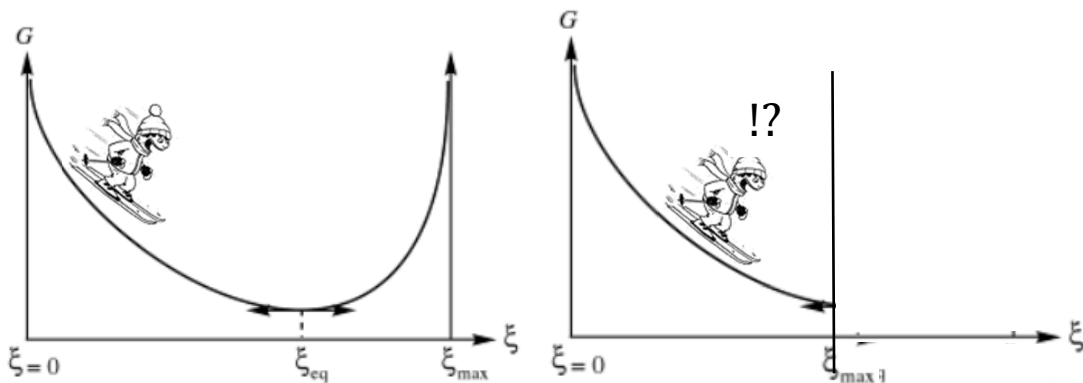


2^e principe appliqué à la chimie (2) : évolution et équilibre

Mickaël Four – Lycée Clemenceau, Reims – mickael.four@ac-reims.fr



Introduction

I. Préliminaire : les grandeurs de réaction

- I.1 Définition générale
- I.2 Enthalpie libre de réaction et enthalpie libre standard de réaction
- I.3 Entropie de réaction et entropie standard de réaction
- I.4 Lien entre les grandeurs de réaction

II. Critère d'évolution et d'équilibre d'un système en réaction isobare isotherme

- II.1 Critère sur le signe de ΔrG
- II.2 Expression de ΔrG en fonction du quotient réactionnel
- II.3 Constante thermodynamique d'équilibre
 - II.3.1 Loi de Guldberg et Waage
 - II.3.2 Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre K°
 - II.3.3 Evolution de K° avec T : relation de Van't Hoff
 - II.3.4 Complément. Contributions enthalpiques et entropiques à la constante d'équilibre
- II.4 Retour sur le critère d'évolution : comparaison de Q_r et K°

III. Perturbation d'un système à l'équilibre chimique

- III.1 Nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre ou variance
- III.2 Effet de la variation d'un facteur d'équilibre sur un système initialement à l'équilibre
 - III.2.1 Effet de T
 - III.2.2 Perturbations isothermes : modification de la valeur de Q_r

IV. Bibliographie

V. Exercices supplémentaires et annales en thermochimie

Nous allons adapter le critère d'évolution à un système en transformation chimique. Pour cela, plutôt que de manipuler les potentiels chimiques de chaque composé, nous allons définir une grandeur de réaction qui contient toute l'information pour quantifier les variations de G.

Nous retrouverons ainsi le critère déjà connu sur la comparaison entre quotient de réaction et constante d'équilibre.

Nous identifierons ensuite les paramètres pouvant modifier un état d'équilibre, et pourrons prévoir dans quel sens les faire varier pour optimiser un procédé de synthèse.

Prérequis

Exprimer le critère d'évolution pour un système fermé en évolution monobare monotherme à l'aide de la variation d'enthalpie libre G. Quantifier les effets thermiques d'une réaction chimique à l'aide de l'enthalpie standard de réaction.

Connaissances et capacités exigibles

<i>Connaître</i>	<p>Définir et nommer $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$. Exprimer $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques des constituants. Exprimer $\Delta_r G^\circ$ en fonction de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.</p> <p>Définir l'affinité chimique. Donner son unité.</p> <p>Énoncer et démontrer le critère d'évolution, puis le critère d'équilibre, avec l'affinité chimique/l'enthalpie libre de réaction.</p> <p>Définir et exprimer le quotient réactionnel en fonction des activités des constituants, puis expliciter ces activités.</p> <p>Écrire la relation entre $\Delta_r G$ (ou l'affinité), $\Delta_r G^\circ$ et Q_r.</p> <p>Écrire la relation entre K° et $\Delta_r G^\circ$, puis entre K°, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Expliquer ce qu'est le modèle d'Ellingham. Sous quelle condition est-il applicable ?</p> <p>Énoncer la loi de Guldberg et Waage (ou loi d'action des masses).</p> <p>Énoncer la loi de Van't Hoff, donner la relation de Van't Hoff et sa démonstration dans l'approximation d'Ellingham.</p> <p>Définir la variance, la notion de facteur d'équilibre.</p> <p>Connaître la différence entre un déplacement d'équilibre et une rupture d'équilibre</p> <p>Énoncer la loi générale de modération.</p>
<i>Savoir faire</i>	<p>Calculer l'enthalpie libre standard d'une réaction à partir de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction.</p> <p>Déterminer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à partir de plusieurs valeurs de $K^\circ(T)$ sous une hyp. à énoncer.</p> <p>Savoir repérer si un paramètre est facteur d'équilibre.</p> <p>Calculer la variance pour un système chimique à l'équilibre Repérer les cas particuliers où la variance est réduite.</p> <p>Dresser un tableau d'avancement en qté de matière, avec une colonne pour la quantité totale de gaz. Savoir utiliser la variable avancement ou la variable coefficient de dissociation.</p> <p>Trouver le sens d'une évolution spontanée à partir d'un E.I., et déterminer l'avancement à l'E.F.</p> <p>A partir d'un état d'équilibre donné, déterminer dans quel sens l'équilibre est déplacé par modification de température. De quelle grandeur a-t-on besoin pour le prédire ?</p> <p>A partir d'un état d'équilibre, déterminer le sens de déplacement de l'équilibre lors d'une perturbation isotherme, par comparaison de Q et K°.</p>

APPLICATION DU 2^E PRINCIPE A LA CHIMIE (2) : EVOLUTION ET EQUILIBRE

Introduction

Nous voulons appliquer le critère d'évolution à un système siège d'une transformation chimique afin de répondre à deux questions : à partir d'un état initial donné,

- le système va-t-il évoluer spontanément et dans quel sens ?
- quel sera l'état final (équilibre de la réaction ou non) ?

Attention : Seul l'aspect thermodynamique de la réaction chimique est considéré ici. La thermodynamique permet d'affirmer si la réaction est *a priori* possible dans un sens (on dira spontanée)... mais ne pas oublier qu'elle n'est observable expérimentalement que si les processus associés sont assez rapides à l'échelle d'observation (pas de blocage cinétique).

Hypothèses de travail :

- Système siège d'une seule réaction, notée $\sum_i \nu_i A_i = 0$ (ν_i coeff. stoechio. algébrique) d'avancement ξ ,
- T et P sont supposées uniformes dans le système,
- Il n'y a pas de travail échangé autre que celui des forces pressantes.

I. Préliminaire : les grandeurs de réaction

I.1 Définition générale

Ce qui a été vu sur H se généralise.

