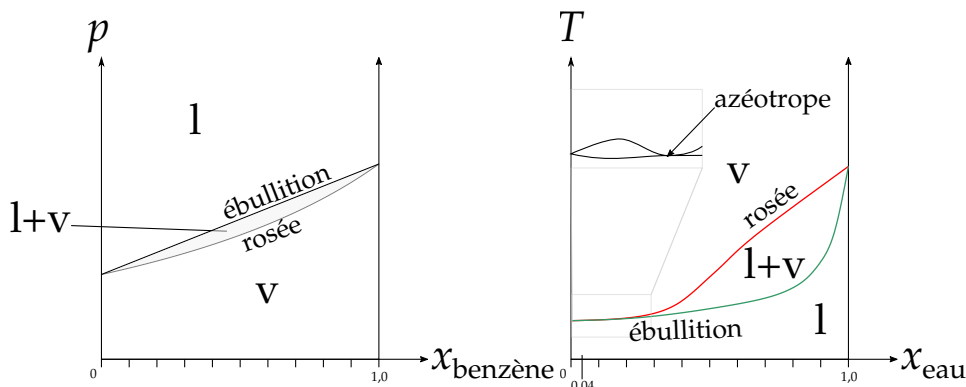


Figure 8 – Diagrammes binaires pour des composés miscibles à l'état liquide. À gauche représentation du diagramme binaire isotherme toluène-benzène (cas idéal). À droite le diagramme binaire isobare éthanol-eau (cas non-idéal).

- si les courbes de rosée et d'ébullition se touchent en un point autre que ceux correspondant au corps purs, ce point est appelé **azéotrope**.

Les données correspondant au corps pur (pression de vapeur saturante ou température d'ébullition) peuvent se lire sur les axes en $x = 0$ et $x = 1$. De plus, en présence d'un azéotrope, les courbes de rosée et d'ébullition ont toutes les deux un extremum dérivable, la tangente est donc nulle pour les deux courbes en ce point.

L'obtention de ces diagrammes se fait expérimentalement à partir de courbes de refroidissement (figure 9). Pour différentes compositions du mélange, la température est relevée en fonction du temps. Chaque rupture de pente correspond à l'apparition ou la disparition d'une nouvelle phase. En présence d'un azéotrope, la température du changement d'état est parfaitement déterminée car la variance est nulle. Sur le

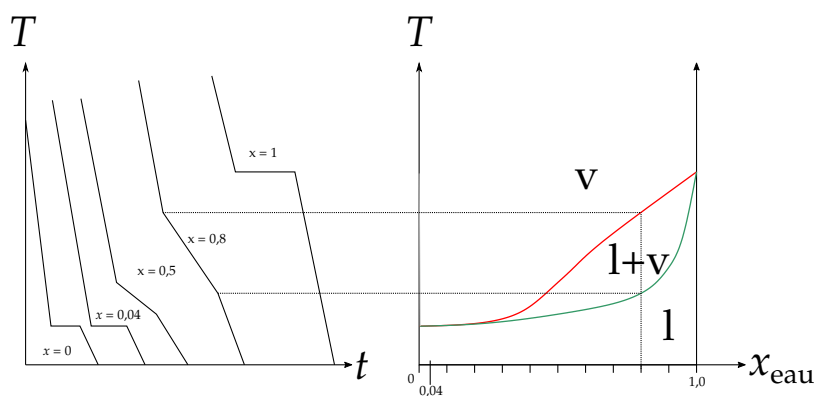


Figure 9 – Principe de construction d'un diagramme binaire.

schéma de la figure 9, les courbes de refroidissement sont des portions de droite mais c'est une simplification. En pratique, il n'y a aucune raison pour avoir des segments de droite.

2.2.2 Composés non-miscibles

Pour les composés non miscibles à l'état liquide, il existe un point particulier du diagramme appelé **hétéroazéotrope** (figure 10). Cette propriété particulière est utilisée dans les montages de Dean-Stark pour éliminer l'eau : le mélange cyclohexane/eau présente un hétéroazéotrope. En portant le mélange à ébullition, la vapeur formée peut entraîner un peu d'eau qui une fois recondensée permet d'obtenir deux phases. Cela permet ainsi d'extraire l'eau du milieu.

