

# Second Principe de la Thermodynamique appliqué aux Transformations chimiques

## Objectifs :

- Enthalpie libre et potentiel chimique
- Equilibre et évolution spontanée
- Optimisation d'un procédé chimique

## Pré-requis :

**Thermodynamique :** physique de 1ère année

- Revoir toutes les  $T_f^\circ$  (dont monobare monotherme)
- Revoir tous les bilans d'entropie

## **Chimie :**

- Avancement  $\xi$  d'une réaction.
- Notion d'activité  $a_i$  d'une espèce  $i$

# I - Révision de thermodynamique —> Physique de 1ère année

[notes de cours en ligne]

## 1 - Les Premier et Second Principe de la thermodynamique

Fonctions d'états énergie interne  $U$ , enthalpie  $H$  et entropie  $S$ .

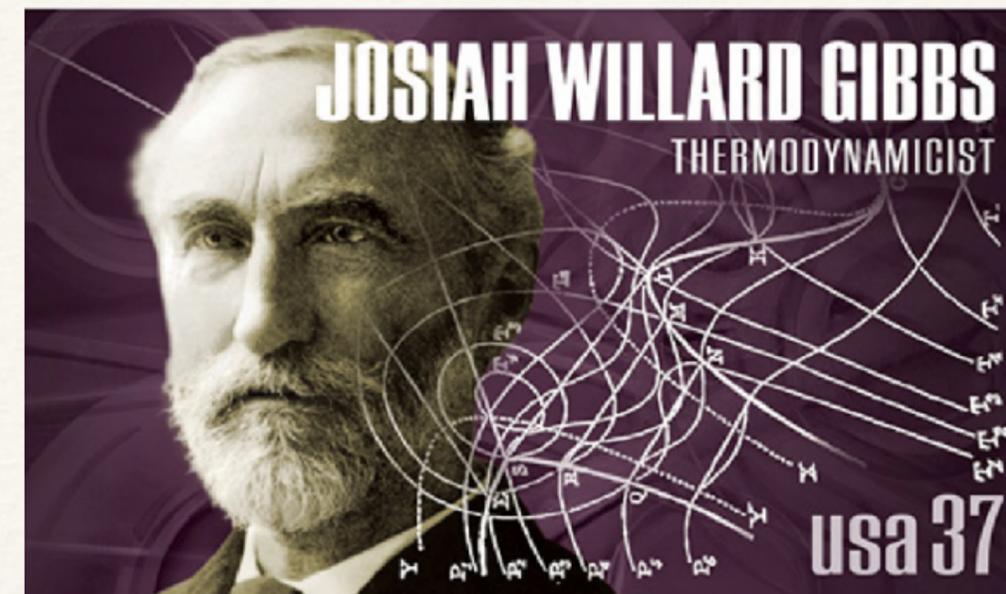
## 2 - Identités thermodynamiques

Notion de chemin fictif.

## 3 - Définitions thermodynamiques de la température et de la pression

## 4 - Transformations et bilans d'entropie

## II - Enthalpie libre



### 1 - Définition :

On appelle enthalpie libre, ou **fonction de « Gibbs »** la grandeur  $G \equiv H - TS$

Soit  $G = U + PV - TS$  donc  $dG = \overset{\text{1er principe}}{\delta Q^e - P_{ext}dV} + PdV - VdP - TdS - SdT$  or  $\delta W = \delta W_P + \delta W_{utile}$

$$\delta Q^e = T_{ext}dS - T_{ext}\delta S^c$$

2nd principe



Chut !! 🤫

$$dG = (T_{ext} - T) dS + (P - P_{ext}) dV + VdP - SdT - T_{ext} \delta S^c \quad \text{dans le cas général}$$

On peut toujours supposer un chemin fictif réversible :  $T_{ext} = T$  ,  $P_{ext} = P$  et  $\delta S^c = 0$   
Soit l'**identité thermodynamique** :

$$dG = VdP - SdT \quad \text{Toujours vraie}$$

On en tire les identités :

$$S \equiv - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad V \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Rq : Seules P et T sont des variables intensives.

## 2 - Potentiels thermodynamiques

On appelle **potentiel thermodynamique** une fonction d'état qui sera **minimum à l'équilibre**. On peut ainsi penser à la neg-entropie  $-S$ , car l'entropie est maximale à l'équilibre. Toutefois cela ne concerne que des systèmes isolés.

Selon les contraintes expérimentales que l'on s'impose, les physico-chimistes ont construit quantités de potentiels thermodynamique qui traduisent les 1er et 2nd principes pour rendre minimum une certaine fonction d'état dans ce contexte expérimental .

En chimie les transformations seront principalement **isobare** et **isotherme** => **P et T sont les variables canonique de G**

## 3 - Transformation isobare et isotherme

On a par hypothèse une évolution quasi-statique avec pression et température extérieures constantes soit :

- équilibre du système avec sa frontière :  $T_{ext} = T$  et  $P_{ext} = P$
- P et T constantes :  $dT = 0$  et  $dP = 0$

De fait :  $dG = - T_{ext} \delta S^c$

Rq : cas plus général  $\longrightarrow dG = - T_{ext} \delta S^c + \delta W_{utile}$

On comprends ainsi que l'enthalpie libre G ou fonction de « Gibbs » est la grandeur idéale pour déterminer le sens d'évolution d'une transformation Thermodynamique à  $T_{ext}$  et  $P_{ext}$  fixées. En effet d'après le second principe  $\delta S^c > 0$  donc un tel système évoluera toujours de façon à ce que  $dG < 0$

- **Sens d'évolution** d'une Tf°  $Q_{\Delta}$  à  $T_{ext}$  et  $P_{ext}$  fixées :  $dG < 0$
- **Condition d'équilibre** d'un  $\Sigma_{Q_{\Delta}}$  à  $T_{ext}$  et  $P_{ext}$  fixées :  $dG = 0$

Ce cadre d'étude thermodynamique est très fréquent, d'où l'intérêt de la **fonction de Gibbs G** que l'on peut qualifier de **potentiel thermodynamique pour l'étude des Tf°  $Q_{\Delta}$  isotherme et isobare**.

# Les Potentiel $Q_\Delta$

C'est avant tout la traduction des 2 principes sur le choix de paramètres expérimentaux fixés.

Exemple : mélange de GP à T et P fixées :  $N_{2(g)}$  et  $O_{2(g)}$

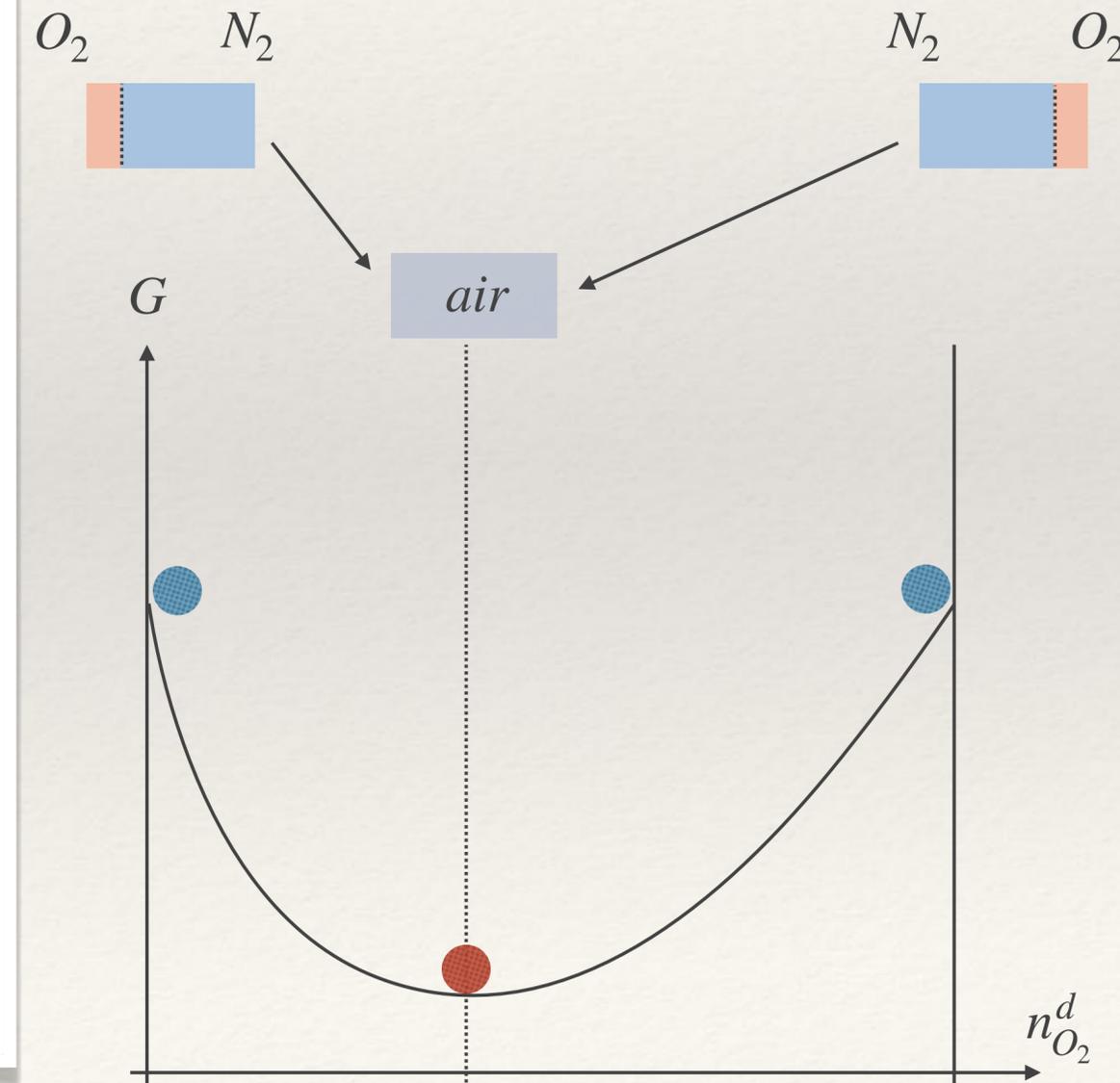
Potentiels thermodynamiques			
Nom	Notation	Définition	Variables naturelles
Énergie interne	$U$	$dU = \delta W + \delta Q$	$V, S, \{n_i\}$
Énergie libre ou énergie de Helmholtz <sup>6</sup>	$A$ ou $F$	$U - TS$	$V, T, \{n_i\}$
Enthalpie	$H$	$U + PV$	$P, S, \{n_i\}$
Enthalpie libre ou énergie de Gibbs <sup>7</sup>	$G$	$U + PV - TS$	$P, T, \{n_i\}$
Grand potentiel ou potentiel grand canonique ou énergie libre de Landau	$\Phi_G$ ou $\Omega$	$U - TS - \sum_i \mu_i n_i$	$V, T, \{\mu_i\}$

Le **premier principe de la thermodynamique** est un principe de conservation de l'énergie. Le **deuxième principe de la thermodynamique** est un principe d'évolution de toute transformation spontanée. Un équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'entropie globale du système thermodynamique étudié et du milieu extérieur atteint un maximum.