A toute grandeur extensive Z on associe sa grandeur de réaction $\Delta_r Z$.

$$\text{définition : } \Delta_r Z \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (1)$$

$$\text{expression : } \Delta_r Z = \sum_i \nu_i Z_{m,i} \text{ où } Z_{m,i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \text{ grandeur } Z \text{ molaire}$$

$\Delta_r Z$ quantifie la contribution de la réaction chimique à la variation de la grandeur Z.

$\Delta_r Z$ est une grandeur intensive molaire. *unité* : unité de X par mol (d'avancement), et dépend par construction de T, P et de ξ .

Les trois grandeurs de réactions que nous allons utiliser sont :

- $\Delta_r H$ **l'enthalpie de réaction** (déjà vue, 1^e chapitre) : quantifie les effets thermiques de la réaction (endo ou exothermique via $\Delta_r H^0$)
- $\Delta_r G$ **l'enthalpie libre de réaction**
- $\Delta_r S$ **l'entropie de réaction**

Nous reproduisons dans la suite le raisonnement qui mène à la construction de $\Delta_r G$, et nous donnerons directement les résultats pour $\Delta_r S$.

I.2 Enthalpie libre de réaction et enthalpie libre standard de réaction

Pour faire apparaître l'enthalpie libre de réaction, nous allons donc reproduire sur G le même raisonnement qui a été fait sur H (Thχ1).

Pour un système à N constituants de composition variable, $G = G(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots, n_N)$ et l'identité thermodynamique sur G s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{car } \mu_i = G_{m,i} \text{ cf chap précédent}) \quad (2)$$

Comme vu en sur H, il est plus pertinent d'introduire l'avancement, qui est une grandeur commune à toutes les espèces (cf $dn_i = \nu_i d\xi$)

Nous passons donc au jeu de variables :

$$G = G(T, P, \xi) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P}}_{\Delta_r G} d\xi$$

Nécessairement, par identification avec (2) pour l'effet de P et T,

$$dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi \quad (3)$$

Nous avons donc bien fait apparaître $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction

$$G = G(T, P, \xi) \quad \text{et} \quad dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$$

$$\text{enthalpie libre de réaction : } \Delta_r G \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} \quad (4)$$

$\Delta_r G$ est homogène à une énergie molaire, en J.mol⁻¹, et dépend de T, P et de ξ .

$\Delta_r G$ s'exprime avec les potentiels chimiques¹ des espèces en jeu dans la réaction :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (5)$$

Preuve : on procède par identification entre (1) et (3) pour le terme de composition :

$$\Delta_r G d\xi = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{or } dn_i = \nu_i d\xi \quad \text{donc } \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

On définit également l'enthalpie libre de réaction standard $\Delta_r G^\circ$ pour la réaction avec les constituants dans l'état standard, qui ne dépend que de T.

Attention : Contrairement au cas de l'enthalpie (Thχ1), on ne peut assimiler l'enthalpie libre de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$, l'enthalpie libre de réaction dépend en particulier fortement de l'avancement de la réaction.

¹ C'est bien la même chose que d'écrire $\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_{m,i}$ (relation (1) sur G) puisque l'enthalpie libre molaire du corps i est son potentiel chimique (cfTh3).

I.3 Entropie de réaction et entropie standard de réaction

$$\text{définition : } \Delta_r S \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

$$\text{expression : } \Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{m,i} \text{ où } S_{m,i} \text{ est l'entropie molaires du corps } i$$

L'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ correspond à l'entropie de réaction lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

Attention : contrairement au cas de $\Delta_r H$, on ne peut assimiler l'entropie de réaction et l'entropie standard de réaction : $\Delta_r S \neq \Delta_r S^\circ(T)$. $\Delta_r S$ dépend en général assez fortement de la composition du mélange et donc de l'avancement de la réaction.

$\Delta_r S^\circ$ se calcule directement à partir de des entropies molaires standards absolues qui sont tabulées :

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

Remarque. Contrairement aux enthalpies molaires $H_{m,i}^\circ$ dont seules les différences ont un sens, les valeurs des $S_{m,i}^\circ(T)$ sont effectivement connues car on dispose d'une référence : $S_{m,i}^\circ(T = 0 \text{ K}) = 0$ (état d'ordre absolu, 3^e ppe de la thermodynamique). On les obtient à toute T ensuite *via* ΔS lors d'un chgt de T ou d'un chgt d'état du corps., *cf* thermodynamique.

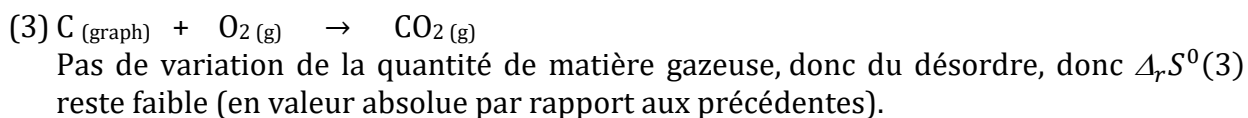
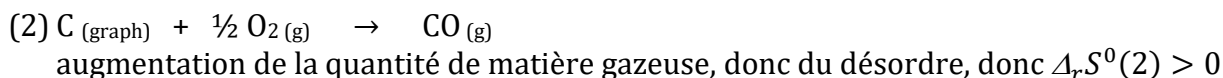
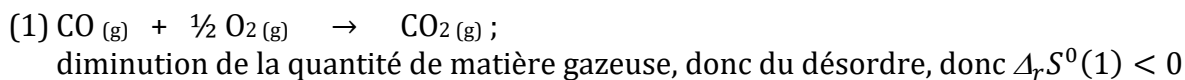
$$\text{Exemple : pour } \text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} \quad \Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - S_m^\circ(\text{CO}_{(g)}) - \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

Sens physique :

$\Delta_r S^\circ$ quantifie l'évolution du désordre entre l'état initial et final lors d'une réaction.

Comme $S_{m,gaz}^\circ \gg S_{m,condensée}^\circ$ (désordre bien plus élevé, facteur 10 minimum *cf* Th2), **le signe de $\Delta_r S^\circ$ est facilement prévisible selon qu'il y a augmentation ou diminution de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction** (augmentation ou diminution du désordre). Sans présence de gaz, la prévision est plus souvent difficile.

Exemples :



Attention : pour une réaction en solution, aucune prévision n'est évidente, car la solvation modifie fortement le désordre du mélange.

Variation de $\Delta_r S^\circ$ avec T ?

Approximation d'Ellingham (toujours supposée valable) : en l'absence de changement d'état $\Delta_r S^\circ$ est supposée indépendante de la température

I.4 Lien entre les grandeurs de réaction

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (6)$$

Preuve : $G = H - TS$ donc

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial TS}{\partial \xi} \right)_{T,P} \text{ or la dérivée est à } T \text{ constante donc}$$

$$\Delta_r G = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}}_{\Delta_r H} - T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}}_{\Delta_r S} \quad OK$$

De même en conditions standards :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (7)$$

C'est LA méthode principale pour calcul de $\Delta_r G^\circ$, connaissant $\Delta_r H^\circ$, et $\Delta_r S^\circ$.

