

Thermochimie Chapitre 3 : Application du second principe à la réaction chimique

Programme de première année

1. Transformations de la matière

1.1. Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

Notions et contenus	Capacités exigibles	CdE
Système physico-chimique Espèces physico-chimiques. Corps purs et mélanges : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle. Variables intensives et extensives. Composition d'un système physico-chimique.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système. Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes. Reconnaître le caractère extensif ou intensif d'une variable.	
Transformation chimique d'un système Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques. Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.	Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée. Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre	CdE1 : 24.1
Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient de réaction, critère d'évolution.	Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient de réaction. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.	CdE1 : 24.2 à 24.5 ; 23.14 à 23.17
Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	Identifier un état d'équilibre chimique. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une ou deux réactions à partir des conditions initiales et valeur(s) de la(es) constante(s) thermodynamique(s) d'équilibre	CdE1 : 24.6 à 24.12

Programme de deuxième année

7. Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques

7.2 Deuxième principe de la thermodynamique appliqués aux transformations physico-chimiques		
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; équilibre physico-chimique ; évolution d'un système chimique.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à température et pression fixées. Prévoir le sens d'évolution à température et pression fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.	CdE2 : 28.1 à 28.6
Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van't Hoff. État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Citer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction. Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température. Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.	CdE2 : 28.7 CdE1 : 24
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : – par modification de la valeur de K° ; – par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.	CdE2 : 28.12

I. Grandeurs de réaction :

A un instant donné, une réaction chimique est un mélange de N constituants que l'on peut décrire par la fonction d'état enthalpie libre :

$$G(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^N \mu_i(T, P) \cdot n_i \quad \text{et} \quad dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i$$

Or les réactions chimiques sont étudiées à T et P constants : $dG = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i = -T \cdot \delta S_{crée}$

mais dans une réaction chimique les dn_i sont liés entre eux

exemple : Réaction de Deacon, synthèse industrielle du dichlore :

	$2 \text{HCl}_{(g)}$	+	$\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$	=	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$
Etat initial n_{i0}	n_{10}		n_{20}		n_{30}		n_{40}
t	$n_1(t)$		$n_2(t)$		$n_3(t)$		$n_4(t)$
	$n_1(t) = n_{10} - 2\xi$		$n_2(t) = n_{20} - \xi/2$		$n_3(t) = n_{30} + \xi$		$n_4(t) = n_{40} + \xi$

On définit ξ , l'avancement de la réaction par $\xi = \frac{n_1(t) - n_{10}}{-2} = \frac{n_2(t) - n_{20}}{-1/2} = \frac{n_3(t) - n_{30}}{1} = \frac{n_4(t) - n_{40}}{1}$

- 2 est le coefficient stœchiométrique algébrique de HCl (réactif)
- 1/2 est le coefficient stœchiométrique algébrique de O₂ (réactif)
- +1 est le coefficient stœchiométrique algébrique de H₂O (produit)
- +1 est le coefficient stœchiométrique algébrique de Cl₂ (produit)

1. Avancement élémentaire : dξ

Réactifs = produits

L'avancement ξ (« ksi ») d'une réaction chimique est défini par

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_{i0}}{\nu_i}$$

Où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i : ν_i est **positif** si i est un produit.
 ν_i est **négalif** si i est un réactif.

On appelle avancement élémentaire, noté $d\xi$, le coefficient de proportionnalité tel que

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Si la réaction se produit dans le sens direct, sens (1) $\rightarrow$, alors $d\xi > 0$ **positif**

Si la réaction se produit dans le sens inverse, sens (2) $\leftarrow$, alors $d\xi < 0$ **négalif**

2. Enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G(T, P, \xi)$

Soit un mélange de N constituants impliqués dans une réaction chimique.

A T et P constants, $dG = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i = \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \nu_i \right) d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r G(T, P, \xi) d\xi$

Ce qui définit l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^N \mu_i(T, P, \xi) \cdot \nu_i$$

Exemple :

$$2\text{HCl}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$$

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 1 * \mu_{\text{Cl}_2}(T, P, \xi) + 1 * \mu_{\text{H}_2\text{O}}(T, P, \xi) - 2 * \mu_{\text{HCl}}(T, P, \xi) - \frac{1}{2} * \mu_{\text{O}_2}(T, P, \xi)$$

$$\text{Et } dG = \Delta_r G(T, P, \xi).d\xi = -T \delta S_{\text{créée}} \text{ à } T, P \text{ constants}$$