Les potentiels thermodynamiques permettent de traduire cette évolution dans des transformations soumises à des contraintes particulières et ont pour avantage de ne faire intervenir que des caractéristiques du système étudié dans leur calcul. Un potentiel thermodynamique du système décroît lors d'une transformation spontanée et atteint un minimum à l'équilibre. Le tableau suivant présente les potentiels thermodynamiques.

Évolution spontanée des systèmes thermodynamiques

Paramètres constants	Potentiel thermodynamique $\Phi$	Condition d'évolution spontanée $dS + dS_{\text{ext}} \geq 0$	Condition d'équilibre $S + S_{\text{ext}}$ atteint un maximum
$V$ volume $S$ entropie	$U$ Énergie interne	$dU \leq 0$	$U$ atteint un minimum
$P$ pression $S$ entropie	$H$ $= U + PV$ Enthalpie	$dH \leq 0$	$H$ atteint un minimum
$V$ volume $T$ température	$F$ $= U - TS$ Énergie libre	$dF \leq 0$	$F$ atteint un minimum
$P$ pression $T$ température	$G$ $= U + PV - TS$ $= H - TS$ Enthalpie libre	$dG \leq 0$	$G$ atteint un minimum



# III - Transformation chimique au sein d'un système thermodynamique

## 1 - Grandeurs molaires

$\alpha$  - Grandeur molaire au sein d'un système pur et monophasé

**Définition :** soit  $Z$  une fonction d'état extensive au sein d'un système  $Q_\Delta$  pur et monophasé, alors on définit la grandeur molaire  $Z_m$  associée à  $Z$  par :

$$Z_m = \left( \frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T,P}$$

Démo :

$$Z_i = n_i Z_{m,i} \longrightarrow \frac{\partial Z_i}{\partial n_i} = Z_{m,i}$$

$\beta$  - Grandeur molaire partielle

Lors d'une Tf°  $\varphi - \chi$  le système contient différentes espèces\* et les grandeurs dépendent des quantités de matière  $n_i$  en plus de T et P. Soit  $Z = Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) = Z(T, P, n_i)$ . On doit alors associer une grandeur molaire à chacune des espèces.

**Définition :** On définit la grandeur molaire partielle  $Z_{m,i}$  de  $Z$  associée à l'espèce  $i$  par :  $Z_{m,i} = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}$

\* Réactions  $\chi$   
Mélanges binaires ou autre  
Alliages

$\gamma$  - Différentielle totale exacte de la fonction d'état

L'intérêt de ces grandeurs molaires partielles est d'écrire la différentielle de la fonction d'état en fonction des variations des différentes quantités de matière.

Soit :  $dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \sum_i \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} dn_i$  ou encore

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \sum_i Z_{m,i} dn_i$$

Conséquence de  
l'extensivité de  $Z$

**Théorème d'Euler :**

$$Z = \sum_i n_i Z_{m,i}$$

## 2 - Grandeurs de réaction

### Définition :

Soit un  $\Sigma Q_\Delta$  à T et P contenant N constituants  $\chi$  et au sein duquel se déroule une réaction  $\varphi - \chi$  :  $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$

On a défini la grandeur de réaction  $\Delta_r Z$  par :  $\Delta_r Z = \left( \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

A démontrer :  $\Delta_r Z = \sum_i \nu_i Z_{m,i}$

## 3 - Identités thermodynamiques

Soit un  $\Sigma Q_\Delta$  à T et P et qui contient N constituants  $\chi$  :

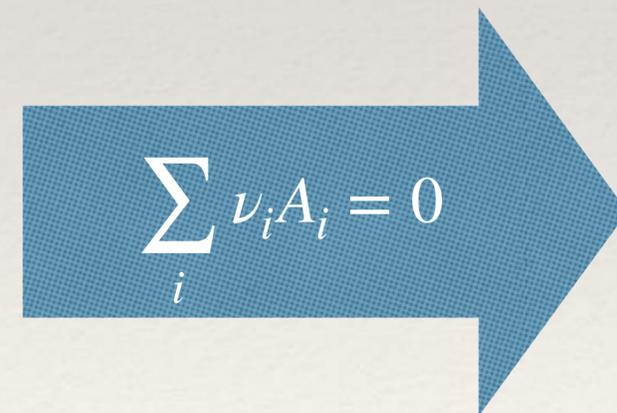
$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

On peut ré-écrire les identités  $Q_\Delta$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

Rq : Il n'y a pas nécessairement de réaction entre les espèces présentes.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$



Soit lors d'une réaction  $\chi$  :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \Delta_r U d\xi \\ dH &= TdS + VdP + \Delta_r H d\xi \\ dG &= Vdp - SdT + \Delta_r G d\xi \end{aligned}$$

## 4 - Identité QΔ et potentiel χ

Soit un système QΔ contenant N espèces χ en quantité de matière  $n_i$  et à T et P, on a l'identité QΔ sur le potentiel QΔ ou enthalpie libre G qui s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

On appelle **potentiel chimique** à T et P :

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

de sorte que

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

Il s'agit de l'**enthalpie libre molaire partielle de l'espèce i** dans les conditions d'étude :  $\mu_i(T, P, n_j) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = G_{m,i}(T, P, n_j)$

Le caractère extensif du potentiel chimique permet d'écrire le potentiel total comme la somme de ceux de ses constituants :

$$G(T, P) = \sum_i n_i \mu_i$$

**Application :** La connaissance de l'ensemble des potentiels chimiques des différents constituants du mélange réactionnel à T et P fixées par l'opérateur permet de déterminer le sens de la réaction [ signe de  $d\xi$  ] puisque par définition du potentiel thermodynamique  $dG \leq 0$

**Exemple** —> **Équilibre liquide vapeur de l'eau [ corps pur diphasé ]**

### Exemple

Mise en contact d'eau liquide (quantité de matière  $n_l$ ) et gazeuse ( $n_v$ ) dans un réacteur fermé maintenu à la température  $T_{exp} = 298 \text{ K}$  et à la pression  $P_{exp} = 1 \text{ bar}$  constantes.



PEUT-IL Y AVOIR ÉQUILIBRE DANS CES CONDITIONS ?

$$dG = \mu_l(T_{exp}, P_{exp}) dn_l + \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) dn_v$$

Le système étant fermé, la quantité de matière totale reste constante.

$$n_l + n_v = n_{tot} = cste \quad \Rightarrow dn_l + dn_v = 0 \quad \Rightarrow dn_l = -dn_v$$

$$dG = \left( \mu_l(T_{exp}, P_{exp}) - \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) \right) dn_l$$

$$\begin{cases} \mu_l(T_{exp}, P_{exp}) = -273,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) = -228,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\mu_l(T_{exp}, P_{exp}) - \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) \neq 0 \quad \Rightarrow dG \neq 0 \quad \text{Pas d'équilibre.}$$

### Propriété

Pour deux constituants  $A$  et  $B$ , à température  $T$  et pression  $P$  fixées, il y a :

- Equilibre  $A \rightleftharpoons B$  si  $\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$ .
- Transformation  $A \rightarrow B$  si  $\mu_A(T, P) > \mu_B(T, P)$ .
- Transformation  $A \leftarrow B$  si  $\mu_A(T, P) < \mu_B(T, P)$ .

Le constituant le plus *stable* est celui de *potentiel chimique le plus faible* dans les conditions de l'expérience (généralisable à des mélanges de  $N$  constituants).

### Exemple : Équilibre liquide vapeur de l'eau [ corps pur diphasé ]

QUEL EST LE SENS D'ÉVOLUTION DU SYSTÈME ?

$$dG = \underbrace{\left( \mu_l(T_{exp}, P_{exp}) - \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) \right)}_{\leq 0} dn_l \underbrace{\geq 0}_{\text{Formation d'eau liquide}}$$

$$= -44,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \leq 0$$

$$= \text{constante}$$

$$\downarrow dG \neq 0$$

Formation d'eau liquide tant qu'il reste de l'eau sous forme vapeur :  
REACTION TOTALE (rupture d'équilibre)

## 5 - Etude du corps pur\* monophasé

Soit un système  $Q\Delta$  contenant un corps pur en quantité de matière  $n$  et à  $T$  et  $P$ .

L'identité  $Q\Delta$  sur le potentiel  $Q\Delta$  ou enthalpie libre  $G$  s'écrit ici plus simplement :

$$dG = VdP - SdT + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

On notera son potentiel chimique :  $\mu^*(T, P) \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$  soit  $dG = VdP - SdT + \mu^*dn$   
 [\* signifiant corps pur]

**Propriété :** L'identité ci-dessus peut s'écrire en terme de potentiel chimique seulement  $\rightarrow d\mu^* = V_m dP - S_m dT$

**Démo :** L'équation d'Euler se réduit en effet ici à  $G = n\mu^*$

Version puristes

**Démonstration**

$$dG = -SdT + VdP + \mu^*dn$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial T} \quad (\text{Schwarz})$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right) = \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} (\mu^*) = \frac{\partial}{\partial n} (-S) = -S_m$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial P} \quad (\text{Schwarz})$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right) = \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial P} (\mu^*) = \frac{\partial}{\partial n} (V) = V_m$$

$$\text{D'où } d\mu^* = \frac{\partial \mu^*}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu^*}{\partial P} dP = -S_m dT + V_m dP$$

## 6 - Potentiel $\chi$ standard $\mu^\circ(T)$ et activités des constituants $\chi$

Soit un constituant  $i$  dans son environnement  $\varphi - \chi$  à  $T$  et  $P$ . On caractérise son potentiel chimique à  $T$  et  $P$  par deux propriétés :

- Son **potentiel  $\chi$  standard**  $\mu_i^\circ(T) = \mu_i(T, P^\circ)$  obtenu par référence à un état standard hypothétique à pression  $P^\circ$ .
- Son **activité**  $a_i$  évaluée en fonction de son environnement  $\varphi - \chi$

Soit le potentiel chimique :  $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$  (Admis mais c'est presque une définition ...)