En l'absence de changement d'état, **l'approximation d'Ellingham sera toujours supposée valable donc la méthode est simple :**

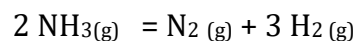
- calculer $\Delta_r H^\circ$, et $\Delta_r S^\circ$ à l'aide des valeurs tabulées $\Delta_f H_i^\circ$ et $S_{m,i}^\circ$ (en général à 298 K)
- faire l'AN de $\Delta_r G^\circ$ à la température T de travail

Remarque : $\Delta_r G^\circ(T)$ est fonction affine dans l'approximation d'Ellingham



Exercice 1. Approximation d'Ellingham

Nous étudions la dissociation de l'ammoniac



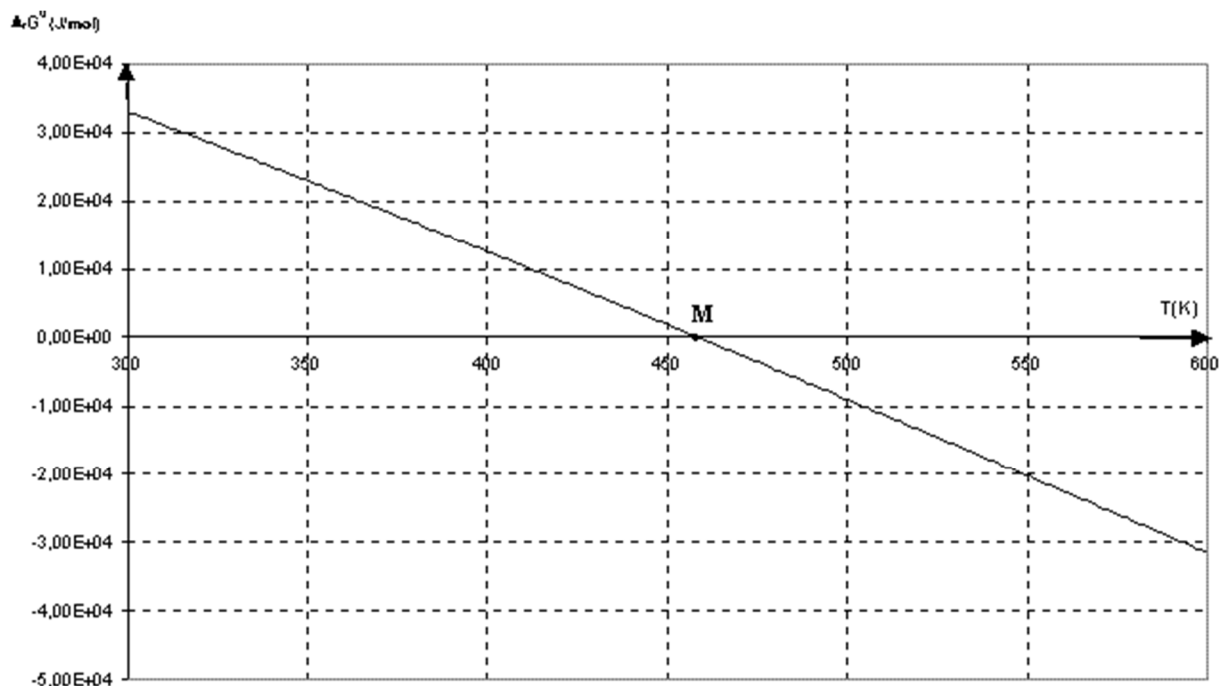
Données à 298 K

	N_2	H_2	NH_3
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-46,3
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	191,5	130,6	192,3

1. Déterminer l'entropie et l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
2. Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction à 500 K dans l'approximation d'Ellingham.
3. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction à 500 K.

On représente en fin d'énoncé l'évolution de l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température.

4. L'approximation d'Ellingham paraît-elle valable ?
Retrouver graphiquement l'entropie et l'enthalpie standard de la réaction.



II. Critère d'évolution et d'équilibre d'un système en réaction isobare isotherme

II.1 Critère sur le signe de $\Delta_r G$

Dans le chapitre sur le potentiel chimique, nous avons montré que l'enthalpie libre G était la fonction d'état adaptée aux évolutions des systèmes fermés en transformation chimique isobare isotherme. En particulier le critère d'évolution et d'équilibre a été obtenu à partir du 2^d principe (sous forme élémentaire) :

$$dG = -T\delta S_c + \delta W' \leq 0$$

Dans la suite, sauf indication contraire, nous cherchons un critère d'évolution spontanée *ie* sans travail utile. Ainsi $dG = -T\delta S_c$.

Or l'identité thermodynamique donne : $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$ soit à T et P constant, le critère d'évolution $\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$

- On a déjà utilisé ce critère pour les changements de phases ou transfert de matière entre deux compartiments (chapitre précédent)
- Pour une réaction chimique ? il y a en général plus de deux constituants, et l'exploitation de cette inégalité est très laborieuse...

Il est bcp plus simple de travailler avec l'avancement donc avec l'enthalpie libre de réaction. En effet

$$dG = \underbrace{VdP}_0 - \underbrace{SdT}_0 + \Delta_r G d\xi \Rightarrow \Delta_r G d\xi \leq 0$$

Nous exploiterons donc le

- **critère d'évolution spontanée** à T et P constante (absence de travail autre que des forces pressantes) :

$$\Delta_r G d\xi < 0$$

Le sens de l'évolution, déterminé par le signe de $d\xi$ est lié à celui de $\Delta_r G$:

- $\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow d\xi > 0$: évolution **spontanée**² dans le sens direct \rightarrow ,
- $\Delta_r G > 0 \Leftrightarrow d\xi < 0$: évolution **spontanée** dans le sens indirect \leftarrow ,

- **Critère d'équilibre** : $\Delta_r G = 0$



Première application : retour sur le transfert de matière entre deux phases $B_{(\varphi 1)} = B_{(\varphi 2)}$

Transfert spontané tel que : $\Delta_r G d\xi < 0$. Or : $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = (\mu_2^* - \mu_1^*) \Rightarrow (\mu_2^* - \mu_1^*) d\xi < 0$

On retrouve bien que le transfert spontané se fait vers la phase de potentiel chimique le plus bas.

A l'équilibre, les deux phases ont même potentiel chimique.

Attention : en cas de présence d'un travail autre que celui des forces pressantes, ne pas oublier de l'ajouter (cas des piles électrochimiques, accumulateurs, électrolyseurs)

$$dG = -T\delta S_c + \delta W' \leq 0 \Leftrightarrow \Delta_r G d\xi \leq \delta W'$$

Ainsi il est possible de réaliser la réaction dans le sens non spontané si l'on fournit suffisamment de travail utile : $\Delta_r G d\xi$ être > 0 (sens non spontané) si $\delta W'$ suffisamment élevé !

Exemple : recharge d'une pile (énergie électrique), photosynthèse (énergie photochimique).

Afin d'exploiter le critère d'évolution et pouvoir prévoir l'état d'équilibre du système, il faut exprimer l'enthalpie libre de la réaction. C'est l'objet des § suivants.

