

Titre : Evolution d'un système chimique

Élément imposé : Grandeur de réaction

Niveau : Licence (2^{ème} année)

Prérequis : Principes de la thermodynamique
Grandeurs thermo et identités thermo
Potentiel chimique

Plan :

Introduction

1. Grandeurs de réaction

1.1. Définition générale d'une grandeur de réaction

1.2. Grandeur standard de réaction

1.3. Relations entre les grandeurs standards de réaction

2. Critère et conditions d'évolution d'un système chimique

2.1. L'affinité chimique

2.1.1. Définition

2.1.2. Critère d'évolution d'un système chimique

2.2. Lien entre l'affinité chimique et les fonctions thermo

2.3. Quotient réactionnel et constante d'équilibre

2.3.1. Expressions de $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$ en fonction du quotient réactionnel

2.3.2. Expressions de $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la cte d'équilibre

2.4. Détermination du sens d'évolution d'un système chimique

2.5. Illustration graphique de $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$

2.6. Influence de la température sur la constante d'équilibre

3. Optimisation d'un procédé chimique

3.1. Objectifs

3.2. Loi de modération

3.3. Variation de la T°

3.4. Variation de la pression

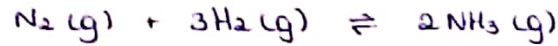
3.5. Ajout d'un constituant actif

Conclusion

Introduction

La synthèse de l'ammoniac est un des procédés catalytiques les plus importants dans l'industrie chimique. À la base de l'industrie des engrais azotés, elle assure l'autosuffisance en céréales de nombreux pays.

En 1909, Haber découvre l'effet catalytique du fer sur la réaction entre le diazote et le dihydrogène.



Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé est industrialisé.

En 1920, un premier réacteur produisant 15 000 tonnes de NH_3 par an est mis en service.

En 2019, 170 millions de tonnes sont produites par an par ce procédé.

Pour effectuer cette synthèse, il faut trouver les conditions opératoires optimales. Sur le plan financier, le succès d'un industriel est de minimiser le coût de production et d'obtenir le rendement le plus élevé possible.

L'étude thermodynamique de cette synthèse est d'une grande aide pour maximiser ce facteur.

Énoncer le plan.

PC-PC
tout en un
DUNOD

1. Grandeurs de réaction

1.1. Définition générale d'une grandeur de réaction

Pour définir une grandeur de réaction, il faut une grandeur x extensive d'un système chimique en réaction chimique. Cette grandeur x est donc une fonction des paramètres physiques du système, à savoir T et P , et également de l'avancement de la réaction ξ .

On définit la grandeur de réaction comme étant la dérivée partielle de x par rapport à l'avancement ξ , en prenant T et P fixes.

$$\Delta_r x = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

H. prépa
2^e année

~~Dans un système fermé, on peut relier la variation de la grandeur x à la variation de l'avancement~~

ou ν_i coefficient stœchiométrique algébrique ($\nu_i < 0$ réactif ; $\nu_i > 0$ produit)
~~On peut donc exprimer la grandeur de réaction comme étant~~

$$\Delta_r x = \sum \nu_i x_i$$

H. prépa
2^e année

~~avec $x_i = \left(\frac{\partial x}{\partial n_i} \right)$ grandeur~~
~~extensive partielle de x~~
[x dépend de P, T et ξ]
 $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial x}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \Delta_r x d\xi$
Pour une transformation isobare et isotherme

$$\Delta_r x = \frac{dx}{d\xi} \rightarrow dx = \Delta_r x \cdot d\xi$$

H. prépa
2^e année

la grandeur de réaction ne dépend plus que de ξ

Remarques

$\Delta_r x$ est associé à une équation de réaction car sa définition fait intervenir ξ

$\Delta_r x$ a pour dimension celle de x divisée par une quantité de matière

$\Delta_r x$ dépend de l'état physique des différents constituants

$$\Delta_r x \neq \Delta x$$

$\Delta_r x$ est défini pour chaque état du système

Δx est défini entre deux états du système

$$\Delta x = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r x d\xi$$

$\Delta_r x$ est une grandeur intensive molaire

H. prépa
2^e année

1.2. Grandeur standard de réaction

La grandeur standard de réaction est définie par

$$\Delta_r x^\circ = \sum \nu_i x_i^\circ$$

avec x_i° grandeur molaire partielle ^{standard} du constituant i . x_i° est prise à la pression standard de 1 bar et ne dépend donc plus que de la température