### $\alpha$ - Phase gazeuse :

On se réfère au Gaz Parfait dans son état de référence : température  $T$  et basse pression  $P \rightarrow 0$  On prend alors l'activité  $a \equiv \frac{P}{P^\circ}$

- Gaz pur :  $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{P}{P^\circ} \right)$

- Mélange de gaz :  $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right)$  l'activité utilise la pression partielle :  $a_i \equiv \frac{P_i}{P^\circ}$

**Rq :** Intuitivement la pression partielle est analogue à la « concentration » en particules car elle est proportionnelle à la densité microscopique de particules

L'expression  $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$  peut être démontrée dans le cas des GP, mais on la garde comme définition pour les autres états des constituants.

## Démo HP

Dans le cas d'un gaz parfait pur seul dans phase, on recherche l'écart entre le potentiel chimique  $\mu(T, P)$  et le potentiel chimique standard  $\mu^\circ(T)$  :

$$\mu(T, P) - \mu^\circ(T) = \mu(T, P) - \mu(T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^P \underbrace{\frac{\partial \mu}{\partial P}}_{= V_m} dP$$

Or  ~~$d\mu^* = -S_m dT + V_m dP$~~   $\underbrace{\quad}_{= \frac{\partial \mu}{\partial P}}$

$$\text{GP : } PV = nRT \Leftrightarrow V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

D'où

$$\mu(T, P) - \mu^\circ(T) = \int_{P^\circ}^P V_m dP = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} dP = RT \int_{P^\circ}^P \frac{dP}{P} = RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Donc

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \quad \rightarrow \mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$$

## $\beta$ - Phases denses :

Pour un mélange dans un liquide ou solide, incompressible à T et P l'activité est la fraction molaire du constituant i :

$$a_i \equiv x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

Soit :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i)$$

**mélange en phase dense**

Dans le cas particulier d'un corps pur cette fraction vaut  $a = 1$

Soit :

$$\mu(T, P) \simeq \mu^\circ(T)$$

**corps pur**

## $\gamma$ - solutions :

Pour un constituant i sous forme de soluté c-à-d en solution idéale à T et P on aura :

$$a_i \equiv \frac{C_i}{C^\circ}$$

avec  $C^\circ \equiv 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Soit :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^\circ}\right)$$

**soluté en solution idéale [infiniment diluée].**

Dans le cas particulier du solvant lui-même cette fraction vaut  $a = 1$

Soit :

$$\mu_{\text{solvant}}(T, P) \simeq \mu_{\text{solvant}}^\circ(T)$$

**solvant idéal [infiniment diluée]  $\rightarrow$  analogue à un corps pur.**

Effet d'une augmentation de la pression sur l'activité du corps pur : négligeable !

$$\mu(T, P) - \mu^\circ(T) = \int_{P^\circ}^P \frac{\partial \mu}{\partial P} dP = \int_{P^\circ}^P V_m dP = \int_{P^\circ}^P \frac{M}{\mu} dP = \frac{M}{\mu} \int_{P^\circ}^P dP = \frac{M}{\mu} (P - P^\circ)$$

Phase condensée  $V_m = \frac{V}{n} = \frac{VM}{m} = \frac{M}{\mu}$  indépendant de la pression

Or  $\mu(T, P) - \mu^\circ(T) = RT \ln(a_i)$  D'où  $RT \ln(a_i) = \frac{M}{\mu} (P - P^\circ)$

Donc  $a_i = e^{\frac{M}{\mu RT} (P - P^\circ)} = 1,0000109$

0,001% d'écart  
Effet négligeable

$\left\{ \begin{array}{l} P = 1,013 \text{ bar} \\ T = 298 \text{ K} \\ M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \mu = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right.$

### Application Numérique :

$P = 1 \text{ bar} \Rightarrow a_i = 1.00000$

$P = 2 \text{ bar} \Rightarrow a_i = 1.00073$

$P = 10 \text{ bar} \Rightarrow a_i = 1.0065$

$P = 100 \text{ bar} \Rightarrow a_i = 1.075$

# IV - Equilibre et évolution d'un système $\varphi - \chi$

## 1 - Enthalpie libre de réaction

Soit un système  $\varphi - \chi$  en évolution monobare et monotherme, et réalisant une réaction donnée :  $\sum_i \nu_i A_i = 0$

On a alors :  $dG = \cancel{VdP} - \cancel{SdT} + \Delta_r G(\xi)d\xi = \Delta_r G(\xi)d\xi$  soit  $dG = \Delta_r G(\xi)d\xi$  Or le 2nd principe impose que  $dG \leq 0$

On retrouve ainsi 3 cas concernant le sens de la réaction :

- i  $\Delta_r G(\xi) = 0$   $d\xi = 0$  Le système est à l'équilibre : pas d'évolution des quantités de matière
- ii  $\Delta_r G(\xi) < 0$   $d\xi > 0$  Le système évolue dans le sens direct : la quantité de matière des produits augmente
- iii  $\Delta_r G(\xi) > 0$   $d\xi < 0$  Le système évolue dans le sens indirect : la quantité de matière des « produits » diminue

L'objectif de cette partie sera donc de déterminer  $\Delta_r G$  et surtout son signe !

## 2 - Détermination de $\Delta_r G$ à l'aide du Quotient réactionnel $Q_r$

On a vu en sup que le sens de réaction peut se déduire de  $Q_r$  et  $K^\circ$ , ou même son caractère total si ce dernier est quantitatif.

Ex :  $Q_r < K^\circ \Rightarrow$  sens direct et si  $K^\circ > 10^4$  alors la réaction sera « probablement » totale.

En toute généralité on établit à l'aide des potentiels chimiques impliqués par la réaction que :

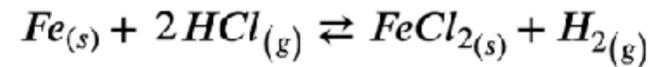
$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_R)$$

Démo :

Avec  $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$

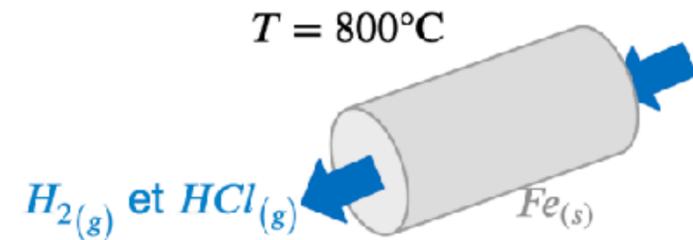
## Exemple :

Réaction de corrosion du fer par l'acide chlorhydrique gazeux : débit de  $HCl_{(g)}$  au travers d'une canalisation en  $Fe_{(s)}$  maintenue à  $T = 800^\circ\text{C}$ .



Le fer est-il corrodé dans ces conditions ?

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{a_{FeCl_2} a_{H_2}}{a_{HCl}^2 a_{Fe}} \\ &= \frac{x_{H_2} P / P^\circ}{(x_{HCl} P / P^\circ)^2} \\ &= \frac{x_{H_2} P^\circ}{x_{HCl}^2 P} \\ &= \frac{x_{H_2}}{(1 - x_{H_2})^2} = \frac{0,25}{(0,75)^2} = 0,44 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} P &= P^\circ = 1 \text{ bar} \\ x_{H_2} &= 0,25 \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\circ(T = 800^\circ\text{C}) = 10,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rightarrow RT \ln Q_r = -7,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

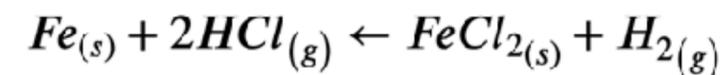
$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta_r G(T, P) &= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r \\ &= 2,77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

Donnée du PB

L'enthalpie libre  $G$  étant le potentiel thermodynamique adapté à un système en évolution isotherme et isobare ne subissant que des forces de pression (le cas ici) : cette fonction est décroissante durant la transformation.

$$dG = \Delta_r G d\xi \quad \Rightarrow d\xi < 0$$

$$\underbrace{< 0} \quad \underbrace{> 0} \quad \text{Evolution dans le sens indirect}$$



Le fer n'est pas corrodé.

### 3 - $\Delta_r G^\circ(T)$ et constante d'équilibre $K^\circ$

Pour conclure à l'aide de  $\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_R)$  il faut donc connaître  $\Delta_r G^\circ(T)$ . Le problème est que ce dernier se déduit des potentiels chimiques standards et que ceux-ci ne sont pas toujours connus. Comment obtenir  $\Delta_r G^\circ(T)$  ?

#### $\alpha$ - Constante d'équilibre $K^\circ$ de la réaction dans les conditions standards.

L'étude des concentrations d'équilibre pour des conditions monotherme à T et monobare à  $P^\circ$ , permet de déterminer la constante d'équilibre standard de la réaction  $K^\circ(T) \quad \forall T$ . On pose pour des raisons pratiques :

$$\Delta_r G^\circ(T) \equiv -RT \ln(K^\circ)$$

Les valeurs de  $K^\circ(T)$  sont ainsi fournies dans des tables de réactions et sa donnée est équivalente à celle de  $\Delta_r G^\circ(T)$ .

→ On vous donne  $\Delta_r G^\circ(T)$  ou  $K^\circ$

#### $\beta$ - Loi de Hess et Enthalpies Libres standards de formations $\Delta_f G_i^\circ(T)$

La loi de Hess permet de décomposer la réaction étudiée en combinant selon les coefficients stoechiométriques algébriques les réactions de formation des produits et des réactifs. On construit donc un triangle de Hess en passant par les corps simples, dans leurs états standards de référence.

