

Chapitre 16

Système en transformation physico-chimique

Nous nous intéressons ici à l'étude des systèmes en transformation chimique. La quasi totalité des évolutions sont monothermes monobares et ne concernent que des systèmes dont l'évolution peut se traduire par une seule réaction chimique, dans le cadre des modèles de description précédemment introduits. Nous nous proposons :

- de rappeler les méthodes de prévision du sens d'évolution de la réaction ;
- de rappeler les méthodes de détermination de l'état final du système ;
- de déterminer les variations de ses fonctions d'état entre les états initial et final ;
- de déterminer les transferts énergétiques entre le système et son extérieur, le cas échéant.

Dans un premier temps, nous mettons en évidence le rôle de l'entropie de mélange dans la possibilité ou non d'atteindre un état d'équilibre chimique : seuls les systèmes où l'une des phases contenant les constituants physico-chimiques est au moins binaire peuvent échapper aux transformations totales, dans le cas d'une transformation isotherme isobare.

Par ailleurs nous nous intéressons à la caractérisation de l'état intensif du système et, en particulier, à son « nombre de degrés de liberté ». Nous relierons cette notion à celle de « variance des systèmes en équilibre chimique », plus délicate.

Enfin, nous nous intéressons dans le chapitre suivant à l'optimisation des transformations chimiques, aspect essentiel du métier de l'ingénieur chimiste : comment modifier les conditions opératoires pour améliorer le taux de transformation du réactif limitant.

Sommaire

16.1 L'entropie de mélange, moteur de l'équilibre chimique	1
16.1.1 Préliminaires	1
16.1.2 Transformation chimique en système totalement hétérogène	2
16.1.3 Transformation chimique en système homogène	5
16.2 Principe de l'étude de l'évolution d'un système chimique	9
16.2.1 Modèle de description et quotient de réaction	9
16.2.2 Constante thermodynamique d'équilibre	10
16.2.3 Condition d'évolution	10
16.2.4 Détermination de l'état final	11
16.2.5 Variation des fonctions thermodynamiques entre les états extrêmes	14
16.3 Systèmes en équilibre chimique	17
16.3.1 Lois de l'équilibre chimique	17
16.3.2 Systèmes homogènes en phase gazeuse	17
16.3.3 Système hétérogène gaz - phase(s) condensée(s)	18
16.3.4 Système faisant intervenir des solutés en phase aqueuse	19
16.3.5 Évolution d'un système décrite par deux réactions indépendantes	21
16.4 Caractérisation de l'état intensif d'un système : nombre de degrés de liberté, variance des systèmes en équilibre chimique	23
16.4.1 Objectifs et définitions	24
16.4.2 Premier exemple	25
16.4.3 Deux exemples simples de mise en œuvre	27
16.4.4 Deux cas délicats	27



FIGURE 16.1 – Soudage de rails de chemin de fer par aluminothermie. Par PetrS. – CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=29167522>

16.1 L'entropie de mélange, moteur de l'équilibre chimique

Dans cette section, nous mettons en évidence l'importance de l'existence d'une phase au moins binaire dans la possibilité pour le système en transformation chimique d'atteindre l'état d'équilibre chimique, correspondant à une transformation qui n'est pas totale (autrement dit, qui n'épuise pas le réactif limitant), **dans le cas où les transformations étudiées sont monothermes monobares**. Rappelons que, pour ces transformations, l'enthalpie libre externe est un potentiel thermodynamique $\S$.

$\S$ Ce résultat se généralise aux transformations monothermes isochores, en changeant de potentiel thermodynamique lors de l'évolution. Il se généralise aussi aux systèmes hétérogènes où **toutes** les phases sont au moins binaires.

Afin de développer des calculs classiques, nous choisissons d'étudier la transformation modèle qui conduit de manière isotherme et isobare du même état initial au même état final, pour laquelle les variations des fonctions d'état sont les mêmes que sur la transformation réelle. Ainsi pouvons-nous utiliser l'enthalpie libre comme potentiel thermodynamique, fonction qui, à température et pression constantes et fixées, ne dépend plus que des quantités de matière des différents constituants physico-chimiques et, dans le cas d'une transformation modélisable par une unique réaction chimique, que de l'avancement d'icelle, une fois identifié l'état initial.

16.1.1 Préliminaires

16.1.1.1 Entropie de mélange (ou de mixage)

Considérons la transformation qui consiste à uniquement mélanger des constituants miscibles, de manière monotherme et monobare. Cette transformation peut s'effectuer à l'état gazeux, à l'état liquide et même à l'état solide si la miscibilité des espèces mises en jeu est totale et si la cinétique de mixage ne pose pas trop de difficultés (ce qui serait le cas à l'état solide, à température raisonnable).

Dans l'état initial les constituants sont séparés, donc purs à la température T et sous la pression P ; dans l'état final, les constituants sont mélangés, à la température T et sous la pression P . Notons y_k les fractions molaires des constituants dans le mélange. Les états final et initial sont indicés par les lettres F et I. Il n'y a eu aucune modification des quantités de matière des différentes espèces introduites, donc aucune transformation chimique.

Le plus simple est de calculer dans un premier temps l'enthalpie libre de mixage en utilisant les expressions des potentiels chimiques en phase gazeuse parfaite :

$$\Delta G_{\text{mix}} = \sum_k n_k \mu_k^{\text{F}} - \sum_k n_k \mu_k^{\text{I}}$$

ce qui donne, avec $\mu_k^{\text{F}} = \mu_k^*(T, P) + RT \ln y_k$ et $\mu_k^{\text{I}} = \mu_k^*(T, P)$:

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \cdot \sum_k n_k \ln y_k \quad (16.1)$$

Observons immédiatement que l'enthalpie libre de mixage est négative, ce qui est rassurant pour une transformation isotherme isobare manifestement irréversible !

Nous obtenons l'expression de l'entropie de mixage en dérivant l'opposé de l'enthalpie libre de mixage par rapport à la température. Il vient aisément :

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \cdot \sum_k n_k \ln y_k \quad (16.2)$$

L'enthalpie de mixage s'obtient par la relation : $\Delta H_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}} + T \cdot \Delta S_{\text{mix}}$, ce qui donne immédiatement :

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (16.3)$$

∇ REMARQUE – Ce résultat s'interprète aisément dans une approche microscopique :

- dans un mélange parfait de gaz parfaits comme dans un gaz parfait pur, les interactions entre particules sont inexistantes. Il est donc logique que le contenu enthalpique du système soit invariant lors du mixage isotherme isobare ;
- dans un mélange binaire idéal en phase condensée, les interactions A–A, B–B et A–B sont équivalentes, ce qui montre aussi que le contenu enthalpique du système est invariant pendant le mixage isotherme isobare.

Nous pourrions aussi, dans le cas d'un mélange idéal, obtenir l'expression de l'entropie de mélange par un raisonnement de type probabiliste à l'échelle microscopique, en utilisant la relation de BOLTZMANN liant l'entropie au nombre de configurations microscopiques du système.

À l'aide des deux principes, nous obtenons aussi la création d'entropie dans le système (et dans l'univers) par la relation :

$$S_c = -\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{T} \quad \text{soit} \quad S_c = \Delta S_{\text{mix}} \quad (16.4)$$

Il est donc logique que l'entropie de mixage soit positive, comme toute entropie créée qui se respecte dans une transformation irréversible...

Dans le cas d'un mélange binaire A/B, l'entropie de mixage a pour expression, en notant a la quantité de matière totale du système, ax la quantité de A et $a(1-x)$ la quantité de B :

$$\Delta S_{\text{mix}} = a \cdot \Delta S_{\text{mix},m} \quad \text{avec} \quad \Delta S_{\text{mix},m} = -R \cdot (x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$$

La représentation graphique de la fonction $\Delta S_{\text{mix},m}/R = f(x)$ est proposée figure 16.2. Elle montre, comme le confirmerait le calcul, que l'entropie molaire de mixage est maximale quand les composés sont mélangés en proportions identiques.

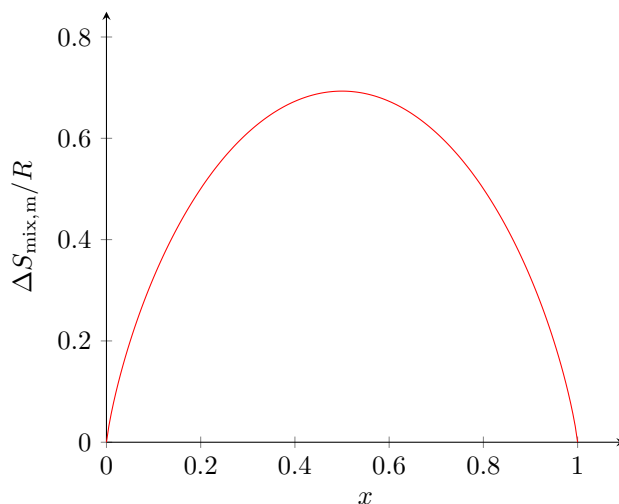


FIGURE 16.2 – Variation de l'entropie molaire de mixage avec la composition

16.1.1.2 Relation de VAN'T HOFF

La relation de VAN'T HOFF précise la dépendance de la constante d'équilibre K° avec la température.

Plus précisément, nous savons, grâce à la relation de GIBBS-HELMHOLTZ, que :

$$\frac{d}{dT} \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$$

ce qui donne, sachant que $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$:

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \quad (16.5)$$

Dans l'hypothèse où l'enthalpie standard de la réaction est indépendante de la température, cette relation s'intègre très facilement et permet d'accéder à la variation avec T de la constante d'équilibre.

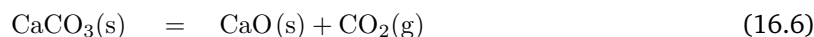
16.1.2 Transformation chimique en système totalement hétérogène

16.1.2.1 Système étudié et modélisation

Considérons un système en transformation chimique constitué de carbonate de calcium solide $\text{CaCO}_3(\text{s})$, d'oxyde de calcium solide $\text{CaO}(\text{s})$ et de dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_2(\text{g})$. Les solides sont non miscibles

et de volume molaire négligeable devant celui du gaz, le dioxyde de carbone est assimilé à un gaz parfait. On adopte donc le modèle des phases condensées sans volume.

Une analyse élémentaire montre que l'évolution du système est régie par une seule réaction chimique, d'équation :



Les indices d'état physique sont désormais omis, du fait de l'absence d'ambiguïté.

L'étude de ce système n'est pas dénuée d'intérêt puisque la décomposition thermique du carbonate de calcium est mise en jeu dans la fabrication de l'oxyde de calcium, constituant essentiel du ciment. En outre, l'industrie cimentière est responsable d'une grande partie de la production du dioxyde de carbone industriel et le procédé consomme des quantités considérables d'énergie.

16.1.2.2 Données thermodynamiques

Extraites de l'Usuel de chimie, les données thermodynamiques sont rassemblées dans le tableau 16.1.

TABLEAU 16.1 – Données thermodynamiques, tabulées à $T = 298 \text{ K}$

Constituant	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-1 207	-635	-393
Entropie molaire standard $S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	93	38	214
Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-1 129	-603	-394

Pour la décomposition thermique du carbonate de calcium nous pouvons ainsi calculer, à $T = 298 \text{ K}$:

- l'enthalpie standard : $\Delta_r H^\circ = 179 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- l'entropie standard : $\Delta_r S^\circ = 159 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;
- l'enthalpie libre standard : $\Delta_r G^\circ = 132 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- l'affinité chimique standard : $\mathcal{A}^\circ = -132 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Nous observons que :

- la réaction est endothermique dans le sens de la décomposition du carbonate de calcium, ce qui oblige à chauffer le réacteur pour y maintenir la température de travail et, ainsi, explique le caractère énergivore de la fabrication du ciment ;
- le signe de l'entropie standard est bien positif, comme celui de la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants gazeux.

Nous pouvons aussi calculer la valeur de la constante d'équilibre par la relation : $\mathcal{A}^\circ = RT \ln K^\circ$ ce qui donne, à $T = 298 \text{ K}$: $K^\circ(T = 298 \text{ K}) = 7,1 \times 10^{-24}$, valeur très faible... Heureusement, à $T = 1,2 \times 10^3 \text{ K}$, ordre de grandeur de la température utilisée dans l'industrie, la valeur de la constante d'équilibre est plus raisonnable : $K^\circ = 3,3$

Plus généralement, l'affinité chimique standard s'exprime, dans l'approximation linéaire, par la relation :

$$\mathcal{A}^\circ(T) = aT + b \quad \text{avec} \quad a = 159 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad b = 179 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \quad (16.7)$$

ce qui donne, pour la constante d'équilibre, dans la même approximation :

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{21,5 \times 10^3}{(T/\text{K})} + 19,1 \quad (16.8)$$

La constante d'équilibre est donc une fonction croissante de la température, ce qui est conforme à la relation de VAN'T HOFF :

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

pour une réaction endothermique. La température d'inversion a pour valeur $T_i = 1,12 \times 10^3 \text{ K}$.

Pour l'étude, plaçons-nous à la température $T = 1,20 \times 10^3 \text{ K}$ pour laquelle :

- l'affinité chimique standard vaut $\mathcal{A}^\circ = 11,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- la constante d'équilibre vaut $K^\circ = 3,27$

16.1.2.3 Situation étudiée

Le système initial est constitué de la manière suivante : dans un réacteur maintenu à la température $T = 1,20 \times 10^3 \text{ K}$, on enferme :

- $a = 1,0 \text{ mol}$ de carbonate de calcium ;
- $b = 1,5 \text{ mol}$ d'oxyde de calcium ;
- $c = 2,0 \text{ mol}$ de dioxyde de carbone.

La pression P est imposée, égale à $2,0 p^\circ$ par exemple. Dans ces conditions, l'affinité chimique de la réaction a pour expression, sachant que les solides sont purs chacun dans leur phase, tout comme le dioxyde de carbone :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \frac{P}{p^\circ} \quad \text{soit, ici : } \mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ(T)}{2}$$

La température étant fixée, l'affinité chimique est constante et indépendante de la composition du système, tant que sont présents les trois constituants. Elle a pour valeur $\mathcal{A} = 4,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ et est donc positive.