$\Delta_r x^\circ$ ne dépend donc également plus que de la température

$\Delta_r x^\circ$ est une grandeur intensive

H. prépa
2^e année

1.3. Relations entre les grandeurs standards de réaction

A partir des grandeurs thermodynamiques connues, on peut écrire

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

en $J \cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

en $J \cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i$$

Dans le cas d'un système régi par une réaction chimique dont la composition varie, on peut écrire la différentielle de l'enthalpie libre de la manière suivante

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i \nu_i d\xi$$

$$dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$$

On peut établir une relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$ à partir de l'identité thermodynamique de l'enthalpie libre

$$G = H - TS$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial (TS)}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

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

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

Si on prend les grandeurs standards

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

On peut procéder de la même manière avec la relation de Gibbs - Helmholtz

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = - \frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial (\Delta_r G/T)}{\partial T} \right)_{P,\xi} = - \frac{\Delta_r H}{T^2}$$

H. Tripa
2^e année

Relation de Gibbs - Helmholtz réactionnelle

2.2. Lien entre l'affinité chimique et les fonctions caractéristiques de la thermodynamique

- On écrit l'expression de l'énergie interne

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$= (TdS - \sum_i \mu_i d\xi_i) - PdV \quad \text{en reprenant } dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\sum_i \mu_i d\xi_i}{T}$$

$$\text{On en déduit que } \mu_i = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_i} \right)_{S, V}$$

- Pour l'enthalpie, on a :

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$= (TdS - \sum_i \mu_i d\xi_i) - PdV + PdV + VdP$$

$$\text{On en déduit que } \mu_i = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right)_{S, P}$$

- Pour l'énergie libre, on a

$$F = U - TS$$

$$dF = (TdS - \sum_i \mu_i d\xi_i) - PdV - TdS - SdT$$

$$\text{On en déduit que } \mu_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_i} \right)_{T, V}$$

- Pour l'enthalpie libre, on a

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = (TdS - \sum_i \mu_i d\xi_i) - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\text{On en déduit que } \mu_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{T, P}$$

Cette dernière relation est importante car de très nombreuses réactions ne dépendent que de T et P fixées.

H. prépa
2^e année

A partir de cette relation, on va pouvoir établir le critère d'évolution d'un système chimique mais cette fois-ci à partir de ΔG

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{T, P}$$

$$\text{On } \Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\text{Donc } \mu_i = - \Delta G = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

Le critère d'évolution est : $\sum_i \mu_i d\xi_i > 0$

$$\text{Selon } \Delta G \quad - \Delta G d\xi > 0$$

$$\Delta G d\xi < 0$$

Si $\Delta G < 0$, $d\xi > 0$, le système évolue dans le sens direct

Si $\Delta G > 0$, $d\xi < 0$, le système évolue dans le sens indirect

Dans le cas où le système est à l'équilibre, $\Delta G = 0$

On peut montrer que l'équilibre d'un système est tel que l'enthalpie libre est minimale (pour n'importe quel système fermé à T et P fixes)

$$G = H - TS$$

$$= U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Le 1^{er} principe pour un système fermé : $dU = \delta Q - PdV + \sum_i \mu_i d\xi_i$

W' : travail autre que celui des forces de pression

$$dG = dQ - P_{ext} dV + W' + P_{ext} dV - T_{ext} dS$$

le 2^{ème} principe donne pour un système fermé: $dS \geq \frac{dQ}{T_{ext}}$

$$dG \leq W'$$

Pour un système ne recevant de travail que des forces de pression:

$$dG \leq 0$$

L'équilibre est donc obtenu lorsque G a atteint sa valeur minimale.
L'enthalpie libre ne peut que diminuer lors d'une transformation spontanée.