Soit la réaction :  $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$  et les réactions de formations :  $\sum_k \lambda_k a_k = A_i$  associées à  $\Delta_f G_i^\circ(T)$  pour former une mole de  $A_i$

On a alors d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T)$$

Cela suppose que les  $\Delta_f G_i^\circ(T)$  soient connues

→ On vous donne les  $\Delta_f G_i^\circ(T)$

Reactions	Definition of the equilibrium constant	Equilibrium Constant (25°C)
$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$	$10^{-14}$
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a1} = [\text{SO}_4^{2-}].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HSO}_4^-]$	0.011
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a2} = [\text{HCO}_3^-].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$	$4.44 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a3} = [\text{CO}_3^{2-}].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HCO}_3^-]$	$4.68 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a4} = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_4\text{SiO}_4]$	$1.55 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a5} = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$	$4.68 \cdot 10^{-14}$
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	$K_{c1} = [\text{CaOH}^+] / [\text{Ca}^{2+}].[\text{OH}^-]$	19.95
$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- = \text{AlOH}^{2+}$	$K_{c2} = [\text{AlOH}^{2+}] / [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]$	$10^9$
$\text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Al(OH)}_2^+$	$K_{c2} = [\text{Al(OH)}_2^+] / [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]^2$	$5.012 \cdot 10^{17}$
$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al(OH)}_3$	$K_{c3} = [\text{Al(OH)}_3] / [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]^3$	$1.995 \cdot 10^{25}$
$\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{Al(OH)}_4^-$	$K_{c4} = [\text{Al(OH)}_4^-] / [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]^4$	$1.995 \cdot 10^{33}$
$\text{Ca}^{2+} + \text{HSO}_4^- = \text{CaHSO}_4^+$	$K_{c5} = [\text{CaHSO}_4^+] / [\text{Ca}^{2+}].[\text{HSO}_4^-]$	12.76
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{CaH}_3\text{SiO}_4^+$	$K_{c6} = [\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+] / [\text{Ca}^{2+}].[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$	15.8
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = \text{CaH}_2\text{SiO}_4$	$K_{c7} = [\text{CaH}_2\text{SiO}_4] / [\text{Ca}^{2+}].[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$	$3.89 \cdot 10^4$

→ On vous donne  $\Delta_r G^\circ(T)$  ou  $K^\circ$

- Exemple: Calculez les variations d'enthalpie libre standard des réactions suivantes, à 25°C: (a)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$   
(b)  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta G_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Br}_2, \text{l}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{HBr}, \text{g}) = -53.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -32.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.2 \text{ kJ}$$

→ On vous donne les  $\Delta_f G_i^\circ(T)$

- Solution:

$$(a) \Delta G^\circ = [(2)(-53.2) - (1)(0) - (1)(0)] \text{ kJ} = -106.4 \text{ kJ}$$

$$(b) \Delta G^\circ = [(4)(-394.4) + (6)(-237.2) - (1)(-32.9) - (1)(0)] \text{ kJ} = -2967.9 \text{ kJ}$$

## $\gamma$ - Calcul de $\Delta_r G^\circ(T)$ à l'aide de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$

Sachant que  $G \equiv H - TS$  on établit que pour toute transformation :  $\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T\Delta_r S(T)$

### Démo :

Soit dans les conditions standards  $P = P^\circ$  :  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$

On fera de plus l'hypothèse que  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de la température (Approximation d'Ellingham) pour des variations raisonnables de celle-ci. Ainsi  $\Delta_r G^\circ(T)$  devient une fonction affine de la température :

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

Il nous faut donc connaître  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  pour la réaction étudiée :

Pour  $\Delta_r H^\circ$  : 
$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$$
 par principe

Mais les enthalpies standards ne sont pas toujours connues.  
Dans ce cas on procède à nouveau par la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\circ$$

PB : On ne connaît pas  $H(0) = ?$   
On utilise ainsi les variations d'enthalpie plutôt que l'enthalpie elle-même (Kirchhoff).

Pour  $\Delta_r S^\circ$  : on aura toujours la possibilité d'utiliser les entropies molaires partielles, car celles-ci sont tabulées.

Soit :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

- Le 3ème principe :  $S(0) = 0$  pas d'entropie à 0K  
- ainsi que la connaissance des capacités thermiques et des chaleurs latentes permet de les calculer (Démo cf-poly).

# Influence de la création d'entropie

A partir de la formule :

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

On comprend qu'à  $\Delta_r H^\circ$  fixé, une augmentation de  $\Delta_r S^\circ$  favorise la réaction dans le sens direct.

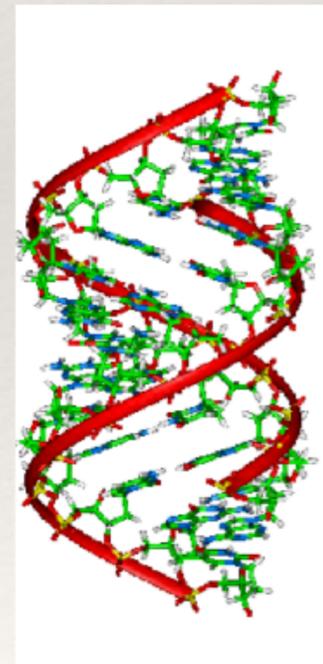
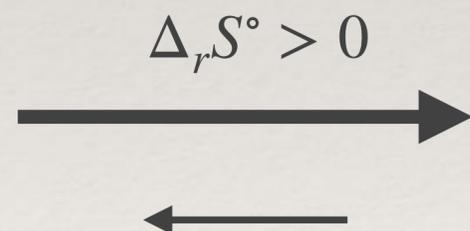
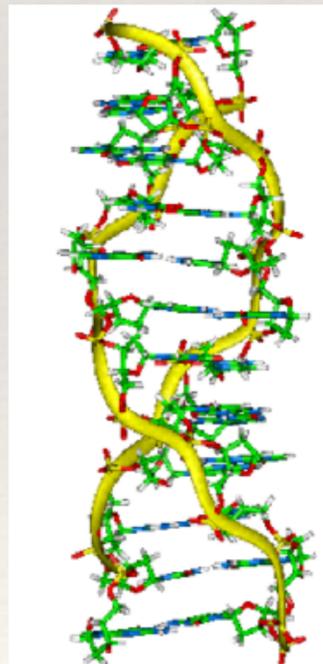
Ainsi une réaction est favorisée dans le sens d'une augmentation du désordre microscopique.

**Exemple :** structure en double hélice de l'ADN vs calthrates de l'eau

[ ici  $\Delta_r H^\circ > 0$  mais faible  $\rightarrow$  ré-organisation + rupture liaison hydrogène ]

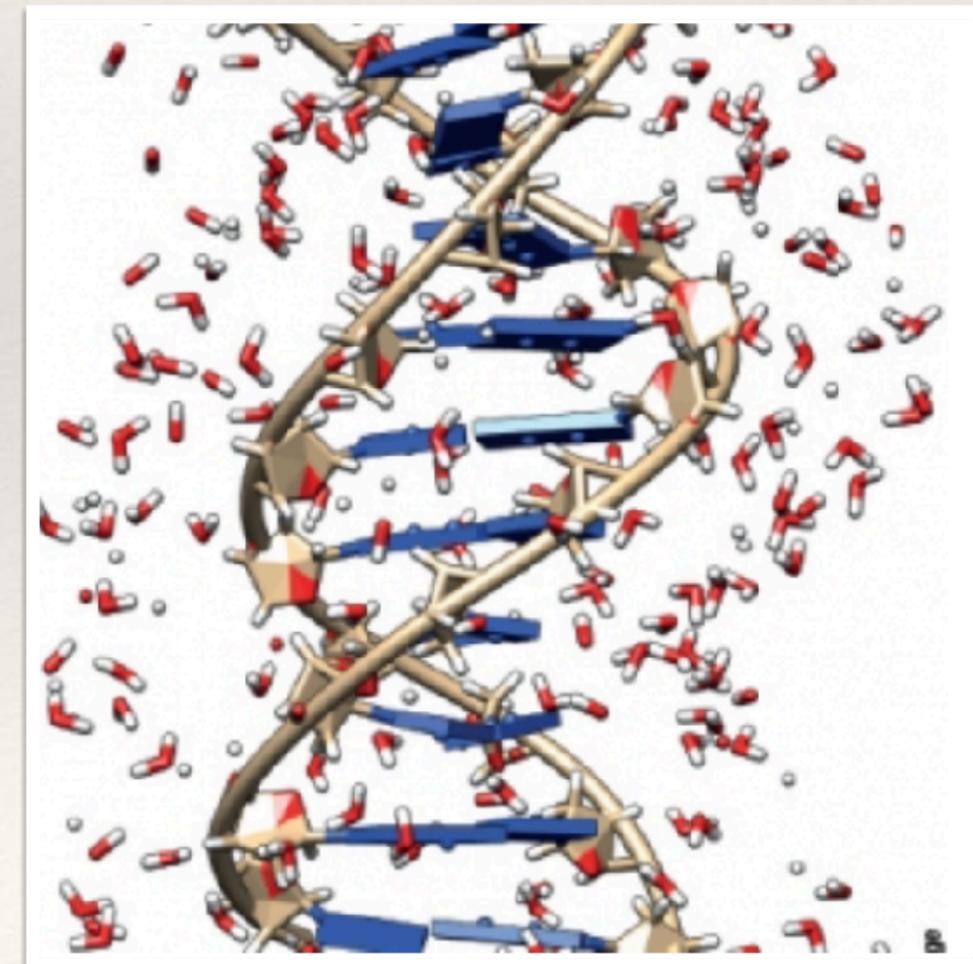
Les molécules d'eau sont plus organisées.

(Beaucoup de liaisons protiques-polaires avec les acides aminés centraux)



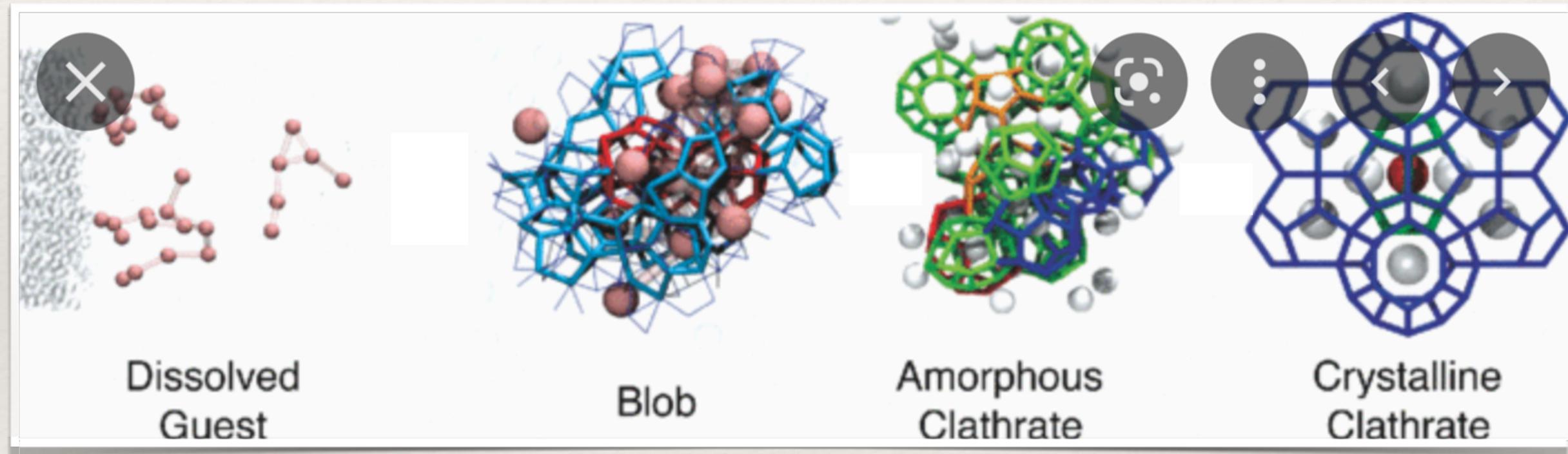
Les molécules d'eau ne peuvent pas s'organiser