Le sens d'évolution de la réaction chimique est donné par la condition $\mathcal{A} \cdot \delta\xi > 0$, ce qui permet d'affirmer que la réaction avance dans le sens direct et ce, **indépendamment des quantités de matière présentes dans le système**. Par conséquent, **la transformation est totale** et épuise le réactif limitant, ici le carbonate de calcium. Dans l'état final, il ne reste que du dioxyde de carbone (quantité $a + c = 3,0 \text{ mol}$) et de l'oxyde de calcium (quantité $b + a = 2,5 \text{ mol}$).

⚠ REMARQUE – Ce résultat rappelle qu'il ne faut absolument pas faire confiance à la valeur de la constante d'équilibre pour prévoir l'état final, en tout cas dans le type de système étudié (hétérogène).

16.1.2.4 Enthalpie libre du système en réaction

Au préalable, observons que chaque potentiel chimique est invariant pendant toute la transformation isotherme isobare : en effet, avec le modèle de description choisi,

- pour $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et $\text{CaO}(\text{s})$, solides purs non mélangés : le potentiel chimique μ est égal au potentiel chimique standard $\mu^\circ(T)$;
- pour $\text{CO}_2(\text{g})$, gaz parfait pur à la pression $2,0 p^\circ$: le potentiel chimique μ vaut $\mu^\circ(T) + RT \ln 2$.

Deux méthodes simples sont utilisables ici pour déterminer l'expression de l'enthalpie libre du système, pour une valeur ξ de l'avancement de la réaction (*a priori* algébrisé) :

- utilisation du théorème d' EULER : $G = \sum_k n_k \mu_k$
- intégration de la relation différentielle liant l'enthalpie libre et l'affinité chimique de la réaction, méthode que nous privilégions ici du fait de l'invariance d'icelle sur le chemin suivi.

En effet, par définition de l'affinité chimique, nous avons la relation :

$$\frac{\partial G(T, P, \xi)}{\partial \xi} = -\mathcal{A}$$

ce qui permet, en intégrant de l'état initial à l'état courant, d'obtenir l'expression de G sous la forme :

$$G = -\mathcal{A} \cdot \xi + G_{\text{initial}}$$

puisque l'affinité chimique de la réaction est une constante sur l'évolution du système.

L'enthalpie libre varie donc de manière affine avec ξ et va donc diminuer quand l'avancement augmente, jusqu'à épuisement du réactif limitant ($\xi = a$) : la transformation est bien totale.

La variation de l'enthalpie libre est représentée graphiquement sur la figure 16.3. Plus précisément, nous représentons la fonction $\Delta G = G - G_{\text{initial}}$ en fonction de l'avancement.

Dans l'état initial, l'enthalpie libre G_{initial} vaut :

$$G_{\text{initial}} = a\mu_{\text{CaCO}_3}^\circ + b\mu_{\text{CaO}}^\circ + c\mu_{\text{CO}_2}$$

Dans l'état final, l'enthalpie libre G_{final} vaut :

$$G_{\text{final}} = (a + b)\mu_{\text{CaO}}^\circ + (a + c)\mu_{\text{CO}_2}$$

de sorte que la variation de l'enthalpie libre ΔG entre les deux états extrêmes a pour expression :

$$\Delta G = a(\mu_{\text{CaO}}^\circ + \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaCO}_3}^\circ) = -\mathcal{A} \cdot a$$

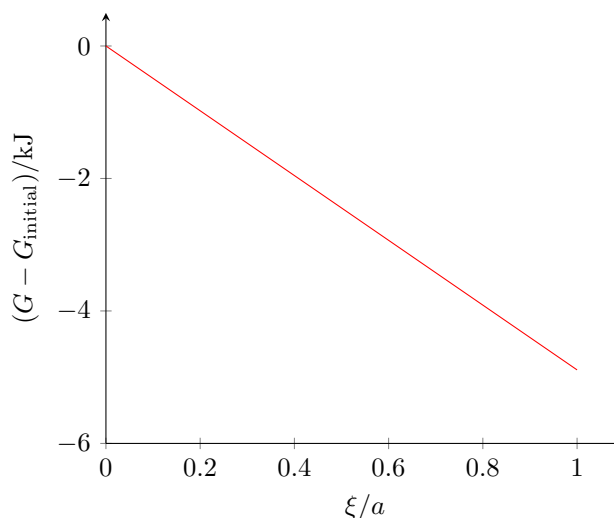


FIGURE 16.3 – Variation de l'enthalpie libre lors de la transformation

16.1.3 Transformation chimique en système homogène

Nous étudions désormais l'évolution d'un système homogène, donc monophasé. L'étude peut se généraliser à un système polyphasé constitué de plusieurs phases, à condition qu'elles soient **toutes au moins binaires** (elles ne sont pas constituées de corps purs).

16.1.3.1 Système étudié, modélisation et données thermodynamiques

Le système étudié est constitué d'une phase gazeuse unique, supposé parfaite pour simplifier les calculs et contenant du dioxyde d'azote NO_2 et du tétraoxyde de diazote N_2O_4 . Une analyse élémentaire permet de montrer que l'évolution de ce système se modélise par une seule réaction chimique dont l'équation s'écrit :



Les données thermodynamiques sont comme précédemment extraites de l'Usuel de chimie et sont rassemblées dans le tableau 16.2. Elles ne sont évidemment utilisables que si les espèces sont bien en phase gazeuse, donc à une température supérieure à la plus basse des températures d'ébullition des espèces, soit au delà de 293 K.

TABLEAU 16.2 – Données thermodynamiques, tabulées à $T = 298 \text{ K}$

Espèces physico-chimique	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	33,2	9,2
Entropie molaire standard $S^\circ / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	240	304
Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	51,3	97,9

Pour la dimérisation du dioxyde d'azote en phase gazeuse, nous pouvons ainsi calculer, à $T = 298 \text{ K}$:

- l'enthalpie standard : $\Delta_r H^\circ = -57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- l'entropie standard : $\Delta_r S^\circ = -176 \text{ J mol}^{-1}$;
- l'enthalpie libre standard : $\Delta_r G^\circ = -4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- l'affinité chimique standard : $\mathcal{A}^\circ = 4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Nous observons que :

- la réaction est exothermique dans le sens de la dimérisation, ce qui est compatible avec les schémas de LEWIS des deux espèces : le dioxyde d'azote est un radical dont la dimérisation permet la création d'une liaison covalente ;
- le signe de l'entropie standard est négatif, ce qui pouvait être prévu puisque la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants gazeux est négative.
- la constante d'équilibre est supérieure à un à $T = 298 \text{ K}$ puisque l'affinité chimique standard est légèrement positive à cette température ; plus précisément, nous trouvons $K^\circ(298) = 43,5$.

Plus généralement, l'affinité chimique standard s'exprime, dans l'approximation linéaire, par la relation :

$$\mathcal{A}^\circ(T) = aT + b \quad \text{avec} \quad a = -176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad b = 57,2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \quad (16.10)$$

Nous en déduisons l'expression de la constante d'équilibre, dans la même approximation :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{6,88 \times 10^3}{(T/\text{K})} - 32,6 \quad (16.11)$$

La constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température, ce qui est encore conforme à la relation de VAN'T HOFF pour une réaction exothermique. La température d'inversion est de 325 K.

Pour l'étude, plaçons-nous à la température $T = 320 \text{ K}$ pour laquelle :

- l'affinité chimique standard vaut $\mathcal{A}^\circ = 0,88 \text{ kJ mol}^{-1}$
- la constante d'équilibre vaut $K^\circ = 1,4$

16.1.3.2 Situation étudiée

Le système initial est constitué de la manière suivante : dans un réacteur fermé maintenu à la température $T = 320 \text{ K}$, on enferme une quantité $a = 0,10 \text{ mol}$ de dioxyde d'azote. La pression P est imposée, égale à $2,0 p^\circ$. La transformation est réputée monotherme monobare mais, pour que l'étude de G soit intéressante, nous faisons les calculs sur la transformation associée isotherme isobare, conduisant du même état initial au même état final.

Dressons le tableau d'avancement – sans oublier la colonne où figure la quantité totale de gaz, pour pouvoir exprimer aisément les fractions molaires et les pressions partielles des différentes espèces. Notons ξ l'avancement de la réaction et posons $\xi = a\alpha$.

Espèce physico-chimique	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	gaz
État initial	a	0	0
État courant	$a(1 - 2\alpha)$	$a\alpha$	$a(1 - \alpha)$
État final	$a(1 - 2\alpha_f)$	$a\alpha_f$	$a(1 - \alpha_f)$

L'état final est défini par $\alpha_f = \min(1/2, \alpha_{\text{éq}})$ où $\alpha_{\text{éq}}$ est la valeur de α correspondant au minimum de l'enthalpie libre du système ou, ce qui revient au même, à l'annulation de l'affinité chimique de la réaction considérée.

Dans la suite de l'étude, on note A le dioxyde d'azote et B le tétraoxyde de diazote.

16.1.3.3 Affinité chimique de la réaction

Pour le système évoluant selon la réaction unique d'équation (16.9), l'affinité chimique s'écrit :

$$\mathcal{A} = 2\mu_A - \mu_B$$

Notons y_i la fraction molaire du constituant i en phase gazeuse. Nous savons que son potentiel chimique s'exprime, dans le modèle du mélange parfait de gaz parfaits, par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln y_i \frac{p}{p^\circ}$$

Une fois exprimées les fractions molaires en fonction de α nous obtenons tous calculs faits :

$$\mathcal{A} = 2\mu_A^\circ(T) - \mu_B^\circ(T) - RT \ln \left(\frac{\alpha(1 - \alpha)}{(1 - 2\alpha)^2} \frac{p^\circ}{P} \right)$$

soit, avec $P = 2,0 p^\circ$ et $\mathcal{A}^\circ = 2\mu_A^\circ(T) - \mu_B^\circ(T)$:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \frac{\alpha(1 - \alpha)}{2(1 - 2\alpha)^2}$$

La courbe $\mathcal{A}/\text{kJ mol}^{-1} = f(\alpha)$ est tracée figure 16.4 pour α compris entre 0 et 1/2, valeur limite correspondant à la transformation totale. La fonction s'annule pour $\alpha \approx 0,356$ soit $\xi \approx 0,036 \text{ mol}$.

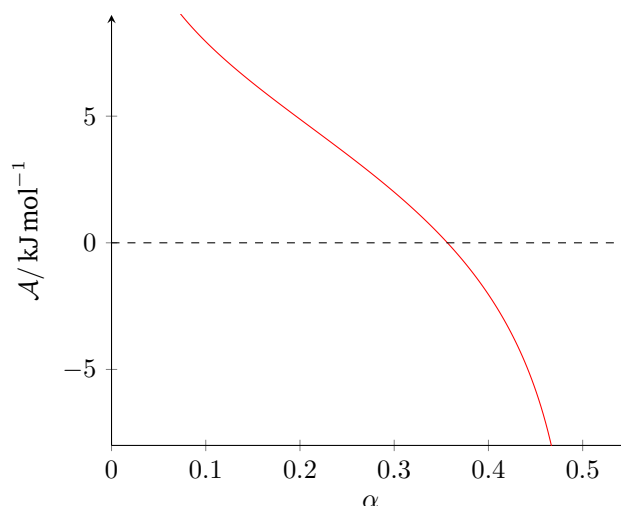


FIGURE 16.4 – Variation de l'affinité chimique lors de la transformation

16.1.3.4 Enthalpie libre du système en évolution

Utilisant le théorème d'EULER, nous exprimons l'enthalpie libre du système sous la forme :

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad \text{soit} \quad \frac{G}{a} = \mu_A - \alpha A$$

L'étude de cette fonction ne présente aucune difficulté. Sa représentation graphique, plus précisément celle de $(G - G_{\text{initial}})/a$ en fonction de α , est donnée figure 16.5 et nous observons la présence du minimum attendu pour $\alpha \approx 0,36$.

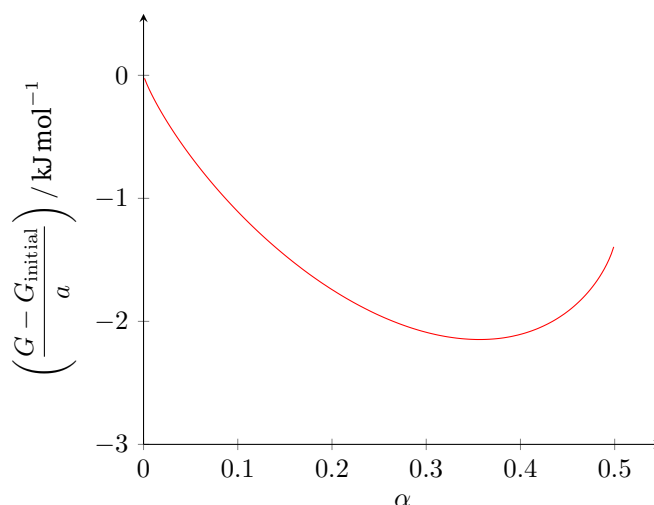


FIGURE 16.5 – Variation de l'enthalpie libre lors de la transformation

L'état final est donc l'état d'équilibre chimique où sont présentes les deux espèces physico-chimiques : la transformation est limitée (non totale), le taux d'avancement final est de l'ordre de 72 %.

Il est plus intéressant d'exprimer l'enthalpie libre du système sous la forme suivante :

$$G = (n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*) - T \cdot (-R n_A \cdot \ln y_A - R n_B \cdot \ln y_B)$$

- Dans la première parenthèse, nous reconnaissons **l'enthalpie libre du système constitué des deux corps purs A et B**, dans les conditions de travail, que nous notons $G^*(T, P, \alpha)$ et qui est une fonction affine de α (**donc monotone**) à température et pression fixées :

$$G^*(T, P, \alpha) = a \mu_A^*(T, P) - \xi \cdot (2\mu_A^*(T, P) - \mu_B^*(T, P))$$

expression tout à fait analogue à celle que nous avons obtenue dans le cas d'une transformation en système totalement hétérogène. Selon le signe de ce que nous pouvons noter $A^*(T, P)$ – l'affinité

chimique de la réaction dans des conditions où les constituants ne se mélangeraient pas –, ce terme est une fonction soit strictement croissante, soit strictement décroissante de l'avancement.