2.3. Quotient réactionnel et constante d'équilibre

2.3.1. Expressions de $\Delta_r G$ et ΔG en fonction du quotient réactionnel Q .

Pour établir cette expression, on utilise les potentiels chimiques

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{avec } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

μ_i° : potentiel chimique standard

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \sum_i \nu_i RT \ln a_i \\ &= \Delta_r G^\circ(T) + \sum_i RT \ln a_i^{\nu_i} \\ &= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \\ &= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q \end{aligned}$$

Q est le quotient réactionnel: $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$

Les approximations suivantes sur a_i sont suffisantes dans la plus part des cas

$a_i = 1$ pour les corps purs en phases condensées
pour les solvants d'une solution diluée

$a_i = \frac{c_i}{c_{ref}}$ pour les solutés en solution diluée idéal avec $c_{ref} = 1 \text{ mol/L}$

$a_i = \frac{P_i}{P_{ref}}$ pour les mélanges gazeux avec $P_{ref} = P_0 = 1 \text{ bar}$

On peut exprimer cette relation avec l'activité chimique

$$\begin{aligned} \Delta G &= -\Delta_r G = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln Q \\ \text{avec } \Delta G^\circ &= -\Delta_r G^\circ(T), \\ \text{on a } \Delta G &= \Delta G^\circ - RT \ln Q \end{aligned}$$

2.3.2. Expressions de $\Delta_r G$ et ΔG en fonction de la constante d'équilibre

A l'équilibre $\Delta_r G = 0$

$$\text{donc } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q^{eq} = 0 \quad \text{avec } Q^{eq} = \prod_i (a_i^{eq})^{\nu_i}$$

On pose $Q^{eq} = K^\circ(T)$: constante d'équilibre thermodynamique
qui ne dépend que de la température

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(T) &= -RT \ln K^\circ(T) \\ \Delta G^\circ &= RT \ln K^\circ(T) \end{aligned}$$

$$K^\circ(T) = \prod_i (a_i^{eq})^{\nu_i}$$

Relation de Guldberg et Waage (1860)
la d'action de masse.

2.4. Détermination du sens d'évolution d'un système chimique en fonction du quotient réactionnel

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

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ(T) + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)}$$

$$\Delta_r G = -\Delta_r G^\circ = RT \ln \frac{K^\circ(T)}{Q}$$

$\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$ déterminent par leur signe le sens d'évolution dans lequel la réaction physico-chimique se produit par évolution spontanée du système.

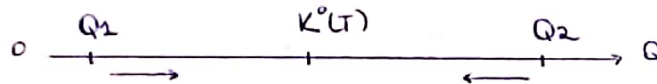
Si l'on compare Q et $K^\circ(T)$, on peut déterminer le sens d'évolution spontanée d'une réaction

Si $Q = K^\circ$, $\Delta_r G = 0 \rightarrow$ système à l'équilibre

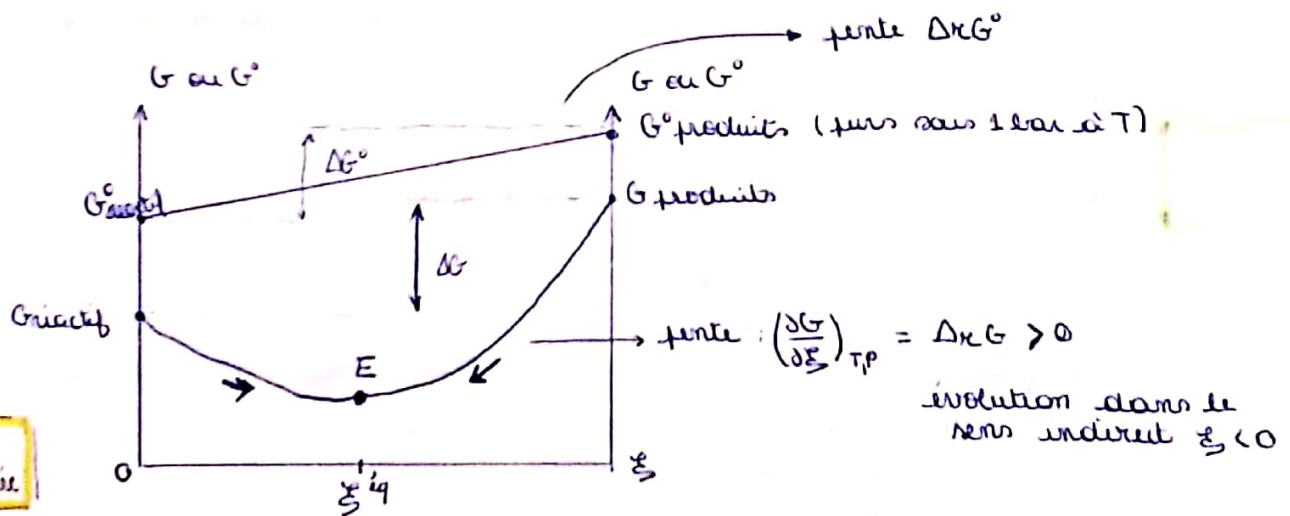
Si $Q < K^\circ$, $\Delta_r G < 0 \rightarrow$ système avec évolution spontanée dans le sens direct