(Les liaisons polaires sont enfermées et l'extérieur est hydrophobe)



L'entropie de réaction domine le processus

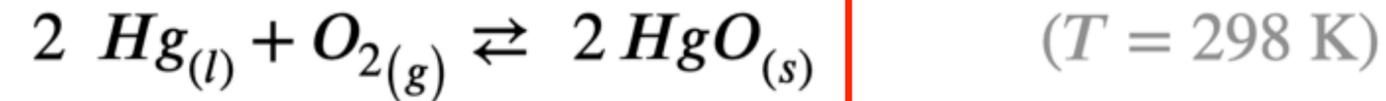
On ne le voit pas mais **microscopiquement l'eau est organisée** à des degrés divers :



## Contre-exemple :

# Formation de l'oxyde de mercure

- Production du mercure
- Anodes des piles mercuriques
- Antiseptique externe



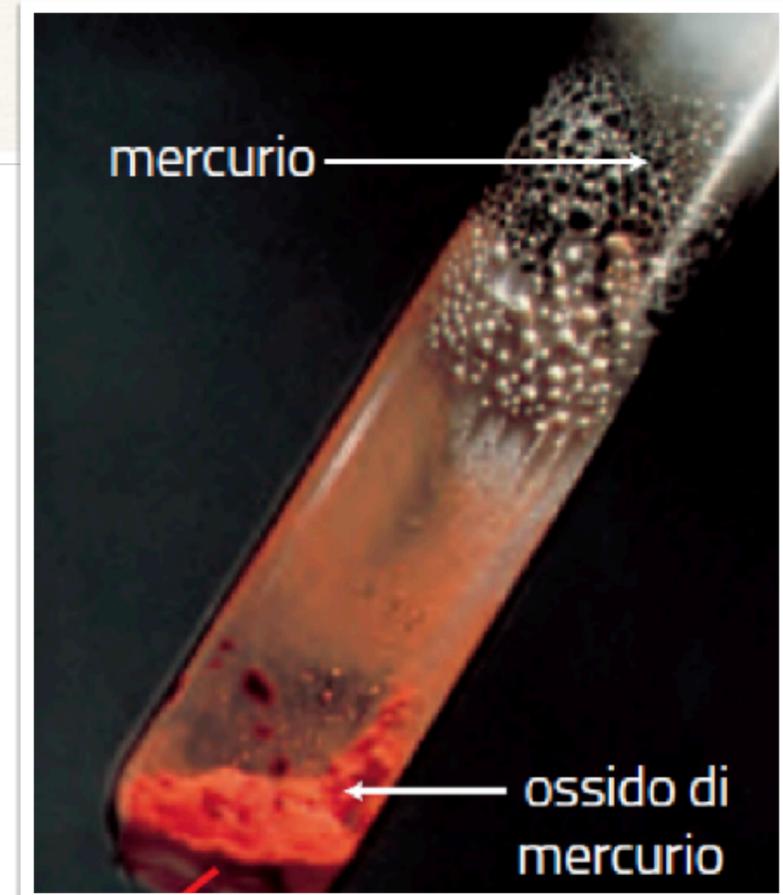
Loi de Hess :  $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{HgO}) = -182 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Définition : 
$$\Delta_r S^\circ = -2S_m^\circ(\text{Hg}_{(l)}) - S_m^\circ(\text{O}_{2(g)}) + 2S_m^\circ(\text{HgO}_{(s)})$$
$$= -217 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

Diminution du désordre dans le sens direct  
(liquide + gaz → solide)

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -182 \cdot 10^3 - 298 \times (-217) = -117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie de formation domine le processus



Dans les 2 exemples on peut prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$  en fonction de l'évolution du désordre microscopique

## Conclusion sur l'évolution ou l'équilibre d'un système $\varphi - \chi$

On a établi que l'évolution ou l'équilibre sont régis par :

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

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$  permet de se faire une idée du sens « spontanée » de réaction mais il faut tenir compte du quotient de réaction  $Q_r$

**Exemples simples :** Si  $\Delta_r G^\circ < 0$  mais qu'il n'y a pas de réactif, la réaction ne peut avoir lieu !  
Si on met les produits en grande quantité la réaction sera privilégiée en sens indirect.

Seul  $\Delta_r G(T, P)$  permet de conclure.

**Les grandeurs standards de réaction permettent de caractériser un système thermodynamique en réaction chimique :**

$\Delta_r H^\circ$  quantifie la chaleur reçue par le système du fait de la réaction

$\Delta_r S^\circ$  quantifie la création de désordre induit par la réaction

# V - Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$

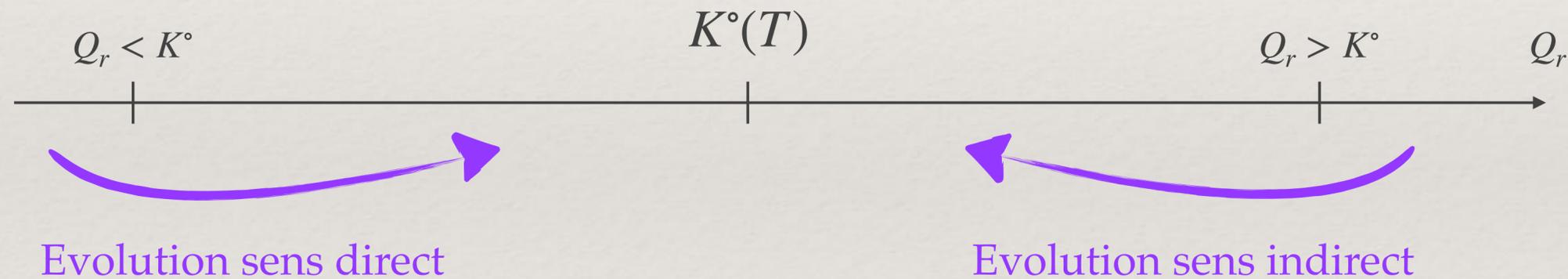
## 1 - Constante d'équilibre

On on établit que :  $\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$  avec  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ)$  soit  $\Delta_r G(T, P) = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$

Or à l'équilibre :  $\Delta_r G = 0$  et  $Q_r = Q_{r_{eq}}$  on en déduit donc la définition de la constante d'équilibre.

### Définition :

La constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  caractérise l'état d'équilibre d'un système en transformation chimique. Sa valeur coïncide avec celle du **quotient réactionnel évalué à l'équilibre** :  $Q_{r_{eq}}$  suivant la loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage (1864) :



$$K^\circ(T) = Q_{r_{eq}} = \prod_i a_{i_{eq}}^{\nu_i}$$

Le système réactionnel évolue toujours vers  $K^\circ(T)$ , soit  $Q_r \rightarrow K^\circ$  c-à-d vers  $\Delta_r G = 0$  **équilibre thermodynamique**.

Or ce point de référence  $K^\circ(T)$  n'est fonction que de la température par construction de  $\Delta_r G^\circ(T)$ . Toute autre variation de  $P, V, n, C_i, x_i$  modifiera l'équilibre mais par le biais de  $Q_r$ . Ainsi à  $T$  fixée le quotient de réaction  $Q_{r_{eq}}$  recherché par le système est toujours le même.

# Expressions de $Q_r$ et $K^\circ$ selon les situations

- Mélange de gaz parfaits :

$$Q_r = \prod_i \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i x_i^{\nu_i} \cdot \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{\sum_i \nu_i}$$

Loi de Dalton, GP :  $P_i = x_i P$  (et  $\sum_i P_i = P$ ).

Equilibre

$$K^\circ(T) = \prod_i \left( \frac{P_{ieq}}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$$

- Solution aqueuse diluée :

$$Q_r = \prod_i \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right)^{\nu_i}$$

$$K^\circ(T) = \prod_i \left( \frac{c_{ieq}}{c^\circ} \right)^{\nu_i}$$

- Une phase condensée n'apparaît pas dans  $Q_r$  ou  $K^\circ(T)$  puisque  $a_{\text{phase condensée}} \simeq 1$ .
- Vocabulaire : si  $K^\circ \gg 10^3$  la réaction est considérée comme quantitative et peu avancée dans le cas contraire. Une « réaction totale » correspond à une rupture d'équilibre et sera étudiée dans la suite de ce cours.

## 2 - Combinaison de réactions chimiques

Soit  $(R^\circ)$  notre réaction et  $(R^\circ_i)$  un ensemble de réactions telles que  $(R^\circ) = \sum_i \lambda_i (R^\circ_i)$

La loi de Hess appliquée à la grandeur de réaction  $\Delta_r G^\circ$  permet d'écrire que :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \lambda_i \Delta_r G_i^\circ \quad \text{soit} \quad -RT \ln(K^\circ) = -RT \sum_i \lambda_i \ln(K_i^\circ) = -RT \ln \left( \prod_i (K_i^\circ)^{\lambda_i} \right)$$

D'où

$$K^\circ = \prod_i (K_i^\circ)^{\lambda_i}$$

### 3 - Relation de Van't Hoff : influence de la température sur la constante d'équilibre

On a  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ)$  soit encore :  $K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$  qui montre l'effet de T seule sur la constante d'équilibre.

On peut quantifier l'effet d'une variation de la température sur la constante d'équilibre par son taux d'accroissement relatif, c'est la relation de Van't Hoff :

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

Démo :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{dK^\circ}{K^\circ dT}$$

taux d'accroissement relatif

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

Relation de Gibbs-Helmholtz

Pour P fixée à  $P = P^\circ$

Conséquences :

Si  $\Delta_r H^\circ > 0$  [endothermique]  $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} > 0$   $K^\circ(T) \nearrow$  quand  $T \nearrow$

Si  $\Delta_r H^\circ < 0$  [exothermique]  $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} < 0$   $K^\circ(T) \searrow$  quand  $T \nearrow$

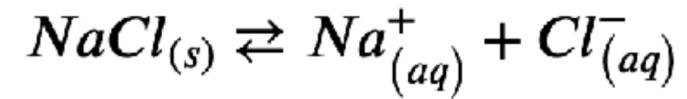
Si  $\Delta_r H^\circ = 0$  [athermique]  $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = 0$   $K^\circ$  est indépendant de T

Une variation de température aura ainsi pour effet de modifier le quotient de réaction  $Q_{req}$  correspondant à l'état d'équilibre chimique sur système.

Rq : On peut penser la chaleur comme un produit de réaction au sens algébrique.

