LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

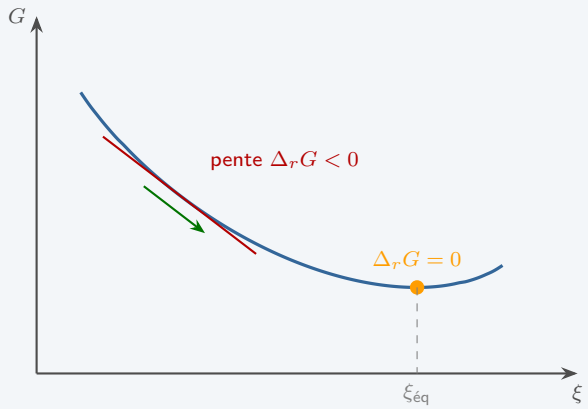
Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

TC2

THERMOCHIMIE

Enthalpie libre et potentiel chimique

Potentiel thermodynamique — Potentiel chimique et activité — Gibbs-Duhem — Enthalpie libre standard de réaction — Loi d'action des masses — Relation de van't Hoff



« *L'énergie du monde est constante. L'entropie du monde tend vers un maximum.*

— Rudolf Clausius, *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur* (1865)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Enthalpie libre et équilibre »

TC2 — Enthalpie libre

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Définir l'enthalpie libre $G = H - TS$ et justifier qu'elle est le potentiel thermodynamique des transformations monothermes et monobares ; relier ΔG à l'entropie créée.
- Écrire les différentielles de U, H et G en variables naturelles ; distinguer variables intensives et extensives.
- Définir le potentiel chimique ; établir $G = \sum_i n_i \mu_i$ et la relation de Gibbs-Duhem.
- Écrire le potentiel chimique d'un constituant (gaz parfait, mélange idéal, phase condensée pure, soluté, solvant) à l'aide de son activité.
- Calculer $\Delta_r G^\circ(T)$ à partir des tables ; utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz.
- Établir la loi d'action des masses $K^\circ(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$ et la relation de van't Hoff ; déterminer l'état final : équilibre chimique ou transformation totale.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. Le chapitre TC1 traitait des *effets thermiques* des réactions (premier principe) ; celui-ci exploite le *second principe* pour prévoir le sens d'évolution et l'état d'équilibre. La simulation PhysioNova « Enthalpie libre et équilibre » trace $G(\xi)$ pour une réaction en phase gazeuse et montre comment son minimum se déplace quand on modifie $\Delta_r G^\circ$ ou la température.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Enthalpie libre et potentiel thermodynamique . . . 3
I.1 Définition . . . 3
I.2 Critère d'évolution spontanée . . . 3
I.3 Identités thermodynamiques . . . 3
II Potentiel chimique . . . 4
II.1 Définition et propriétés . . . 4
II.2 Expressions du potentiel chimique ; activité . . . 5
III Enthalpie libre de réaction . . . 7
III.1 Grandeurs de réaction . . . 7
III.2 Enthalpie libre standard de réaction . . . 7
III.3 Influence de la température . . . 7
III.4 Enthalpie libre de réaction et quotient de réaction . . . 8
IV Équilibre chimique . . . 9
IV.1 Condition d'équilibre et constante d'équilibre . . . 9
IV.2 Influence de la température : relation de van't Hoff . . . 10
IV.3 État final : équilibre chimique ou transformation totale . . . 10
V Synthèse . . . 12
VI Exercices d'approfondissement . . . 12
VII Classiques des concours . . . 14

I Enthalpie libre et potentiel thermodynamique

I.1 Définition

Définition — Enthalpie libre (fonction de Gibbs) R

L'enthalpie libre d'un système est la fonction d'état extensive, homogène à une énergie (en J) :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Elle combine la tendance d'un système à diminuer son énergie (H) et à augmenter son entropie (S), le poids relatif des deux étant fixé par la température.

I.2 Critère d'évolution spontanée

G, potentiel thermodynamique R D

Un système fermé évolue au contact d'un thermostat de température T_0 et d'une atmosphère de pression P_0, entre deux états d'équilibre où $T = T_0$ et $P = P_0$ (transformation **monotherme et monobare**). En notant W' le travail reçu autre que celui des forces de pression (travail électrique par exemple) et $S_c \geq 0$ l'entropie créée :

$$\Delta G = W' - T_0\, S_c \leq W'$$

Si seules les forces de pression travaillent ($W' = 0$) : $\Delta G = -T_0 S_c \leq 0$. L'enthalpie libre ne peut que **diminuer** ; elle est **minimale à l'équilibre**. Pour une transformation élémentaire à T et P fixées : $\mathrm{d}G = -T\,\delta S_c \leq 0$.

Démonstration. Premier principe : $\Delta U = -P_0\Delta V + W' + Q$. Second principe : $\Delta S = \frac{Q}{T_0} + S_c$. Comme T et P valent T_0 et P_0 dans les états initial et final, $\Delta G = \Delta U + P_0\Delta V - T_0\Delta S = (W'+Q) - (Q + T_0 S_c) = W' - T_0 S_c$.

Remarque

- Interprétation énergétique : $-\Delta G \geq -W'$; la diminution d'enthalpie libre est le **travail utile maximal** que le système peut fournir (autre que celui des forces de pression), atteint pour une transformation réversible. C'est le fondement de la relation entre tension d'une pile et $\Delta_r G$ (chapitre EC1).
- Pour un système isolé, c'est l'entropie qui joue ce rôle (elle est maximale à l'équilibre) ; pour une évolution monotherme à volume constant, c'est l'énergie libre $F = U - TS$ (hors programme). Le chimiste travaille presque toujours à T et P fixées : G est l'outil adapté.