II.2 Expression de $\Delta_r G$ en fonction du quotient réactionnel

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \quad (8)$$

Attention. Q_r dépend des activités, donc de l'avancement, il varie au cours de l'évolution du système. Il en est donc de même de $\Delta_r G$ contrairement à $\Delta_r G^\circ(T)$

² en biochimie, on qualifie d'exergonique une réaction pour laquelle $\Delta_r G < 0$ (et endergonique si $\Delta_r G > 0$). En chimie on parle plus souvent de **réaction spontanée** dans le sens direct (ou indirect).

Preuve

La seule expression de $\Delta_r G$ dont nous disposons est celle faisant intervenir les potentiels chimiques :

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

Expressions du potentiel chimique ?

- Gaz parfait : $\mu_{i(g)}(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{p^0}$
- Phase condensée et composé en solution (solvant ou soluté) :
 $\mu_i(T, P, composition) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln a_i$

Si nous négligeons l'effet de la pression sur les phases condensées et les solutions, le potentiel chimique de tout corps s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

De là, exprimons $\Delta_r G$:

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

Dans le second terme, on peut factoriser :

$$\sum_i \nu_i \ln a_i = \sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) = \ln Q_r$$

II.3 Constante thermodynamique d'équilibre

II.3.1 Loi de Guldberg et Waage

À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$. Notons $Q_{r,eq}$ la valeur du quotient réactionnel. La relation (10) donne :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln Q_{r,eq} \Leftrightarrow Q_{r,eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \text{ fonction que de } T$$

Loi de Guldberg et Waage³ : lorsque l'équilibre est atteint, le quotient réactionnel Q_r prend une valeur particulière à l'équilibre $Q_{r,eq}$ qui ne dépend que de T. Elle est appelée constante thermodynamique d'équilibre K^0 (grandeur standard).

$$Q_{r,eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = K^0(T) \quad (9)$$

La LGW permet de prévoir l'avancement à l'équilibre connaissant la valeur de K^0 .

Remarque : Inversement, en TP, la détermination de la valeur d'une constante d'équilibre peut se réaliser en déterminant les valeurs des activités à l'équilibre.

Exemples vus en TP : détermination de la valeur d'une constante d'équilibre à partir de d'un titrage potentiométrique (potentiométrie à l'électrode de verre = pH-métrie, à l'électrode d'argent, ou de platine : mesure de K_A , de K_S , de β ...). La courbe permet de déterminer une

³ Ou loi d'action de masses

concentration à l'équilibre (via le pH, ou la ddp et la loi de Nernst), le tableau d'avancement permet d'en déduire les autres, et *in fine* de calculer K.

II.3.2 Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre K°

La valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° s'obtient à partir de l'enthalpie libre standard à la température T de travail. En effet

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ \Leftrightarrow K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}} \quad (10)$$

L'enthalpie libre standard se déduit elle-même de l'enthalpie et l'entropie standards :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (11)$$

Remarque. En l'absence de changement d'état, les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$ dépendent très peu de la température : c'est **l'approximation d'Ellingham, toujours supposée valable**. Remarque que $T \mapsto \Delta_r G^\circ(T)$ est fonction affine dans l'approximation d'Ellingham.



Application : suite exercice 1.

De façon similaire, plusieurs mesures de K° à différentes températures permettent d'accéder aux grandeurs thermochimiques $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$ d'une réaction. cf TP

En effet, dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^0$ (ou $\ln K^\circ$) :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^\circ = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \Leftrightarrow \ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

Avec deux températures : résoudre le système linéaire

$$\begin{cases} \ln K^\circ_1 = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT_1} \\ \ln K^\circ_2 = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT_2} \end{cases} \Rightarrow \ln \frac{K^\circ_2}{K^\circ_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \dots$$

Avec plus de deux températures : procéder par régression affine.

Exercice 2. Détermination de grandeurs standards de réaction (TP)

Solubilité s de l'acide benzoïque Ph-COOH_(s) dans l'eau en fonction de la température :

température (°C)	36,0	30,0	24,4
s (mol.L ⁻¹)	$3,94 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$

Déterminer l'enthalpie et l'entropie standards de la réaction de dissolution.

Remarque : la relation $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ$ permet de retrouver le calcul de K° d'une réaction (r) sur des combinaisons linéaires de réactions (r_j) connues. Pour

$$(r) = \sum_j \alpha_j (r_j) \Leftrightarrow K^\circ = \prod_{j=1} (K^\circ_j)^{\alpha_j}$$

Preuve : G étant fonction d'état, nous pouvons écrire (cf cycle thermodynamique)

$$(r) = \sum_j \alpha_j (r_j) \Rightarrow \Delta_r G^\circ = \sum_j \alpha_j \Delta_r G^\circ_j$$

Or $\forall j, \Delta_r G^\circ_j(T) = -RT \ln K^\circ_j$ donc $-RT \ln K^\circ = \sum_j -RT \alpha_j \ln K^\circ_j = -RT \sum_j \ln (K^\circ_j)^{\alpha_j}$
OK.

II.3.3 Evolution de K° avec T : relation de Van't Hoff

$$\boxed{\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}} \quad (12)$$

Démonstration (dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, seule au programme)

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

$$\text{Or } \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \text{ donc } \ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

La dérivation par rapport à la température mène bien à la relation attendue, en supposant l'approximation d'Ellingham ($\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendantes de T).

Application (cf III) :

- Pour une réaction endothermique dans le sens direct, K° croît avec T
- Pour une réaction exothermique dans le sens direct, c'est le contraire.

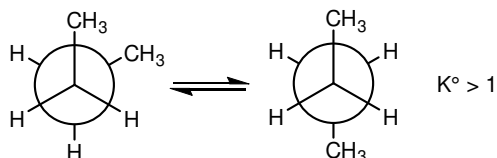
II.3.4 Complément. Contributions enthalpiques et entropiques à la constante d'équilibre

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

La valeur de K° d'une réaction dépend de celle de $\Delta_r G^\circ$ et donc de deux contributions :

- **Enthalpique via $\Delta_r H^\circ$** : caractère endo ou exothermique, lié au niveau microscopique à la formation/rupture des liaisons lors de la réaction.
- **Entropique via $T \Delta_r S^\circ$** : lié à la variation du désordre (degrés de libertés) observé lors de la réaction

Un exemple d'effet enthalpique dominant : équilibres conformationnels



Interprétation :

- Contribution enthalpique :

Par rapport à la conformation *détachée anti*, dans la conformation *décalée gauche* il existe des interactions répulsives supplémentaires (« gêne stérique » ie répulsion des nuages électroniques due aux substituants volumineux Me : interactions **butane-gauche**) ainsi :

$$\Delta_r H^\circ(*) < 0$$

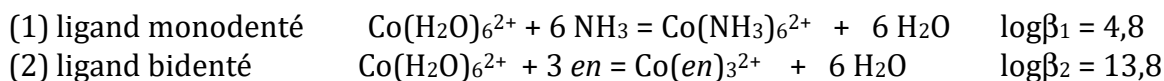
- Contribution entropique :
la variation du désordre est quasi nul : le nombre de molécules ne change pas, et les structures sont très proches ce qui fait que le nombre de degrés de libertés sont les mêmes dans chaque cas.

on peut donc affirmer $\Delta_r G^\circ(*) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \approx \Delta_r H^\circ < 0 \Leftrightarrow K^\circ > 1$

Un exemple d'effet entropique dominant : l'effet chélate (le retour, cf Sol Aq 1)

Effet chélate : un complexe à ligand polydenté est thermodynamiquement plus stable que le complexe à n ligands monodentés correspondant. C'est un effet d'origine entropique.