### Exemple

Dissolution du chlorure de sodium  $NaCl_{(s)}$  dans l'eau  $H_2O_{(l)}$ .



$$\Delta_r H^\circ = 3,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT}(T) = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} > 0 \quad \text{Si } T \nearrow \text{ alors } \ln K^\circ \nearrow \text{ ie } K^\circ \nearrow$$

D'où  $K^\circ > Q_r$ .

En réaction,  $Q_r$  augmente (évolution dans le sens direct) pour atteindre à nouveau l'équilibre tel que qu'à l'état final  $K^\circ = Q_r$  :

*La dissolution du chlorure de sodium est ainsi favorisée à chaud*

Au contraire, un abaissement de température  $T$  entraîne une diminution de la constante d'équilibre  $K^\circ$  (telle que  $K^\circ < Q_r$ , en réaction le système diminue  $Q_r$ , évolution dans le sens indirect, pour retrouver un état d'équilibre tel que  $K^\circ = Q_r$ ) :

*La cristallisation du chlorure de sodium est ainsi favorisée à froid*

## 4 - Évolution de la constante d'équilibre avec la température

On peut proposer une expression de  $\ln(K^\circ)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  lorsque  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de la température : **Approximation d'Ellingham**.

On intègre la formule de Van't Hoff entre  $T_0$  et  $T$  : 
$$\ln(K^\circ(T)) = \ln(K^\circ(T_0)) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT = \ln(K^\circ(T_0)) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right]$$

Soit 
$$\ln K^\circ(T) = \ln K^\circ(T_0) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right]$$

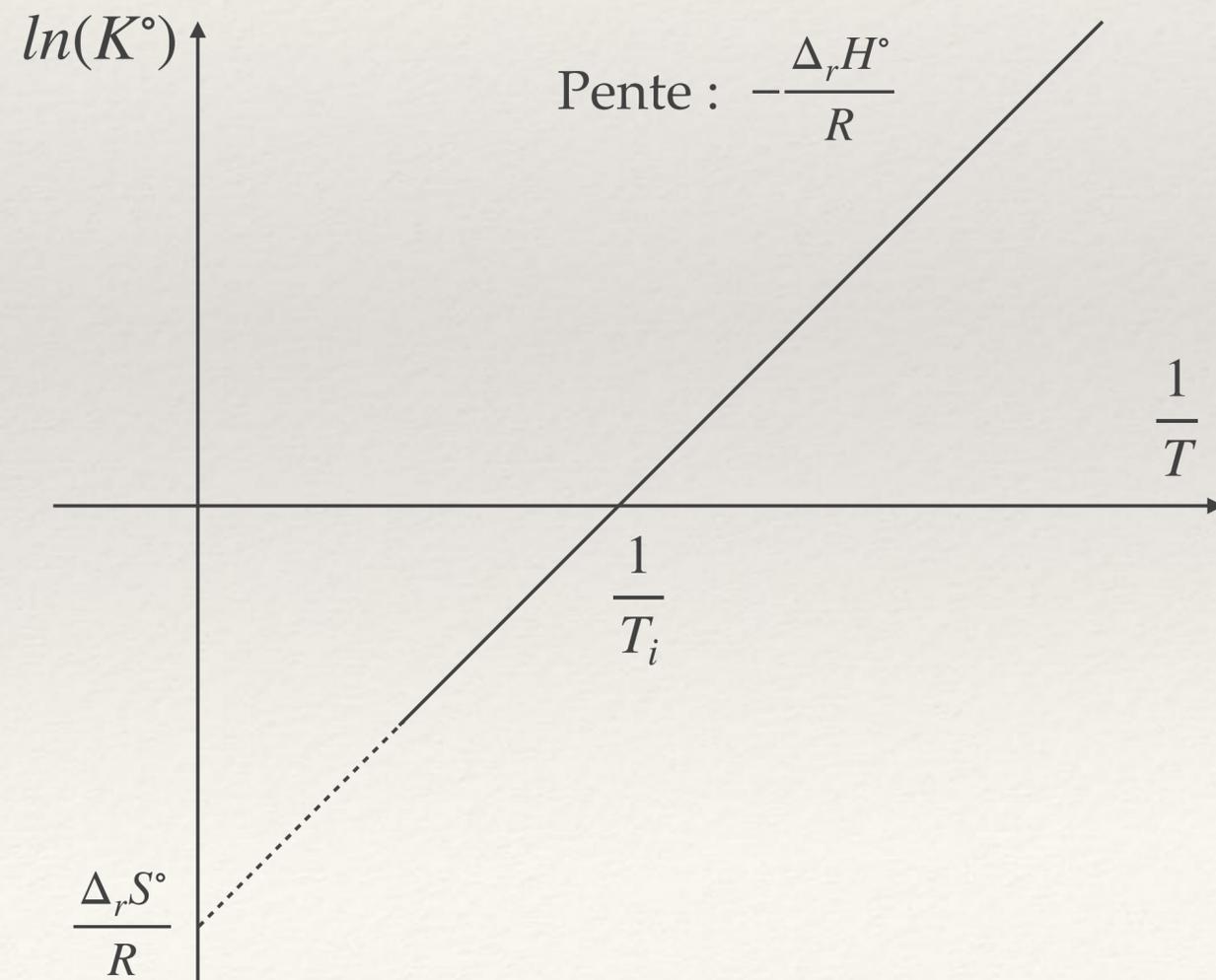
Comme  $\ln(K^\circ) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$  et que  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

On trouve aussi une droite dans l'approximation d'Ellingham :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

On note  $T_i$  la température d'inversion :  $K^\circ(T_i) = 1$  ou  $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$

C'est la température pour laquelle le sens de l'équilibre se renverse.



# VI - Etat final d'un système $\chi$ : équilibre ou $Tf^\circ$ totale

**1 - Définitions :** Toute réaction chimique est régie par une équation bilan et sa constante d'équilibre qui détermine dans les conditions expérimentales données  $T, P, n_{i_0}$  l'état d'équilibre  $\xi_f$  finalement atteint. [On considère ici une seule réaction au sein du système].

Ainsi, une **transformation chimique** dépend de la réaction, de la constante d'équilibre  $K^\circ$  mais également du quotient réactionnel  $Q_r$  qui doit être évalué à partir de toutes les quantités de matière présentes initialement  $\Rightarrow$  la même réaction peut donner lieu à de multiples transformations. **Son étude se mène en dressant un tableau d'avancement détaillé et à l'équilibre  $Q_r = K^\circ$**

**$\alpha$  - Equilibre thermodynamique :** Pour une réaction chimique ne faisant pas intervenir de phase condensée pure [phase gaz uniquement ou solution aqueuse uniquement], l'état final du système est toujours un état d'équilibre :  $Q_r = K^\circ$   
Si il y a un réactif en phase dense il ne faut pas que ce réactif disparaisse, exemple à suivre : solution saturée en sel.  
Le sel a l'état solide est en équilibre avec les ions dissouts : nous déterminerons la solubilité en fonction de  $K_s^\circ$

**$\beta$  - Réaction totale :** En toute rigueur une réaction est considérée comme totale (ou quantitative) si **elle ne se fait que dans le sens direct**.  
Et on ne peut pas produire les réactifs à partir des produits. Ex : combustion complète  $\rightarrow$  bruler une bougie !

Toutefois, il y a deux cas de figure où la transformation peut être considérée comme totale, c-à-d que faute d'un apport suffisant de l'un au moins des réactifs, la réaction ne pourra pas se poursuivre et s'arrête :

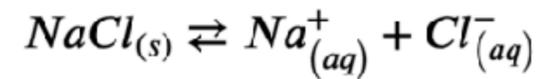
- **Soit l'un des réactifs a été entièrement consommé** alors que l'équilibre n'est pas atteint ( $Q_r < K^\circ$ ) la réaction est bloquée, on parle alors de **rupture d'équilibre**. Ceci n'interviendra que si le réactif concerné est en phase dense car  $a_i = 1$ , donc le quotient de réaction  $Q_r$  n'augmentera pas à mesure que le réactif en phase dense sera consommé même totalement.

- Soit la **constante de réaction est tellement grande** que le quotient réactionnel  $Q_r$  final permet de négliger la quantité d'au moins l'un des réactifs présents à l'équilibre. On peut alors simplifier l'étude en faisant **« comme si » la réaction était totale**.

# 1 - Equilibre en solution

## 2 - Rupture de l'équilibre

Dissolution du sel de cuisine, le chlorure de sodium  $NaCl_{(s)}$  en solution aqueuse :



À l'équilibre, la solution est saturée en sel et :  $K^\circ = \frac{[Na^+]_{eq} [Cl^-]_{eq}}{c^{o2}}$

Ce qui fixe la concentration maximale en espèces dissoutes, appelée solubilité :

$$s = [Na^+]_{eq} = [Cl^-]_{eq}$$



Solution saturée en sucre

Cristaux de NaCl  
(Du sel ...)



Mais encore faut-il apporter initialement suffisamment de sel pour atteindre la saturation de la solution et donc l'équilibre chimique.

Si la quantité initiale de  $NaCl_{(s)}$  est trop faible, celui-ci peut être entièrement dissout sans pour autant que la solution obtenue ne soit saturée.

L'équilibre de solubilité n'est pas atteint à l'état final.

Le système n'évolue plus, non pas parce qu'il aurait atteint l'équilibre mais parce qu'il n'y a plus de réactif à disposition pour alimenter la réaction chimique.

L'équilibre est alors rompu, la réaction est *totale* (l'intégralité du réactif a été consommée)

<b>Etat initial</b>			
<b>Etat final (eq)</b>			

$$K_s = \left( \frac{\xi_{eq}}{Vc^\circ} \right)^2$$

$$s = \frac{\xi_{eq}}{V} = \sqrt{K_s}$$

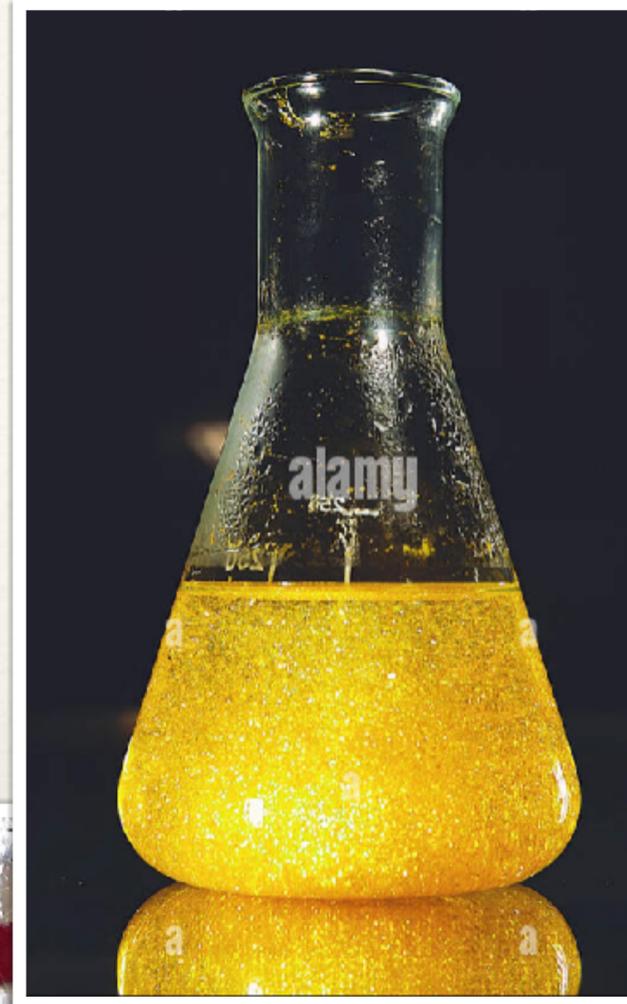
L'équilibre est atteint si  $n_0 \geq sV = V\sqrt{K_s}$ .