I.3 Identités thermodynamiques

Pour un système fermé de composition fixée, l'identité $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ conduit, avec $H = U + PV$ et $G = H - TS$, à $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$ et $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$. Si la composition varie (échange de matière entre phases, réaction chimique), on décrit le système par les variables $(T, P, n_1, \ldots, n_k)$:

Différentielles en système de composition variable R

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i$$

où μ_i est le potentiel chimique de A_i (§ II). On en déduit $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$ et $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$, ainsi que

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} \qquad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

Les variables naturelles de G mêlent deux variables **intensives** (T, P), imposées par le milieu extérieur, et des variables **extensives** (n_i) : c'est ce qui rend G commode au laboratoire.

Relation de Gibbs-Helmholtz R D

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

Démonstration. $\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} = \frac{-TS-G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$.

☞ **Exercices d'application**

EXERCICE 1 **Solidification de l'eau surfondue** ✦✦✧✧✧

De l'eau liquide surfondue à $-10\,^\circ\mathrm{C}$ ($263\,\mathrm{K}$) se solidifie brutalement sous $1\,\mathrm{bar}$. On donne à $273\,\mathrm{K}$: $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6{,}01\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et l'on suppose $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$ indépendants de T.

Q-1) Calculer $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$. Exprimer et calculer la variation d'enthalpie libre ΔG pour la solidification d'une mole à $263\,\mathrm{K}$, l'état final étant à la même température.

Q-2) En déduire l'entropie créée. Conclure.

Correction

Q-1) À $T_{\text{fus}} = 273\,\mathrm{K}$ les deux phases sont en équilibre : $\Delta_{\text{fus}}G^\circ = 0$, donc $\Delta_{\text{fus}}S^\circ = \frac{6010}{273} = 22{,}0\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$. Pour la solidification : $\Delta G = -\Delta_{\text{fus}}H^\circ + T\Delta_{\text{fus}}S^\circ = -6010 + 263\times 22{,}0 = -224\,\mathrm{J}$.

Q-2) $S_c = -\frac{\Delta G}{T} = 0{,}85\,\mathrm{J\cdot K^{-1}} > 0$: la solidification de l'eau surfondue est spontanée et irréversible. Au-dessus de $273\,\mathrm{K}$, le même calcul donne $\Delta G > 0$: c'est la fusion qui est spontanée.

II Potentiel chimique

II.1 Définition et propriétés

Définition — Potentiel chimique R

Le potentiel chimique du constituant A_i dans une phase est son enthalpie libre molaire partielle :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

C'est une grandeur **intensive** (en $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$), qui dépend de T, de P et de la composition de la phase. Pour un corps pur, $\mu^* = G/n = G_m$.

Expression de G et relation de Gibbs-Duhem R D

$$G = \sum_i n_i\,\mu_i \qquad\qquad S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}P + \sum_i n_i\,\mathrm{d}\mu_i = 0$$

À T et P fixées : $\sum_i n_i\,\mathrm{d}\mu_i = 0$; les potentiels chimiques des constituants d'une phase ne varient pas indépendamment.

Démonstration. À T et P fixées, G est extensive : $G(T,P,\lambda n_i) = \lambda\,G(T,P,n_i)$. En dérivant par rapport à λ puis en prenant $\lambda = 1$: $\sum_i n_i \frac{\partial G}{\partial n_i} = G$ (identité d'Euler). En différentiant $G = \sum n_i\mu_i$: $\mathrm{d}G = \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i$; l'identification avec $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i$ donne Gibbs-Duhem.

Influence de P et de T D

Le théorème de Schwarz appliqué à $\mathrm{d}G$ donne

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P} = V_{m,i} \qquad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P} = -S_{m,i}$$

Équilibre d'un constituant entre deux phases R D

Un constituant passe spontanément de la phase où son potentiel chimique est le plus élevé vers celle où il est le plus faible ; à l'équilibre, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$.

Démonstration. Si $\mathrm{d}n$ mol de A_i passent de α à β à T et P fixées : $\mathrm{d}G = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)\mathrm{d}n \leq 0$. D'où $\mathrm{d}n > 0$ si $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$, et l'équilibre ($\mathrm{d}G = 0$ pour tout $\mathrm{d}n$) impose l'égalité. Le nom de « potentiel » est justifié : la matière « descend » les potentiels chimiques comme l'électricité descend les potentiels électriques.

II.2 Expressions du potentiel chimique ; activité

Gaz parfait pur D. $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V_m = \frac{RT}{P}$; on intègre à T fixée de P° à P :

$$\mu^*(T,P) = \mu^\circ(T) + RT\ln\frac{P}{P^\circ}$$

où $\mu^\circ(T) = \mu^*(T,P^\circ)$ est le potentiel chimique standard. Le résultat s'étend aux autres constituants sous une forme générale **admise** (son établissement est hors programme) :

Potentiel chimique et activité R

$$\mu_i(T,P,\text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT\ln a_i$$

où $\mu_i^\circ(T)$ est le potentiel chimique du constituant dans son état standard à T et a_i son **activité** (sans dimension) :

Constituant	Activité a_i
Gaz parfait, pur ou en mélange	$p_i/P^\circ = x_i\,P/P^\circ$
Constituant d'un mélange idéal de liquides (ou de solides)	fraction molaire x_i
Solide ou liquide pur (non miscible)	1 (en bonne approximation)
Soluté en solution infiniment diluée	c_i/c°, avec $c^\circ = 1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
Solvant (solution diluée)	1

Comme μ_i° est l'enthalpie libre molaire du constituant dans son état standard, $\mu_i^\circ(T) = H_{m,i}^\circ(T) - T\,S_{m,i}^\circ(T)$.