Dans les conditions choisies, nous avons :

$$\mathcal{A}^*(T, P) = 2\mu_A^*(T, P) - \mu_B^*(T, P) = \mathcal{A}^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{p^\circ} \quad \text{soit} \quad \mathcal{A}^*(T, P) = 2,72 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ce qui assure **un caractère strictement décroissant** au terme $G^*(T, P, \alpha)$.

- Dans la seconde parenthèse, nous reconnaissons **l'entropie de mélange des deux constituants A et B** pris dans les conditions de la transformation, terme positif qui est d'autant plus élevé que les proportions de A et B sont voisines (elles sont égales quand $\alpha = 1/3$).

C'est la présence de ce second terme qui est à **l'origine du minimum observé pour l'enthalpie libre**, dont l'expression s'écrit alors :

$$G(T, P, \alpha) = G^*(T, P, \alpha) - T\Delta_{\text{mix}}S$$

Sur la figure 16.6 sont représentées les variations de ces deux termes avec α ainsi que la courbe globale donnant la variation de la différence entre l'enthalpie libre du système et son enthalpie libre initiale.

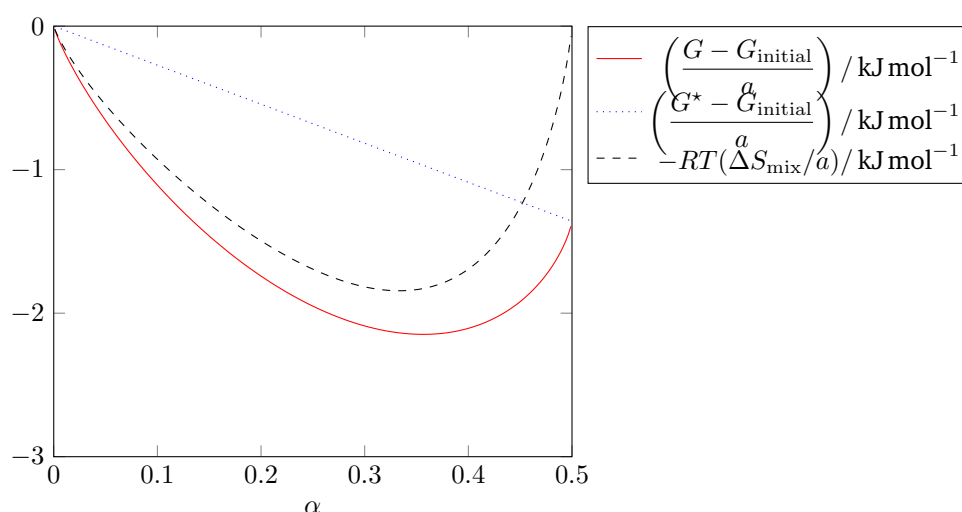


FIGURE 16.6 – Variation de l'enthalpie libre lors de la transformation

16.1.3.5 Position de l'équilibre chimique

Dans le cas où la transformation n'est pas totale, il est important de savoir comment est positionné l'état final par rapport aux réactifs apportés et aux produits obtenus. La discussion n'est pas simple, puisque l'avancement à l'équilibre chimique ne dépend pas uniquement de la valeur de la constante d'équilibre...

✎ REMARQUE – Les chimistes ont la malheureuse habitude d'énoncer ce résultat en disant que « l'équilibre est déplacé » soit vers les réactifs, soit vers les produits. Cette expression, bien que couramment usitée, est à éviter car elle évoque un phénomène dynamique alors qu'il ne s'agit que de statique. Il ne faut pas notamment, comme on le voit trop souvent, profiter de cet abus de langage pour utiliser des raisonnements dynamiques pour caractériser la position d'un état d'équilibre !

Une tendance simple qui se dégage, en observant l'évolution de la courbe, est la suivante : plus la constante d'équilibre est grande, plus la position de l'équilibre chimique est favorable au(x) produit(s).

16.1.3.6 Condition d'évolution spontanée

À température et pressions uniformes, constantes et fixées, la condition d'évolution spontanée d'un système purement chimique :

$$\mathcal{A}\delta\xi > 0 \quad \text{soit, ici : } \mathcal{A}\delta\alpha > 0$$

s'écrit aussi : $\delta G < 0$ puisque l'enthalpie libre est potentiel thermodynamique pour une transformation isotherme isobare.

Considérons un système constitué des quantités de matière $a(1 - 2\alpha)$ en A et $a\alpha$ en B. Il est aisé de le positionner sur les courbes précédentes de variation de l'affinité chimique et de l'enthalpie libre et, ainsi, de déterminer le sens d'évolution de celui-ci. Nous observons immédiatement que :

- Si $\alpha < \alpha_{\text{éq. chim.}}$, $\mathcal{A} > 0$ et le système évolue dans le sens direct : A se transforme en B ;
- Si $\alpha > \alpha_{\text{éq. chim.}}$, $\mathcal{A} < 0$ et le système évolue dans le sens indirect : B se transforme en A ;
- Si $\alpha = \alpha_{\text{éq. chim.}}$, $\mathcal{A} = 0$ et le système est en équilibre chimique, il ne se passe rien à l'échelle macroscopique.

Bien entendu, il faut tempérer ces prévisions par des considérations cinétiques. La composition du système n'évolue que si la vitesse microscopique des actes réactionnels est suffisante.

16.2 Principe de l'étude de l'évolution d'un système chimique

Dans cette section, nous nous plaçons dans le modèle d'un système dont l'évolution de la composition est modélisée par une seule réaction d'équation notée (E). L'état du système est caractérisé par les valeurs de la température T , de la pression p et de l'avancement ξ de la réaction unique. L'état intensif du système est déterminé par les valeurs des paramètres intensifs, pression, température et fractions molaires des différents constituants physico-chimiques dans les différentes phases. Par construction, un constituant physico-chimique est un constituant chimique puisque ce dernier est réputé n'exister que dans une seule phase.

Les différentes étapes de l'étude sont rappelées ici sur l'exemple de la « réaction de BOUDOUARD », étudiée par le sus-nommé Octave Léopold BOUDOUARD (1872-1923) en 1905.

16.2.1 Modèle de description et quotient de réaction

Il convient dans un premier temps de préciser le modèle de description du système : on indique quels sont les constituants chimiques et les phases dans lesquelles ils se trouvent, puis on choisit une description thermodynamique de ceux-ci : mélange idéal (ou non...), solution infiniment diluée (ou non...), corps purs non miscibles en phases solides ou liquides (ou partiellement miscibles...), phase gazeuse parfaite (ou non...).

Une fois recensés les différents constituants physico-chimiques, l'équation de réaction (supposée unique) peut être écrite. Par exemple, pour la « réaction de BOUDOUARD » au sein du système constitué de carbone C, de dioxyde de carbone CO_2 et de monoxyde de carbone CO, nous modélisons l'évolution par la réaction unique d'équation :



sachant qu'aucun changement d'état n'intervient dans l'intervalle de température choisi (de 300 à 2000 K) pour les constituants considérés.

Nous supposons la phase gazeuse parfaite et le carbone graphite pur (son potentiel chimique est supposé indépendant de la pression), ce qui permet d'écrire le quotient de la réaction sous la forme :

$$Q_r = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2) p^\circ} \quad (16.13)$$

l'activité du carbone étant prise égale à un.

Plus généralement, nous aurions, pour une réaction d'équation $0 = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k$ entre constituants gazeux et en phase(s) condensée(s)

$$Q_r = \prod_{i, \text{gaz}} \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \prod_{j, \text{aq}} \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} \prod_{m, \text{cond}} (a_m)^{\nu_m}$$

les activités des constituants en phase condensée étant soit prises égales à 1 pour des corps purs, soit prises égales à la fraction molaire en mélange idéal.

NOTE – Dans la vie du vrai chimiste, l'expression du quotient de réaction est souvent bien plus complexe, du fait de la nécessaire prise en compte des écarts aux modèles simplifiés de description de l'état physique des constituants...

16.2.2 Constante thermodynamique d'équilibre

La lecture des tables de données thermodynamiques permet d'obtenir les valeurs :

- des enthalpies standard de formation des différents constituants, en général à la température $T = 298 \text{ K}$;
- des entropies molaires standard d'iceux, à la même température ;
- éventuellement, des enthalpies libres standard de formation d'iceux, à la même température ;
- de toutes les grandeurs thermodynamiques standard utiles

qui permettent de calculer l'affinité chimique standard $\mathcal{A}^\circ$ de la réaction, à la température T . Rappelons que nous utilisons l'approximation de linéarisation de cette grandeur dans un domaine de température où les constituants ne changent pas d'état physique.

Dans le cas de la « réaction de BOUDOUARD », les tables thermodynamiques nous donnent (à $T = 298 \text{ K}$) les valeurs rassemblées dans le tableau 16.3.

TABLEAU 16.3 – Données thermodynamiques, tabulées à $T = 298 \text{ K}$

Constituant	C (gr)	CO ₂ (g)	CO (g)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0	-393	-110
Entropie molaire standard $S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	5,7	214	198
Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0	-394	-137

Pour la réaction de BOUDOUARD nous pouvons ainsi calculer, à $T = 298 \text{ K}$:

- l'enthalpie standard : $\Delta_r H^\circ = 173 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- l'entropie standard : $\Delta_r S^\circ = 176 \text{ J mol}^{-1}$;
- l'enthalpie libre standard : $\Delta_r G^\circ = 120 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- l'affinité chimique standard : $\mathcal{A}^\circ = -120 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Nous observons que :

- la réaction est endothermique dans le sens de la formation du monoxyde de carbone ;
- le signe de l'entropie standard est bien positif, comme celui de la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants gazeux.

Nous pouvons aussi calculer la valeur de la constante d'équilibre à $T = 298 \text{ K}$ par la relation : $\mathcal{A}^\circ = RT \ln K^\circ$ ce qui donne, toujours à $T = 298 \text{ K}$: $K^\circ(298) = 9,0 \times 10^{-22}$, valeur très faible...

Plus généralement, l'affinité chimique standard s'exprime, dans l'approximation linéaire, par la relation :

$$\mathcal{A}^\circ(T) = aT + b \quad \text{avec} \quad a = 176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad b = -173 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \quad (16.14)$$

Nous en déduisons l'expression de la constante d'équilibre, dans la même approximation :

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{20,8 \times 10^3}{(T/\text{K})} + 21,2 \quad (16.15)$$

La constante d'équilibre est une fonction croissante de la température, ce qui est conforme à la relation de VAN'T HOFF pour une réaction endothermique. La température d'inversion a pour valeur $T_i = 983 \text{ K}$ soit pratiquement 10^3 K .

NOTE – Des calculs plus poussés tenant compte de la variation de l'enthalpie standard et de l'entropie standard avec la température donnent pour la constante d'équilibre la relation suivante (données issues de wikipedia) :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{21,0 \times 10^3}{(T/\text{K})} - 5,15 \times 10^{-4} \times (T/\text{K}) + 22,1$$

16.2.3 Condition d'évolution

Considérons un système constitué de carbone graphite et des deux gaz CO et CO₂, à la température T sous la pression p , en quantités respectives a et b . Pour connaître son évolution (du moins le sens initial de l'évolution) nous calculons l'affinité chimique pour la réaction dans l'état initial.

Un calcul rapide montre que le quotient de réaction a pour expression, dans l'état initial :

$$(Q_r)_{\text{ini}} = \frac{p}{p^\circ} \frac{a^2}{b(a+b)}$$

Connaissant les valeurs de T (permettant de déterminer K°) et celles de la pression et des quantités initiales de réactif, il suffit de calculer la valeur du quotient réactionnel et de la comparer à celle de la constante d'équilibre pour déterminer le sens initial de l'évolution du système :

- si $(Q_r)_{\text{ini}}$ est inférieur à K° , la réaction évolue dans le sens direct pour que soit satisfait le critère $\mathcal{A} \delta \xi > 0$;
- si $(Q_r)_{\text{ini}}$ est supérieur à K° , la réaction évolue dans le sens indirect ;
- si $(Q_r)_{\text{ini}}$ est égal à K° , le système est à l'équilibre chimique et il n'y a aucune évolution.

16.2.4 Détermination de l'état final

Rappelons que l'état final est, dans tous les cas, déterminé par la valeur de l'avancement au minimum accessible du potentiel thermodynamique qui caractérise l'évolution du système :

- soit l'avancement maximal et la transformation est totale, épuisant le réactif limitant ;
- soit l'avancement à l'équilibre chimique, caractérisé par $\mathcal{A} = 0$ ou, ce qui revient au même dans le modèle classique : $Q_r = K^\circ$, et la transformation est limitée.

La lecture du tableau d'avancement permet aisément de déterminer la valeur de l'avancement maximal. Il reste :

- soit à résoudre l'équation $Q_r = K^\circ$ donnant l'avancement à l'équilibre chimique ;
- soit à minimiser le potentiel thermodynamique adapté. En général, nous choisissons la première méthode, mais les logiciels de simulation utilisent plutôt la seconde, plus facile à implémenter numériquement.

16.2.4.1 Transformation isotherme isobare

16.2.4.1.1 Cas particulier Choisissons $T = 1,1 \times 10^3 \text{ K}$, valeur pour laquelle $K^\circ = 10$. Prenons $p = p^\circ$ et $a = b = 1,0 \text{ mol}$. La quantité initiale de carbone vaut d . Dans ces conditions nous avons, dans l'état initial : $(Q_r)_{\text{ini}} = 1/2$ et l'évolution se fait dans le sens direct. Soit ξ l'avancement de la réaction, le tableau 16.4 rassemble les expressions de toutes les quantités de matière dans l'état courant et dans l'état d'équilibre chimique. Nous y faisons aussi figurer les expressions des fractions molaires en phase gazeuse.