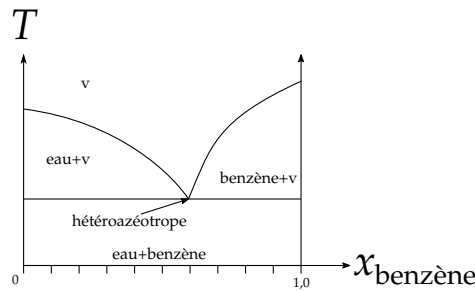


Figure 10 – Diagramme binaire eau-toluène où les deux liquides sont non-miscibles.

2.2.3 Théorème des moments chimiques

Le diagramme binaire donne des informations mais la composition exacte du système n'est pas lisible directement si le système est biphasé. Il faut alors effectuer un calcul simple pour connaître la composition de chaque phase. À température fixée, il faut voir l'intersection de la droite avec les deux courbes (rosée et ébullition). S'il n'y a pas d'intersection, la solution est triviale (la composition est celle du mélange global dans une seule phase). L'intersection avec la courbe de rosée donne la composition de la phase vapeur notée y_A (enrichie en composé le plus volatil) et celle avec la courbe d'ébullition donne la composition du liquide notée x_A .

Il faut ensuite résoudre le système d'équation à deux inconnues où les inconnues sont les quantités de matières *totales* de chaque phase :

$$x_A n_l + y_A n_v = x_{\text{tot}} n_{\text{tot}} = x_{\text{tot}} (n_v + n_l) \quad (178)$$

$$n_v + n_l = n_{\text{tot}} \quad (179)$$

En factorisant les termes, cette relation devient :

$$n_v (x_{\text{tot}} - y_A) = n_l (x_A - x_{\text{tot}}) \quad (180)$$

$$\frac{n_v}{n_l} = \frac{x_A - x_{\text{tot}}}{x_{\text{tot}} - y_A} \quad (181)$$

Ce qui permet de remonter à la quantité totale de matière dans chacune des phases. Cette relation est appelée théorème des moments chimiques et montre que la composition totale est le barycentre des compositions des deux phases pondérée par leur quantité de matière respective.

2.3 Diagrammes solide-liquide

Pour les diagrammes solides liquide, il y a la même zoologie avec quelques complications. Les différences principales étant le nom des différentes courbes et points. Il existe également des mélanges binaire « idéaux » à un seul fuseau comme le diagramme cuivre nickel.

Il y a cependant quelques possibilités supplémentaires qui sont fréquentes :

- l'existence de solutions solides (figure 12) qui correspondent à une miscibilité partielle à l'état solide ;
- la possibilité d'avoir des composés définis pour lesquels il y a un plateau dans la courbe de refroidissement (figure 13). La fusion peut être congruente (le liquide et le composé défini sont de même composition globale) ou à fusion non congruente si le solide et le liquide sont de composition différente. ;

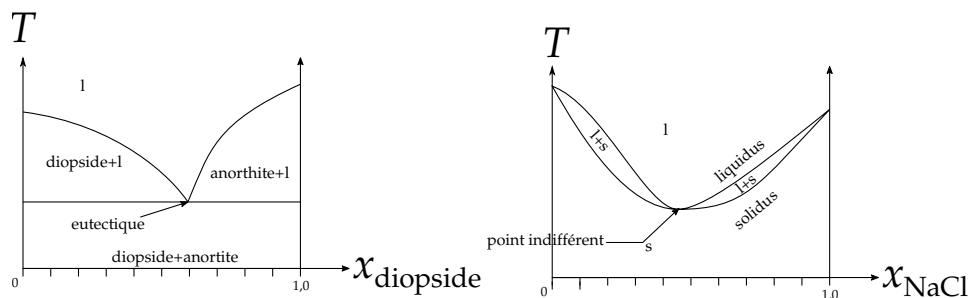


Figure 11 – À gauche le diagramme binaire diopside(silicate de magnésium et calcium)-anorthite(silicate d'aluminium et calcium) où les deux composés sont non miscibles. À droite le diagramme chlorure de sodium, chlorure de potassium. Tous les diagrammes sont isobares.

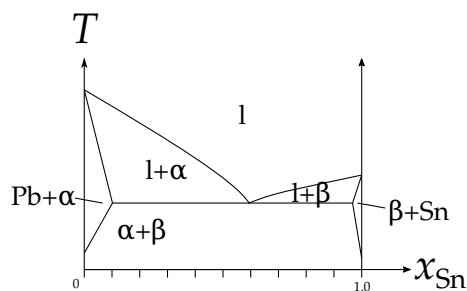


Figure 12 – Diagramme binaire plomb étain, α et β sont des solutions solides d'étain dans du plomb ou de plomb dans de l'étain respectivement.