Remarque

- **Phase condensée pure.** V_m est quasi constant et faible : $\mu^*(T,P) = \mu^\circ(T) + V_m(P-P^\circ)$, soit $a = \exp\frac{V_m(P-P^\circ)}{RT}$. Pour l'eau sous $10\,\mathrm{bar}$, $a = 1{,}007$; pour le fer, $a = 1{,}003$: prendre $a = 1$ est justifié tant que P reste inférieure à quelques dizaines de bars.
- Les mélanges non idéaux (coefficients d'activité), ainsi que les lois de Raoult et de Henry, sont hors programme.

✗ Attention, erreurs fréquentes

Ne pas confondre $\mu_i^\circ(T)$ (état standard, fonction de T seule) et $\mu_i^*(T,P)$ (corps pur sous la pression P). Pour un gaz parfait en mélange, $\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT\ln x_i$: le terme $RT\ln x_i < 0$ traduit la stabilisation par le mélange (entropie de mélange).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 — Potentiel chimique dans un mélange binaire ✦✦✧✧✧

L'enthalpie libre d'un mélange liquide de n_1 mol de $\mathrm{A_1}$ et n_2 mol de $\mathrm{A_2}$ à T et P° est modélisée par

$$G = n_1\,(\mu_1^\circ + RT\ln x_1) + n_2\,(\mu_2^\circ + RT\ln x_2) + W\frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}, \qquad W \text{ constante.}$$

Q-1) Montrer que $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT\ln x_1 + W\,x_2^2$.

Q-2) Que représente μ_1° ? Dans quel cas le mélange est-il idéal ? Vérifier la relation de Gibbs-Duhem.

Correction

Q-1) Avec $n = n_1 + n_2$: $\frac{\partial}{\partial n_1}\left(n_1\ln\frac{n_1}{n} + n_2\ln\frac{n_2}{n}\right) = \ln x_1 + 1 - \frac{n_1}{n} - \frac{n_2}{n} = \ln x_1$; et $\frac{\partial}{\partial n_1}\frac{n_1 n_2}{n} = \frac{n_2}{n} - \frac{n_1 n_2}{n^2} = \frac{n_2^2}{n^2} = x_2^2$. D'où le résultat.

Q-2) Pour $x_1 \to 1$, $\mu_1 \to \mu_1^\circ$: c'est le potentiel chimique de $\mathrm{A_1}$ liquide pur sous P°. Le mélange est idéal si $W = 0$ ($a_1 = x_1$). Par symétrie $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT\ln x_2 + W x_1^2$; à T, P fixées, $n_1\mathrm{d}\mu_1 + n_2\mathrm{d}\mu_2 = n\,[RT(\mathrm{d}x_1 + \mathrm{d}x_2) + 2W(x_1x_2\mathrm{d}x_2 + x_2x_1\mathrm{d}x_1)] = 0$ car $\mathrm{d}x_1 + \mathrm{d}x_2 = 0$.

EXERCICE 3 **Pression de vapeur saturante de l'eau** ✦✦✧✧✧

On donne à $298\,\mathrm{K}$: $\Delta_f G^\circ(\mathrm{H_2O,l}) = -237{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_f G^\circ(\mathrm{H_2O,g}) = -228{,}6\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Q-1) Écrire la condition d'équilibre entre l'eau liquide pure et sa vapeur (gaz parfait).

Q-2) En déduire la pression de vapeur saturante de l'eau à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

Correction

Q-1) $\mu_\mathrm{l}^\circ(T) = \mu_\mathrm{g}^\circ(T) + RT\ln\frac{p_\mathrm{sat}}{P^\circ}$.

Q-2) $\mu_\mathrm{g}^\circ - \mu_\mathrm{l}^\circ = \Delta_f G^\circ(\mathrm{g}) - \Delta_f G^\circ(\mathrm{l}) = 8{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ (les éléments sont les mêmes) ; $p_\mathrm{sat} = P^\circ\exp\left(-\frac{8500}{8{,}314\times 298}\right) = 0{,}032\,\mathrm{bar}$, en accord avec la valeur tabulée ($3{,}17\,\mathrm{kPa}$).

III Enthalpie libre de réaction

III.1 Grandeurs de réaction

Pour un système fermé siège de la réaction $0 = \sum_i \nu_i \mathrm{A}_i$, $\mathrm{d}n_i = \nu_i \mathrm{d}\xi$ et la différentielle de G devient

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T + \Delta_r G\,\mathrm{d}\xi \qquad \text{avec} \qquad \Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i\,\mu_i$$

De même $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$ et $\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{m,i}$; en dérivant $G = H - TS$ par rapport à ξ à T, P fixées : $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$.

III.2 Enthalpie libre standard de réaction

Calcul de $\Delta_r G^\circ$ R D

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i\,\mu_i^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\,\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i\,\Delta_f G_i^\circ(T)$$

Démonstration. $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ = \sum \nu_i (H_{m,i}^\circ - TS_{m,i}^\circ) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. L'enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ$ est définie, comme $\Delta_f H^\circ$, à partir de la réaction de formation ; elle est nulle pour un corps simple dans son état standard de référence, et la loi de Hess s'applique. Pour les ions en solution aqueuse, on adopte la convention $\Delta_f G^\circ(\mathrm{H^+,aq}) = 0$ à toute température.

III.3 Influence de la température

Variation de $\Delta_r G^\circ$ avec T R D

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^\circ}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^\circ \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ est **affine** par morceaux, de pente $-\Delta_r S^\circ$, et continue aux températures de changement d'état d'un constituant (où sa pente change).