TABLEAU 16.4 – Tableau d'avancement pour la réaction de BOUDOUARD

Constituant	C	CO ₂	CO	gaz
État initial	d	a	a	$2a$
État courant	$d - \xi$	$a - \xi$	$a + 2\xi$	$2a + \xi$
État d'équilibre chimique	$d - \xi_{\text{eq}}$	$a - \xi_{\text{eq}}$	$a + 2\xi_{\text{eq}}$	$2a + \xi_{\text{eq}}$
Fractions molaires (gaz)		$\frac{a - \xi}{2a + \xi}$	$\frac{a + 2\xi}{2a + \xi}$	

L'avancement maximal est $\xi_{\text{max}} = \min(d, a)$.

Le plus rapide pour trouver la valeur de l'avancement à l'équilibre chimique est d'utiliser la variable fraction molaire dans l'équation $Q_r = K^\circ$, en remarquant que $y(\text{CO}_2) = 1 - y(\text{CO})$. En notant $X = y(\text{CO})_{\text{eq}}$ l'équation s'écrit :

$$K^\circ = \frac{X^2}{1 - X} \quad \text{soit, numériquement} \quad y(\text{CO})_{\text{eq}} = 0,92 \quad \text{et} \quad y(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = 0,08$$

ce qui donne tous calculs faits $\xi_{\text{eq}} = 0,77 \text{ mol}$.

L'avancement dans l'état final est donc $\xi_{\text{final}} = \min(d, \xi_{\text{eq}})$ ce qui nous donne deux possibilités selon la valeur de la quantité initiale de carbone :

- si $d < 0,77 \text{ mol}$: $\xi_{\text{final}} = d$; la transformation est totale et épuise le carbone, réactif limitant. Dans l'état final le système ne comporte que des gaz, du dioxyde de carbone en quantité $a - d$ et du monoxyde de carbone en quantité $a + 2d$. L'affinité chimique n'y est pas nulle (en fait elle n'est, en toute rigueur, pas calculable, puisqu'il n'y a pas de carbone présent).
- si $d > 0,77 \text{ mol}$: $\xi_{\text{final}} = \xi_{\text{eq}}$; la transformation est limitée et l'état final est l'état d'équilibre chimique, caractérisé par les fractions molaires en phase gazeuse calculées précédemment et une quantité de carbone égale à $d - \xi_{\text{eq}}$. L'affinité chimique est nulle.

16.2.4.1.2 Influence des paramètres Il peut être intéressant d'étudier l'influence de la température et de la pression sur la valeur des fractions molaires en monoxyde et dioxyde de carbone à l'équilibre chimique. Nous allons utiliser un tableur pour résoudre rapidement ce problème (mais Python nous rendrait aussi rapidement ce service).

La condition d'équilibre établi la plus générale s'écrit, avec les notations du paragraphe précédent ($X = y(\text{CO})_{\text{eq}}$) :

$$K^\circ(T) = \frac{X^2}{1-X} \frac{p}{p^\circ}$$

L'équation se résout en :

$$X(p, T) = \frac{1}{2} \sqrt{\left(K^\circ(T) \frac{p^\circ}{p}\right)^2 + 4K^\circ(T) \frac{p^\circ}{p} - K^\circ(T) \frac{p^\circ}{2p}} \quad (16.16)$$

On obtient aisément les résultats reportés sur la figure 16.7.

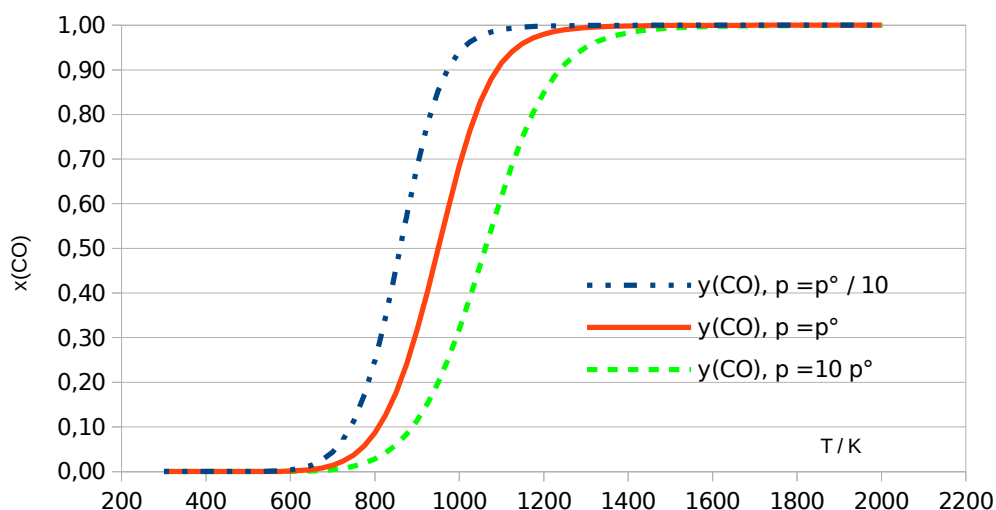


FIGURE 16.7 – Variation de la fraction molaire en monoxyde de carbone à l'équilibre chimique, en fonction de la température, pour différentes valeurs de la pression

On observe qu'à une pression donnée, la fraction molaire en CO augmente avec la température, ce qui est compatible avec l'augmentation de la constante d'équilibre avec la température. De même, à une température donnée, la fraction molaire en CO à l'équilibre est une fonction décroissante de la pression totale.

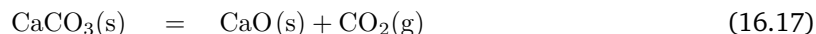
16.2.4.2 Transformation isotherme isochore

Dans ces conditions, ce n'est plus l'enthalpie libre qui est potentiel thermodynamique, mais la fonction $F = U - TS$, comme on pourrait aisément le vérifier en calculant la variation de cette fonction entre deux états d'une transformation spontanée isotherme isochore, sans travail échangé avec l'extérieur (le travail des forces de pression est nul dans une transformation isochore) et en montrant qu'elle est égale à $-TS_{\text{créée}}$.

On démontre alors que la condition d'équilibre, pour un système de composition variable dont l'évolution se modélise par une seule réaction chimique, s'écrit encore $\mathcal{A} = 0$ soit, dans l'approximation des phases condensées sans volume molaire : $Q_r = K^\circ$.

Reprenons l'exemple du système constitué de carbonate de calcium solide CaCO_3 , d'oxyde de calcium CaO et de dioxyde de carbone CO_2 . Les solides sont non miscibles et de volume molaire négligeable devant celui du gaz, le dioxyde de carbone est assimilé à un gaz parfait. On adopte donc le modèle des phases condensées sans volume.

L'évolution du système est régie par une seule réaction chimique, d'équation :



Les indices d'état physique sont désormais omis, du fait de l'absence d'ambiguïté. Les données thermodynamiques sont rassemblées page 3 ainsi que les résultats des calculs afférents.

On enferme, dans l'état initial, une quantité $a = 1,0$ mol d'oxyde de calcium dans un récipient de volume $V = 10$ L fixe, maintenu à la température $T = 1,3 \times 10^3$ K, valeur pour laquelle $K^\circ = 13$. Une fois le vide effectué dans le récipient, on adapte un dispositif qui permet d'y faire pénétrer progressivement du dioxyde de carbone en quantité n . On suppose que pour toute valeur de n , l'équilibre thermodynamique est réalisé dans le récipient, ce qui suppose une introduction très lente du gaz.

On se propose d'étudier la variation de la pression p dans le récipient en fonction de la quantité n de dioxyde de carbone introduite.

Dans un premier temps, exprimons l'affinité chimique du système en transformation chimique. Il vient aisément, dans la modélisation adoptée et en présence d'une trace de carbonate de calcium (quantité suffisante pour définir son activité, égale à un indépendamment de la quantité présente, mais négligeable devant les autres quantités apportées) :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (16.18)$$

Le dioxyde de carbone étant un gaz parfait, lorsque la quantité n a été introduite dans le volume V du récipient, la pression avant toute réaction est donnée par la relation :

$$pV = nRT$$

ce qui permet d'écrire l'affinité chimique, avant toute réaction, sous la forme :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{b}{n} \quad \text{en posant} \quad b = \frac{K^\circ V p^\circ}{RT} \quad (16.19)$$

Deux régimes – au moins – sont donc prévisibles :

- Tant que $n \leq b$, l'affinité chimique est positive, la réaction évolue dans le sens direct ($\mathcal{A} \, d\xi$ doit être positif) et la trace de carbonate de calcium disparaît, ce qui revient à dire en pratique qu'il ne se passe rien dans le récipient ; le dioxyde de carbone ne fait que s'y accumuler, la pression augmente linéairement avec n selon la relation :

$$p = n \frac{RT}{V} \quad \text{et} \quad n(\text{CO}_2) = n \quad (16.20)$$

- Si $n \geq b$, l'affinité chimique est négative, la réaction évolue dans le sens indirect pour satisfaire au critère d'évolution et il se forme du carbonate de calcium, ce qui consomme du dioxyde de carbone et de l'oxyde de calcium. Deux états finaux sont envisageables :

- soit l'état d'équilibre chimique, où les trois constituants sont présents : la transformation a été limitée ;
- soit un état d'équilibre thermodynamique où l'oxyde de calcium a disparu : l'équilibre chimique n'est plus établi et la transformation a épuisé le réactif limitant (CaO).

Dans le premier cas, l'équilibre chimique étant établi, nous avons $Q_r = K^\circ$ ce qui donne $p_{\text{eq}} = p^\circ K^\circ$ et, en utilisant la loi des gaz parfaits : $n_{\text{CO}_2, \text{eq}} = b$; il y a donc consommation d'une quantité $n - b$ de dioxyde de carbone et d'oxyde de calcium, ce qui en laisse une quantité $n(\text{CaO}) = a - (n - b)$. La quantité de carbonate de calcium formée est évidemment égale à $(n - b)$.

La pression et la quantité de dioxyde de carbone présent dans le récipient sont donc constantes tant que l'équilibre chimique est établi (cela revient à dire que tout le dioxyde de carbone introduit en plus par rapport à b est consommé) :

$$p = b \frac{RT}{V} = p^\circ K^\circ \quad \text{et} \quad n(\text{CO}_2) = b \quad (16.21)$$

Ce régime se maintient tant qu'il reste de l'oxyde de calcium dans le réacteur, donc tant que $b < n \leq a + b$.

Il apparaît alors une troisième situation :

- Si $n \geq a + b$, tout l'oxyde de calcium a disparu et l'ajout de dioxyde de carbone ne peut plus provoquer d'évolution chimique. La quantité de dioxyde de carbone présente dans le récipient est alors égale à $n - a$ puisque l'épuisement de l'oxyde de calcium s'est accompagné de la consommation d'une quantité a de dioxyde de carbone. On a alors :

$$p = (n - a) \frac{RT}{V} \quad \text{et} \quad n(\text{CO}_2) = n - a \quad (16.22)$$

◆ APPLICATION NUMÉRIQUE – N'oublions pas de convertir toutes les données numériques en unités du système international... Avec les valeurs indiquées on a : $p_{\text{éq}} = 13 \text{ p}^\circ$; $b = 1,2 \text{ mol}$. Le graphe $p/\text{bar} = f(n/\text{mol})$ est tracé figure 16.8.

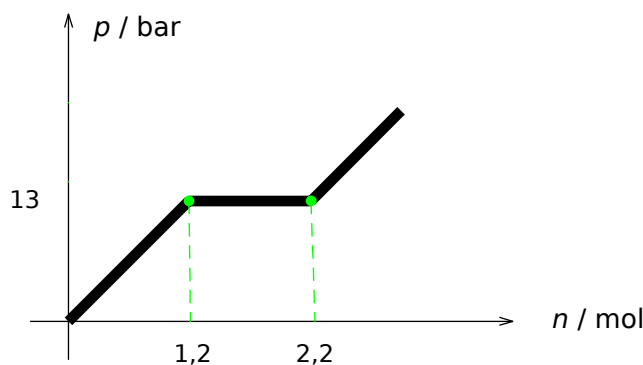


FIGURE 16.8 – Graphe $p/\text{bar} = f(n/\text{mol})$

16.2.5 Variation des fonctions thermodynamiques entre les états extrêmes

On se propose de calculer les variations des fonctions d'état pertinentes, lors d'une transformation purement chimique d'un système, et de les relier aux transferts énergétiques éventuels avec l'extérieur. La transformation est systématiquement monobare (il n'est pas nécessaire de la supposer isobare), elle peut être monotherme ou adiabatique. Nous supposons que l'état final est un état d'équilibre chimique (la transformation est limitée, elle n'épuise pas le réactif limitant).

16.2.5.1 Transformation monotherme monobare

Nous commençons par le calcul de la variation d'enthalpie libre $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$. En effet, la connaissance de cette grandeur permet d'accéder aisément aux variations des autres fonctions d'état.

16.2.5.1.1 Variation d'enthalpie libre du système Utilisons la relation d'EULER à l'état initial comme à l'état final :

$$\Delta G = \left(\sum_k n_k \mu_k \right)_{\text{final}} - \left(\sum_k n_k \mu_k \right)_{\text{initial}}$$

En remarquant que $(n_k)_{\text{final}} = (n_k)_{\text{initial}} + \nu_k \xi_{\text{éq}}$ nous avons :

$$\Delta G = \sum_k (\mu_{k,\text{final}} - \mu_{k,\text{initial}}) n_{k,\text{initial}} + \left(\sum_k \nu_k \mu_k \right)_{\text{final}} \xi_{\text{éq}}$$

Comme l'état final est un état d'équilibre chimique, le second terme est nul (la somme entre parenthèses est l'opposé de l'affinité chimique dans l'état d'équilibre). Dans le premier terme disparaissent les potentiels chimiques standard puisque les deux états extrêmes sont à la même température et il vient, en utilisant aussi l'identité de la pression dans les deux états :

$$\Delta G = RT \sum_{k,\text{gaz}} n_{k,\text{initial}} \ln \frac{y_{k,\text{final}}}{y_{k,\text{initial}}} + RT \sum_{j,\text{ph.c.}} n_{j,\text{initial}} \ln \frac{a_{j,\text{final}}}{a_{j,\text{initial}}} \quad (16.23)$$

Si les espèces en phase condensée sont toutes des solides purs (non miscibles), il ne reste dans la somme que le premier terme.