Pour obtenir de gros cristaux :

- On chauffe pour augmenter  $K_s$  -> solution initiale sursaturée
- Refroidissement lent

Iodure de plomb :

La pluie d'or !



50 jours dans le sulfate de cuivre



# VII - Application : Optimisation $Q\Delta$ d'un procédé $\chi$

On souhaite pouvoir optimiser, c-à-d augmenter le rendement, d'une réaction de synthèse en jouant sur les différents paramètres qui entrent en jeu. Pour cela il faut réussir à déplacer l'équilibre réactionnel dans en sens direct (supposé sens d'intérêt). On a donc :

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^\circ} \right) < 0 \quad \text{et l'optimisation du procédé va consister (sur le plan thermodynamique) à diminuer encore } \Delta_r G$$

Pour cela on peut tenter :  
- de jouer sur la température pour augmenter  $K^\circ(T)$  à composition fixée  
- de jouer sur les activités  $a_i$  : Pression, composition pour diminuer  $Q_r$

Dans tous les cas il s'agit de montrer que l'on a diminué  $\Delta_r G$  pour pousser la réaction dans le sens direct.

**Attention** : il ne s'agit ici que du **contrôle thermodynamique de la réaction**, les aspects cinétiques peuvent parfois s'avérer prédominants.

## 1 - Influence de la température [Pression et composition fixées]

**Loi de Van't Hoff** : Une augmentation de Température [à P et composition  $n_i$  fixée] entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique et inversement.

**Démo** : La loi de Van't Hoff donne  $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT}(T) = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$  soit  $d \ln(K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} dT$  comme la fonction  $\ln()$  est croissante

Soit  $dT > 0$  le sens de variation de  $K^\circ(T)$  est donné par le signe de  $\Delta_r H^\circ$  :  
 $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow K^\circ \nearrow \Rightarrow$  déplacement sens direct (endothermique)  
 $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow K^\circ \searrow \Rightarrow$  déplacement sens indirect (endothermique)

## Exemples simples :

On augmente T sans changer P ou la composition initiale

Réaction exothermique :  $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow K^\circ \searrow \Rightarrow$  déplacement sens indirect (endothermique)

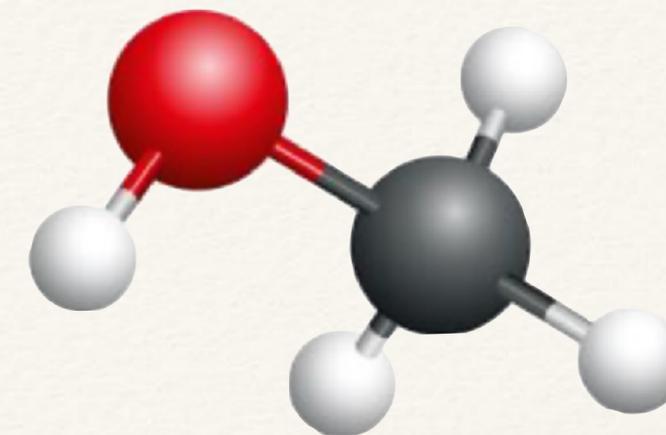
synthèse du méthanol  $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH (g)}$

A partir de l'état d'équilibre à 298K, on perturbe le système en augmentant T

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -90,7, \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction exothermique

↗ T => déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans indirect (sens de la production de CO (g) et H<sub>2</sub> (g))



Le **méthanol** est utilisé comme solvant dans les vernis-laques, peintures, ciments, encres, antigel, colorants, plastiques et diverses peintures industrielles. C'est un carburant pour les fusées et un résidu toxique de distillations artisanales ....

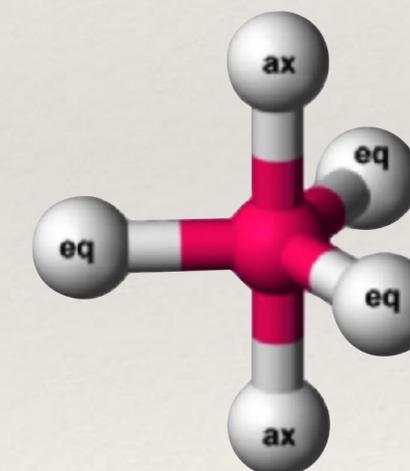
Réaction endothermique :  $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow K^\circ \nearrow \Rightarrow$  déplacement sens direct (endothermique)

Dissociation de PCl<sub>5</sub> (g) :  $\text{PCl}_5 \text{(g)} = \text{PCl}_3 \text{(g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)}$

A partir de l'état d'équilibre à T, on perturbe le système en augmentant T

$$\Delta_r H^\circ > 0 (= 92,3 \text{ kJ.mol}^{-1}, \text{ supposée indépendante de la température})$$

↗ T => déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans direct (sens de la production de PCl<sub>3</sub> (g) et Cl<sub>2</sub> (g))



Le **pentachlorure de phosphore** PCl<sub>5</sub> est un composé très toxique, servant de réactif en synthèse organique pour ajouter des atomes de chlore à une chaîne carbonée.

## 2 - Effet de la pression [à Température et composition fixées]



Elle se fait aujourd'hui essentiellement selon le **procédé dit « Haber-Bosch »** à partir de la réaction d'équation :  
Sa conception a valu 2 prix Nobel en 1918 et 1931 car c'est un des composés les plus produits dans le monde.  
[Il sert de base pour la production d'**Engrais**, plastique, solvant, réfrigérant, textile, armement et autres ...]

Ce procédé fonctionne sous une **pression d'environ 200 bars** et à une **température d'environ 500°C**.

On peut se demander en quoi ils optimisent la synthèse de l'ammoniac ?

**Loi de Le Chatellier :** Une augmentation de P [à T et composition  $n_i$  fixée] entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses plus généralement, dans le sens d'une diminution du volume : sens où  $\Delta_r V < 0$

En effet à T fixée  $Q_r = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^2$  Donc si  $P \nearrow \Rightarrow Q_r \searrow \Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^\circ(T)} \right) \searrow$  **déplacement sens direct**

Une diminution de Volume (compression à T fixée) augmente P et aura le même effet : diminution du nombre de moles gazeuses.

**C'est une loi de modération : toute modification de  $Q_r$  déplace l'équilibre chimique pour revenir à l'équilibre  $Q_{req} = K^\circ(T)$**

Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac en proportions stoechiométriques, il y a clairement diminution du nombre de moles gazeuses :

$$\Delta_r V = \sum_i \nu_i V_{m,i} = (+2 - 1 - 3) \frac{RT}{P} = -2 \frac{RT}{P} < 0 \quad \text{On a donc intérêt à augmenter la pression pour déplacer l'équilibre dans le sens direct.}$$

$\Delta_r \nu = -2$

Rq : - La pression n'est limitée à 200 bars que pour des raisons de sécurité.

- Une augmentation de T n'est pas avantageuse thermodynamiquement car la réaction est exothermique :  $\Delta_r H^\circ(500^\circ C) = -124,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$  mais elle l'est cinétiquement d'où les 500°C. Par ailleurs on utilise une catalyse sur substrat en fer.

## Synthèse de l'ammoniac

On avait obtenu au chapitre précédent :  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -92,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln K^\circ(T) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

Espèces	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-46,3
$S_m^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	191,5	130,6	192,3

$$T = 298 \text{ K}$$

**Exercice :** a - Calculer  $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$

b - Calculer la température d'inversion  $T_i$  de la synthèse d'ammoniac dans l'approximation d'Ellingham.

c - Que devrait-il se passer thermodynamiquement si on réalise cette synthèse à 500°C

### 3 - Effet de la composition [à Température et Pression fixées]

On a :  $\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^\circ} \right)$  avec  $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$  augmenter  $\Delta_r G$  revient simplement à augmenter  $Q_r$  car  $K^\circ(T)$  est fixée avec T fixée.

#### Toutefois il existe une grande variété de situations possibles :

- Ajouter / retirer des réactif ou des produits
- Ajouter un composé gazeux inerte mais qui change les pressions partielles  $P_i$  donc les activités  $a_i$  sans changer P totale.
- Dilution qui changent toutes les concentrations

Il faut à chaque fois envisager les conséquences sur les activités de tous les composés actifs (réactifs et produits), en déduire l'impact sur  $Q_r$  et enfin sur  $\Delta_r G$ . Pour chaque situation [paramètres, constituant actif ou inerte] il existe une loi de modération.

Nous allons plus généralement nous appuyer sur la **Loi de modération de Le Chatellier** qui les généralise\* et voir des exemples.

**Remarque :** Par principe un composé en phase dense [solide, solvant] à une activité  $a_i = 1$  et ne peut impacter le quotient réactionnel  $Q_r$ . Toutefois si le composé en question est un réactif et qu'il est entièrement consommé on parle de **rupture de l'équilibre**.

#### EN RÉSUMÉ :

#### LOI DE MODÉRATION

##### Principe de modération de Le Chatellier (1884) :

« Lorsque les 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 qui l'ont engendrée et en modère l'effet. »

- \* Ce principe s'applique à tous les phénomènes rencontrés dès lors que l'on perturbe un **⚠ paramètre intensif ⚠** :
- => ne jamais considérer la diminution de volume (extensif) mais l'augmentation de la pression (intensif) associée.
  - => ne jamais considérer la quantité de matière (extensif) mais le potentiel chimique (intensif) associé.

## 1 - Effet d'une augmentation de Température :

retour sur les exemples précédents.