Exemple :



(bien considérer $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$ soit $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: il faut détailler pour interpréter les interactions !)

Interprétation : Pour l'équilibre de complexation, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln(K^\circ)$ or :

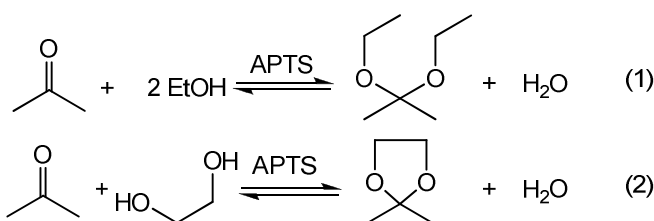
- $\Delta_r H^\circ$: liée au caractère endo/exothermiques (ruptures/formations des liaisons).
- $\Delta_r S^\circ$: liée à la variation du désordre.

Illustration quantitative sur un complexe du cuivre(II). Comparer les deux premiers complexes entre eux ; idem avec les deux derniers.

Complexe	[Cu(OH ₂) ₄ (NH ₃) ₂] ²⁺ (a)	[Cu(OH ₂) ₄ (en)] ²⁺ (b)	[Cu(OH ₂) ₂ (NH ₃) ₄] ²⁺ (c)	[Cu(OH ₂) ₂ (en) ₂] ²⁺ (d)
Environnement du métal	quatre O et deux N	quatre O et deux N	deux O et quatre N	deux O et quatre N
log(β)	7,2	8,1	11,9	14,6
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-43,3	-43,5	-79,8	-82,3
$-T_r \Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	+2,2	-2,5	+11,9	-1,2

Tableau 3 : Données relatives à la formation de certains complexes à partir de [Cu(OH₂)₆]²⁺ à 298 K

Autre exemple en chimie organique : l'acétalisation pour la protection d'un carbonyle est le plus souvent réalisée en série cyclique (souvent avec l'éthan-1,2-diol) car la réaction est thermodynamiquement plus favorable :



La réaction est sous contrôle thermodynamique (toutes les étapes sont équilibrées dans les conditions expérimentales utilisées).

Le désordre augmente plus dans le second cas : $\Delta_r S^\circ(2) > \Delta_r S^\circ(1)$, mais $\Delta_r H^\circ$ est similaire (mêmes types et nombre de liaisons formées/rompues) :

$K^\circ(2) > K^\circ(1)$: équilibre davantage déplacé en faveur de l'acétal cyclique

II.4 Retour sur le critère d'évolution : comparaison de Q_r et K°

Le critère d'évolution $\Delta_r G d\xi < 0$ permet de retrouver les résultats déjà admis.

Nous avons $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q_r$. On en déduit donc :

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} \quad (13)$$

Pour un système chimique, défini par une équation-bilan : $\text{réactifs} \xrightleftharpoons[(-1)]{(1)} \text{produits}$

Discuter du signe de $\Delta_r G$ pour prévoir le sens d'évolution spontané revient à comparer Q_r et K° :

- Si $Q_r < K^\circ$ le système évolue spontanément dans le sens direct $\xrightarrow{(1)}$ (ξ augmente).
- Si $Q_r > K^\circ$ le système évolue spontanément dans le sens indirect $\xleftarrow{(-1)}$ (ξ diminue).
- Si $Q_r = K^\circ$, alors le système est à l'équilibre ($\xi = \xi_{\text{eq}}$, pas d'évolution).

Enfin le système va évoluer spontanément de façon à rapprocher Q_r le plus possible de la valeur de K° à la T de travail :

Attention à bien distinguer Q_r et K° , ie $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$

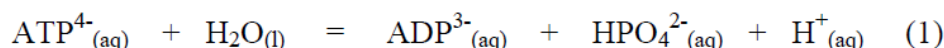
- Le signe de $\Delta_r G$ donne le sens d'évolution spontané de la réaction
- La valeur de K° (donc de $\Delta_r G^\circ$) fixe la *position de l'équilibre* ie si la réaction, à l'équilibre, est plutôt en faveur des réactifs ($K^\circ(T) < 1$) ou des produits ($K^\circ(T) > 1$).

En particulier, dire que la valeur de K° est « grande » n'a de sens qu'en comparaison de celle de Q_r à l'état initial ET ce n'est pas incompatible avec une évolution spontanée en sens indirect. **Autrement dit, une réaction favorable thermodynamiquement dans un sens, peut être spontanée dans l'autre dans les conditions expérimentales choisies.**



Exercice 3. Hydrolyse de l'ATP

On considère la réaction d'hydrolyse de l'ATP⁴⁻ en ADP³⁻ à $T = 298$ K.



On donne, à $T = 298$ K : $\Delta_r G^\circ = 9,45$ kJ.mol⁻¹. On prend $R = 8,31$ J.K⁻¹.mol⁻¹

7. Calculer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K° de cet équilibre.

On étudie la réaction (1) un milieu tamponné à pH = 7,0. Les concentrations molaires initiales des réactants sont données dans le **Tableau 2**.

	ADP ³⁻	ATP ⁴⁻	HPO ₄ ²⁻
C_i (mol.L ⁻¹)	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2. Concentrations molaires initiales

8. En l'absence de toute considération biologique, quelle évolution spontanée peut-on observer ?

9. Calculer les concentrations molaires volumiques à l'équilibre de chacune des espèces participant à la réaction (1). Que peut-on en conclure ? Cette situation était-elle prévisible en ne tenant compte que de la valeur de K° ? Commenter brièvement.

Applications. Détermination d'un état final d'un système en réaction.

Exercice 4. Réaction en phase homogène : pollution par les oxydes d'azote

Soit l'étude de l'équilibre : $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}(\text{g})$.

1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction à 2500 K.
2. En supposant l'équilibre atteint, calculer la fraction molaire en $\text{NO}(\text{g})$ dans de l'air chauffé à 2500 K. On supposera que le mélange de départ est constitué de 4 mol de diazote et d'une mol de dioxygène.

Modification d'un paramètre d'équilibre

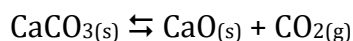
3. Que devrait-il se passer par refroidissement de l'air à 500 K ? Répondre qualitativement, puis quantitativement en calculant la valeur de la constante d'équilibre à cette température.
4. Quel est l'effet d'une modification de la pression totale sur l'équilibre ?

Données : Grandeurs standard à 298 K, supposées indépendantes de la température.

Composé	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	90,25
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	205	191,5	210,5

Exercice 5. Décomposition thermique du calcaire

Le carbonate de calcium (principal constituant des roches calcaires) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ qui se décompose en chaux vive (CaO) selon l'équilibre :



1. Calculer la constante d'équilibre à 1000 K.

On introduit une masse variable m de carbonate de calcium dans un récipient de volume $V = 0,1 \text{ m}^3$ initialement vide et maintenu à température constante $T = 1000 \text{ K}$.

