

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

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.
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.
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.

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 : synthèse industrielle de l'ammoniac

	3 H ₂	+	1 N ₂	=	2 NH ₃
Etat initial	n ₁₀		n ₂₀		n ₃₀
t	n ₁ (t) = n ₁₀ - 3 ξ		n ₂ (t) = n ₂₀ - ξ		n ₃ (t) = n ₃₀ + 2 ξ

On définit ξ, l'avancement de la réaction par $\xi = \frac{n_1(t) - n_{10}}{-3} = \frac{n_2(t) - n_{20}}{-1} = \frac{n_3(t) - n_{30}}{+2}$

-3 est le coefficient stœchiométrique algébrique de H₂ (réactif)

-1 est le coefficient stœchiométrique algébrique de N₂ (réactif)

+2 est le coefficient stœchiométrique algébrique de NH₃ (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 **négatif** si i est un réactif.

On appelle avancement élémentaire, noté dξ, le coefficient de proportionnalité tel que

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

Si la réaction se produit dans le sens direct, sens (1) → , alors dξ > 0 **positif**

Si la réaction se produit dans le sens inverse, sens (2) ← , alors dξ < 0 **négatif**

2. Enthalpie libre de réaction : Δ_rG (T, P, ξ)

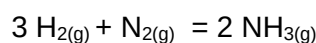
Soit un mélange de N constituants impliqués dans une réaction chimique.

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 :



$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 2 * \mu_{\text{NH}_3}(T, P, \xi) - 3 * \mu_{\text{H}_2}(T, P, \xi) - 1 * \mu_{\text{N}_2}(T, P, \xi)$$

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

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

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

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 :

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

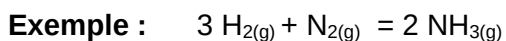


$$\Delta_r G(T, P, \xi) \neq \Delta_r G^\circ(T)$$

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

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

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



$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3 \cdot a_{N_2}^1} \right)$$

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

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

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_i^\circ(T)$$

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 de l'ammoniac : chercher les valeurs des entropies standard de réaction dans les tables. Calculer l'entropie standard de la réaction. Comparer les ordres de grandeurs des entropies standard des gaz. 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 vaporisation de l'eau sous 1 bar ?

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

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
 - a. Loi de van't Hoff
 - b. Température d'inversion
5. Expressions de $K^\circ(T)$
 - a. Système gazeux

Ecrire la réaction de synthèse de l'ammoniac NH_3 en phase gazeuse.

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

On appelle ξ_{eq} 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 $\text{p}K_a = 4,8$ pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$.

Ecrire la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.

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

Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction de c_0 et x_{eq} . Quelle relation a-t-on entre K° et $\text{p}K_a$? 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_{eq} .

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 coûts 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° .

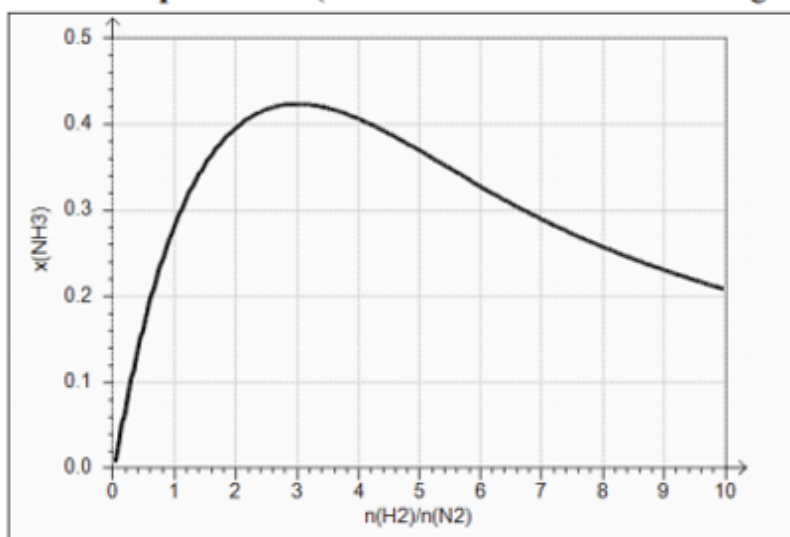
On peut éventuellement jouer sur les quantités initiales des réactifs. C'est dans les proportions stœchiométriques que le rendement est en général le meilleur.