Démonstration. On dérive $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$: $\frac{\mathrm{d}\mu_i^\circ}{\mathrm{d}T} = -S_{m,i}^\circ$, d'où la première relation ; la seconde est la relation de Gibbs-Helmholtz appliquée aux grandeurs standard de réaction. Continuité : à T_{tr}, les deux phases du constituant ont le même potentiel chimique standard.

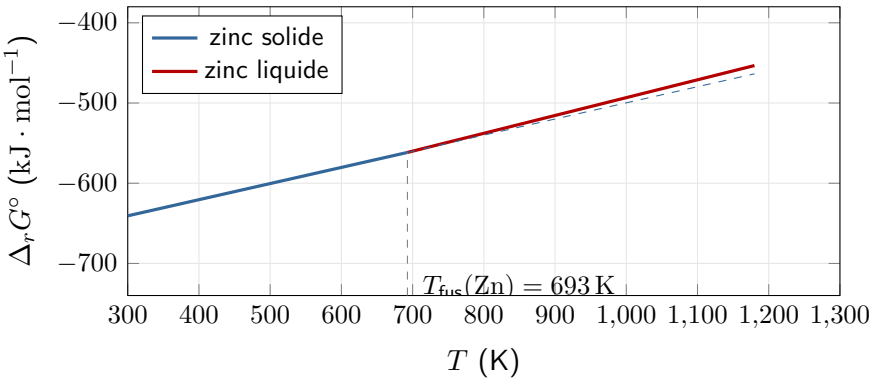


Fig. 1 : $\Delta_r G^\circ(T)$ pour $2\,\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\,\text{ZnO}$ dans l'approximation d'Ellingham : la courbe reste continue et sa pente $-\Delta_r S^\circ$ augmente à la fusion du zinc (réactif), car $\Delta_r S^\circ$ diminue de $2\Delta_{\text{fus}} S^\circ$.

III.4 Enthalpie libre de réaction et quotient de réaction

Expression de $\Delta_r G$ R D

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

Démonstration. $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \left(\mu_i^\circ + RT \ln a_i\right) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i}$.

Le quotient de réaction Q est celui de MPSI : il dépend de T, P et de la composition, donc de ξ. Pour une phase gazeuse, $Q = \prod_i x_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta\nu_g}$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 — **Calculs d'enthalpies libres standard** ✦✧✧✧✧

Q-1) Pour $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\,\text{HCl}(\text{g})$, calculer $\Delta_r G^\circ(298)$ à partir de $\Delta_f G^\circ(\text{HCl}) = -95{,}3\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, puis à partir de $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = -92{,}3\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $\Delta_r S^\circ = 19{,}8\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comparer.

Q-2) Exprimer $\Delta_r G^\circ(T)$ pour la synthèse de l'ammoniac ($\Delta_r H^\circ = -92{,}2\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -198{,}7\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Calculer la température d'inversion T_i telle que $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.

Q-3) Pour $2\,\text{Zn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\,\text{ZnO}(\text{s})$: $\Delta_r H^\circ = -701{,}0\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; S_m° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Zn 41,6 ; ZnO 43,6 ; O_2 205,2. Zinc : $T_{\text{fus}} = 692{,}7\,\text{K}$, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 7{,}32\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Établir $\Delta_r G^\circ(T)$ de part et d'autre de T_{fus} et vérifier la continuité.

Correction

Q-1) $\Delta_r G^\circ = 2\times(-95{,}3) = -190{,}6\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; puis $-184{,}6 - 298\times 0{,}0198 = -190{,}5\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: accord à la précision des tables.

Q-2) $\Delta_r G^\circ(T) = -92{,}2 + 0{,}1987\,T$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; $T_i = \frac{92\,200}{198{,}7} = 464\,\text{K}$: $\Delta_r G^\circ < 0$ en dessous, > 0 au-dessus.

Q-3) $\Delta_r S^\circ = 2\times 43{,}6 - 2\times 41{,}6 - 205{,}2 = -201{,}2\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$. Pour $T < 692{,}7\,\mathrm{K}$: $\Delta_r G^\circ = -701{,}0 + 0{,}2012\,T$. Au-dessus, le réactif zinc est liquide : $\Delta_r H^\circ = -701{,}0 - 2\times 7{,}32 = -715{,}6\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_r S^\circ = -201{,}2 - 2\times\frac{7320}{692{,}7} = -222{,}3\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$, d'où $\Delta_r G^\circ = -715{,}6 + 0{,}2223\,T$. À T_{fus} : $-561{,}6$ et $-561{,}6\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$: continuité vérifiée.

IV Équilibre chimique

IV.1 Condition d'équilibre et constante d'équilibre

Loi d'action des masses (Guldberg et Waage, 1864) R D

À T et P fixées, un système siège d'une réaction unique est en équilibre chimique si $\Delta_r G = 0$. Le quotient de réaction prend alors une valeur qui ne dépend que de T :

$$Q_{\text{éq}} = K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

Démonstration. À T, P fixées, $\mathrm{d}G = \Delta_r G\,\mathrm{d}\xi \leq 0$. Un état d'équilibre où ξ peut varier dans les deux sens (aucune espèce épuisée) correspond au minimum de $G(\xi)$, donc à $\Delta_r G = 0$, c'est-à-dire $\Delta_r G^\circ + RT\ln Q_{\text{éq}} = 0$.