Lors d'une évolution spontanée **IRREVERSIBLE** à T, P constants

$$dG = \Delta_r G(T, P, \xi).d\xi = -T \delta S_{\text{créée}} < 0$$

si $\Delta_r G < 0$ alors $d\xi > 0$ la réaction se fait dans le sens direct (1)

si $\Delta_r G > 0$ alors $d\xi < 0$ la réaction se fait dans le sens indirect (2)

$$\begin{aligned} \Delta_r G(T, P, \xi) &= \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \mu_i(T, P, \xi) \cdot \nu_i = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^\circ(T) + \nu_i RT \ln(a_i(P, \xi)) = \\ &= \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^\circ(T) + \sum_{i=1}^N RT \ln(a_i^{\nu_i}(P, \xi)) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \left(\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}(P, \xi) \right) = \\ &= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q(P, \xi) \end{aligned}$$

Enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G(T, P^\circ) = \Delta_r G^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \mu_i^\circ(T) \cdot \nu_i$$



$$\Delta_r G(T, P, \xi) \neq \Delta_r G^\circ(T)$$

l'enthalpie libre de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction sont deux grandeurs différentes.

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q(P, \xi)$$

$$Q = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}(P, \xi) \text{ est le quotient de réaction}$$

Exemple : $2\text{HCl}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Cl}_2}^1 * a_{\text{H}_2\text{O}}^1}{a_{\text{HCl}}^2 * a_{\text{O}_2}^{1/2}} \right)$$

3. Enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ(T)$

Par définition

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \mu_i^\circ(T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ} = \left(\frac{\partial (H - TS)}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ} =$$
$$\sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ(T) - T \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_i^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T)$$

Où l'enthalpie standard de réaction
l'entropie standard de réaction

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ(T) \text{ et}$$
$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_i^\circ(T)$$

sont donnés par la loi de Hess

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H_i^\circ(T)$ et l'entropie standard $S_i^\circ(T)$ données des tables thermodynamiques.

Approximation d'Ellingham : Pour les espèces i dans un état de la matière donné (s, l, g) l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H_i^\circ(T)$ et l'entropie standard $S_i^\circ(T)$ sont indépendants de la température, on écrit donc $\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ$ et $\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_i^\circ$

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

4. Entropie standard de réaction : $\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_i^\circ$

Synthèse du dichlore : chercher les valeurs des entropies standards de réaction dans les tables. Calculer l'entropie standard de la réaction. Comparer leurs ordres de grandeurs. En déduire qu'il est possible de prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

Combustion du carbone en monoxyde de carbone (gaz toxique) :

Ecrire la réaction. Chercher les valeurs des entropies standard de réaction dans les tables. Comparer leurs ordres de grandeurs. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Calculer l'entropie standard de la réaction.

Vaporisation de l'eau :

Déterminer l'entropie standard de la réaction de vaporisation de l'eau.

Quelle est la température de fusion de l'eau ?

Quelle relation a-t-on entre l'entropie et l'enthalpie standard de fusion ?

Généraliser à un changement d'état quelconque.

5. Représentation graphique de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température

Montrer que dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie libre standard de réaction est une fonction affine de la température absolue.

Quelle est l'ordonnée à l'origine de cette fonction ? Que peut-on en déduire ?

Quelle est la pente de cette fonction ? Que peut-on en déduire ?

II. Equilibre chimique :

1. Constante d'équilibre $K^\circ(T)$
2. Système hors équilibre critère d'évolution spontanée
3. Interprétation de $K^\circ(T)$
4. Evolution de K° avec la température : loi de van't Hoff
5. Expressions de $K^\circ(T)$

a. Système gazeux

Ecrire la réaction de synthèse du dichlore à partir du chlorure d'hydrogène et du dioxygène en phase gazeuse.

Faire un tableau d'avancement, on suppose qu'à l'état initial chaque espèce est déjà présente.

On appelle $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement à l'équilibre.

Dans le tableau rajouter la colonne « quantité de matière gazeuse totale.

Rappeler l'expression de l'activité d'un gaz à l'équilibre.

L'exprimer en fonction de la fraction molaire et de la pression totale, puis en fonction des quantités et de la pression totale, puis en fonction des quantités initiales, de l'avancement à l'équilibre et de la pression totale.

Exprimer $K^\circ(T)$ en fonction des activités des espèces à l'équilibre, puis en fonction des pressions partielles, puis en fonction des fractions molaires et de la pression totale, puis en fonction des quantités initiales, de l'avancement à l'équilibre et de la pression totale.

b. Solution diluée

On donne $pK_a = 9,2$ pour le couple $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} / \text{NH}_3_{(\text{aq})}$

Ecrire la réaction entre l'ammoniaque $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ et l'eau.