2. Déterminer les masses de chacun des composés à l'état final, ainsi que la pression dans l'enceinte si $m = 10 \text{ g}$ puis pour $m = 30 \text{ g}$.
3. Tracer la courbe donnant la pression P (en bar) régnant dans le récipient en fonction de m (en gramme). On précisera dans chaque domaine la relation $P = f(m)$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹) : Ca (40) C(12) O(16)

Données thermodynamiques à 298 K :

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	Entropie molaire standard S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1206	90,0
$\text{CaO}(\text{s})$	-633	40,3
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393	215,3

On retiendra donc les résultats suivants :

- **En système homogène (en solution ou en phase gaz), l'état final est toujours un état d'équilibre chimique : $\xi_f = \xi_{eq}$**

Toutes les espèces sont présentes à l'état d'équilibre : ne pas noter « 0 » dans le tableau, même si la quantité est très faible (noter ε).

- **En système hétérogène** (présence d'au moins une phase condensée parmi les constituants), l'avancement est limité par la disparition des espèces condensées, et l'équilibre n'est pas forcément atteint. Il faut calculer ξ_{eq} et le comparer à ξ_{min} et ξ_{max} pour conclure
 - si $\xi_{eq} \in [\xi_{min}, \xi_{max}]$ alors l'équilibre est atteint et $\xi_f = \xi_{eq}$.
 - Sinon, ξ_f prend la valeur ξ_{min} ou ξ_{max} (selon le sens d'évolution prévu) : une des espèces condensées a disparu, on dit que **l'équilibre est rompu** (la relation de Guldberg et Waage sur cette réaction n'est donc plus valable).

Dans les tableaux d'avancement, on prendra garde à noter E.F., et réserver Eq. seulement si l'on est sûr d'être à l'équilibre !

III. Perturbation d'un système à l'équilibre chimique

Dans la nature, beaucoup de réactions se réalisent au contact d'un environnement aux caractéristiques fluctuantes (atmosphère, eaux naturelles avec une augmentation de T, augmentation de la teneur en CO₂...)

Dans les processus industriels, le choix des paramètres de travail doit permettre :

- **d'augmenter le rendement** ie déplacer l'équilibre en faveur des produits (ou l'inverse si c'est une réaction parasite)
- **tout en restant dans des conditions technologiques, financières et écologiques acceptables** (température trop élevée : couteux, et risque de dégrader les composés; pression trop élevée : le réacteur doit être robuste... ; quantités de réactifs importantes : coût, pollution...).

On appelle facteur d'équilibre un paramètre dont une variation modifie l'état d'équilibre du système (déplacement ou rupture).

Problématique : **Quels sont les facteurs d'équilibre d'une réaction donnée, et dans quel sens influent-ils ?**

Il existe des facteurs d'équilibre extensifs (V, qtés de matière...) et intensifs (P, T, concentrations...). On étudie ici les facteurs intensifs, car ils sont indépendants de la taille du système et donc plus universels.

III.1 Nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre ou variance

La variance ν (ou nombre de degrés de liberté) d'un système à l'équilibre est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut fixer indépendamment sans modifier la nature de cet état d'équilibre ie sans observer de rupture d'équilibre.

Pour la calculer, lister les paramètres intensifs et chercher les relations entre eux :

$$\nu = \frac{\text{Nb de paramètres intensifs}}{\text{Nb de relations entre eux}}$$

Les paramètres intensifs descriptifs à lister sont de deux types

- Les **paramètres physiques** : pression P et température T
- Les **paramètres de composition du système** : fractions molaires de chaque constituant dans sa phase.

Remarque : dans le cas d'espèces gazeuse, il est possible d'utiliser la pression partielle de ce gaz à la place de la fraction molaire.

Les relations entre paramètres intensifs sont de deux natures :

- Dans **chaque phase**, une relation entre fractions molaires est imposée $\sum_i x_{i(\phi)} = 1$
- Pour **chaque équilibre réactionnel**, une relation existe, c'est la loi de Guldberg et Waage reliant $K^\circ(T) = Q_{eq}$, reliant donc implicitement T et aux autres paramètres (P ou x_i dans les activités).



Exemple : équilibre $N_2(g) + O_2(g) = 2 NO(g)$.

Paramètres intensifs descriptifs : P, T et x_{CO} , x_{O_2} , x_{N_2} (ou les 3 fractions molaires)

*Relations entre eux : $x_{CO} + x_{N_2} + x_{O_2} = 1$ (ou somme des fractions molaires vaut 1) ;
équilibre donc $K^\circ(T) = Q_r (= x_{CO}^2 P^\circ / (x_{O_2} x_{N_2} P))$*

donc $\nu = 3$.

Les difficultés arrivent quand la variance est limitée : c'est essentiellement le cas en système hétérogène.



Exemple : équilibre $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

Paramètres intensifs descriptifs : P, T (aucun paramètre de composition, chaque composé est pure dans sa phase : solides a priori non miscibles, et un seul gaz présent).

Relations entre eux ou paramètres connus : et $K^\circ(T) = Q_r (= P_{CO_2}/P^\circ = P/P^\circ$ car un seul gaz).

donc $\nu = 1$.

Conséquence ?

Si l'opérateur utilise le seul degré de liberté disponible en fixant un paramètre, alors tous les autres paramètres intensifs seront déterminés.

Exemple : l'opérateur fixe T.

- Si T est fixée, $K^\circ(T)$ l'est,
- donc $P_{CO_2} = K^\circ(T) P^\circ$, donc fixée et donc $P = P_{CO_2}$ aussi fixée

CQFV !

Dès que l'opérateur veut fixer plus de paramètres que le nombre de degrés de libertés disponibles, le système ne peut rester à l'équilibre, et celui-ci sera donc rompu (disparition d'un des constituants du système).



Retour sur l'exemple précédent, on suppose l'équilibre atteint : $P = P_{\text{CO}_2, \text{eq}}$.

Supposons à présent que l'opérateur veuille aussi fixer la pression P (à T fixée, donc K° inchangée)

- 1^e cas : il fixe $P < P_{\text{eq}} = P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = K^\circ(T) P^\circ$: alors $Q < K^\circ(T)$: évolution spontanée dans le sens direct jusqu'à épuisement du solide $\text{CaCO}_3(\text{s})$. En effet, la quantité de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ne change pas Q puisque son activité vaut 1 : on a constamment $Q < K^\circ(T)$.
- 2^e cas : il fixe $P > P_{\text{eq}}$: alors $Q > K^\circ(T)$: évolution spontanée dans le sens indirect... jusqu'à épuisement du solide $\text{CaO}(\text{s})$.

Attention : La stœchiométrie de la réaction peut imposer une relation supplémentaire entre les fractions molaires de deux réactifs ou deux produits dans la même phase.

La variance réelle est alors diminuée, on parle de **variance réduite** ou de nombre de degrés de liberté effectifs du système.



Exemple : La réaction $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ est effectuée en partant de $\text{PCl}_5(\text{g})$ seul à l'E.I.