Définition — Propriétés de la constante d'équilibre R

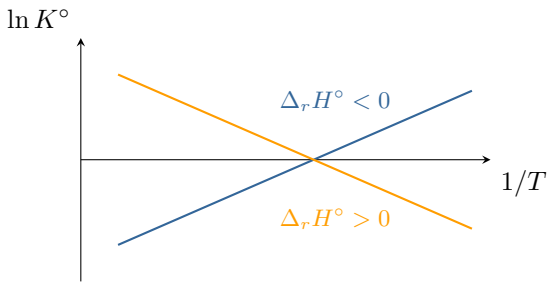
- K° est sans dimension ; elle ne dépend que de la **température** et de l'**écriture** de l'équation : multiplier l'équation par λ élève K° à la puissance λ ; inverser l'équation donne $1/K^\circ$; additionner deux équations multiplie leurs constantes.
- Elle se **calcule** à partir des tables ($\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$) ou se **mesure** à partir de la composition d'équilibre.
- On retrouve les constantes de MPSI : K_a, K_s, β, K_e… ainsi que la relation entre K° et les potentiels standard d'oxydoréduction (chapitre EC1).

IV.2 Influence de la température : relation de van't Hoff

Relation de van't Hoff R D

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \xrightarrow{\text{Ellingham}} \ln\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

Démonstration. $\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$; Gibbs-Helmholtz donne $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$. On intègre à $\Delta_r H^\circ$ constant.



☞ Méthode — Exploiter la relation de van't Hoff M

Dans l'approximation d'Ellingham, $\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\cdot\frac{1}{T}+\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$: le tracé de $\ln K^\circ$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-\Delta_r H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r S^\circ/R$. Deux mesures de K° suffisent à déterminer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

Conséquence : K° croît avec T si la réaction est endothermique, décroît si elle est exothermique. L'exploitation de ce résultat pour optimiser un procédé fait l'objet du chapitre TC3.

IV.3 État final : équilibre chimique ou transformation totale

☞ Méthode — Déterminer l'état final d'un système M

1. Calculer $K^\circ(T)$ et le quotient initial Q_0 : le signe de $\Delta_r G = RT\ln(Q_0/K^\circ)$ donne le sens d'évolution.
2. Faire un tableau d'avancement (avec la quantité totale de gaz si nécessaire) et exprimer $Q(\xi)$.
3. **Supposer l'équilibre** et résoudre $Q(\xi) = K^\circ$ (calculatrice ou dichotomie si l'équation est de degré élevé ; Q est monotone en ξ).
4. Vérifier que la solution est compatible avec les quantités initiales ($\xi_{\min} < \xi < \xi_{\max}$, présence de chaque phase condensée). Sinon l'équilibre n'est pas atteint : la transformation est **totale** ($\xi = \xi_{\max}$ ou $\xi_{\min}$), on parle de **rupture d'équilibre**, et $\Delta_r G$ reste non nul dans l'état final.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Une réaction faisant intervenir des phases condensées pures peut ne pas atteindre l'équilibre : par exemple $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ impose $p_{CO_2} = K^\circ P^\circ$ à l'équilibre ; si le calcaire est en quantité insuffisante, il disparaît entièrement.
- « K° grand » ne signifie pas toujours « réaction totale » : il faut comparer Q et K°, en tenant compte des quantités introduites et, pour les gaz, de la pression.

Ordres de grandeur

- $RT \approx 2{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $298\,\mathrm{K}$: une variation de $\Delta_r G^\circ$ de $5{,}7\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ change K° d'un facteur 10 à $298\,\mathrm{K}$.
- $\Delta_r G^\circ < -40\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ ($K^\circ > 10^7$ à $298\,\mathrm{K}$) : réaction en général quasi totale ; $\Delta_r G^\circ > 40\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$: quasi nulle.

▶ Synthèse de l'ammoniac : $K^\circ(298\,\mathrm{K}) \approx 6 \times 10^5$ mais $K^\circ(700\,\mathrm{K}) \approx 3 \times 10^{-4}$: la température change la constante de plusieurs ordres de grandeur.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 5 Isomérisation du butane ✦✦✧✧✧

On considère l'équilibre en phase gazeuse butane = isobutane (méthylpropane), avec $\Delta_r G^\circ = -2{,}3\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $298\,\mathrm{K}$, sous P°. On part d'une mole de butane.

Q-1) Exprimer $G(\xi)$ en fonction de μ_B°, μ_I° et ξ, puis $\Delta_r G(\xi)$.

Q-2) Déterminer la composition d'équilibre. Tracer l'allure de $G(\xi)$.

Correction

Q-1) $n_\mathrm{B} = 1-\xi$, $n_\mathrm{I} = \xi$, $n_\mathrm{tot} = 1$ et $P = P^\circ$: $G = (1-\xi)\,[\mu_\mathrm{B}^\circ + RT\ln(1-\xi)] + \xi\,[\mu_\mathrm{I}^\circ + RT\ln\xi]$. Par dérivation, $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln\frac{\xi}{1-\xi}$.

Q-2) $K^\circ = \exp\frac{2300}{8{,}314\times 298} = 2{,}53$ et $\frac{\xi}{1-\xi} = K^\circ$: $\xi_\text{éq} = \frac{K^\circ}{1+K^\circ} = 0{,}72$. $G(\xi)$ part de μ_B° en $\xi = 0$, arrive à $\mu_\mathrm{I}^\circ = \mu_\mathrm{B}^\circ - 2{,}3\,\mathrm{kJ}$ en $\xi = 1$, avec des tangentes verticales aux extrémités (terme de mélange) et un minimum en $\xi = 0{,}72$, en dessous des deux extrémités.

EXERCICE 6 Vaporeformage du méthane ✦✦✧✧✧

$\mathrm{CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3\,H_2(g)}$: $\Delta_r H^\circ = 206{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_r S^\circ = 214{,}7\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ (Ellingham).

Q-1) Calculer K° à $1173\,\mathrm{K}$.