Synthèse industrielle de l'ammoniac :

L'ammoniac pur a été produit pour la première fois en 1774 par Priestley. Les travaux de Haber et la mise au point du procédé Haber-Bosch ont abouti à la première production industrielle de l'ammoniac en 1913 dans l'usine BASF en Allemagne. La production de l'ammoniac repose sur la combinaison du diazote et du dihydrogène, toutes les espèces étant à l'état gazeux, qui sont portés à haute température (450°C) et haute pression (300 bar) en présence de catalyseurs solides à base de fer.

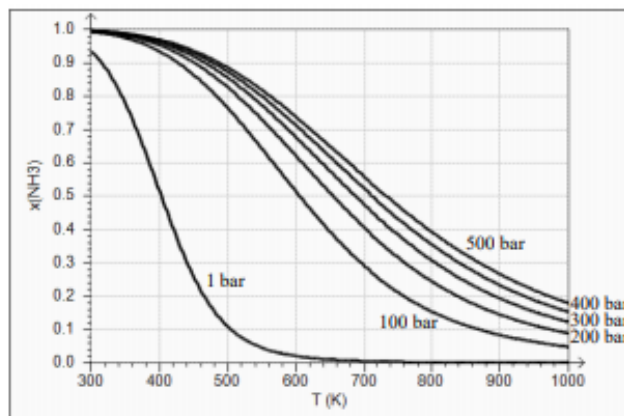
Le diazote provient directement de l'air, le dihydrogène est généralement obtenu par décomposition du méthane.

Optimisation des conditions opératoires (Courbes simulées à l'aide du logiciel ChimiGéné 1.3.)



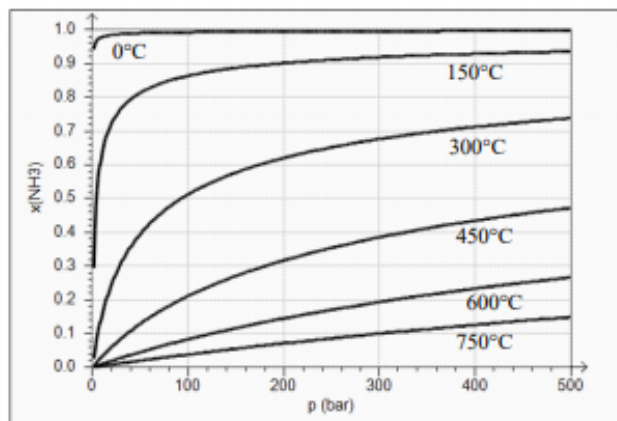
Évolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la composition initiale du système pour une température de 450°C et pour une pression de 300 bar.

Les simulations sont réalisées pour des mélanges N_2/H_2 en proportion stœchiométrique.



Réseau d'isobares

Évolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la température à diverses pressions.



Réseau d'isothermes

Évolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la pression à diverses températures.

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

Données thermodynamiques (tous les constituants sont gazeux)

Écrire l'équation de la réaction de formation de l'ammoniac en faisant apparaître les plus petits coefficients stœchiométriques entiers possibles. Cette réaction sera notée (1)

Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.

À l'aide du document, indiquer pour quelle proportion initiale du mélange N_2/H_2 la fraction molaire en ammoniac est optimale à l'équilibre dans les conditions de la synthèse industrielle ($T = 450^\circ C$ et $P = 300$ bar). Commentaire ?

Afin d'optimiser la synthèse de l'ammoniac, prévoir s'il faut travailler à haute ou basse température, à haute ou basse pression. Commenter la pertinence de vos prévisions à l'aide des documents. Commenter les valeurs réelles lors de la synthèse industrielle.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 723 K, puis en déduire la valeur de la constante thermodynamique K° de la réaction (1) à 723 K. Commenter la valeur de K° et expliquer pourquoi après séparation de l'ammoniac du mélange gazeux final, ce dernier est réinjecté dans le réacteur.