On a vu plus haut $v = 3$. Mais, en partant de $\text{PCl}_5(\text{g})$ seul, dans le tableau d'avancement, $n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = \xi$ donc $x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2}$ puisqu'ils sont dans la même phase donc ceci ajoute une relation.

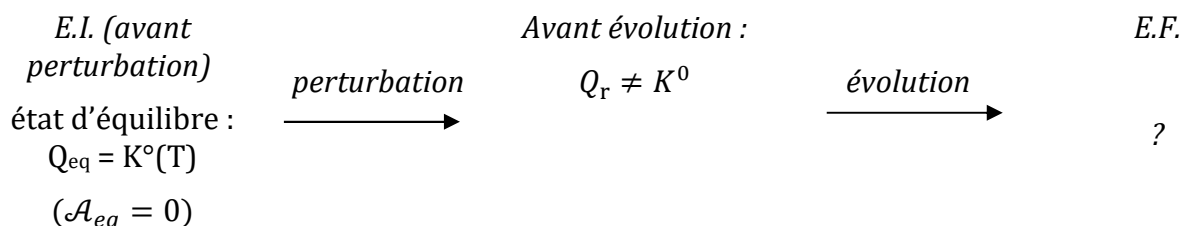
Variance réduite à $v' = v - 1 = 2$. On peut choisir indépendamment 2 paramètres intensifs (e.g. P, T).

Par contre, si les produits ne sont pas dans la même phase, une quantité de matière égale ne donne aucune relation nouvelle

Exemple : $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Même si l'on part de FeO et CO en proportion stœchiométrique, on a bien $n(\text{Fe}) = n(\text{CO})$ constamment, mais cela n'apporte pas de relation supplémentaire car Fe et CO_2 sont dans des phases séparées : il n'y a pas donc de relation entre x_{CO_2} et x_{Fe} .

III.2 Effet de la variation d'un facteur d'équilibre sur un système initialement à l'équilibre

Méthode générale :



Il suffit donc de comparer Q_r et K° juste après perturbation, et d'en déduire le signe de \mathcal{A} pour trouver le sens d'évolution spontanée :

- Si $Q_r < K^{\circ}$, : le système évolue dans le sens direct $\xrightarrow{(1)}$
- Si $Q_r > K^{\circ}$, le système évolue dans le sens indirect $\xleftarrow{(-1)}$

Pour étudier simplement, on ne modifie **qu'un seul facteur d'équilibre à la fois**. L'égalité $Q_{r,eq} = K^{\circ}(T)$ valable à l'équilibre initial est perturbée si :

- K° est modifiée : changement de température
- OU si Q est modifié : changement des activités (concentrations en solution, quantités de matière, pression s'il y a des gaz...), donc une perturbation isotherme.

Les résultats obtenus satisfont tous à la **loi générale de modération** (Le Châtelier, 1888)

Lorsque la modification d'un facteur d'équilibre provoque une évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée, et en modère les effets.

III.2.1 Effet de T

Loi thermo. de Van't Hoff : toute augmentation de température d'un système fermé isobare le fait évoluer dans le sens où la réaction est endothermique ($\Delta_r H^{\circ} > 0$).

Remarque : c'est en accord avec la loi de modération : sens endothermique permet d'absorber le surplus d'énergie apporté par le chauffage.

Preuve :

Supposons que le sens direct soit endothermique $\Delta_r H^{\circ} > 0$, donc K° est fonction croissante de T

Partons de l'équilibre $Q_r = K^{\circ}$. Si T augmente, K augmente, donc Q_r (inchangé) devient $< K^{\circ}$: il y aura évolution spontanée dans le sens direct, qui est bien le sens endothermique.



Exercice qu. 3 exo 4

Remarque : si la réaction est athermique ($\Delta_r H^\circ = 0$) : T n'est pas facteur d'équilibre (exemple de l'estérification de Fischer, de l'acétalisation).



Exercice 6. Estérification de Fischer : effet de la température

1. Rappeler l'équation de réaction de l'estérification de Fischer entre l'acide éthanoïque et l'éthanol.
2. Justifier simplement que cette réaction soit quasiment athermique.
3. Quel est l'intérêt de chauffer pour réaliser cette transformation ?

III.2.2 Perturbations isothermes : modification de la valeur de Q_r

- Perturbation en pression

La pression ne peut être facteur d'équilibre que si des gaz interviennent dans la réaction (P intervient dans Q_r).



Exemples : Discuter de l'effet d'une augmentation de pression sur les équilibres suivant

1. $\text{CO}_{(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$
2. $\text{CaCO}_{3(s)} = \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$
3. *exercice 5 qu. 4* : $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{NO}_{(g)}$.

1.

$$Q = \frac{P_{\text{CO}_2} P^{0/2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{x_{\text{CO}_2} P^{0/2}}{x_{\text{CO}} x_{\text{O}_2}^{1/2} P^{1/2}}$$

Partant de l'équilibre $Q = K^\circ$, en modifiant *seulement* P, Q diminue, donc devient inférieur à K° (qui n'a pas changé à T cte) : évolution dans le sens direct.

2.

$$Q = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0} = \frac{P}{P^0} \text{ si } \text{CO}_2 \text{ seul gaz}$$

donc $Q \uparrow$ si $P \uparrow$ donc $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} < 0$ à T fixée : évolution dans le sens indirect.

C'est une rupture d'équilibre ici car la valeur de P_{eq} est fixée par $K^\circ(T) = \frac{P_{\text{eq}}}{P^0} \Rightarrow$ or on était à l'équilibre initialement, fixer $P > P_{\text{eq}}$ maintient $Q > K^\circ \forall \xi$: l'évolution va donc jusqu'à disparition de $\text{CaO}_{(s)}$ (maintenir P constante nécessite forcément d'apporter constamment du $\text{CO}_{2(g)}$ pour assurer la réaction).

3. P n'apparaît pas dans Q : P n'est pas facteur d'équilibre car la quantité totale de gaz ne change pas !

Généralisation :

Toute augmentation de pression isotherme appliquée à un système à l'équilibre le fait évoluer dans le sens d'une diminution de la quantité de matière de gaz.

Remarque : c'est en accord avec la loi générale de modération, diminuer la quantité de gaz tend à diminuer la pression dans le système, qui s'oppose donc à la perturbation.

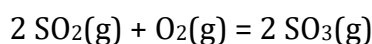
Pour une modification d'un autre paramètre, ne rien apprendre de général : raisonner de la même façon en calculant la nouvelle valeur de Q pour voir si elle augmente ou diminue.

- Perturbation par extraction d'un produit de la réaction ou ajout d'un réactif

Exemple : effet d'ion commun en précipitation ; extraction d'eau lors d'une estérification ou d'une acétalisation.

Exercice 7. Optimisation d'un procédé

Pour étudier l'influence de la pression sur le rendement de la synthèse du trioxyde de soufre :



on fixe la température à $T = 730 \text{ K}$ pour laquelle : $K^\circ(730 \text{ K}) = 1,40 \cdot 10^4$

1. On souhaite obtenir un rendement de 90% à partir d'un mélange initial constitué de 0,050 mole de dioxygène, 0,050 mole de dioxyde de soufre et 0,400 mole de diazote. Quelle doit être la valeur de la pression P ?
2. Comment évolue cet équilibre lors d'une augmentation de pression à température constante ? Comparer alors le rendement de la synthèse à la pression $P = 1,00 \text{ bar}$ et à la température T , qui sont les conditions de température et de pression de l'industrie.
3. À partir de l'état d'équilibre du 1), on introduit, à pression et température constantes, 0,040 mole de diazote. Quel est le sens d'évolution du système ? Quel est son effet sur le rendement ?