Si $Q > K^\circ$, $\Delta_r G > 0 \rightarrow$ système avec évolution spontanée dans le sens indirect

Leve Terminale
PC



2.5. Illustration graphique de $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$



H. J. J. J.
2ème année

- $\Delta_r G$ dépend de 2 états alors que $\Delta_r G^\circ$ est défini pour chaque état (1er pt de la leçon)
- A l'équilibre $\Delta_r G = 0$
- Pour $\xi < \xi^{eq}$, $\Delta_r G < 0 \rightarrow$ sens direct d'évolution spontanée
- Pour $\xi > \xi^{eq}$, $\Delta_r G > 0 \rightarrow$ sens indirect
- Dans l'exemple où $\Delta_r G^\circ > 0$, l'évolution spontanée dans le sens direct conditions standards n'est pas possible
- Partant des réactifs ou des produits, le système tend à gagner l'état où G est minimum

2.6. Influence de la température sur la constante d'équilibre

On peut montrer l'influence de la température sur la constante d'équilibre à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz réactionnelle :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Sachant que $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$,

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{-RT \ln K^\circ(T)}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ(T)}{\partial T} \right)_p = + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

PC-PC*
l'ent-ent
DUNOD

L'effet de la température sur la constante d'équilibre est donc lié au signe de l'enthalpie standard de réaction

Si la réaction est endothermique, $\Delta_r H^\circ > 0$ donc $\frac{\partial \ln K^\circ(T)}{\partial T} > 0$ donc $K^\circ(T)$ est une fonction croissante de la température ∂T

Si la réaction est exothermique, $\Delta_r H^\circ < 0$ donc $\frac{\partial \ln K^\circ(T)}{\partial T} < 0$ donc $K^\circ(T)$ est une fonction décroissante de la température ∂T

Chetard
Edouard E
et équilibre
Hermann

3. Optimisation d'un procédé chimique

3.1. Objectif

PC-PC*
tout-en-un
DUNOD

Afin d'optimiser le rendement d'un procédé chimique, on va chercher à déplacer l'équilibre de la réaction en appliquant une contrainte pour faire évoluer le système vers un nouvel état d'équilibre.

Il y a 3 moyens à disposition de l'expérimentateur pour optimiser le déplacement de la réaction : la température, la pression et la composition du mélange réactionnel.

3.2. Loi de modération

La déduite des observations expérimentales que l'on appelle aux principes de Le Chatelier.

Lorsque des modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qu'elle engendre et en mesure l'effet.

3.3. Variation de température à pression constante pour un système fermé

Précédemment, il a été vu que $K^o(T)$ est une fonction croissante de T pour une réaction endothermique et une fonction décroissante de T pour une réaction exothermique.

Une diminution de la température sur un système fermé à pression constante provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est exothermique.

Inversement, une augmentation de la température sur un système fermé à pression constante provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

3.4. Variation de pression à température constante pour un système fermé

Une diminution de la pression sur un système fermé à température constante provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne, à température et à pression constante, d'une augmentation du volume.

Inversement, une augmentation de la pression sur un système fermé à T^o constante provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne, à température et à pression constante, d'une diminution du volume.

②

3.5. Ajout d'un constituant actif

Un constituant actif est un des constituants intervenant dans l'équation de la réaction qu'il soit réactif ou produit.

Si ce constituant est pur en phase condensée, il possède une activité $a_i = \alpha_i = 1$ quelle que soit sa quantité de matière. Il ne provoquera donc pas de déplacement de l'équilibre.

Si le constituant est en phase gazeuse ou s'il s'agit d'un soluté dilué en solution aqueuse, il y a un déplacement de l'équilibre dans le sens qui le consomme.