Nous laissons le soin au lecteur de vérifier que, dans le cas de la transformation étudiée page 11, la variation d'enthalpie libre du système est négative, ce qui est conforme aux prédictions du second principe dans le cas d'une transformation monotherme monobare purement chimique.

16.2.5.1.2 Création d'entropie liée à la transformation chimique Le chapitre CG02 nous a permis de relier la création d'entropie au sein du système et la variation d'enthalpie libre d'icelui lors d'une transformation monotherme monobare purement chimique :

$$\Delta G = -T S_{\text{créée}}$$

Nous déduisons de la relation précédemment obtenue l'expression de la création d'entropie dans le système :

$$S_{\text{créée}} = -R \sum_{k, \text{gaz}} n_{k, \text{initial}} \ln \frac{y_{k, \text{final}}}{y_{k, \text{initial}}} - R \sum_{j, \text{ph.c.}} n_{j, \text{initial}} \ln \frac{a_{j, \text{final}}}{a_{j, \text{initial}}} \quad (16.24)$$

16.2.5.1.3 Variation d'enthalpie du système Comme nous l'avons vu au chapitre CG06, la variation d'enthalpie du système se calcule, sur le chemin isotherme isobare associé, par la relation intégrale :

$$\Delta H = \int_0^{\xi_{\text{final}}} \Delta_r H(T, p, x) dx$$

Toute la difficulté est d'exprimer l'enthalpie de réaction. Cela n'est possible, sans calculs complexes, que dans les modèles usuels :

- mélange de gaz parfaits ;
- solides ou liquides sans volume molaire, strictement non miscibles ou en mélange idéal ;
- solutions aqueuses (ou non) assimilées à des solutions infiniment diluées.

Dans ces trois cas, on démontre (et nous l'admettons – la démonstration, sans difficulté particulière, mais qui utilise la relation de GIBBS-HELMHOLTZ, n'est pas exigible et est reportée en annexe) que l'enthalpie de réaction s'identifie à l'enthalpie standard d'icelle, indépendante évidemment de l'avancement. Le calcul de l'intégrale est alors élémentaire et il vient :

$$\Delta H = \xi_{\text{final}} \Delta_r H^\circ(T) \quad (16.25)$$

16.2.5.1.4 Transfert thermique avec l'extérieur Dans le cas d'une transformation monobare purement chimique, nous savons [chapitre CG2] que le transfert thermique avec l'extérieur s'identifie à la variation d'enthalpie du système. Par conséquent :

$$Q = \xi_{\text{final}} \Delta_r H^\circ(T)$$

16.2.5.1.5 Variation d'entropie du système Pour une transformation monotherme à la température T , nous calculons la variation d'entropie du système par la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ce qui donne :

$$\Delta S = \frac{\xi_{\text{final}} \Delta_r H^\circ(T)}{T} + S_{\text{créée}} \quad (16.26)$$

la création d'entropie étant donnée par la formule (16.24). On retrouve bien la relation générale obtenue pour une transformation monotherme :

$$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad S_{\text{échange}} = \frac{Q}{T}$$

16.2.5.2 Transformation adiabatique monobare

Lors d'une transformation adiabatique monobare purement chimique, le transfert thermique avec l'extérieur est, par définition, nul, comme la variation d'enthalpie du système. Si le système contenu dans le réacteur est le siège d'une transformation modélisée par une seule réaction chimique, par exemple exothermique, la température interne va augmenter et il est aisé d'exprimer l'augmentation maximale de température du système, avec des hypothèses relativement simples (mais pas souvent vérifiées en pratique !) :

- nous supposons le récipient à parois parfaitement adiabatiques (en pratique, il y a toujours des pertes thermiques) ;

- le système est un système modèle, constitué de gaz parfaits, de phases condensées sans volume molaire, en mélange idéal ou non miscibles, et ou d'une solution infiniment diluée.

Les variables pertinentes caractérisant l'état du système sont la température, la pression et les quantités de matière, fonctions de l'avancement de la réaction unique. Remplaçons le chemin monobare par un chemin isobare, il ne reste donc comme variables pertinentes que la température et l'avancement de la réaction chimique (dans les modèles utilisés, l'enthalpie du système est indépendante de la pression totale).

Deux méthodes (au moins !) sont envisageables :

- traduire la constance de l'enthalpie du système sur un chemin fictif adiabatique isobare en écrivant, par exemple, que la différentielle de l'enthalpie est nulle dans les variables T et ξ ;
- remplacer le chemin suivi par le système par un chemin fictif, constitué d'une transformation purement chimique, isotherme et isobare, et d'une transformation purement physique, consistant à modifier sa température à composition constante (les deux transformations étant effectuées dans cet ordre ou dans l'autre). Avec des hypothèses très simples de modélisation, cette méthode est souvent la plus rapide.

16.2.5.2.1 Première méthode L'enthalpie du système s'écrit $H(T, \xi)$. Sa différentielle a pour expression, dans les variables T et ξ :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{\xi} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_T d\xi$$

avec :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{\xi} = C(T, \xi) \quad \text{capacité thermique isobare du système}$$

et

$$\left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_T = \Delta_r H(T, \xi) \quad \text{enthalpie de réaction}$$

La constance de l'enthalpie sur le chemin isobare adiabatique se traduit par la relation $dH = 0$ soit par l'équation différentielle :

$$C(T, \xi) dT + \Delta_r H(T, \xi) d\xi = 0 \quad (16.27)$$

Connaissant les expressions en fonction de la température et de la composition des deux grandeurs capacité thermique et enthalpie de réaction, il est possible d'intégrer l'équation différentielle précédente, au moins numériquement, et d'obtenir la variation de température du système en fonction de la variation de l'avancement de la réaction chimique unique.

- Dans les modèles utilisés, l'enthalpie de réaction s'identifie à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$. Nous utilisons aussi, dans le cours et les exercices, l'indépendance de l'enthalpie standard par rapport à la température.
- La capacité thermique du système est égale à la somme de la capacité thermique du réacteur C_r et de la capacité thermique du milieu réactionnel : $C_{\text{milieu}} = \sum_k n_k(\xi) C_{p,k}(T)$. Pour simplifier encore les calculs, compte tenu de l'approximation précédente, nous remplaçons toutes les capacités thermiques molaires – en toute rigueur il faudrait prendre les capacités thermiques molaires partielles ! – par les capacités thermiques molaires standard, tabulées, nous les supposons indépendantes de la température et nous supposons que la capacité thermique du milieu réactionnel ne dépend pas de l'avancement de la réaction – cette hypothèse revient à prendre $\Delta_r C_p^\circ = 0$. ☹

Avec ces hypothèses plus que brutales, l'équation différentielle devient particulièrement simple :

$$C dT + \Delta_r H^\circ d\xi = 0 \quad (16.28)$$

et s'intègre en :

$$\Delta T = -\frac{\Delta_r H^\circ}{C} \xi_{\text{final}} \quad (16.29)$$

☹ Cette hypothèse simplificatrice n'est licite qu'en l'absence de tout changement d'état pour les constituants du système.

Bien entendu, la valeur mesurée de la variation de température est très souvent différente de celle ainsi calculée, compte tenu des (trop !) nombreuses approximations de calcul effectuées.

16.2.5.2.2 Seconde méthode Nous remplaçons le chemin réel, monobare et adiabatique, par un chemin fictif constitué de deux transformations successives.

- Sur la première partie du chemin (par exemple), se déroule uniquement la réaction chimique, jusqu'à l'avancement ξ_{final} , à la température initiale T_0 du système. Dans ces conditions, la variation d'enthalpie du système vaut, avec les hypothèses usuelles de modélisation :

$$\Delta H_1 = \xi_{\text{final}} \Delta_r H^\circ(T_0)$$

- Sur la seconde partie du chemin, le système subit une variation de température isobare qui l'amène de la température T_0 jusqu'à la température T_{finale} , à composition constante. Connaissant la capacité thermique isobare C du système (incluant celle du réacteur et celle du milieu réactionnel), avec les hypothèses maximales précédentes (C est indépendante de la température), on calcule la variation d'enthalpie du système :

$$\Delta H_2 = C \Delta T$$

La variation d'enthalpie du système sur l'ensemble du chemin étant nulle, on retrouve aisément la relation 16.29.

On se reportera avantageusement aux exercices de la feuille pour un exemple numérique et une application.

16.3 Systèmes en équilibre chimique

Dans cette section nous passons en revue quelques exemples de systèmes en équilibre chimique. Commençons par revoir les « lois de l'équilibre chimique », comme le dit la tradition.

16.3.1 Lois de l'équilibre chimique

La « loi » fondamentale est simplement la condition d'équilibre établi : $Q_r = K^\circ$ que nous avons abondamment utilisée. Signalons que cette relation a été proposée par Peter WAAGE, chimiste norvégien, et Cato Maximilian GULBERG, son beau-frère, mathématicien norvégien, en 1864 [Studies Concerning Affinity. Forhandlingar : Videnskabs - Selskabet i Christinia (Norwegian Academy of Science and Letters) : 35.] sous le nom de « Loi d'Action des Masses ». Cette expression a survécu à ses auteurs, même si J. VAN'T HOFF la reprend et l'explique en 1887, lui donnant l'importance qu'on lui connaît.

Signalons que GULDBERG et WAAGE obtinrent leur relation à partir de considérations cinétiques ; on peut se reporter à l'article Wikipedia en langue anglaise pour assouvir une curiosité légitime :

http://en.wikipedia.org/wiki/Law_of_mass_action

La seconde « loi » est en fait connue sous le nom de « relation de VAN'T HOFF », à ne pas confondre avec la loi éponyme qui régit le déplacement (ou rupture) d'équilibre sous l'effet d'une modification de température. La relation de VAN'T HOFF permet, comme nous l'avons démontré en début de ce chapitre, de caractériser la variation de la constante thermodynamique d'équilibre avec la température :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \quad (16.30)$$

16.3.2 Systèmes homogènes en phase gazeuse

Nous nous limitons à des mélanges de gaz parfaits. Dans ces conditions, le potentiel chimique a pour expression :

$$\mu_k = \mu_k^\circ(T) + RT \ln \frac{p_k}{p^\circ}$$

où $\mu_k^\circ(T)$ est le potentiel chimique du corps pur sous pression standard $\mu_k^*(T, p^\circ)$ et p_k la pression partielle du constituant dans le mélange. Selon les conditions opératoires (pression totale ou volume connus), nous exprimons la pression partielle du constituant sous la forme :

$$p_k = y_k p \quad \text{ou} \quad p_k = n_k \frac{RT}{V}$$

y_k étant la fraction molaire du constituant dans le mélange gazeux.

Le quotient réactionnel a donc pour expression, pour une réaction chimique (en phase gazeuse) d'équation $0 = \sum_k \nu_k B_k$:

$$Q_r = \prod_k \left(\frac{p_k}{p^\circ} \right)^{\nu_k} \quad \text{soit, par exemple : } Q_r = \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum_{\text{gaz}} \nu_k} \prod_k y_k^{\nu_k}$$

Nous observons que, si la somme des nombres stœchiométriques en phase gazeuse est nulle, le quotient de réaction est indépendant de la pression. Dans ce cas, nous disons que la pression **n'est pas facteur d'équilibre** puisqu'une modification de la pression totale ne change pas la valeur de Q_r , donc de l'affinité.

L'étude des systèmes homogènes ne présentant pas de difficulté majeure, nous renvoyons le lecteur aux exercices. Rappelons que, dans le cas d'un système homogène, l'état final est systématiquement un état d'équilibre chimique, même si l'avancement final peut être très proche de l'avancement maximal (dans le cas d'épuisement d'un réactif, l'affinité chimique ne serait plus définie puisque la fonction logarithme n'est définie que dans $\mathbb{R}^{+*}$!).

16.3.3 Système hétérogène gaz - phase(s) condensée(s)

Nous nous limitons ici à des systèmes où les constituants en phase condensée sont des corps purs. Le cas des solutions solides idéales sera étudié en exercice.

Dans ces conditions, l'activité des constituants en phase condensée est égale à 1 et le quotient réactionnel, pour une réaction chimique d'équation : $0 = \sum_k \nu_k B_k$, prend la forme suivante :

$$Q_r = \prod_{k, \text{gaz}} \left(\frac{p_k}{p^\circ} \right)^{\nu_k} \quad \text{soit, par exemple : } Q_r = \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum_{\text{gaz}} \nu_k} \prod_k y_k^{\nu_k}$$

Reprenons l'exemple de la décomposition thermique du carbonate de calcium en oxyde de calcium et dioxyde de carbone, modélisée par la réaction chimique unique d'équation :



Les indices d'état physique sont désormais omis, du fait de l'absence d'ambiguïté. Nous avons montré page 13 que la condition d'équilibre chimique s'écrivait, dans l'approximation de linéarisation de l'affinité chimique standard :

$$p_{\text{éq}} = p^\circ K^\circ(T) \quad \text{avec} \quad \ln K^\circ(T) = -\frac{21,5 \times 10^3}{(T/\text{K})} + 19,1$$

ou encore :

$$0 = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \frac{p_{\text{éq}}}{p^\circ} \quad \text{avec} \quad \mathcal{A}^\circ(T)/\text{J mol}^{-1} = 159 \times (T/\text{K}) - 179 \times 10^3 \quad (16.32)$$

Considérons un système – en équilibre chimique ou non – constitué de carbonate de calcium, d'oxyde de calcium et de dioxyde de carbone. L'état intensif de ce système est parfaitement caractérisé par la donnée de la pression p et de la température T et nous pouvons donc associer à ce système (en fait, à toute une classe de systèmes ayant le même état intensif mais différant les uns des autres par les valeurs des quantités de matière des constituants) un point du plan (T, p) .