Réaction exothermique :  $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow K^\circ \searrow \Rightarrow$  déplacement sens indirect (exothermique)

synthèse du méthanol  $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH (g)}$

A partir de l'état d'équilibre à 298K, on perturbe le système en augmentant T

$\Delta_r H^\circ_{298} = -90,7, \text{ kJ.mol}^{-1}$  Réaction exothermique

↗ T => déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans indirect (sens de la production de CO (g) et H<sub>2</sub> (g))

On peut voir la température comme « un produit » ⚠ qu'on ajoute

**LOI de MODÉRATION :**  
Déplacement dans le sens de consommation de la température  
SENS INDIRECT

⚠ : C'est une vue de l'esprit ...

Réaction endothermique :  $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow K^\circ \nearrow \Rightarrow$  déplacement sens direct (endothermique)

Dissociation de PCl<sub>5</sub> (g) :  $\text{PCl}_5 \text{(g)} = \text{PCl}_3 \text{(g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)}$

A partir de l'état d'équilibre à T, on perturbe le système en augmentant T

$\Delta_r H^\circ > 0$  (= 92,3 kJ.mol<sup>-1</sup>, supposée indépendante de la température)

↗ T => déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans direct (sens de la production de PCl<sub>3</sub> (g) et Cl<sub>2</sub> (g))

On peut voir la température comme « un réactif » ⚠ qu'on rajoute

**LOI de MODÉRATION :**  
Déplacement dans le sens de consommation de la température  
SENS DIRECT

## 2 - Effet d'une augmentation de pression

synthèse du méthanol  $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH (g)}$

Méthode systématique :

$$Q_r = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \times (P_{\text{H}_2})^2} \times (P^0)^2 \quad P_i = \frac{n_i}{n_{\text{T,g}}} \times P_{\text{T}}$$

$$Q_r = \frac{\frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} \times P_{\text{T}}}{n_{\text{T,g}}}}{\frac{n_{\text{CO}} \times P_{\text{T}} \times \left(\frac{n_{\text{H}_2} \times P_{\text{T}}}{n_{\text{T,g}}}\right)^2} \times (P^0)^2 \quad Q_r = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} \times (n_{\text{T,g}})^2}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left(\frac{P^0}{P_{\text{T}}}\right)^2$$

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^0} \right) \searrow$$

↗  $P_{\text{T}}$ ,  $Q_r \searrow$ ,  $K^0 > Q_r$

Déplacement de l'équilibre dans le sens de la production de  $\text{CH}_3\text{OH (g)}$  (sens direct).

La pression est dominante coté réactif

car  $\Delta_r \nu = -2$  :

3 moles de gaz en donne 1 seule

« Je peux voir la pression  $P$  comme un réactif »

=> déplacement dans le sens de consommation de la pression, pour modérer son augmentation.  
SENS DIRECT

Attention :

C'est une vue de l'esprit et pas une vraie démonstration → calcul de  $Q_r$

**Loi de modération :** la réaction veut baisser la pression

↗  $P_{\text{T}}$  : déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses dans le sens de la production de  $\text{CH}_3\text{OH (g)}$  (sens direct).

Dissociation de  $\text{PCl}_5$  (g) :  $\text{PCl}_5$  (g) =  $\text{PCl}_3$  (g) +  $\text{Cl}_2$  (g)

↗  $P_T$  : déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses dans le sens de la formation de  $\text{PCl}_5$  (g) (sens indirect).

$$Q_r = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} \times \left( \frac{1}{P^0} \right) \quad P_i = \frac{n_i}{n_{T,g}} \times P_T \quad Q_r = \frac{n_{\text{PCl}_3} \times n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5} \times n_{T,g}} \times \left( \frac{P_T}{P^0} \right)$$

synthèse de  $\text{HCl}$  (g) :  $\frac{1}{2} \text{H}_2$  (g) +  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$  (g) =  $\text{HCl}$  (g)

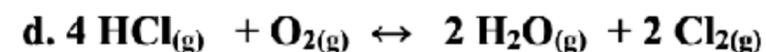
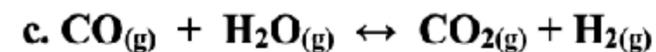
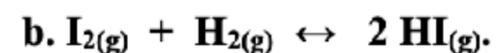
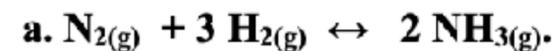
Aucun effet d'une perturbation de la pression sur l'équilibre

La pression n'est pas facteur d'équilibre

$$Q_r = \frac{P_{\text{HCl}}}{(P_{\text{H}_2})^{1/2} \times (P_{\text{Cl}_2})^{1/2}} \quad P_i = \frac{n_i}{n_{T,g}} \times P_T \quad Q_r = \frac{n_{\text{HCl}}}{(n_{\text{H}_2})^{1/2} \times (n_{\text{Cl}_2})^{1/2}}$$

Exercice :

**Parmi les systèmes en équilibre suivants, en phase gazeuse ;**



**Précisez ceux qui ne sont pas influencés par une variation de pression**

**La pression est dominante coté produits**  
car  $\Delta_r \nu = + 1$  : 1 mole de gaz en donne 2

« Je peux voir la pression P comme un produit »

=> déplacement dans le sens de consommation de la pression, pour modérer son augmentation.  
**SENS INDIRECT**

**Les effets de la pression sont équilibrés**  
car  $\Delta_r \nu = 0$  :

2 moles de gaz en donne 2

**AUCUN EFFET**

# Ajout d'un constituant **actif** en phase gaz à P fixée : **Situation à PB !**

synthèse du méthanol  $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH (g)}$

$$Q_r = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} \times (n_{\text{T,g}})^2}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left( \frac{P^0}{P_T} \right)^2$$

$$Q_r \searrow, K^0 > Q_r$$

$$Q_r \nearrow, K^0 < Q_r$$

déplacement d'équilibre sens direct

déplacement d'équilibre sens indirect

Ajout de  $\text{CH}_3\text{OH}$  à T et P constantes

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ ET } n_{\text{T,g}} \nearrow$$

$$Q_r \nearrow$$

Déplacement d'équilibre dans le sens de la production de  $\text{CO (g)}$  et  $\text{H}_2 \text{(g)}$

Ajout de  $\text{CO}$  (ou  $\text{H}_2$ ) à T et P constantes

$$n_{\text{CO}} \text{ (ou } n_{\text{H}_2}) \text{ ET } n_{\text{T,g}} \nearrow$$

??????

La pression molaire partielle est la même pour tous les constituants mais dépend du constituant introduit à travers le volume :

$$P_{m,i} = \frac{RT}{V}$$

On peut conclure

**Il n'y a aucun moyen de conclure sans chiffrer le calcul !**

Voir aussi méthode par perturbation

La loi de Le Chatellier peut ne pas marcher si l'on perturbe un paramètre extensif ici la quantité de matière

Ajout d'un constituant **actif** en phase gaz à V fixé :

synthèse du méthanol  $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH (g)}$

$$Q_r = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left( \frac{V \cdot P^0}{R \cdot T} \right)^2$$

$$Q_r \searrow, K^0 > Q_r$$

$$Q_r \nearrow, K^0 < Q_r$$

déplacement d'équilibre sens direct

déplacement d'équilibre sens indirect

Ajout de  $\text{CH}_3\text{OH}$  à T et V constants

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} \nearrow$$
$$Q_r \nearrow$$

Déplacement d'équilibre dans le sens de la production de  $\text{CO (g)}$  et  $\text{H}_2 \text{(g)}$

Ajout de  $\text{CO}$  (ou  $\text{H}_2$ ) à T et V constants

$$n_{\text{CO}} \text{ (ou } n_{\text{H}_2}) \nearrow$$
$$Q_r \searrow$$

Déplacement d'équilibre dans le sens de la production de  $\text{CH}_3\text{OH(g)}$

La pression molaire partielle est la même pour tous les constituants et ne dépend pas du constituant introduit :

$$P_{m,i} = \frac{RT}{V}$$

La loi de modération consiste simplement à se déplacer dans le sens de consommation du constituant introduit.

## Ajouts d'un constituant **inactif** en phase gaz :

synthèse du méthanol :



$$Q_r = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} \times (n_{\text{T,g}})^2}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left( \frac{P^0}{P_T} \right)^2 = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left( \frac{V \cdot P^0}{R \cdot T} \right)^2$$

Ajout de N<sub>2</sub> (g) à T et P constantes

$n_{\text{T,g}} \nearrow$   $Q_r \nearrow$ , sens 2

Ajout de N<sub>2</sub> (g) à T et V constants

aucun effet

dissociation de PCl<sub>5</sub> (g) :



$$Q_r = \frac{n_{\text{PCl}_3} \times n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5} \times n_{\text{T,g}}} \times \left( \frac{P_T}{P^0} \right) = \frac{n_{\text{PCl}_3} \times n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5}} \times \left( \frac{RT}{VP^0} \right)$$

Ajout de N<sub>2</sub> (g) à T et P constantes

$n_{\text{T,g}} \nearrow$   $Q_r \searrow$ , sens 1

Ajout de N<sub>2</sub> (g) à T et V constants

aucun effet

synthèse de HCl (g) :



$$Q_r = \frac{n_{\text{HCl}}}{(n_{\text{H}_2})^{1/2} \times (n_{\text{Cl}_2})^{1/2}}$$

Ajout de N<sub>2</sub> (g) à T et P constantes ou à T et V constants

aucun effet

**P fixée :**

équivalent à une baisse de la pression générale des constituants &  $\Delta_r \nu = -2$   
=> sens indirect

**V fixé :**

Pas d'effet sur la pression des constituants

**P fixée :**

équivalent à une baisse de la pression générale des constituants &  $\Delta_r \nu = +1$   
=> sens direct

**V fixé :**

Pas d'effet sur la pression des constituants

**P fixée :**

équivalent à une baisse de la pression générale des constituants &  $\Delta_r \nu = 0$   
=> pas d'effet

**V fixé :**

Pas d'effet sur la pression des constituants



Ajouts d'un constituant **inactif** en solution :



$$Q_r = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$Q_r = \frac{n_{\text{A}^-} \times n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_{\text{AH}}} \times \frac{1}{V}$$

Dilution (ajout de H<sub>2</sub>O)

On modifie les concentrations

$V \nearrow$ ,  $Q_r \searrow$ , déplacement d'équilibre dans le sens de la dissociation de l'acide en sa base conjuguée.

**Loi de dilution d'Ostwald :**

**Plus on dilue un acide faible, plus il se dissocie**

**La réaction d'un acide faible avec l'eau n'est pas forcément nulle**

**Un acide faible suffisamment dilué peut se comporter comme un acide fort**

**A nouveau la loi de Le Chatellier ne marche que si l'on raisonne sur les grandeur intensive [concentrations]  
(et il n'est pas question de modérer l'augmentation de volume ....)**