Q-2) On part de n_0 mol de $\mathrm{CH_4}$ et n_0 mol de $\mathrm{H_2O}$ sous $P = 5{,}0\,\mathrm{bar}$. Exprimer K° en fonction du taux de conversion α du méthane, puis calculer α.

Correction

Q-1) $\Delta_r G^\circ = 206\,100 - 1173\times 214{,}7 = -45{,}7\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, d'où $K^\circ = \exp\frac{45\,700}{8{,}314\times 1173} \approx 109$.

Q-2) État final : $\mathrm{CH_4}$ et $\mathrm{H_2O}$: $n_0(1-\alpha)$; CO : $n_0\alpha$; $\mathrm{H_2}$: $3n_0\alpha$; total $2n_0(1+\alpha)$.

$$K^\circ = \frac{x_\mathrm{CO}\,x_{\mathrm{H_2}}^3}{x_{\mathrm{CH_4}}\,x_{\mathrm{H_2O}}}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 = \frac{27\,\alpha^4}{4\,(1-\alpha^2)^2}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2$$

D'où $\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \sqrt{\frac{4K^\circ}{27\times 25}} = 0{,}80$, $\alpha^2 = 0{,}446$ et $\alpha = 0{,}67$.

EXERCICE 7 Équilibre ou rupture d'équilibre ✦✦✧✧✧

Pour $\mathrm{CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)}$: $\Delta_r H^\circ = 178{,}3\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $\Delta_r S^\circ = 160{,}6\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$. Dans une enceinte initialement vide de $10{,}0\,\mathrm{L}$ maintenue à $1073\,\mathrm{K}$, on introduit n mol de $\mathrm{CaCO_3}$.

Q-1) Calculer $K^\circ(1073\,\mathrm{K})$ et la pression de $\mathrm{CO_2}$ à l'équilibre.

Q-2) Déterminer l'état final pour $n = 0{,}100\,\mathrm{mol}$ puis pour $n = 0{,}040\,\mathrm{mol}$.

Correction

Q-1) $\Delta_r G^\circ = 178\,300 - 1073 \times 160{,}6 = 5{,}98\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $K^\circ = e^{-5980/(8{,}314\times1073)} = 0{,}51$. À l'équilibre $Q = p_{CO_2}/P^\circ = K^\circ$: $p_{CO_2} = 0{,}51\,\text{bar}$.

Q-2) Cette pression demande $n_{CO_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{0{,}51\cdot10^5\times10^{-2}}{8{,}314\times1073} = 0{,}057\,\text{mol}$. Pour $n = 0{,}100\,\text{mol}$: équilibre, il reste $0{,}043\,\text{mol}$ de $CaCO_3$. Pour $n = 0{,}040\,\text{mol}$: tout le calcaire est décomposé (rupture d'équilibre), $p_{CO_2} = 0{,}36\,\text{bar} < K^\circ P^\circ$ et $\Delta_r G = RT\ln\frac{0{,}36}{0{,}51} < 0$: la réaction « voudrait » continuer mais le réactif est épuisé.

V Synthèse

★ À retenir

- $G = H - TS$; monotherme et monobare : $\Delta G = W' - T_0 S_c \leq W'$; si $W' = 0$, G décroît et est minimale à l'équilibre.
- $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$; $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$; $G = \sum n_i\mu_i$; Gibbs-Duhem $\sum n_i \mathrm{d}\mu_i = 0$ à T, P fixées.
- $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln a_i$: $a = p_i/P^\circ$ (gaz), x_i (mélange idéal), 1 (phase condensée pure, solvant), c_i/c° (soluté).
- $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ$; $\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^\circ}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^\circ$; Gibbs-Helmholtz.
- $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$; équilibre : $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ/RT} = Q_{éq}$; van't Hoff $\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$.
- État final : supposer l'équilibre, puis vérifier ; sinon transformation totale (rupture d'équilibre).

VI Exercices d'approfondissement

EXERCICE 8 Température d'ébullition et van't Hoff ✦✦✧✧✧

On assimile la vaporisation de l'eau à la réaction $H_2O(l) = H_2O(g)$; données à $298\,\text{K}$: $\Delta_f H^\circ$ et S_m° du tableau de TC1 ($H_2O(l)$: $-285{,}8$ et $70{,}0$; $H_2O(g)$: $-241{,}8$ et $188{,}8$).

Q-1) Calculer $\Delta_{vap}H^\circ$ et $\Delta_{vap}S^\circ$; en déduire, dans l'approximation d'Ellingham, la température d'ébullition sous $1\,\text{bar}$.

Q-2) Montrer que $\ln\frac{p_{sat}}{P^\circ} = -\frac{\Delta_{vap}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{vap}S^\circ}{R}$. Calculer la température d'ébullition au sommet du Toubkal ($4167\,\text{m}$), où $P \approx 0{,}61\,\text{bar}$.

Correction

Q-1) $\Delta_{vap}H^\circ = 44{,}0\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{vap}S^\circ = 118{,}8\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sous $1\,\text{bar}$, $K^\circ = 1$, soit $\Delta_{vap}G^\circ(T_{éb}) = 0$: $T_{éb} = \frac{44\,000}{118{,}8} = 370\,\text{K}$ (valeur réelle : $373\,\text{K}$; l'écart vient de la variation de $\Delta_{vap}H^\circ$ avec T).

Q-2) $K^\circ = p_{sat}/P^\circ = e^{-\Delta_{vap}G^\circ/RT}$ donne la relation. Pour $p_{sat} = 0{,}61\,\text{bar}$: $\frac{1}{T} = \frac{118{,}8+8{,}314\ln(1/0{,}61)}{44\,000}$, d'où $T = 358\,\text{K}$, soit environ $85\,^\circ\text{C}$ (en prenant $T_{éb} = 373\,\text{K}$ comme référence, on trouverait $360\,\text{K}$).