On se place à volume constant et on appelle c_0 la concentration initiale en base, faire le tableau d'avancement. On appelle $x_{\text{éq}}$ la concentration des produits à l'équilibre.

Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction de c_0 et $x_{\text{éq}}$. Quelle relation a-t-on entre K° et pK_a ? Quel nom donne-t-on usuellement à K° ?

On appelle α le **degré d'avancement** défini par le rapport de la quantité qui a réagi sur la quantité initiale.

Exprimer α en fonction de c_0 et $x_{\text{éq}}$.

Exprimer K° en fonction de c_0 et α .

Etant donnée la valeur de K° , quelle hypothèse pouvez-vous faire sur α ? En déduire une expression simplifiée de K° , puis la valeur numérique de α si $c_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. Confirmez-vous l'hypothèse faite ?

Rappeler la définition du pH. L'exprimer en fonction de α et c_0 . AN.

c. Equilibres hétérogènes

La réaction entre le carbone graphite et le dioxyde de carbone gazeux produits du monoxyde de carbone, gaz toxique car il se fixe sur l'hémoglobine du sang.

Ecrire l'équation bilan de la réaction.

On suppose un état initial où chaque espèce est présente.

Faire un tableau d'avancement, on appelle $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement à l'équilibre.

Dans le tableau rajouter la colonne « quantité de matière gazeuse totale.

Exprimer $K^\circ(T)$ en fonction des activités des espèces à l'équilibre, puis en fonction des pressions partielles, puis en fonction des fractions molaires et de la pression totale, puis en fonction des quantités initiales, de l'avancement à l'équilibre et de la pression totale.

III. Optimisation d'un procédé chimique

Il s'agit de trouver le meilleur compromis afin de réaliser une synthèse avec le meilleur rendement et les couts énergétiques et environnementaux les plus faibles possibles.

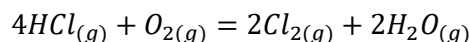
On peut jouer sur la température qui permet de faire varier la constante d'équilibre (loi de van't Hoff). Pour fabriquer une quantité maximale de produits, la constante a intérêt à être la plus grande possible.

On peut jouer sur la pression totale qui permet de déplacer un équilibre, sauf si celle-ci n'apparaît pas dans l'expression de K° .

On peut éventuellement jouer sur les quantités initiales des réactifs. C'est dans les proportions stœchiométriques que le rendement est en général le meilleur.

ETUDE DU PROCEDE DEACON

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :



On néglige l'influence de la température sur les enthalpies standard de formation :

	$HCl_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$
Enthalpies standard de formation vers 900 K $\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-92	-242

Influence de la température sur l'équilibre

Soit un système contenant initialement exclusivement un mélange stœchiométrique de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ et de dioxygène $O_{2(g)}$.

Pour optimiser la synthèse, on va dans un premier temps, choisir la température, puis étudier l'influence de la pression totale.

Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

Indiquer l'influence d'une élévation de la température sur la constante d'équilibre.

Expliquer pourquoi choisir, lors de la synthèse industrielle, une température comprise entre 700 K et 900 K plutôt qu'une température proche de 300 K.

Déterminer la valeur de la constante d'équilibre qui permet d'obtenir un taux de conversion de 50% (ou degré d'avancement) à partir de 4 moles de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ et d'une mole de dioxygène $O_{2(g)}$ sous une pression totale de 1 bar.

On peut montrer que cette constante est obtenue pour une température de 900 K.

Optimisation du procédé chimique

La température étant imposée à 900 K, on cherche désormais à déterminer les conditions permettant d'optimiser le procédé Deacon. Pour cela, on considère un système contenant :

- une quantité n_1 de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$;
- une quantité n_2 de dioxygène $O_{2(g)}$;
- une quantité n_3 de dichlore $Cl_{2(g)}$;

- une quantité n_4 d'eau $H_2O_{(g)}$;
- une quantité n_5 de diazote $N_{2(g)}$.

On désigne par n_{tot} la quantité de matière gazeuse totale.

Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de $n_1, n_2, n_3, n_4, n_{tot}, P$ et P° .

Quelle est la valeur du quotient de réaction si l'équilibre thermodynamique est initialement établi ?

On fait subir au système initialement à l'équilibre thermodynamique une élévation de la pression, à température et composition constantes.

Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à 1,0 bar.

On introduit dans le système initialement à l'équilibre thermodynamique du diazote (gaz inerte) à température et pression constantes.

Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide).