

TD 3 : Equilibres et déplacements d'équilibres

Trouver l'équilibre

Exercice 1 : Expression et interprétation du potentiel chimique

On considère un système fermé contenant n moles d'un corps pur à la température T et la pression P ne subissant aucune réaction chimique.

- 1) Rappeler la définition de l'enthalpie libre G de ce système en fonction de son enthalpie H , de sa température T et de son entropie S .
- 2) Exprimer la différentielle de G en utilisant l'identité thermodynamique vérifiée par H . Quels sont les paramètres dont dépend G ?
- 3) On définit le potentiel chimique μ^* de ce corps pur (ou enthalpie libre molaire) par $G = n\mu^*$. Montrer alors que $d\mu = V_m dP - S_m dT$ où V_m est le volume molaire et S_m est l'entropie molaire.

De l'expression précédente, on déduit que $\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right|_T = V_m$

- 4) Supposons que le corps pur étudié soit un gaz parfait.
 - a) Exprimer V_m
 - b) En déduire une expression μ^* à une constante près (constante qui peut dépendre de T)
 - c) Pour exprimer cette constante, on suppose le corps dans son état standard (c'est-à-dire pure et à la pression standard $P^0 = 1\text{bar}$ à T). On note $\mu^0(T)$ le potentiel standard associé à cet état. Montrer alors que $\mu^* = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$
- 5) On suppose maintenant que le corps pur est une phase condensée liquide.
 - a) Exprimer V_m en fonction de la masse molaire M du corps et de sa masse volumique ρ
 - b) En déduire une expression de μ^* à une constante près (qui peut dépendre de la température).
 - c) Pour exprimer cette constante, on suppose le corps dans son état standard (c'est-à-dire pure et à la pression standard $P^0 = 1\text{bar}$ à T). On note $\mu^0(T)$ le potentiel standard associé à cet état. Montrer alors que si on cherche à écrire μ de la forme $\mu = \mu^0(T) + RT \ln(a)$ alors $a \approx 1$ (on pourra prendre l'exemple de l'eau liquide à 300K à 2bar)
- 6) On considère un corps pur mais en système ouvert (le nombre de mole n est susceptible de varier). Dans ces conditions $G(T, P, n)$, avec une dépendance en T et P qui a déjà été étudiée.
 - a) Exprimer la différentielle de G et en déduire que :

$$\begin{cases} V_m dP - S_m dT = d\mu \\ \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T,P} = \mu^* \end{cases}$$

- b) Proposer une interprétation de ce que représente le potentiel chimique μ .

Dans toute la suite, nous admettrons que le potentiel chimique d'un constituant en mélange idéale dont l'activité est a_i est donné par : $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$

$$\begin{cases} a_{\text{gaz},i} = \frac{P_{\text{gaz},i}}{P^0} \quad (P_{\text{gaz},i} = x_i P_{\text{tot}} \text{ et } P^0 = 1\text{bar}) \\ a_{\text{solide}} = a_{\text{liquide}} = 1 \quad (\text{seul dans sa phase}) \\ a_{\text{liquide},i} = x_i \quad (\text{en mélange, } x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}) \\ a_{\text{solvant}} = 1 \\ a_{\text{soluté},i} = \frac{C_i}{C^0} \end{cases}$$

Où $P_{\text{gaz},i}$ (bar) est la pression partielle en gaz i , $P^0 = 1\text{bar}$, $C^0 = 1\text{mol.L}^{-1}$ et C_i est la concentration molaire (mol/L) du soluté i .

- 1) $G = H - TS$ par définition
- 2) $dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT$
Donc $dG = VdP - SdT$ et les variables naturelle de G sont T et P
- 3) On a donc 2 expressions de G et donc deux expressions de la différentielle avec $dn = 0$:
 $\begin{cases} dG = nV_m dP - nS_m dT \\ dG = \mu dn + nd\mu = nd\mu \end{cases}$
Par identification : $d\mu = V_m dP - S_m dT$
On retrouve bien $\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = V_m$

- 4) Pour un corps pur de type gaz parfait :
 - a) $V_m = \frac{RT}{P}$
 - b) $\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = \frac{RT}{P} \rightarrow \mu = Cte(T) + RT \ln(P)$
 - c) On détermine la constante avec l'état standard $\mu^0(T) = Cte(T) + RT \ln(P^0)$
Donc : $\mu = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$
- 5) Pour un liquide :
 - a) $V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m} M = \frac{M}{\rho}$
 - b) $\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = \frac{M}{\rho} \rightarrow \mu = Cte(T) + \frac{M}{\rho} P$
 - c) On détermine la constante avec l'état standard

$$\mu^0(T) = Cte(T) + \frac{M}{\rho} P^0$$

$$\text{Donc : } \mu = \mu^0(T) + \frac{M}{\rho} (P - P^0)$$

$$\text{Par identification : } RT \ln(a) = \frac{M}{\rho} (P - P^0)$$

$$\text{Et donc : } a = \exp\left(\frac{M}{RT\rho} (P - P^0)\right)$$

$$\text{Pour l'eau : } a \approx \exp(6 \times 10^{-9} (P - 10^5))$$

Ce qui impose bien une activité $a \approx 1$

- 6) On a le système suivant :

$$\begin{cases} dG = nV_m dP - nS_m dT + \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T,P} dn \\ dG = \mu dn + nd\mu \end{cases}$$

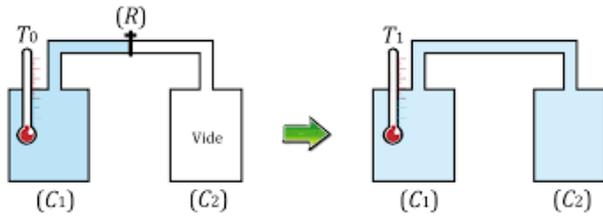
$$\text{Par identification : } \begin{cases} V_m dP - S_m dT = d\mu \\ \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T,P} = \mu \end{cases}$$

μ est donc une grandeur qui rend compte de la variation d'enthalpie libre (d'énergie) qui est mise en jeu lors de l'introduction (ou la création) d'une mole de corps (à T et P constant). Ce potentiel dépend du corps, de son état, de T et P . Comme en mécanique, nous allons appréhender une évolution en analysant les potentiels des corps en présences : les principes de la thermodynamique imposant une évolution spontanée vers les potentiels les plus faibles.

Énergie interne U	Fonction qui recense les formes d'énergie à l'échelle microscopique	Pour un système fermé macroscopiquement au repos : $dU = \delta W + \delta Q$ Si isochore et pas de travail indiqué $dU = \delta Q$
Enthalpie H	C'est U augmentée de l'énergie que le système doit développer pour exister à la pression P avec un volume V	Cette fonction est indiquée pour mesurer le transfert thermique dans des conditions monobares (et isobare). Elle aussi indiquée pour les systèmes en écoulement
Entropie S	Fonction qui est définie par une inégalité fixant un principe d'évolution	$\delta S_c > 0$ pour une transformation possible ! S ne peut que croître pour un système isolé
Enthalpie libre G	$G = H - TS$ donc G est une fonction qui a tendance à décroître (dans des conditions monothermes, monobares)	À T, P fixées, cette fonction atteint un minimum à l'équilibre et permet de prévoir l'équilibre

Exercice 2 : Détente de joule Gay-Lussac

On considère le réacteur ci-dessous dont les parois sont rigides et athermes.



La chambre C_1 contient n_1 moles d'un gaz supposé parfait à la température T_0 et la chambre C_2 est vide. A $t = 0$, on ouvre le robinet R et le gaz se détend. Les deux chambres présentent le même volume V .

- 1) En utilisant le 1^e principe, montrer que la température finale est $T_1 = T_0$

Dans la suite, on note $n_1(t), P_1(t), \mu_1^*(t)$ respectivement la quantité de matière, la pression et le potentiel chimique dans la chambre C_1 . On note $n_2(t), P_2(t), \mu_2^*(t)$ respectivement la quantité de matière, la pression et le potentiel chimique dans la chambre C_2 .

- 2) Montrer que l'enthalpie libre G du système complet fermé vérifie : $dG = dn_1(\mu_1^* - \mu_2^*) + n_1 d\mu_1^* + n_2 d\mu_2^*$.
- 3) Montrer que $n_1 d\mu_1^* + n_2 d\mu_2^* = 0$ en utilisant les expressions des potentiels chimiques des deux gaz
- 4) Montrer que la fonction G ne peut que diminuer et donc $dG < 0$ (jusqu'à l'équilibre où $dG = 0$).
- 5) Justifier que le transfert de matière se fait dans le milieu au potentiel chimique le plus faible. Commenter.

- 1) Avec le 1^e principe $dU = \delta Q + \delta W = 0$ et avec la 1^e loi de Joule $dU = C_V dT = 0$ donc la transformation est isotherme.

- 2) Pour le système complet : $G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$

Le calcul de la différentielle donne :

$$dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2$$

$$\text{Ici : } dn_1 = -dn_2$$

$$dG = dn_1(\mu_1 - \mu_2) + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$$

- 3) On a $\mu_1 = \mu_1^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$ et $\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_2}{P_0}\right)$

Donc :

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = \frac{n_1 RT dP_1}{P_1} + \frac{n_2 RT dP_2}{P_2}$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = RT (dn_1 - dn_1) = 0$$

$$\text{Donc } dG = dn_1(\mu_1 - \mu_2)$$

L'enthalpie libre ici ne peut que décroître, en effet avec la 2^e loi de Joule :

$$dG = dH - TdS - SdT = -TdS$$

$$dG = -T\delta S_c < 0$$

- 4) $G = H - TS$ or $H(T)$ et $T = Cte$ donc $dG = -T\delta S_c < 0$

On peut aussi calculer la variation d'entropie :

$$dU = TdS - PdV = 0$$

$$dS = \frac{P}{T} dV = \frac{nRdV}{V}$$

$$\Delta S = S_c = nR \ln(2)$$

Le processus est bien envisageable et est bien irréversible : $dn_1 < 0$

- 5) On a $dG = dn_1(\mu_1 - \mu_2) < 0$ donc $\mu_1 > \mu_2$ si $dn_1 < 0$ et le 1^e compartiment se vide.

L'état d'équilibre impose l'égalité des potentiels et donc des pressions.

On peut aussi s'intéresser au cas d'un mélange de gaz dans le même type d'enceinte

$C_1 = (n_1, P_1 = P_0, V_1, T)$ et $C_2 = (n_2, P_2 = P_0, V_2, T)$

$$\text{Avant mélange : } \begin{cases} \mu_1 = \mu_1^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) \\ \mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_2}{P_0}\right) \\ G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \end{cases}$$

Après mélange, la pression partielle de chaque gaz est :

$$P_1' = \frac{n_1 RT}{V_1 + V_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} P_1$$

$$P_2' = \frac{V_2}{V_1 + V_2} P_2$$

Après mélange

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1' = \mu_1 + RT \ln\left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right) \\ \mu_2' = \mu_2 + RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1 + V_2}\right) \\ G' = G + RT \left(n_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right) + n_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1 + V_2}\right) \right) \end{array} \right.$$

On a un enthalpie libre de mélange :

$$\Delta G = RT \left(n_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right) + n_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1 + V_2}\right) \right) < 0$$

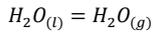
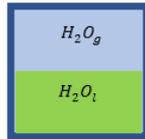
L'enthalpie de mélange est négative, l'enthalpie a diminuée : la situation finale est donc envisageable car plus stable

$$\Delta H = 0 \text{ (2e loi de Joule)}$$

$$\Delta S = S_c = -\frac{\Delta G}{T} > 0$$

Exercice 3 : Courbe d'équilibre liquide-gaz du diagramme $P(T)$ de l'eau

On considère 1 mole d'eau (donc un corps pur) liquide en équilibre entre deux phases (ici liquide-gaz).



Initialement, l'eau est entièrement sous forme liquide.

- Proposer un tableau d'avancement, on note ξ l'avancement.

On assure une température T et une pression P constantes et on note P^0 la pression standard, $\mu_l^0(T)$ le potentiel dans l'état standard de la phase liquide (qui est pure) et $\mu_g^0(T)$ le potentiel dans l'état standard de la phase gazeuse (qui est pure également).

- Donner l'expression du potentiel μ_l^* de la phase liquide (idéale).
- Donner l'expression du potentiel μ_g^* de la phase gazeuse en fonction de sa pression P .
- Exprimer l'enthalpie libre G du système en utilisant les résultats précédents.
- Calculer $\frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P}$
- Vérifier que l'on a bien $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P}$ sachant que $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$
- Ecrire la condition d'équilibre entre les deux phases à T et P fixées.
- Si on fixe la température, la pression de cet équilibre est-elle unique ? Justifier.

Pour les deux phases, on peut écrire :

$$\begin{cases} G_l = n_l \mu_l^* \\ G_g = n_g \mu_g^* \end{cases}$$

Si on calcule la différentielle :

$$\begin{cases} V_l dP - S_l dT + \mu_l^* dn_l = \mu_l^* dn_l + n_l d\mu_l^* \\ V_g dP - S_g dT + \mu_g^* dn_g = \mu_g^* dn_g + n_g d\mu_g^* \end{cases}$$

Par identification, on a :

$$\begin{cases} d\mu_l^* = V_{l,m} dP - S_{l,m} dT \\ d\mu_g^* = V_{g,m} dP - S_{g,m} dT \end{cases}$$

Où :

$$\begin{cases} V_{l,m}: \text{volume molaire de la phase liquide} \\ V_{g,m}: \text{volume molaire de la phase gazeuse} \\ S_{l,m}: \text{entropie molaire de la phase liquide} \\ S_{g,m}: \text{entropie molaire de la phase gazeuse} \end{cases}$$

- Montrer que la pente de la courbe $P(T)$ qui traduit en tout point l'équilibre entre les deux phases s'écrit :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{(V_{g,m} - V_{l,m})T}$$

Où $\Delta H_{vap,m}$ est l'enthalpie molaire de vaporisation

- Justifier que l'on puisse écrire $\frac{dP}{P} \approx \frac{\Delta H_{vap,m}}{RT^2} dT$
- Si on travaille dans un domaine limité pour lequel $\Delta H_{vap,m}$ est une constante, montrer que $P(T)$ est une fonction croissante de T .
- Estimer la pression à laquelle l'eau peut passer de l'état liquide à l'état vapeur à 300K. On donne $\Delta H_{vap,m} = 40,657 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- On peut proposer le tableau suivant :

Réaction		$H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}$
Etat initial	$\xi_i = 0$	1 0
Etat intermédiaire	ξ	$1 - \xi$ ξ
Etat équilibre	ξ_{eq}	$1 - \xi_{eq}$ ξ_{eq}

- Le liquide est seul dans sa phase : $\mu_l = \mu_l^0(T)$
- La phase gazeuse est à une pression P , donc :

$$\mu_g = \mu_g^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

- Donc $G = \sum n_i \mu_i = (1 - \xi) \mu_l(T) + \xi \mu_g(T, P)$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} = \mu_g(T, P) - \mu_l(T)$$

- On a bien $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \mu_g - \mu_l$

Résultat tout à fait logique mais qui nous rappelle l'importance de l'enthalpie libre de réaction pour repérer l'équilibre et le sens d'évolution.

On a simplement vérifié que :

$$dG = V dP - S dT + \sum \frac{\partial G}{\partial n_i} \Big|_{T,P,n_j \neq n_i} dn_i$$

$A T, P \text{ constant} :$

$$dG = \sum \frac{\partial G}{\partial n_i} \Big|_{T,P,n_j \neq n_i} dn_i = \sum \mu_i dn_i = \sum \nu_i \mu_i d\xi$$

$$dG = \sum \nu_i \mu_i d\xi = \Delta_r G d\xi = \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} d\xi$$

- A l'équilibre $\frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} d\xi = 0 \Rightarrow \Delta_r G = 0$ soit un équilibre associé à l'égalité des potentiels chimique : $\mu_g = \mu_l$
- L'égalité précédente revient à écrire :

$$\mu_g^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) = \mu_l^0(T)$$

Donc si on fixe T on fixe la valeur de \ln et donc une unique valeur de P est possible.

Cela signifie que dans un diagramme $P(T)$, les situations diphasiques ne se rencontrent que sur les courbes d'équilibre physique

- Si on se déplace sur la courbe d'équilibre alors on doit assurer l'égalité des potentiels donc :

$$\begin{aligned} \mu_l(T + dT, P + dP) &= \mu_l(T, P) + d\mu_l \\ \mu_g(T + dT, P + dP) &= \mu_g(T, P) + d\mu_g \end{aligned}$$

$$d\mu_l = d\mu_g$$

$$V_{l,m} dP - S_{l,m} dT = V_{g,m} dP - S_{g,m} dT$$

$$dP = \frac{(S_{l,m} - S_{g,m}) dT}{V_{l,m} - V_{g,m}}$$

Si on opère un changement d'état à T, P fixé, alors le transfert thermique est mesuré par l'enthalpie et en considérant un chemin réversible alors

$$(S_{l,m} - S_{g,m}) = -\Delta H_{vap,m} / T$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{(V_{g,m} - V_{l,m})T}$$

- Pour un changement d'état liquide gaz on $V_{g,m} \gg V_{l,m}$ et $V_{g,m} = \frac{RT}{P}$

Donc :

$$\frac{dP}{P} \approx \frac{\Delta H_{vap,m}}{RT^2} dT$$

$$11) \frac{d \ln(P)}{dT} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{RT^2} > 0$$

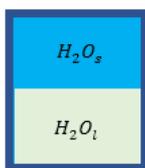
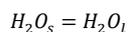
- Avec une intégration : $\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{vap,m}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ avec les couples $(P_1 = 1 \text{ bar}, T_1 = 373 \text{ K}); (T_2 = 300 \text{ K})$

$$P_2 = P_1 \exp \left(\frac{\Delta H_{vap,m}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) = 4116 \text{ Pa}$$

Une pression de vaporisation plus faible pour une température de changement d'état plus faible également.

Exercice 4 : Courbe d'équilibre liquide-solide du diagramme P(T) de l'eau

On considère l'équilibre entre l'eau liquide et l'eau solide.



On donne les éléments suivants :

$$\begin{cases} \rho_{H_2O(l)} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ \rho_{H_2O(s)} = 916,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ \Delta H_{fus,m} = 6,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

- Justifier le signe de la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide de l'eau :

- On peut reprendre le résultat précédent décrivant l'équilibre diphasique $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus,m}}{(V_{l,m} - V_{s,m})T}$ avec les masses volumiques $\rho_s < \rho_l$:

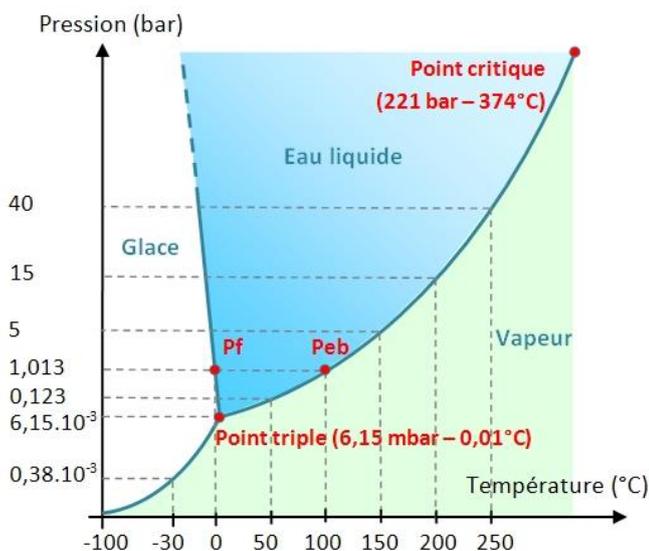
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus,m}}{M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) T} < 0$$

- On intègre entre $(T_1 = 0^\circ\text{C}, P_1 = 1 \text{ bar})$ et $(T_2, P_2 = 50 \text{ bar})$ donc :

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{fus,m}}{M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$T_2 = T_1 \exp \left(\frac{(P_2 - P_1) M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)}{\Delta H_{fus,m}} \right) = 272,6^\circ\text{C}$$

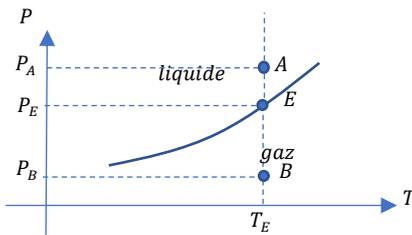
On a donc une pente assez raide : les diagrammes P(T) sont d'ailleurs souvent donnés en échelle log



- Calculer la température de fusion de l'eau à 50 bar.

Exercice 5 : Vaporisation ou évaporation ?

Considérons l'équilibre liquide-gaz d'un corps pur :



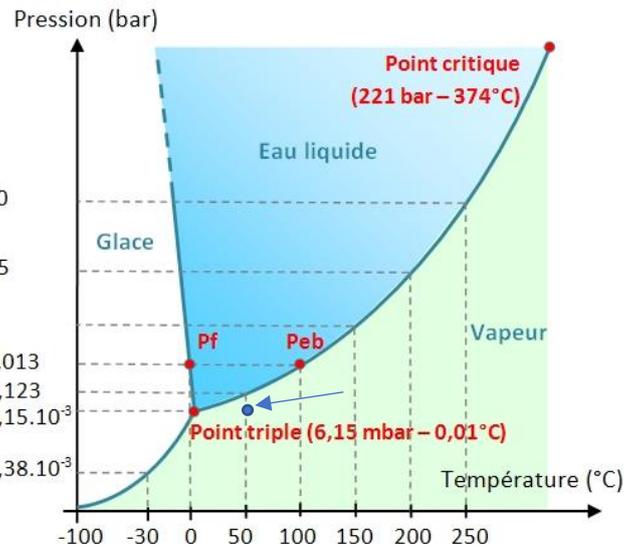
- 1) Donner l'expression du potentiel chimique $\mu_{E,l}$ de la phase liquide au point E en fonction de son potentiel standard $\mu_l^0(T_E)$ du liquide à la température T_E .
- 2) Donner l'expression du potentiel chimique $\mu_{E,g}$ de la phase gazeuse au point E (on note $\mu_g^0(T_E)$ le potentiel standard de la phase gazeuse).
- 3) Rappeler la condition d'équilibre entre les deux phases en E.
- 4) On se place initialement en A
 - a) Montrer que le potentiel chimique de la phase gazeuse $\mu_{A,g}$ au point A est plus grand que le potentiel chimique de la phase liquide au point A.
 - b) Quel est le sens de l'évolution observé et quelle sera l'état d'équilibre (pour ce raisonnement on suppose que la pression et la température fixées) ?
- 5) On se place initialement en B
 - a) Montrer que le potentiel chimique de la phase gazeuse $\mu_{B,g}$ au point B est plus petit que le potentiel chimique de la phase liquide au point B.
 - b) Quel est le sens de l'évolution observé et quelle sera l'état d'équilibre ?

Il est important de remarquer que le diagramme de l'eau $P(T)$ est celui d'un corps pur : la pression est donc celle exercée par les molécules d'eau !

On considère une bouteille de 2L d'eau à moitié remplie, à 50°C , fermée à l'aide de son bouchon. On admettra que la pression partielle initiale en eau est de 0,01bar mais que l'air dans la bouteille est à pression atmosphérique.

- 6) Dessiner un diagramme $P(T)$ et positionné le point représentant la situation.
- 7) L'eau liquide est-elle stable dans ces conditions ?
- 8) Comment justifier que l'eau puisse exister sur Terre sous forme liquide ?

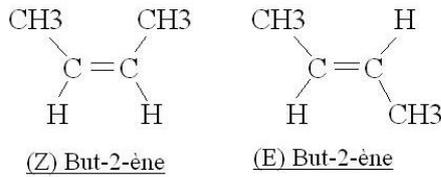
- 1) Au point E, $\mu_{E,l} = \mu_l^0(T_E)$
- 2) Au point E, $\mu_{E,g} = \mu_g^0(T_E) + RT \ln\left(\frac{P_E}{p^0}\right)$
- 3) A l'équilibre : $\mu^0(T_E) = \mu_g^0(T_E) + RT \ln\left(\frac{P_E}{p^0}\right)$
- 4) En A :
 - a) $\mu_{A,g} = \mu_g^0(T_A) + RT \ln\left(\frac{P_A}{p^0}\right) = \mu_g^0(T_E) + RT \ln\left(\frac{P_A}{p^0}\right)$ et comme $P_A > P_E$ alors $\mu_{A,g} > \mu_{A,l}$
 - b) Donc $dG = \Delta_r G d\xi = (\mu_g - \mu_l) d\xi < 0$ on a donc consommation de la phase gazeuse (qui est au potentiel le plus grand)
- 5) En B :
 - a) $\mu_{B,g} = \mu_g^0(T_B) + RT \ln\left(\frac{P_B}{p^0}\right) = \mu_g^0(T_E) + RT \ln\left(\frac{P_B}{p^0}\right)$ et comme $P_B < P_E$ alors $\mu_{B,g} < \mu_{A,l}$
 - b) Il y a formation de gaz
- 6) Si on reprend le diagramme de l'eau



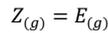
- 7) L'eau liquide n'est pas stable car son potentiel est plus grand que celui de la phase gazeuse dans les mêmes conditions.
- 8) En fait, les molécules d'eau dans le verre sont bien à une pression de 1bar en eau, ce sont les molécules en surface qui sont hors équilibre et qui s'évaporent.

Exercice 6 : Etude thermodynamique d'une réaction simple

On considère la réaction sous $P = P^0 = 1\text{bar}$ et à la température $T = 298\text{K}$ de l'isomérisation en phase gazeuse du (Z)-but-2-ène en (E)-but-2-ène



Pour simplifier on écrira la réaction :



La valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298K est de $-3,08\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On prendra un potentiel standard $\mu_Z^0(298) = 0$ et on note V le volume

- 1) Quelle est l'expression de l'enthalpie libre du système obtenu à partir d'une quantité initiale $n_0 = \frac{P^0 V}{RT} = 1\text{mol}$ de Z en fonction de l'avancement ξ de la réaction ?
- 2) Calculer $\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P}$
- 3) Vérifier que l'on a bien $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P}$
- 4) Tracer, à l'aide de python, sur un même graphe $G(\xi)$ et $\Delta_r G$.
- 5) En déduire l'état d'équilibre du système.

On donne les éléments suivant afin d'engager une résolution dichotomique :

```
import scipy.optimize as sc
print(sc.bisect(polynome, borne_inf, borne_sup))
```

D'après les données on a $\Delta_r G^0(298) = -3,08\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = \mu_E^0$

- 1) On peut donner l'expression des deux potentiels chimiques :

$$\begin{cases} \mu_E = \mu_E^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_E}{P^0}\right) \\ \mu_Z = RT \ln\left(\frac{P_Z}{P^0}\right) \\ \mu_E = \mu_E^0(T) + RT \ln\left(\frac{\xi RT}{VP^0}\right) \\ \mu_Z = RT \ln\left(\frac{(1-\xi)RT}{VP^0}\right) \\ \mu_E = \mu_E^0(T) + RT \ln(\xi) \\ \mu_Z = RT \ln(1-\xi) \end{cases}$$

$$\text{Donc } G = (1-\xi)RT \ln(1-\xi) + \xi(\mu_E^0(T) + RT \ln(\xi))$$

$$\text{Donc } G = (1-\xi)RT \ln(1-\xi) + \xi(\Delta_r G^0(T) + RT \ln(\xi))$$

$$2) \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = RT(-1 - \ln(1-\xi) + 1 + \ln(\xi)) + \Delta_r G^0(T)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = RT \left(\ln\left(\frac{\xi}{1-\xi}\right) \right) + \Delta_r G^0(T)$$

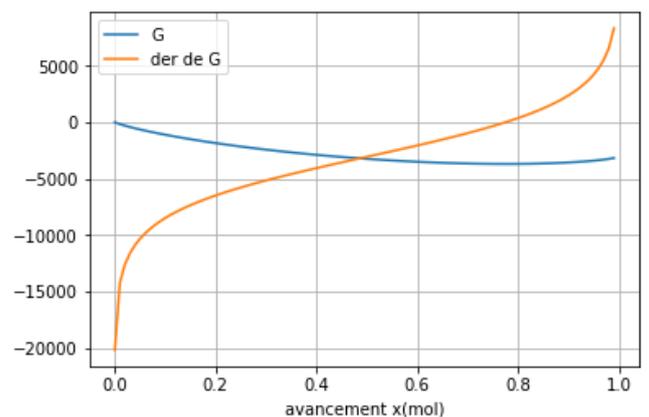
- 3) En prenant la définition de l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r G(T) = \mu_E^0(T) + RT \ln(\xi) - RT \ln(1-\xi)$$

$$\Delta_r G(T) = RT \left(\ln\left(\frac{\xi}{1-\xi}\right) \right) + \Delta_r G^0(T)$$

- 4) On propose les lignes de code suivantes :

```
R=8.314
delta_G0=-3080
T=298
def G(x):
    return (1-x)*R*T*np.log(1-x) + x*(delta_G0+R*T*np.log(x))
def der(x):
    return R*T*np.log(x/(1-x)) + delta_G0
x=np.linspace(0.001,0.99,100)
plt.plot(x,G(x),label="G")
plt.plot(x,der(x),label="der de G")
plt.legend()
plt.grid()
plt.xlabel("avancement x(mol)")
plt.show()
```

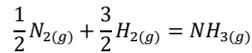


Avec une méthode dichotomique, on peut trouver précisément l'avancement à l'équilibre :

```
import scipy.optimize as sc
print(sc.bisect(der, 0.01, 0.9))#0.77
```

Exercice 7 : Synthèse de l'ammoniac

On considère la réaction suivante :



On donne à 298K :

$$\Delta_f H^0(NH_{3(g)}) = -46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; S_m^0(NH_{3(g)}) = 192,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$S_m^0(N_{2(g)}) = 191,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; S_m^0(H_{2(g)}) = 130,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ de cette réaction à 298K.
- En déduire la valeur de la constante d'équilibre à cette température
- Sous une pression constante de 1,00bar et à 298K, On part d'une mole de diazote, 1 mol de de dihydrogène et 2 moles d'ammoniac. Calculer Q et en déduire le sens d'évolution du système.
- Sous une pression constante de 1,00bar, on part d'une mole de diazote, 1 mol de de dihydrogène et 0 mole d'ammoniac. Exprimer $K^0(T)$ et utiliser un programme python afin d'obtenir l'évolution du rendement en fonction de T pour $T \in [200,800]K$.
- Le résultat obtenu à la question précédente est-il cohérent avec la loi de Van't Hoff ?

- 1) Les grandeurs standard de réaction sont définies par :

$$\begin{cases} \Delta_r G^0(T) = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T, p^0} \\ \Delta_r H^0(T) = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, p^0} \\ \Delta_r S^0(T) = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T, p^0} \end{cases}$$

Donc avec $G = H - TS$

$$\text{On a : } \Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

Avec la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(298) = -46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0(298) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0 = -99,35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0(298) = \Delta_r H^0(298) - 298 \Delta_r S^0(298) = -16,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 2) On sait que $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln(K^0(T))$

$$\text{Donc : } K^0(298) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(298)}{R \times 298}\right) = 778,4$$

Ce qui correspond à une réaction favorisée dans le sens direct

- 3) On calcule le quotient de réaction :

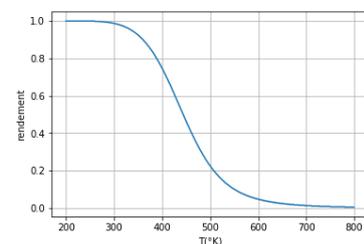
$$Q = \left(\frac{a_{NH_3(g)}}{a_{H_2(g)}^{1/2} a_{N_2(g)}^{3/2}} \right) = \left(\frac{n_{NH_3(g)} n_t P_0}{n_{H_2(g)}^{1/2} n_{N_2(g)}^{3/2} P_t} \right)$$

$$Q = 8 < K^0 \rightarrow \text{sens 1}$$

$$4) K^0(T) = \left(\frac{x^{2-x}}{(1-\frac{1}{2}x)^{1/2} (1-\frac{3}{2}x)^{3/2}} \right)$$

```
import numpy as np

import matplotlib.pyplot as plt
import scipy.optimize as sc
R=8.314
def f(x,T):
    K1=(x*(2-x))/((1-x/2)**0.5*(1-1.5*x)**1.5)
    delta_H=-46.1*10**3
    delta_S=-99.35
    R=8.314
    delta_G=delta_H-T*delta_S
    K2=np.exp(-delta_G/(R*T))
    return K1-K2
def dichot(f,a,b,T):#argument T facultatif
    x_d=a
    x_f=b
    while abs(x_f-x_d)>0.001:
        x_m=(x_d+x_f)/2
        if f(x_m,T)*f(x_d,T)>0:
            x_d=x_m
        else :
            x_f=x_m
    return x_m
liste_r=[]#liste des rendements avec un avancement
max de 2/3
liste_T=[i for i in range(200,800,1)]
for T in liste_T:
    liste_r.append(dichot(f,0,2/3,T)/(2/3))
plt.plot(liste_T,liste_r,label="rendement en
fonction de T")
plt.xlabel("T(°K)")
plt.ylabel("rendement")
plt.grid()
plt.show()
```



Etudier l'état d'équilibre

Exercice 8 : Détermination de la constante d'équilibre

La réaction de dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau conduit à l'état d'équilibre suivant :

$$[CH_3CO_2H]_{eq} = 10^{-1} mol/L$$

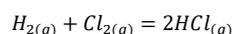
$$[CH_3CO_2^-]_{eq} = 10^{-3} mol/L$$

Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

$$K = \frac{[H^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} = 10^{-5}$$

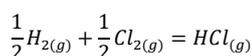
Exercice 9 : Constante d'équilibre d'une réaction

On considère la réaction suivante à la température T et sous une pression de 1 bar :



La constante K_1 de cet équilibre vaut 100 à la température T .

Quelle est, dans les mêmes conditions de température, la valeur de K_2 de l'équilibre suivant ?



La constante d'équilibre est définie pour une température pour un équilibre donné ! Donc $K_2 = \frac{a_{HCl}}{a_{H_2}^{1/2} a_{Cl_2}^{1/2}} = \sqrt{K_1} = 10$.

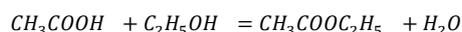
Naturellement l'état final reste le même pour les mêmes conditions initiales si $n_{H_{2(g)}} = n_{Cl_{2(g)}} = 1 mol$ alors :

$$K_1 = \left(\frac{n_{HCl}^2}{n_{H_2} n_{Cl_2}} \right)_{eq} = \frac{4\xi_{eq,1}^2}{(1-\xi_{eq,1})^2} = 100 \text{ soit } \xi_{eq,1} = \frac{5}{6}$$

$$K_2 = \frac{\xi_{eq,2}}{(1-0,5\xi_{eq,2})^2} = 10 \text{ soit } \xi_{eq,2} = \frac{5}{3}$$

Exercice 10 : Constante d'équilibre et état final

On considère suivante effectuée à 298K dans un solvant organique (l'eau n'est pas le solvant mais un soluté) :



En partant d'une mole de CH_3COOH et d'une mole de C_2H_5OH , on obtient 2/3 de mole de $CH_3COOC_2H_5$.

- Exprimer la constante d'équilibre à 298K
- On part de 2 moles de $CH_3COOC_2H_5$ et une mole d'eau. Donner la composition finale à l'équilibre.

$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$			
1	1	0	0
1-x	1-x	x	x=2/3

Donc $K = 4$

$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$			
2	1	0	0
2-x	1-x	x	x

et $K=1/4$

$$\text{Donc } K = \frac{x^2}{(2-x)(1-x)} \text{ soit } : x = 0,46$$

Exercice 11 : Composition à l'équilibre

La réaction de dissociation de $HI_{(g)}$ en diode et dihydrogène gazeux est associée à une constante de réaction $K^0 = 2,20 \times 10^{-2}$ (coefficient stœchiométrique 2 pour $HI_{(g)}$)

On introduit dans un récipient $2,00 mol$ de $HI_{(g)}$ et $5,00 \times 10^{-1} mol$ de diode. La réaction s'effectue à pression constante $P^0 = 1 bar$

- Ecrire la réaction de dissociation
- Déterminer, à l'équilibre, les quantités de matière de tous les constituants.
- En déduire leur pression partielle

Réaction		$2HI_{(g)}$	$=$	$H_{2(g)}$	$+$	$I_{2(g)}$
Etat initial	$\xi_i = 0$	2,00		0		0,500
Etat intermédiaire	ξ	$2,00 - 2\xi$		ξ		$\xi + 0,500$
Etat équilibre	ξ_{eq}	$2,00 - 2\xi_{eq}$		ξ_{eq}		$\xi_{eq} + 0,500$

$$\text{Donc } K = \frac{\xi_{eq}(\xi_{eq}+0,500)}{(2,00-2\xi_{eq})^2} = 2,20 \times 10^{-2}$$

La résolution de cette équation donne $\xi_{eq} = 0,113 mol$

Donc les pressions partielles sont :

$$P_{HI} = \frac{n_{HI}}{n_{tot}} = 0,710 bar$$

$$P_{H_2} = 0,045 bar$$

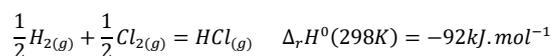
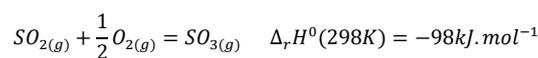
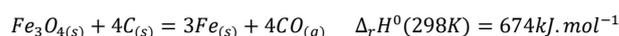
$$P_{I_2} = 0,245 bar$$

Déplacement d'équilibre

Exercice 12 : Influence de la température et de la pression totale

Prévoir, sur les équilibres suivants, l'effet :

- D'une élévation de température
- D'une augmentation isotherme de la pression totale



Une augmentation de température conduit au déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique.

Pour une transformation isotherme, l'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de la consommation des constituants gazeux.

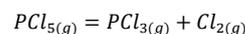
Réaction 1 : sens 1 si a), sens 2 si b)

Réaction 2 : sens 2 si a), sens 1 si b)

Réaction 3 : sens 2 si a), sens effet si b)

Exercice 11 : Influence de la température

On étudie l'équilibre suivant en phase gazeuse et sous une pression de 1 bar :



A 27°C et à 327°C les degrés de dissociation de $PCl_{5(g)}$ sont respectivement 0,01 et 0,1.

- 1) Calculer les valeurs des constantes d'équilibre K à 27°C et 327°C
- 2) On donne la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$. Calculer $\Delta_r H^0$ dans l'hypothèse d'Ellingham. $\ln 10 \approx 2$

1) Un tableau d'avancement donne :

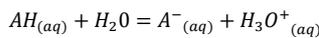
$$K = \frac{x_{Cl_2(g)} \times x_{PCl_3(g)}}{x_{PCl_5(g)}} = \frac{n_{Cl_2(g)} \times n_{PCl_3(g)}}{n_{PCl_5(g)} n_{tot}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

donc $K(300K) \approx 10^{-4}$ et $K(600K) \approx 10^{-2}$

2) $\ln \left(\frac{K(600K)}{K(300K)} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{300} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{600R} = 2 \ln 10$ soit $\Delta_r H^0 \approx 24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 13 : Influence de la dilution-loi de dilution d'Ostwald

On s'intéresse à la réaction dissociation a priori partielle d'un acide AH dans l'eau, de concentration initiale $C_0 = \frac{n_0}{V}$, dans un volume V , suivant la réaction :



- Donner l'expression de la constante d'équilibre K associée à cette réaction
- On part de la situation d'équilibre. Prévoir qualitativement si le quotient de réaction augmente ou diminue lors :
 - d'une dilution du milieu
 - si on ajoute, à volume quasi-constant, quelques moles de AH

Par définition : $K = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [A^-]_{eq}}{[AH]_{eq} \times C_{ref}}$

Et $Q = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH] \times C_{ref}}$

Donc si on dilue 10 fois, seul le dénominateur se trouve affecté et $Q \rightarrow \frac{K}{10}$: on déplace l'équilibre vers la droite

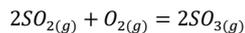
La dilution déplace l'équilibre dans le sens d'une plus grande dissociation

Donc si on augmente seulement la concentration en AH, seul le dénominateur se trouve affecté et $Q < K$ et on déplace l'équilibre vers la droite

En solution, l'ajout d'un soluté déplace (à T et V quasi-constant) l'équilibre dans le sens de sa consommation. De même en prélevant un soluté (à T et V quasi-constant), on déplace l'équilibre dans le sens de formation (ce qui est très utile pour améliorer le rendement d'une réaction qui n'est pas totale !)

Exercice 14 : Ajout d'un constituant inactif gazeux

On considère l'équilibre gazeux parfait suivant :



A partir de la situation d'équilibre (obtenue avec un mélange réactionnel ne contenant initialement que du $SO_{2(g)}$ et du $O_{2(g)}$), on augmente, à pression totale et température constantes, le nombre total n_T de moles de gaz en introduisant un gaz d'hélium inactif (qui n'intervient pas dans l'équation bilan). Dans quel sens se déplace l'équilibre ?

Le tableau d'avancement est le suivant :

Réaction		$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2SO_{3(g)}$		
Etat initial	$\xi_i = 0$	n_{A0}	n_{B0}	0
Etat intermédiaire	ξ	$n_{A0} - 2\xi$	$n_{B0} - \xi$	2ξ
Etat équilibre	ξ_{eq}	$n_{A0} - 2\xi_{eq}$	$n_{B0} - \xi_{eq}$	$2\xi_{eq}$

La constante d'équilibre est :

$$K = \left(\frac{\left(\frac{x_{SO_3(g)} P_T}{P^0} \right)^2}{\left(\frac{x_{SO_2(g)} P_T}{P^0} \right)^2 \left(\frac{x_{O_2(g)} P_T}{P^0} \right)} \right)_{eq} = \left(\frac{x_{SO_3(g)}^2 P^0}{x_{SO_2(g)}^2 x_{O_2(g)} P_T} \right)_{eq}$$

$$K = \left(\frac{n_{SO_3(g)}^2 P^0 n_T}{n_{SO_2(g)}^2 n_{O_2(g)} P_T} \right)_{eq}$$

Donc si on augmente la valeur de n_T alors $Q > K$ et la réaction se déplace dans le sens 2

L'ajout d'un gaz inactif (à T et P constant) à un mélange gazeux parfait déplace l'équilibre dans le sens qui entraîne l'augmentation de la quantité de gaz.

Exercice 15 : Ajout d'un constituant actif gazeux

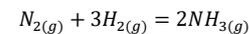
On considère la réaction $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} = HCl_{(g)}$

Prévoir quantitativement l'évolution du système si l'on ajoute du dihydrogène gazeux à température constante et pression maintenue à 1 bar depuis la situation d'équilibre.

Il s'agit de gaz dont le mélange est supposé parfait, ainsi = $\frac{x_{HCl}}{\sqrt{x_{H_2} \times x_{Cl_2}}} = \frac{n_{HCl}}{\sqrt{n_{H_2} \times n_{Cl_2}}}$. Ainsi, à température constante (pas de modification de la constante d'équilibre), à pression constante (Q ne varie que par modification des quantités de matière) alors si n_{H_2} augmente alors Q diminue. Le déplacement de l'équilibre s'accompagne alors d'une transformation dans le sens 1 (pp de modération)

Exercice 16 : Ajout d'un constituant actif gazeux

On considère l'équilibre suivant :



Prévoir quantitativement l'évolution du système si on ajoute tour à tour de l'ammoniac, du dihydrogène puis du diazote à température et pression constantes (le volume du milieu réactionnel pouvant varier)

Le quotient réactionnel est donné par :

$$Q = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^0} \right)^2}{\frac{P_{N_2}}{P^0} \times \left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right)^3} = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \times (P_{H_2})^3} (P^0)^2 = \frac{(x_{NH_3})^2 (P^0)^2}{x_{N_2} \times (x_{H_2})^3 P_{tot}^2}$$

$$= \frac{(n_{NH_3})^2 (P^0)^2}{n_{N_2} \times (n_{H_2})^3 P_{tot}^2 n_{tot}^2}$$

- Augmenter la quantité d'ammoniac revient également à augmenter le nombre total de mole : le numérateur et donc Q augmente, ce qui se traduit par une modération de cette perturbation par un équilibre s'effectuant dans le sens 2
- Augmenter la quantité de dihydrogène revient également modifier $n_{tot} = n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}$. Il faut donc étudier le rapport $\frac{n_{tot}^2}{(n_{H_2})^3} = \frac{(n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2})^2}{(n_{H_2})^3} = \frac{(a+x)^2}{x^3}$. La dérivée de cette fonction est $\frac{2(a+x)x^3 - 3x^2(a+x)^2}{x^6} = -\frac{(a+x)(3a+x)}{x^4}$ et est toujours négative. Ce rapport diminue si n_{H_2} augmente. L'ajout de dihydrogène diminue la valeur de Q et déplace l'équilibre dans le sens 1.
- Augmenter la quantité de diazote revient également modifier $n_{tot} = n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}$. Il faut donc étudier le

rapport $\frac{n_{\text{tot}}^2}{n_{N_2}} = \frac{(n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2})^2}{n_{N_2}} = \frac{(a+x)^2}{x}$. La dérivée de cette

fonction est $\frac{2(a+x)x - (a+x)^2}{x^2} = \frac{x^2 - a^2}{x^2}$

- i) Ainsi le sens 2 sera privilégié si $x > a$ soit $n_{N_2} > n_{NH_3} + n_{H_2}$ soit $x_{N_2} > 1/2$
- ii) Ainsi le sens 1 sera privilégié si $x < a$ soit $n_{N_2} < n_{NH_3} + n_{H_2}$ soit $x_{N_2} < 1/2$