IV. Bibliographie

*Chimie PC-PC**, Ribeyre, De Boeck supérieur, **2014**, ISBN 978-2-8041-8774-3 Cours de CPGE (programme de 2013-2014 mais ayant peu changé – hormis la notion d'affinité à présent hors programme, souci de fournir des explications détaillées).

Autres livres de CPGE (attention qu'il soit conforme au programme actuel).

Données thermochimiques (très complet !, sinon chercher sur le web)

Usuel de chimie générale et minérale, Bernard, Busnot, **1996**, Dunod, ISBN 2 10 003050 7

V. Exercices supplémentaires et annales en thermochimie

Exercice 8. Thermodynamique de l'intoxication au NO

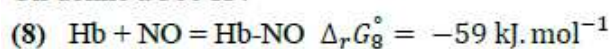
Un phénomène d'intoxication au monoxyde d'azote est observé par échange du dioxygène O_2 de l'hémoglobine Hb par le monoxyde d'azote NO selon la réaction (7) (figure 21). L'apport en dioxygène est restreint et peut alors entraîner de graves troubles physiologiques.



Figure 21

Le seuil d'intoxication au monoxyde d'azote est atteint, à 300 K, lorsque $\frac{[\text{Hb-NO}]}{[\text{Hb-O}_2]} = 7 \times 10^{-2}$.

On donne à 300 K :



52. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_7^\circ$ de la réaction (7) et la valeur approchée de sa constante d'équilibre K°_7 .

53. Calculer la valeur du rapport minimum $[O_2]/[NO]$ permettant la désintoxication au monoxyde d'azote.

La constante d'équilibre a été mesurée en fonction de la température :

T(°C)	15	27	35
K°_7	$1,9 \times 10^4$		$2,5 \times 10^4$

54. Expliquer la variation observée en précisant le caractère endo- ou exothermique de la réaction dans le sens de l'intoxication au NO.

55. Donner la relation entre la constante d'équilibre standard K° et la température, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham que l'on rappellera. En déduire une méthode graphique pour déterminer la constante thermodynamique K°_7 à 27 °C.

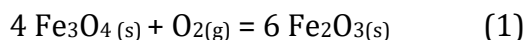
Exercice 9. Stabilité des oxydes de fer

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Données à 298 K : enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standard S°_m (on suppose ces données indépendantes de la température) :

Formule	Fe ₃ O ₄ (s)	O ₂ (g)	Fe ₂ O ₃ (s)
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-1120	0	-830
$S^\circ_m \text{ (J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	150	200	90

Au contact d'une atmosphère qui contient du dioxygène, l'hématite Fe₂O₃ et la magnétite Fe₃O₄ peuvent s'interconvertir l'une en l'autre selon l'équilibre chimique suivant :



- Déterminer la valeur de la variance lorsque l'équilibre (1) est réalisé. Commenter le résultat obtenu.
- Expliquer en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Dans le cadre de cette approximation, déterminer les valeurs numériques de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction. Commenter le signe de l'entropie standard de la réaction (1).
- Exprimer et déterminer la valeur de la constante d'équilibre K°_1 à $T = 300 \text{ K}$.
- Déterminer la valeur de la pression partielle en dioxygène à l'équilibre.
- Expliquer l'influence de la pression sur cet équilibre. En déduire lequel des deux solides est thermodynamiquement stable à 300 K au contact de l'atmosphère actuelle de la Terre.
- En réalité, l'hématite et la magnétite existent toutes les deux dans des gisements situés à ciel ouvert. Proposer une interprétation.

Exercice 10. Formation du carbamate d'ammonium

On étudie la première étape de synthèse de l'urée, en l'occurrence la formation de carbamate d'ammonium solide :



Dans un réacteur initialement vide, de volume constant $V = 8,0 \text{ L}$, on introduit un mélange stœchiométrique d'ammoniac et de dioxyde de carbone gazeux.

L'enceinte est maintenue à température $T = 420 \text{ K}$ constante, pour laquelle la constante de la réaction (1) est $K^\circ = 2.10^{-3}$.

- Définir et calculer la variance du système siège de l'équilibre (1) dans ces conditions. Conclure.
- Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles en NH₃ et en CO₂ et la pression totale.
- Partant de l'état d'équilibre précédent, quel est l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre (1) ?

Les quantités initiales utilisées sont $n_1 = 2,0 \text{ mol}$ de NH₃(g) et $n_2 = 1,0 \text{ mol}$ de CO₂(g).

- Du carbamate d'ammonium est-il formé ?

Annales de l'agrégation interne :

- 2024. Equilibre de transition de spin dans un complexe.
Q48 à 50. Expression de la constante thermodynamique d'équilibre en fonction de l'enthalpie standard et entropie standard de réaction, utilisation de l'approximation d'Ellingham pour de $Q_r = K^\circ$.
- 2023.
Q13. Synthèse de CaCO_3 . Vérifier qu'une réaction est thermodynamiquement favorable en calculant K° à l'aide des données thermochimiques. Nécessité d'un apport d'énergie pour des raisons cinétiques.
Q41 Loi de Guldberg et Waage pour une réaction en phase hétérogène gaz-solide.
- 2022
Q12. Détermination des grandeurs standards d'une réaction à partir des entropies molaires standards, et d'enthalpies standards de réaction pertinentes (énergie d'ionisation, affinité électronique...).

Annales de l'agrégation externe spéciale docteur

Option chimie

- 2025. Chaux et carbonate de calcium
Q3 à 5. Identifier les réaction nécessitant un chauffage (endothermiques), chercher une condition en température pour qu'une réaction soit thermo. favorable, considération thermo vs cinétique.
- 2024. Synthèse de l'ammoniac
Q1 à 8. Variance, intérêt ; calcul des grandeurs standards de réaction, de K° , modification d'un facteur d'équilibre.
- 2023. Synthèse d'un composé fluoré
Q3. Proposer un énoncé d'exercice (question pédagogique) pour étudier l'aspect thermodynamique de la synthèse.

Option physique

- 2025. Réduction de l'oxyde de zinc (métallurgie en phase sèche).

Q18 à 22. Approximation d'Ellingham, calcul des grandeurs standards de réaction, pression vérifier si l'équilibre est atteint dans le système en phase hétérogène en comparant la pression finale et la pression d'équilibre attendue.

- 2023. Synthèse du dihydrogène par vaporeformage
Q7 à 12. Signe de l'enthalpie standard de réaction ; calcul de l'avancement à l'équilibre (programme Python), calcul d'un taux d'avancement à l'équilibre, modification d'un facteur d'équilibre pour augmenter ce taux.
- 2022. Sublimation d'un complexe
Q17 à 18. Discussion du signe des grandeurs standards de réaction, calcul d'une pression d'équilibre à une température donnée.