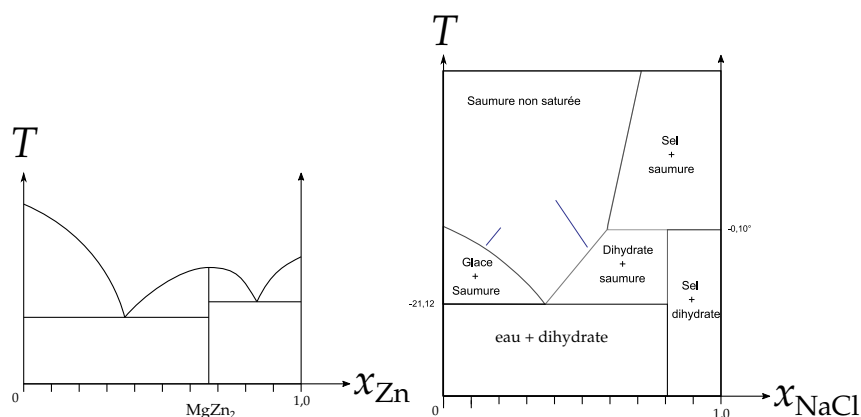


Figure 13 – À gauche, Diagramme binaire magnésium-zinc avec une fusion congruente de MgZn_2 et deux eutectiques. À droite, diagramme binaire eau-sel avec un eutectique et un dihydrate à fusion non congruente.

Grandeur	H	U	S	V	F	G
Évolution	isobare, isentropique	isochore, isentropique			isochore, isotherme	isobare, isotherme
Variables naturelles	P, S, n_i	V, S, n_i			V, T, n_i	P, T, n_i
Différentielle	$dH = Vdp + Tds + \sum_i \mu_i dn_i$	$dU = -pdV + Tds + \sum_i \mu_i dn_i$			$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$	$dV = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$
Grandeur de réaction	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r U^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r V^\circ$	$\Delta_r F^\circ$	$\Delta_r G^\circ$
Expression associée	$\sum_i \tilde{v}_i \Delta_f H^\circ$	$\sum_i \tilde{v}_i \Delta_f U^\circ$	$\sum_i \tilde{v}_i S^\circ$	$\sum_i \tilde{v}_i V_{m,i}$	$\sum_i \tilde{v}_i F_{m,i}$	$\sum_i \tilde{v}_i \mu_i$
Évolution avec T (hors changement d'état)	$\Delta_r C_p^\circ$	$\Delta_r C_v^\circ$	$\frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}, \frac{\Delta_r C_v^\circ}{T}$		$\frac{\partial \frac{\Delta_r F^\circ}{T}}{\partial T} \bigg _V$	$\frac{\partial \frac{\Delta_r G^\circ}{T}}{\partial T} \bigg _V = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$

Tableau 4 – Tableau récapitulatif des grandeurs de réaction associées à quelques potentiels thermodynamiques.

Sixième partie

Bibliographie

Les livres de classe préparatoire (Tout-en-un, Grécias, Fosset, aux éditions De Boeck, etc) sont en général de bons ouvrages pour une première approche. Les « indispensables » sont de bons résumés. Le livre de d'Hervé Lemarchand aux éditions Hermann est très intéressant pour compléter en détail. Le site du NIST^c permet de trouver des données thermodynamiques pour de très nombreux composés.

Références

- [1] Jean-Luc BONARDET et Gérard PAPIN. *L'indispensable sur les diagrammes de phases*. Paris : Bréal, 2010. ISBN : 978-2-7495-0993-8.
- [2] Jean-Claude LEGRAND. *L'indispensable en thermodynamique chimique: les applications*. Rosny-sous-Bois [France : Bréal, 2004. ISBN : 978-2-84291-941-2.
- [3] Hervé LEMARCHAND. *L'indispensable en thermodynamique chimique: les fondements*. Rosny-sous-Bois [France : Bréal, 2004. ISBN : 978-2-7495-0264-9.
- [4] Hervé LEMARCHAND et al. *Thermodynamique de la chimie*. Paris : Hermann, 1999. ISBN : 978-2-7056-6246-2.
- [5] Louis SCHUFFENECKER. *Thermodynamique et cinétique chimiques*. Paris : Technique et Documentation-Lavoisier, 1991. ISBN : 978-2-85206-719-6.

c. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>