EXERCICE 9 Dissociation du tétraoxyde de diazote

Pour $N_2O_4(g) = 2\,NO_2(g)$ sous $P = P^\circ$, on mesure le coefficient de dissociation $\alpha = 0{,}19$ à $298\,\mathrm{K}$ et $\alpha = 0{,}73$ à $350\,\mathrm{K}$.

Q-1) Montrer que $K^\circ = \dfrac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\dfrac{P}{P^\circ}$.

Q-2) En déduire $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Commenter le signe de $\Delta_r H^\circ$.

Correction

Q-1) Pour une mole initiale de N_2O_4 : $1-\alpha$, 2α, total $1+\alpha$; $K^\circ = \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}}\frac{P}{P^\circ} = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)}\frac{P}{P^\circ}$.

Q-2) $K_1 = 0{,}150$, $K_2 = 4{,}56$; $\Delta_r H^\circ = \frac{R\ln(K_2/K_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{8{,}314\times 3{,}41}{4{,}99\cdot 10^{-4}} = 57\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; $\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_1} + R\ln K_1 = 191 - 15{,}8 = 175\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$. La dissociation rompt une liaison N–N : elle est endothermique, et $\Delta_r S^\circ > 0$ car $\Delta\nu_g = +1$. Le mélange brun (NO_2) fonce quand on le chauffe.

EXERCICE 10 Décomposition de l'oxyde d'argent

$2\,Ag_2O(s) = 4\,Ag(s) + O_2(g)$. Données à $298\,\mathrm{K}$: $\Delta_f H^\circ(Ag_2O) = -31{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; S_m° ($\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$) : Ag_2O 121,3 ; Ag 42,6 ; O_2 205,2.

Q-1) Calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et exprimer $\Delta_r G^\circ(T)$.

Q-2) Quelle est la température minimale de décomposition de l'oxyde d'argent à l'air libre ($p_{O_2} = 0{,}21\,\mathrm{bar}$) ? Et sous $p_{O_2} = 1\,\mathrm{bar}$?

Q-3) Décrire l'état final si l'on chauffe à $500\,\mathrm{K}$ dans l'air un échantillon de Ag_2O.

Correction

Q-1) $\Delta_r H^\circ = -2\times(-31{,}1) = 62{,}2\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; $\Delta_r S^\circ = 4\times 42{,}6 + 205{,}2 - 2\times 121{,}3 = 133{,}0\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$; $\Delta_r G^\circ = 62{,}2 - 0{,}1330\,T$ ($\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$).

Q-2) $Q = p_{O_2}/P^\circ$ est imposé par l'atmosphère. La décomposition est possible si $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln 0{,}21 < 0$, soit $62\,200 < T(133{,}0 + 12{,}98)$: $T > 426\,\mathrm{K}$. Sous $1\,\mathrm{bar}$: $T > \frac{62\,200}{133} = 468\,\mathrm{K}$.

Q-3) À $500\,\mathrm{K}$ dans l'air, $\Delta_r G < 0$ en permanence (le dioxygène formé se dilue dans l'atmosphère) : l'oxyde se décompose totalement, il ne reste que de l'argent (rupture d'équilibre).

EXERCICE 11 Gibbs-Duhem et idéalité

Dans un mélange binaire liquide, on admet que $\mu_1 = \mu_1^*(T,P) + RT\ln x_1$ pour toute composition.

Q-1) À l'aide de la relation de Gibbs-Duhem, montrer que $\mathrm{d}\mu_2 = RT\,\mathrm{d}\ln x_2$ à T, P fixées.

Q-2) En déduire l'expression de μ_2. Conclure.

Correction

Q-1) $x_1\mathrm{d}\mu_1 + x_2\mathrm{d}\mu_2 = 0$ avec $\mathrm{d}\mu_1 = RT\frac{\mathrm{d}x_1}{x_1}$: $x_2\mathrm{d}\mu_2 = -RT\mathrm{d}x_1 = RT\mathrm{d}x_2$, d'où $\mathrm{d}\mu_2 = RT\frac{\mathrm{d}x_2}{x_2}$.

Q-2) En intégrant de $x_2 = 1$ (corps pur, $\mu_2 = \mu_2^*$) à x_2 : $\mu_2 = \mu_2^* + RT\ln x_2$. Si un constituant suit la loi du mélange idéal sur tout le domaine, l'autre aussi : l'idéalité est une propriété du mélange.

VII Classiques des concours

EXERCICE 12 Corrosion sèche du fer

★★★☆☆

On considère les équilibres suivants, écrits pour une mole de dioxygène, avec dans l'approximation d'Ellingham (en $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, T en K) : (1) $2\,\mathrm{Fe(s)} + \mathrm{O_2(g)} = 2\,\mathrm{FeO(s)}$, $\Delta_r G_1^\circ = -518{,}7 + 0{,}125\,T$; (2) $6\,\mathrm{FeO(s)} + \mathrm{O_2(g)} = 2\,\mathrm{Fe_3O_4(s)}$, $\Delta_r G_2^\circ = -624{,}1 + 0{,}250\,T$.

Q-1) Donner les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1). Interpréter le signe de $\Delta_r S^\circ$.

Q-2) Pour la réaction (1), on définit la pression de corrosion $p_1(T)$ comme la pression de $\mathrm{O_2}$ à l'équilibre. L'exprimer et la calculer à $1000\,\mathrm{K}$. Le fer est-il oxydé à l'air à cette température ?