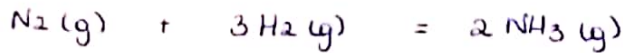
Pour la synthèse de l'ammoniac l'ajout de N_2 ou H_2 en excès déplace l'équilibre dans le sens de la synthèse de l'ammoniac.

Exemples à intégrer au cours sur la synthèse de l'ammoniac

Expression de $K^0(T)$

4 pages
2^e année

①

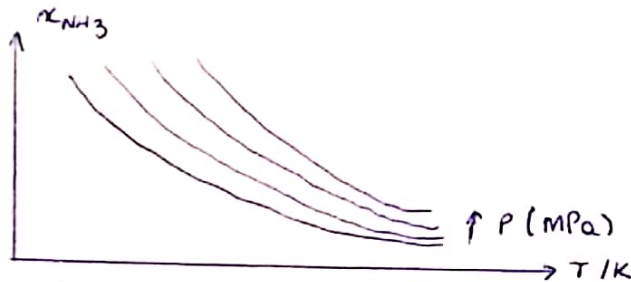


$$K^0(T) = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}}{p^0}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2}^{\text{eq}}}{p^0} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}}{p^0}\right)^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}^2} \cdot p^0^2}{p_{\text{N}_2}^{\text{eq}} \cdot p_{\text{H}_2}^{\text{eq}^3}}$$

$$\text{à } 450^\circ\text{C}, K^0 = 4,51 \cdot 10^{-5}$$

Influence de la température et de la pression

②



Observation 1

Lorsqu'on $\downarrow T^0$ à pression constante, déplacement de la réaction vers le sens direct cax $\alpha_{\text{NH}_3} \nearrow$

$$\Delta_r H^0 = -92,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K} \Rightarrow \text{réaction exothermique}$$

Explication

Lorsqu'on $\downarrow T^0$, on provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction exothermique

Observation 2

Lorsqu'on $\nearrow P$ à T^0 constante, déplacement de la réaction vers le sens direct cax $\alpha_{\text{NH}_3} \nearrow$

Du côté des réactifs, on a 4 moles de gaz et 2 moles du côté des produits

Explication

Lorsqu'on $\nearrow P$, on provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens pour lequel la réaction n'accompagne d'une $\downarrow$ de V

Valeurs de rendement

$$\eta = \frac{m_{\text{NH}_3} \text{ obtenue}}{m_{\text{NH}_3} \text{ réaction totale}}$$

$$\text{à } 450^\circ\text{C} \text{ et } 300 \text{ bar}, \eta = 0,49$$

$$\text{à } 450^\circ\text{C} \text{ et } 400 \text{ bar}, \eta = 0,54$$

Réaction réalisée à 450°C même plus vite, elle est trop lente (cinétique)

Conclusion

Pour optimiser la synthèse de l'ammoniac, les industriels travaillent à pression élevée, à une température pas trop élevée et en retirant régulièrement l'ammoniac du réacteur par liquéfaction.

On peut donc constater que l'étude thermodynamique d'un procédé chimique permet de déterminer les conditions expérimentales optimales. Toutefois, on a vu qu'en ce qui concerne le choix de la température, il fallait prendre en compte la vitesse de la réaction.

L'étude de la cinétique est donc complémentaire à l'étude thermodynamique et une leçon suivante pourrait être consacrée à l'étude cinétique de la synthèse de l'ammoniac.

Références

- [1] Chottard, J-C, Deperay, J-C, Leraux, J-P, Chimie fondamentale : 1. Équilibre d'énergie et équilibres, éditions Hermann
- [2] Sourille, M., Équilibres Chimiques, volume 4, éditions ISTE
- [3] Fossel, B., Baudin, J-B, Lahitelle, F, Chimie tout-en-un, PC/PC*, éditions Dunod
- [4] Duruythly, A., Etienne, J, Gracino, M., Joubert, A, Meriel, C., Chimie H.Pupa tout-en-un, 1^{ère} année, éditions Hachette sup
- [5] _____ 2^{ème} année, PC-PC*, _____
- [6] Vidal, Lionel, Chimie PC-PC*, éditions ellipses
- [7] Bach, S., Buet, F., Velez, G., CAPES de Sciences physiques - Tome 2 Chimie, éditions Belin Sup
- [8] Bernard, L., Coppers, N., Privat, V., Physique - Chimie, enseignement de spécialité, PC 2021, éditions Nathan