Cherchons dans ce plan l'ensemble des points caractérisant les systèmes stables contenant les **trois** constituants, autrement dit les systèmes en équilibre chimique pour lesquels l'affinité chimique est nulle : ce sont les points du plan (T, p) appartenant à la courbe $(\mathcal{C})$ d'équation :

$$RT \ln \frac{p_{\text{éq}}}{p^\circ} = 159 \times (T/\text{K}) - 179 \times 10^3 \quad (16.33)$$

Il semble bien plus simple de travailler dans le plan $\left[X = T/\text{K} ; Y = \left(RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) / \text{J mol}^{-1} \right]$ où la courbe $(\mathcal{C})$ est une droite !

Par construction, tout point n'appartenant à la droite $(\mathcal{C})$ caractérise un système où les trois constituants doivent réagir entre eux. Considérons un point M situé – par exemple – « au dessus » de la droite $(\mathcal{C})$, c'est-à-dire un point d'ordonnée Y supérieure à l'ordonnée $Y_{\text{éq}}$ du point E caractérisant un système à l'équilibre chimique, à la même température T [figure 16.9].

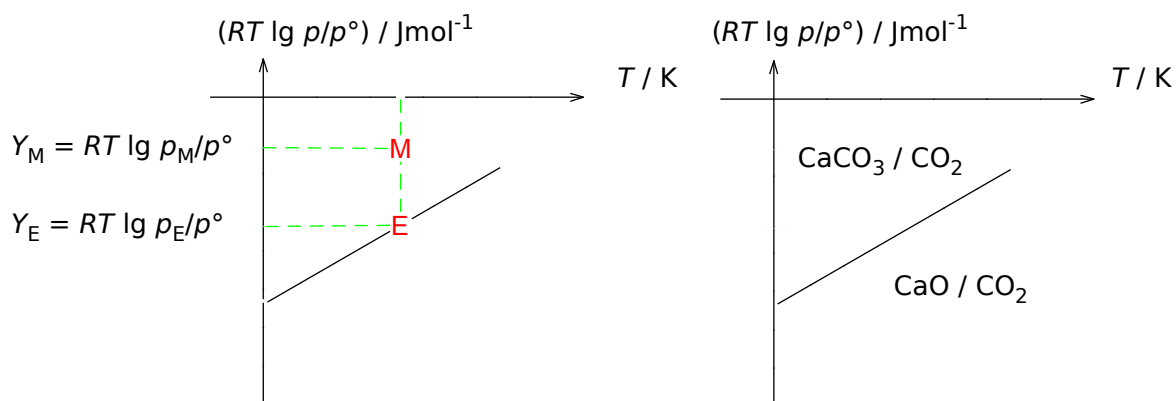


FIGURE 16.9 – Caractérisation graphique de l'état intensif d'un système

L'affinité chimique $\mathcal{A}(M)$ du système caractérisé par le point M a pour expression :

$$\mathcal{A}(M) = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \frac{p(M)}{p^\circ} \quad \text{soit} \quad \mathcal{A}(M) = Y(E) - Y(M) \quad (16.34)$$

Cette grandeur est négative et, pour satisfaire au critère d'évolution $\mathcal{A}(M) d\xi > 0$, la réaction chimique évolue dans le sens indirect, jusqu'à disparition de l'oxyde de calcium (en effet, l'affinité est indépendante de la quantité de ce constituant, et reste négative tant qu'il en subsiste dans le système ; la transformation ne s'arrête que lorsque l'oxyde de calcium a totalement disparu). Le point M caractérise par conséquent un système où le carbonate de calcium est stable en présence de dioxyde de carbone, à la température T et sous la pression p .

Inversement, un point M situé « sous » la droite (C) correspond à un système où l'oxyde de calcium est stable en présence de dioxyde de carbone, à la température T et sous la pression p .

Les points situés hors de la droite (C) appartiennent par conséquent aux domaines d'existence des deux solides, en présence de dioxyde de carbone.

16.3.4 Système faisant intervenir des solutés en phase aqueuse

16.3.4.1 Préliminaires et mise en garde

Le traitement des réactions en solution aqueuse est *a priori* beaucoup plus complexe qu'en phase gazeuse. En effet, si l'usage du modèle des gaz parfaits est fréquemment légitime, il est rarement possible de considérer que les solutions aqueuses sont suffisamment diluées pour que le potentiel chimique d'un soluté s'exprime aisément en fonction de la seule concentration molaire de celui-ci.

Néanmoins, les calculs ne sont aisés à développer (et encore...) que dans le modèle des solutions infiniment diluées, dans lequel nous nous plaçons délibérément, comme nous l'y invite aimablement le programme officiel. Néanmoins, nous nous souviendrons toujours, notamment en pratique expérimentale, que l'exploitation des mesures est délicate dès qu'il s'agit d'obtenir la valeur d'une constante d'équilibre !

En solution aqueuse nous sommes amenés à distinguer le solvant du ou des solutés :

- l'activité du solvant (de l'eau) est prise égale à 1 ;
- si la solution est suffisamment diluée, l'activité a_i d'un soluté est prise égale au rapport de sa concentration molaire c_i à la concentration de référence c° ;
- si la solution n'est plus suffisamment diluée (cas qui ne sera envisagé qu'en séance d'activités expérimentales), on pose :

$$a_i = \gamma'_i \frac{c_i}{c^\circ} \quad \text{avec} \quad \lim_{x_w \rightarrow 1} \gamma'_i = 1$$

Le « coefficient d'activité γ'_i » dépend de l'ensemble des concentrations molaires des solutés et de la température. Il traduit l'idée qu'en solution non infiniment diluée, un ion d'un certain type est entouré préférentiellement non par de l'eau, mais par des ions de charge opposée.

§ Le coefficient moyen d'activité d'un ion est la moyenne géométrique des coefficients d'activité des ions, pondérée par les nombres de charge d'iceux.

NOTE – En solution suffisamment diluée, un traitement électrostatique proposé en 1923 par DEBYE et HÜCKEL [Peter DEBYE et Erich HÜCKEL, « The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena », *Physikalische Zeitschrift*, vol. 24, 1923, p. 185-206] permet d'obtenir une expression explicite du coefficient moyen d'activité d'un ion §

d'un électrolyte fort $X_n Y_m$ sous la forme :

$$\lg \gamma'_i = -Az_+ z_- \frac{\sqrt{(I/c^\circ)}}{1 + Ba_0 \sqrt{(I/c^\circ)}}$$

Dans cette formule, z_+ et z_- sont les nombres de charge des deux ions, A et B des constantes qui s'expriment à l'aide des constantes fondamentales de la physique et du solvant et I est la « force ionique » de la solution, définie par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

c_i étant la concentration molaire dans la solution de l'ion de charge $z_i e$.

Si la force ionique n'est pas trop élevée (moins de $10^{-2} c^\circ$), une bonne approximation du coefficient d'activité moyen d'un ion, en solution aqueuse et à $T = 298 \text{ K}$, est donnée par la relation suivante :

$$\lg \gamma'_i = -0,5 z_+ z_- \sqrt{(I/c^\circ)}$$

Le coefficient moyen d'activité d'un ion peut donc facilement s'écarter de l'unité dès que la solution, même très diluée en l'ion, contient d'autres espèces fortement chargées.

Il est donc tout à fait vain, en solution aqueuse, de chercher à obtenir des résultats numériques avec une grande précision de calcul si on ne prend pas en compte l'écart à la dilution infinie. En particulier, le calcul de pH à plus d'une décimale n'a guère de sens.

Par ailleurs, la modélisation des phénomènes en solution aqueuse est souvent simplifiée, par l'oubli de la prise en compte de la présence de dioxyde de carbone, de complexes entre les cations et l'eau (rendant leurs solutions acides), de paires d'ions intimes.

Enfin, rappelons que l'électrode de verre, sauf cas très particuliers, est soumise à une « erreur alcaline » relativement importante dès que le pH de la solution dépasse 10, du fait de son manque de sélectivité vis-à-vis du cation hydrogène (elle est aussi sensible aux cations alcalins...).

16.3.4.2 Applications

Nous renvoyons le lecteur au chapitre 7 pour le traitement des problèmes de chimie en solution. Nous allons juste démontrer le critère de précipitation ou non d'un solide par mélange des solutions de ses ions constitutifs.

Considérons le problème suivant : que se passe-t-il lorsque nous mélangeons une solution aqueuse de nitrate de calcium et une solution aqueuse de sulfate de sodium ?

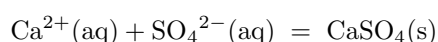
16.3.4.2.1 Modélisation Cette étape est en fait la plus délicate.

Il nous faut identifier toutes les espèces chimiques impliquées dans l'évolution du système et écrire les équations de réaction correspondantes. Très souvent, nous faisons des approximations consistant à négliger l'intervention d'espèces en quantité très faibles devant les quantités apportées, de façon à ce que le calcul soit réalisable sans moyens sophistiqués et que la résolution numérique du problème étudié ne se transforme pas en manipulation de méthodes d'approximation numériques !

Ces approximations sont fréquemment fondées sur des considérations de bon sens. Par exemple, l'introduction de constituants à caractère exclusivement acide en solution aqueuse ne pourra jamais conduire à une solution de pH supérieur à 7. Il n'y a donc pas à « vérifier des hypothèses », comme une lecture superficielle pourrait le laisser croire. Nous vérifions simplement si le calcul mené avec des approximations *a priori* raisonnables ne conduit à aucune contradiction interne.

Si tel n'est pas le cas, il nous faut recourir aux moyens informatiques. Par ailleurs, comme nous l'impose le programme, nous nous plaçons dans le modèle des solutions très diluées, en négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique des espèces en phase condensée.

Dans la situation étudiée, nous considérons que la seule réaction par laquelle le système peut évoluer est la formation de sulfate de calcium solide :



Ce faisant, nous négligeons :

- le caractère très faiblement basique de l'ion sulfate (le pK_a du couple $[\text{HSO}_4^-(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$ est voisin de 2) : c'est une approximation tout à fait légitime, validée par l'expérience : le pH de la solution est voisin de 7, donc la concentration des ions hydrogénosulfate est négligeable devant la concentration en ions sulfate.

- la présence de paires d'ions intimes ($\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) solvatées par l'eau : cette hypothèse est beaucoup plus critiquable mais nous l'envisageons pour la simplicité des calculs.
- la présence de dioxyde de carbone, qui agirait légèrement sur le pH de la solution et risquerait de faire intervenir la précipitation de carbonate de calcium : il suffit, pour que cette hypothèse soit légitime, de travailler sous atmosphère inerte.

La littérature fournit la valeur du « produit de solubilité » du sulfate de calcium ($pK_s = 4,0$ à la température $T = 298\text{ K}$) qui est la constante d'équilibre de l'équation de dispersion des ions constitutifs du solide. La constante d'équilibre de l'équation envisagée vaut donc l'inverse du produit de solubilité.

✎ REMARQUE – en séance de Travaux Pratiques, dans une détermination expérimentale du produit de solubilité du sulfate de calcium par mesure de la solubilité de ce constituant, nous ne pourrions ni valider la seconde approximation ni négliger le caractère non infiniment dilué des solutions.

16.3.4.2.2 Mise en équations Notons c_1 et c_2 les concentrations apportées respectivement en ions calcium et en ions sulfate. Pour déterminer l'évolution du système, nous calculons l'affinité chimique de la réaction de précipitation et nous déterminons son signe. Pour cela, nous supposons que le système contient une quantité infime de sulfate de calcium solide, quantité suffisante pour assurer une activité définie et unitaire de ce constituant, mais négligeable devant les quantités de matière apportées. Nous avons alors la relation :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} \quad \text{soit, tous calculs faits : } \mathcal{A} = RT \ln \frac{c_1 c_2}{K_s c^\circ{}^2} \quad (16.35)$$

Trois situations mutuellement exclusives apparaissent.

- $\frac{c_1 c_2}{c^\circ{}^2} < K_s$: l'affinité chimique est négative et la réaction évolue dans le sens de dissolution du solide. La trace apportée de sulfate de calcium disparaît ce qui signifie que, globalement, le système n'évolue pas : le mélange des solutions ne conduit pas à la précipitation du sulfate de calcium.
- $\frac{c_1 c_2}{c^\circ{}^2} = K_s$: l'affinité chimique est nulle et le système est en équilibre : il ne se passe rien.
- $\frac{c_1 c_2}{c^\circ{}^2} > K_s$: l'affinité chimique est positive et la réaction évolue dans le sens de la précipitation du sulfate de calcium. L'état final est alors un état d'équilibre chimique où l'affinité chimique est nulle et où $Q_r = K^\circ$ soit :

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}{c^\circ{}^2} = K_s$$

Nous retrouvons ainsi les résultats que nous avons admis en première année.

16.3.5 Évolution d'un système décrite par deux réactions indépendantes

16.3.5.1 Préliminaires

Dans le cas où l'évolution d'un système ne peut se résumer à une seule réaction chimique, il convient dans un premier temps de déterminer un jeu de réactions indépendantes permettant de modéliser la formation de tous les produits envisagés à partir des réactifs mis en œuvre. C'est très souvent le cas en solution aqueuse, notamment. Des méthodes systématiques existent, utilisant les ressources de l'algèbre linéaire dans les cas les plus complexes. Quant à nous, nous nous limitons aux systèmes pour lesquels la recherche des réactions indépendantes est très simple (quand elle n'est pas donnée par l'énoncé!).

De manière générale, les quantités de matière sont alors fonction d'autant d'avancements qu'il y a de réactions chimiques indépendantes : notons ξ_i l'avancement de la réaction d'équation (R_i) ; la quantité de chaque constituant a pour expression :

$$n_k = n_k(\text{initial}) + \sum_i \nu_{ki} \xi_i$$

en notant ν_{ki} le nombre stœchiométrique du constituant B_k dans l'équation (R_i).