Q-3) Montrer que FeO n'est stable qu'au-dessus d'une température T_e à déterminer. Écrire sa dismutation en dessous de T_e.

Q-4) Établir $\Delta_r G^\circ$ de l'équilibre (4) entre Fe et $\mathrm{Fe_3O_4}$ pertinent en dessous de T_e (pour une mole de $\mathrm{O_2}$). Que vaut la variance au point où coexistent Fe, FeO, $\mathrm{Fe_3O_4}$ et $\mathrm{O_2}$?

Correction

Q-1) $\Delta_r H^\circ = -518{,}7\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ (exothermique) et $\Delta_r S^\circ = -125\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$: négatif car $\Delta\nu_g = -1$ (consommation d'un gaz).

Q-2) $K_1^\circ = P^\circ/p_1$, donc $p_1 = P^\circ \exp\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}$. À $1000\,\mathrm{K}$: $\Delta_r G_1^\circ = -393{,}7\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $p_1 = 2{,}7\times10^{-21}\,\mathrm{bar}$. Dans l'air, $p_{\mathrm{O_2}} = 0{,}21\,\mathrm{bar} \gg p_1$: $\Delta_r G = \Delta_r G_1^\circ - RT\ln\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{P^\circ} < 0$, le fer s'oxyde (la réaction est totale si l'air est renouvelé).

Q-3) FeO est l'oxydant du couple (1) et le réducteur du couple (2). Il est stable s'il existe des pressions p telles que $\Delta_r G_1 < 0$ (formation de FeO à partir de Fe) et $\Delta_r G_2 > 0$ (pas d'oxydation en $\mathrm{Fe_3O_4}$), c'est-à-dire si $\Delta_r G_2^\circ > \Delta_r G_1^\circ$: $-624{,}1 + 0{,}250\,T > -518{,}7 + 0{,}125\,T$, soit $T > T_e = 843\,\mathrm{K}$ ($570\,^\circ\mathrm{C}$). En dessous : $4\,\mathrm{FeO} \longrightarrow \mathrm{Fe} + \mathrm{Fe_3O_4}$.

Q-4) $(4) = \frac{1}{4}[3\times(1) + (2)]$: $\frac{3}{2}\,\mathrm{Fe} + \mathrm{O_2} = \frac{1}{2}\,\mathrm{Fe_3O_4}$, $\Delta_r G_4^\circ = -545{,}1 + 0{,}156\,T$. Au point triple : paramètres intensifs T et $p_{\mathrm{O_2}}$ (seule phase gazeuse, solides purs d'activité 1), reliés par deux lois d'action des masses indépendantes : aucun degré de liberté (variance nulle). Ce point n'existe qu'à T_e et pour $p_{\mathrm{O_2}} = P^\circ\exp(\Delta_r G_1^\circ(T_e)/RT_e)$.

EXERCICE 13 Synthèse du méthanol

★★★☆☆

Le méthanol est synthétisé selon $\mathrm{CO(g)} + 2\,\mathrm{H_2(g)} = \mathrm{CH_3OH(g)}$. Données à $298\,\mathrm{K}$: $\Delta_f H^\circ$ ($\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) : CO $-110{,}5$; $\mathrm{CH_3OH(g)}$ $-201{,}0$; S_m° ($\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$) : CO 197,7 ; $\mathrm{H_2}$ 130,7 ; $\mathrm{CH_3OH(g)}$ 239,8.

Q-1) Calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, puis $\Delta_r G^\circ(T)$ et la température d'inversion.

Q-2) Calculer K° à $523\,\mathrm{K}$, température de travail du catalyseur.

Q-3) Le réacteur est alimenté par CO et $\mathrm{H_2}$ dans les proportions stœchiométriques, sous $P = 50\,\mathrm{bar}$. Établir l'équation vérifiée par l'avancement ξ (pour une mole de CO) à l'équilibre et la résoudre numériquement.

Q-4) Pourquoi ne pas travailler à plus basse température ? Proposer un moyen d'améliorer le rendement.

Correction

Q-1) $\Delta_r H^\circ = -201{,}0 + 110{,}5 = -90{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; $\Delta_r S^\circ = 239{,}8 - 197{,}7 - 2\times130{,}7 = -219{,}3\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$; $\Delta_r G^\circ = -90{,}5 + 0{,}2193\,T$, nul pour $T_i = 413\,\mathrm{K}$.

Q-2) $\Delta_r G^\circ(523) = 24{,}2\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $K^\circ = e^{-24\,200/(8{,}314\times 523)} = 3{,}8\times 10^{-3}$.

Q-3) $n_{\mathrm{CO}} = 1-\xi$, $n_{\mathrm{H_2}} = 2(1-\xi)$, $n_{\mathrm{CH_3OH}} = \xi$, total $3-2\xi$:

$$K^\circ = \frac{x_{\mathrm{CH_3OH}}}{x_{\mathrm{CO}}\,x_{\mathrm{H_2}}^2}\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 = \frac{\xi(3-2\xi)^2}{4(1-\xi)^3}\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

Le membre de droite croît de 0 à $+\infty$ sur $[0,1[$: la solution est unique. Une dichotomie donne $\xi = 0{,}63\,\mathrm{mol}$ (63 % de conversion de CO).

Q-4) À plus basse température, K° serait plus grand (réaction exothermique) mais la réaction serait trop lente, même catalysée : T résulte d'un compromis thermodynamique-cinétique. La forte pression favorise la synthèse ($\Delta\nu_g = -2$, chapitre TC3 : à $100\,\mathrm{bar}$, $\xi = 0{,}78$) ; on peut aussi condenser le méthanol formé et recycler les gaz non convertis.