Considérons par exemple une transformation isotherme isobare purement chimique du système ; le potentiel thermodynamique est l'enthalpie libre et la différentielle d'icelle a pour expression :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_k \mu_k dn_k$$

ou, en introduisant les avancements :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_k \mu_k \left(\sum_i \nu_{ki} d\xi_i \right) \quad (16.36)$$

Cette équation se réarrange aisément en :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \left(\sum_k \mu_k \nu_{ki} \right) d\xi_i \quad (16.37)$$

où l'on voit apparaître les affinités chimiques $\mathcal{A}_i = -\sum_k \mu_k \nu_{ki}$ des différentes réactions chimiques indépendantes :

$$dG = -S dT + V dp - \sum_i \mathcal{A}_i d\xi_i \quad (16.38)$$

Pour une transformation isotherme isobare purement chimique, l'enthalpie libre doit diminuer, ce qui nous donne un critère d'évolution complexe :

$$\sum_i \mathcal{A}_i d\xi_i > 0$$

Si le système est à l'équilibre chimique, l'enthalpie libre est minimale (avec présence de tous les constituants dans le système – les réactifs limitants ne sont pas épuisés – ce qui se traduit par la nullité de toutes les dérivées partielles de la fonction par rapport aux avancements :

$$\forall i : \mathcal{A}_i = 0 \quad \text{soit} \quad \forall i : Q_{ri} = K_i^\circ$$

Conformément à l'usage établi, nous disons que « tous les équilibres chimiques sont établis ».

16.3.5.2 Étude d'un exemple

Nous allons traiter l'exemple de la décomposition thermique de l'iodure d'ammonium solide $\text{NH}_4\text{I(s)}$. Dans une enceinte indéformable de volume V est introduite à température ambiante une quantité a d'iodure d'ammonium, suffisante pour que le solide soit présent dans le système quelles que soient les conditions. Une fois le vide fait dans l'enceinte, celle-ci est portée à une certaine température T . On observe que la pression totale p se stabilise rapidement à la valeur $p_1 = 0,90 p^\circ$. Si on attend suffisamment longtemps, on observe que la pression évolue lentement pour atteindre finalement une valeur p_2 différente de p_1 .

On précise qu'à la température T , la constante thermodynamique K_2° de la réaction d'équation :



vaut $K_2^\circ = 1/64$

L'objectif est d'interpréter les phénomènes observés, de prévoir si la pression finale p_2 est plus grande ou plus petite que p_1 et de déterminer la valeur de p_2 .

On peut imaginer que :

- dans un premier temps, l'iodure d'ammonium se décompose rapidement pour donner de l'iodure d'hydrogène et de l'ammoniac selon la réaction d'équation :



Le système se met alors en équilibre chimique (le solide n'est pas limitant, par hypothèse) ce qui permet à la pression de se stabiliser à la valeur p_1 .

- dans un second temps, mais beaucoup plus lentement, l'iodure d'hydrogène se dissocie partiellement selon la réaction d'équation (16.39), ce qui perturbe évidemment la décomposition de l'iodure d'ammonium.

La décomposition de l'iodure d'hydrogène ne change évidemment pas la quantité totale de gaz présent dans l'enceinte, donc n'est pas en soi directement responsable de la variation de la pression totale. Considérons alors la première étape : si de l'iodure d'hydrogène disparaît, le quotient de réaction diminue et devient inférieur à la constante K_1° . L'affinité chimique $\mathcal{A}_1 = RT \ln K_1^\circ / Q_{r1}$ devient alors positive et la réaction évolue dans le sens direct pour satisfaire au critère général d'évolution spontané. Ainsi se

forme-t-il plus d'ammoniac et d'iodure d'hydrogène, ce qui contribue à une augmentation de la pression dans l'enceinte. Nous pouvons donc prévoir que **la pression finale p_2 est supérieure à la pression intermédiaire p_1 .**

Dans la première partie de l'évolution du système, seule la réaction chimique d'équation (16.40) est à prendre en compte. Il se forme des quantités équimolaires d'ammoniac et d'iodure d'hydrogène, ce qui permet d'écrire $p(\text{NH}_3) = p(\text{HI}) = p_1/2$ et :

$$K_1^\circ = Q_{r1,\text{éq}} = \left(\frac{p_1}{2p^\circ}\right)^2 \quad \text{soit, numériquement : } K_1^\circ = 0,45^2 = 0,2025$$

Dans la seconde partie de l'évolution du système, il faut tenir compte des deux réactions chimiques (16.40) et (16.39). Notons ξ_1 et ξ_2 leurs avancements respectifs à l'équilibre chimique établi, autrement dit dans l'état final. Le tableau d'avancement complet rassemble les expressions des diverses quantités de matière, ainsi que de la quantité totale de gaz dans l'enceinte et les pressions partielles des gaz dans l'enceinte à l'équilibre chimique, en fonction de p_2 .

TABLEAU 16.5 – Tableau d'avancement pour la décomposition de l'iodure d'ammonium

Constituant	NH ₄ I	NH ₃	HI	H ₂	I ₂	gaz
État initial	a	0	0	0	0	0
État d'équilibre chimique	$a - \xi_1$	ξ_1	$\xi_1 - 2\xi_2$	ξ_2	ξ_2	$2\xi_1$
Fractions molaires (gaz)	–	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - 2y(\text{I}_2)$	$y(\text{I}_2)$	$y(\text{I}_2)$	–

Les deux conditions d'équilibre s'écrivent, en remarquant que la pression partielle en diiode est égale à la pression partielle en dihydrogène (on a omis les indices « éq » pour la lisibilité des formules) :

$$\frac{p(\text{NH}_3)}{p^\circ} \frac{p(\text{HI})}{p^\circ} = K_1^\circ \quad \text{et} \quad \frac{p(\text{I}_2)}{p(\text{HI})} = \sqrt{K_2^\circ}$$

ou encore, en introduisant les fractions molaires des différents constituants :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{p_2}{p^\circ}\right)^2 \left(\frac{1}{2} - 2y(\text{I}_2)\right) = K_1^\circ \quad \text{et} \quad \frac{y(\text{I}_2)}{\frac{1}{2} - 2y(\text{I}_2)} = \sqrt{K_2^\circ}$$

La seconde équation nous conduit à la valeur de la fraction molaire en diiode, donc aux valeurs de toutes les fractions molaires. En reportant dans la première équation la valeur obtenue, nous obtenons la valeur de la pression totale p_2 . Tous calculs faits (sauf erreur) il vient :

$$y(\text{I}_2) = y(\text{H}_2) = \frac{1}{2(1 + 2\sqrt{K_2^\circ})} \quad \text{et} \quad p_2 = p_1 \sqrt{1 + 2\sqrt{K_2^\circ}} \quad (16.41)$$

On retrouve bien le fait que la pression finale est supérieure à la pression intermédiaire.

✎ REMARQUE – On aurait aussi pu observer que, du fait que seul l'iodure d'ammonium avait été introduit dans le milieu, la quantité d'élément iode doit être égale à la quantité d'élément azote, aussi bien à l'état solide qu'à l'état gazeux. On obtient ainsi la relation :

$$p(\text{NH}_3) = p(\text{HI}) + 2p(\text{I}_2)$$

d'où l'on déduit immédiatement $p(\text{NH}_3) = p_2/2$ et qui, couplée aux deux conditions d'équilibre et à l'égalité $p(\text{I}_2) = p(\text{H}_2)$, permet d'accéder aux quatre pressions partielles et, par conséquent, à la pression totale sans passer par le tableau d'avancement.

16.4 Caractérisation de l'état intensif d'un système : nombre de degrés de liberté, variance des systèmes en équilibre chimique

L'état intensif d'un système en équilibre thermodynamique est défini par l'ensemble des valeurs des paramètres intensifs qui le caractérisent : pression, température, fractions molaires dans les phases qui ne sont pas constituées de corps purs, éventuellement potentiel électrique ou tension superficielle. Les systèmes qui ont le même état intensif forment une classe d'équivalence et diffèrent entre eux par la quantité totale de matière qu'ils contiennent (et les quantités des corps purs en phase condensée).

NOTE – Il est plus prudent, dans cette étude, de ne pas utiliser les pressions partielles des constituants gazeux comme paramètres de composition. En effet, la pression partielle renferme deux informations de nature différente – une information sur la pression et une sur la composition – ce qui est à éviter. Il vaut mieux privilégier les fractions molaires et la pression totale.

Pour des raisons de simplicité, nous excluons de l'étude les systèmes comportant des solutés chargés en phase aqueuse.

16.4.1 Objectifs et définitions

Nous nous fixons deux objectifs :

- déterminer le nombre minimal (et la nature) des paramètres intensifs dont l'opérateur **doit** indépendamment se donner les valeurs pour pouvoir calculer les valeurs de tous les autres paramètres intensifs (ainsi est connu l'état intensif du système) ;
- déterminer le nombre maximal (et la nature) des paramètres intensifs dont l'opérateur **peut** indépendamment se donner les valeurs sans que l'état du système ne change, c'est-à-dire sans qu'un constituant disparaisse.

DÉFINITION

Ces deux nombres sont identiques et constituent ce que l'on appelle le « nombre de degrés de liberté d'un système » en équilibre thermodynamique. Il est simplement égal à la différence entre le nombre de paramètres intensifs de description, dans une modélisation donnée, et le nombre de relations indépendantes qui les lient.

Si le nombre de degrés de liberté est négatif, c'est que l'opérateur a fixé trop de conditions incompatibles entre elles : le système ne peut exister avec les conditions imposées et, en général, un constituant disparaît (cette situation apparaît en général dans le cas où le système contient plusieurs constituants en phase condensée, non miscibles).

Il suffit donc, pour déterminer le nombre de degrés de liberté du système, de recenser :

- **tous** les paramètres intensifs de description du système, éventuellement dépendants les uns des autres, **dans une modélisation définie** ;
- **toutes** les relations indépendantes qui les lient ;

et de faire la différence entre les deux nombres obtenus. Plutôt que l'utilisation d'une relation générale, connue sous le nom de « théorème de GIBBS », nous privilégions – comme le sous-entend le programme officiel – une étude au cas par cas, compte tenu de la particularité de chaque système où les équilibres physiques et chimiques peuvent ou non être établis.

✎ REMARQUE – L'étape de modélisation est absolument essentielle : nous verrons sur les exemples que le changement de modélisation d'une phase gazeuse (ou d'une ou plusieurs phases condensées) peut considérablement modifier le nombre et la nature des degrés de liberté du système !

Le système est supposé décrit par un nombre n de constituants chimiques, dispersés éventuellement dans plusieurs phases en équilibre. Il y a par conséquent N constituants physico-chimiques. Dans certaines situations, une espèce chimique peut être présente dans deux phases simultanément (cette situation est délicate à traiter et ne fera l'objet que d'exercices puisque nous nous limitons essentiellement à des systèmes dont l'évolution est modélisée par une seule réaction physico-chimique).

Recenser les paramètres intensifs de description n'est pas très difficile, une fois choisie la modélisation des différents constituants. Outre la pression et la température (les paramètres « physiques » – et, éventuellement, d'autres variables comme le potentiel électrique, le cas échéant), il y a donc un certain nombre de paramètres de composition qui sont les fractions molaires des constituants dans les phases au moins binaires. Pour un corps pur dans sa phase, il n'y a pas à faire intervenir de paramètre de composition.

Le recensement des relations indépendantes entre paramètres intensifs est un peu plus délicat. Elles sont de quatre types :

- dans chaque phase au moins binaire, la somme des fractions molaires des constituants est égale à 1 ; il y a autant de relations de ce type que de phases non pures.
- si un constituant chimique est présent en équilibre dans plusieurs phases, on écrit l'uniformité du potentiel chimique dans le système.

- si des équilibres chimiques (ou physico-chimiques) sont établis, on écrit les conditions d'équilibre sous la forme $Q_r = K^\circ(T)$, qui fournissent autant de relations entre la température, la pression (éventuellement) et certaines fractions molaires (éventuellement) en phase au moins binaire.
- si certaines particularités liées à la constitution du système sont imposées (température et/ou pression fixée(s), relation particulière entre certaines fractions molaires – comme dans l'étude menée à la sous-section 5.3.5 – celles-ci sont écrites et imposent des relations supplémentaires entre paramètres intensifs en diminuant le nombre de degrés de liberté du système.

La transformation au sein du système est modélisée par un ensemble de r réactions purement chimiques **indépendantes** (entre les n constituants chimiques) et, en tout, R réactions physico-chimiques **indépendantes** faisant intervenir les N constituants physico-chimiques. Ces r réactions chimiques et ces R réactions physico-chimiques se traduisent par des équations de réaction **indépendantes**, en nombre r et R respectivement §.

§ Indépendantes, au sens où elles ne sont pas combinaison linéaire les unes des autres. La recherche du nombre minimal de réactions indépendantes nécessaires à la description du système et des équations correspondantes peut être systématique, à l'aide des outils de l'algèbre linéaire, en cas de besoin [chapitre 9, annexe].

Si le système est à l'équilibre (et seulement dans ces conditions !), on écrit alors R conditions d'équilibre physico-chimiques, prenant en compte à la fois les équilibres de phase et les équilibres purement chimiques, comme nous allons le voir très rapidement sur un premier exemple.

DÉFINITION : VARIANCE D'UN SYSTÈME EN ÉQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE

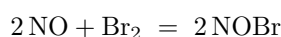
La **variance** d'un système en équilibre physico-chimique (plus généralement, de l'ensemble des systèmes de même constitution physico-chimique) est le nombre de degrés de liberté **du système le plus général**, sans particularités aucunes.

Cette définition appelle plusieurs observations :

- en premier lieu, en toute rigueur, il conviendrait de ne calculer la variance que de systèmes où sont établis des équilibres physico-chimiques. Mais on tolère usuellement de ne pas respecter cet impératif et l'on calcule souvent la variance d'un système stable où aucun équilibre chimique ou physique n'est établi.
- on ne calcule, toujours en toute rigueur, que la variance du système le plus général. Mais, là encore, la tolérance existe et nombre de chimistes confondent variance et nombre de degrés de liberté, même pour un système particularisé.
- le nombre de degrés de liberté porte aussi le nom de « variance réduite » ou de « variance particularisée ».

16.4.2 Premier exemple

Considérons un système constitué de dibrome Br_2 et de monoxyde d'azote NO . Ces deux composés peuvent réagir pour donner du bromure de nitrosyle NOBr selon la réaction **chimique** d'équation :



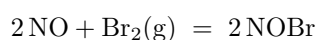
Dans les conditions de température et de pression choisies, le bromure de nitrosyle est gazeux, tout comme le monoxyde d'azote. En revanche, le dibrome peut être présent soit uniquement sous forme gaz (pression partielle dans le mélange gazeux inférieure à sa pression de vapeur saturante à la température de travail) soit en équilibre liquide / vapeur.

✎ REMARQUE – Nous négligeons dans la modélisation :

- la présence des intermédiaires réactionnels (il est clair que la réaction de formation du bromure de nitrosyle ne peut être un acte élémentaire) ;
- la dimérisation du monoxyde d'azote.

Par conséquent, deux types de systèmes en équilibre peuvent être envisagés :

- un système homogène gazeux où seule la réaction chimique d'équation :

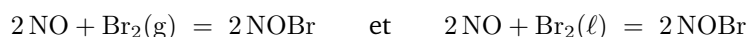


intervient (les indices (g) sont omis pour l'oxyde d'azote et le bromure de nitrosyle) ; il n'y a alors, si le système est en équilibre (chimique) qu'une seule condition d'équilibre : $Q_{r1} = K_1^\circ$

- un système hétérogène constitué de dibrome liquide pur et d'une phase gazeuse ternaire, pour lequel deux réactions physico-chimiques indépendantes doivent être envisagées, par exemple :



ou, ce qui est équivalent :



Si le système est en équilibre (hypothèse implicite) nous écrivons les deux conditions d'équilibre sous la forme suivante :

- en utilisant le premier jeu d'équations : $Q_{r1} = K_1^\circ$ et $\mu(\text{Br}_2(\ell)) = \mu(\text{Br}_2(\text{g}))$
- en utilisant le second jeu d'équations : $Q_{r1} = K_1^\circ$ et $Q_{r2} = K_2^\circ$

16.4.2.1 Cas du système homogène gazeux

Si le système est homogène, le nombre de paramètres intensifs de description est de **cinq** : trois fractions molaires dans la phase gazeuse ternaire, pression et température. Le nombre de relations indépendantes est égal à **deux** : $\sum_{\text{gaz}} y_i = 1$ et $Q_{r1} = K_1^\circ$. Par conséquent, pour un système en équilibre sans particularité aucune (système dit « le plus général »), le nombre de degrés de liberté (donc la variance) est égal à **trois** : le système le plus général (en équilibre physico-chimique) est dit *trivariant*.

Il est donc possible de choisir arbitrairement les valeurs :

- de la pression, de la température et d'une fraction molaire ;
- de la pression (ou de la température) et de deux fractions molaires.

En revanche, les trois fractions molaires étant liées par la relation $\sum_{\text{gaz}} y_i = 1$, il n'est pas possible de choisir les valeurs de ces trois variables indépendamment.

On peut aussi imposer les valeurs de la pression et de la température et imposer une relation entre fractions molaires (c'est souvent plus simple que d'imposer la valeur d'une fraction molaire particulière).

Nous laissons le lecteur vérifier qu'avec l'un ou l'autre choix, il est possible avec les deux relations indépendantes $\sum_{\text{gaz}} y_i = 1$ et $Q_{r1} = K_1^\circ$ de calculer les valeurs des paramètres manquants.

16.4.2.2 Cas du système diphasé

Le nombre de paramètres de description reste égal à **cinq** : les trois fractions molaires dans la phase gazeuse ternaire, la pression et la température. En revanche, le nombre de relations indépendantes augmente d'une unité puisqu'il y a maintenant deux conditions d'équilibre en plus de la relation $\sum_{\text{gaz}} y_i = 1$. Par conséquent, le nombre de degrés de liberté du système le plus général en équilibre (donc la variance) chute d'une unité et passe à **deux** : le système le plus général (en équilibre physico-chimique) est dit *divariant*.

Il est donc possible (nous laissons le lecteur le vérifier) de choisir indépendamment les valeurs :

- de la pression et de la température ;
- de la température et d'une fraction molaire ;
- de la pression et d'une fraction molaire ;
- de deux fractions molaires.

⚠ REMARQUE – L'utilisation dans ce cas des pressions partielles comme variables de composition aurait posé quelques difficultés. En effet, les cinq variables auraient été les trois pressions partielles, la température et la pression totale ; les trois relations seraient les deux conditions d'équilibre et la traduction de la « loi de DALTON » : $\sum_{\text{gaz}} p_i = p$, ce qui donne évidemment une variance toujours égale à deux. Mais, autant il aurait été possible de fixer arbitrairement soit la pression et la température, soit deux pressions partielles, autant il n'aurait pas été possible de fixer indépendamment la pression partielle en dibrome et la température car ces deux grandeurs sont liées par la condition d'uniformité du potentiel chimique.

16.4.2.3 Cas d'un système particularisé

Considérons le système physico-chimique précédent, mais avec une condition particulière : le système est obtenu, à l'état d'équilibre, à partir uniquement de bromure de nitrosyle (nous étudions par exemple la décomposition du bromure de nitrosyle dans un récipient fermé).

Dans ces conditions, la quantité de dibrome formé est égale à la moitié de la quantité de monoxyde d'azote formé.

16.4.2.3.1 Système monophasé Dans ce cas, la relation entre grandeurs extensives (des quantités de matière) se traduit par une relation entre fractions molaires (grandeurs intensives) puisque le dibrome et le monoxyde d'azote sont exclusivement présents en phase gazeuse. Il y a donc une relation supplémentaire entre variables intensives imposée par l'expérimentateur, ce qui fait chuter le nombre de degrés de liberté de trois à deux.

16.4.2.3.2 Système diphasé Dans ce cas, la relation entre quantités de matière dans l'ensemble des deux phases ne se traduit pas par une relation entre variables intensives (dans la phase gazeuse). Il n'y a donc aucune particularisation et le nombre de degrés de liberté reste égal à deux.

16.4.3 Deux exemples simples de mise en œuvre

16.4.3.1 Décomposition thermique du carbonate de calcium

Le système le plus général est constitué de deux solides non miscibles, sans volume molaire, et de dioxyde de carbone gazeux, assimilé à un gaz parfait. L'équation de réaction unique est, comme nous l'avons vu :



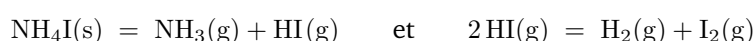
Compte tenu de la modélisation, seuls deux paramètres intensifs ont des valeurs que l'on peut choisir : la pression et la température. Chaque constituant étant pur dans sa phase, il n'y a aucun paramètre de composition pertinent.

Si le système est en équilibre chimique, la condition d'équilibre s'écrit $p = K^\circ(T)p^\circ$, indiquant une relation entre la température et la pression. Ainsi la variance du système (implicitement le plus général) vaut-elle **un** : l'opérateur peut librement choisir soit la pression, soit la température, mais pas les deux à la fois.

Nous laissons le lecteur vérifier qu'un système engendré par la décomposition du carbonate de calcium ne présente aucune réduction du nombre de degrés de liberté, même si les quantités d'oxyde de calcium et de dioxyde de carbone sont désormais égales.

16.4.3.2 Décomposition thermique de l'iodure d'ammonium

Comme nous l'avons vu, le système le plus général en équilibre chimique est constitué de l'iodure d'ammonium solide et des quatre constituants gazeux NH_3 , HI , I_2 et H_2 . Deux réactions chimiques indépendantes permettent de caractériser son évolution :



L'état intensif du système le plus général est caractérisé par **six** variables : pression, température et quatre fractions molaires en phase gazeuse. Il existe **trois** relations entre ces six variables : $\sum_{\text{gaz}} y_i = 1$ et les deux conditions d'équilibre. Par conséquent le nombre de degrés de liberté du système le plus général (la variance) est égal à **trois**.

Dans le cas que nous avons étudié, le système à l'équilibre est issu de la décomposition de l'iodure d'ammonium solide. Nous avons observé que la connaissance de la température (donc des constantes d'équilibre) suffisait à déterminer les valeurs de la pression totale et des fractions molaires en phase gazeuse : c'est donc que le nombre de degrés de liberté est passé à un, du fait de deux relations supplémentaires indépendantes, par exemple :

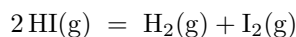
$$y(\text{I}_2) = y(\text{H}_2) \quad \text{et} \quad y(\text{NH}_3) = 1/2$$

16.4.4 Deux cas délicats

Les difficultés se présentent quand l'un des paramètres d'état (pression, plus rarement température) n'est pas facteur d'équilibre, autrement dit quand le quotient de réaction ne dépend pas de la pression ($\sum_{\text{gaz}} \nu_i = 0$) ou quand la constante d'équilibre ne dépend pas de la température ($\Delta_r H^\circ = 0$). Dans ce cas, aucune des conditions d'équilibre ne permet de calculer la valeur de ce paramètre et il est donc nécessaire de s'en donner *a priori* la valeur, ce qui réduit d'une unité le nombre de degrés de liberté du système.

16.4.4.1 Premier exemple

Considérons un système constitué, en phase gazeuse parfaite, d'iodure d'hydrogène HI, de diiode I₂ et de dihydrogène H₂. L'évolution de ce système est régie par la seule réaction chimique d'équation :



L'état intensif du système le plus général est décrit par **cinq** variables intensives : les trois fractions molaires en phase gazeuse, la pression et la température. Deux relations existent entre ces paramètres : la condition d'équilibre et la traduction du caractère ternaire de la phase gazeuse ($\sum_{\text{gaz}} y_i = 1$). La variance (le nombre de degrés de liberté du système le plus général) est donc égale à **trois**.

Ceci dit, il n'est pas possible de calculer la valeur de la pression à partir des deux relations puisque la condition d'équilibre s'écrit :

$$\frac{y(\text{HI})^2}{y(\text{H}_2) y(\text{I}_2)} = K^\circ(T)$$

la pression n'étant pas facteur d'équilibre ici.

Même si les fractions molaires à l'équilibre sont indépendantes de la pression, une fois fixée la température, il est nécessaire de se donner la valeur de la pression pour **définir** l'état intensif du système. Par conséquent, même si la variance du système le plus général est bien égale à trois, le nombre de degrés de liberté « réel » du système est égal à deux puisque, une fois donnée la valeur de la pression, il ne reste plus que deux paramètres dont la valeur peut être librement choisie, parmi les fractions molaires et la température.

✎ REMARQUE – Aux fortes pressions, le résultat est sans doute différent puisque le mélange ne se comporte plus comme un gaz parfait et le quotient réactionnel dépend *a priori* de la pression.

16.4.4.2 Second exemple

Prenons le cas d'un système constitué uniquement d'espèces chimiques en phase condensée, non miscibles. Par exemple, le système constitué de fer Fe(s) et des deux oxydes FeO(s) et Fe₃O₄(s). Nous supposons comme d'habitude le potentiel chimique des phases condensées indépendant de la pression et nous considérons (ce n'est pas parfaitement exact) que les trois solides sont non miscibles et forment donc trois phases solides pures.

Une seule réaction chimique suffit à traduire l'évolution de ce système, d'équation :



Les données thermodynamiques montrent que l'affinité chimique standard, dans l'approximation de linéarisation d'icelle (on suppose que le passage du fer(α) au fer(γ) à environ 1200 K ne change pratiquement pas les données thermodynamiques du problème), a pour expression :

$$\mathcal{A}^\circ(T)/\text{J mol}^{-1} = 54,0 \times 10^3 - 56,3 \times (T/\text{K}) \quad (16.43)$$

La réaction est donc exothermique dans le sens direct (sens de la dismutation de l'oxyde FeO) et l'entropie standard de réaction est positive, ce qui ne pouvait pas être prévu à l'avance ($\sum_{\text{gaz}} \nu_i = 0$). La température d'inversion est $T_i = 960 \text{ K}$.

L'affinité chimique d'un système constitué des trois oxydes est égale à l'affinité chimique standard, puisque le quotient réactionnel vaut un (toutes les activités des solides sont unitaires). Par conséquent, elle ne dépend que de la température (la pression n'est pas facteur d'équilibre). Nous observons que :

- si $T < T_i$, l'affinité chimique est positive, la réaction chimique évolue dans le sens direct et l'oxyde FeO disparaît totalement – puisque l'affinité chimique ne dépend pas de sa quantité de matière – au profit d'un mélange d'oxyde magnétique Fe₃O₄ et de fer.
- si $T > T_i$, l'affinité chimique est négative, la réaction chimique évolue dans le sens indirect et l'oxyde FeO se forme au détriment du réactif limitant, Fe₃O₄ ou Fe, qui disparaît totalement : FeO coexiste avec l'un ou l'autre des deux constituants précédents, mais pas avec les deux.
- si $T = T_i$, l'affinité chimique est nulle et le système est stable, en équilibre chimique : les trois solides coexistent. Il n'existe donc qu'une seule température (dont la valeur est indépendante de la pression, dans le modèle de description utilisé) pour laquelle le système des trois solides est stable.

Est-il possible de retrouver ce résultat par un calcul du nombre de degrés de liberté du système ? Bien entendu !

L'état intensif du système des trois solides non miscibles est déterminé uniquement par la donnée de la température et de la pression (les phases sont toutes constituées de corps purs, il n'y a donc pas de paramètre de composition). **Si l'équilibre chimique est réalisé**, la condition d'équilibre est satisfaite et, comme $Q_r = 1$, elle impose la condition $K^\circ(T) = 1$ et fixe par conséquent la valeur de la température (la constante d'équilibre varie de façon monotone avec la température). Il reste donc libre le choix de la pression (le système n'a qu'un degré de liberté).

D'autres exemples seront étudiés dans les exercices, dont un en solution aqueuse où il ne faut pas oublier de recenser toutes les espèces et compter la neutralité électrique comme relation constitutive du système.

*
* *