

Évolution et équilibre chimique

Niveau : CPGE

Prérequis : thermodynamique physique, identité thermodynamique, potentiels thermodynamique, opérateur de Lewis, enthalpie et entropie de réaction, potentiel chimique

Introduction

Comment caractériser l'évolution d'un système physico-chimique à l'équilibre lorsque l'on modifie les contraintes imposées, c'est-à-dire lorsque l'on provoque une réaction chimique ? On se place dans le cadre de deux hypothèses : la réaction chimique est la seule cause d'irréversibilité dans le processus, et toutes les fonctions thermodynamiques prennent des valeurs d'équilibre du mélange isolé chimiquement actif.

I Potentiel thermodynamique en chimie

1) Enthalpie libre de réaction

L'enthalpie libre molaire d'un constituant i dans le mélange est son potentiel chimique μ_i .

$$dG = dH - d(TS) + \sum_i \mu_i dn_i = TdS + VdP - TdS - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

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

$dG = 0$ à l'équilibre

Selon le problème, il convient de choisir le potentiel thermodynamique adapté. En l'occurrence, l'enthalpie libre est adaptée pour les réactions isothermes, isobares et spontanées.

Pour une réaction chimique donnée, écrite formellement sous la forme $\sum_i \nu_i A_i = 0$, on a :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{et } \Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (\text{et } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0)$$

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

2) Critère d'évolution

Pour T et P constantes, $dG = \Delta_r G d\xi$

Lien avec l'entropie créée : à température et pression extérieures constantes : $dG = -T_0 \delta S_c$, on en

$$\text{déduit : } \delta S_c = -\frac{\Delta_r G}{T_0} d\xi$$

La condition d'évolution spontanée s'écrit donc $dG \leq 0$, soit $\Delta_r G d\xi \leq 0$

Ainsi, le signe de $\Delta_r G$ permet de connaître le sens d'évolution d'une réaction chimique :

- Si $\Delta_r G < 0$, le système évolue dans le sens direct
- Si $\Delta_r G = 0$, le système est à l'équilibre, il n'évolue pas
- Si $\Delta_r G > 0$, le système évolue dans le sens indirect

On dit qu'une réaction est totale si l'un des réactifs est absent à l'état final.

On vient de voir un critère permettant de prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique, mais il est nécessaire de connaître les potentiels chimiques de chaque espèce. On préférera donc donner une seule valeur tabulée par réaction, que l'on va déterminer dès maintenant.

II Lois usuelles d'évolution et d'équilibre

1) Quotient de réaction et constante d'équilibre

Reprenons de l'expression de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln(a_i)), \text{ avec } a_i \text{ l'activité de l'espèce } i.$$

Rappel : pour un gaz $a_i = \frac{p_i}{p^0}$, pour un mélange idéal en phase condensée $a_i = x_i$ et pour une solution diluée $a_i = \frac{c_i}{c^0}$

$$\text{On identifie } \Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

Pour une réaction chimique donnée, on définit la constante d'équilibre $K^0(T)$ telle que

$$\Delta_r G^0 + RT \ln(K^0(T)) = 0, \text{ soit } K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

K ne dépend que de T . En pratique, les valeurs des enthalpie de formation et d'entropie molaire sont tabulées pour de nombreuses réactions, et permettent de remonter à K^0 .

Remarque : on vient de donner un fondement thermodynamique à la notion de constante d'équilibre (lycée).

Pour un système chimique, on définit le quotient réactionnel, noté Q , par : $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$

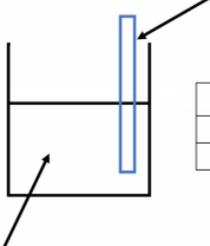
$$\text{Ainsi, } \Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^0}\right)$$

On a donc à disposition une nouvelle expression caractérisant l'équilibre de la réaction, en particulier une expression de la composition du mélange à l'équilibre. Mais on peut également déterminer comment celui-ci est atteint.

On réalise plusieurs solutions filles d'acide éthanoïque de concentrations entre 0,01 et 0,1 mol.L⁻¹ (solution mère à 0,1 mol.L⁻¹). On étalonne le conductimètre. On agite et on mesure la conductivité de chaque solution. On en déduit Q et on constate qu'il est indépendant de la concentration initiale de CH₃COOH.

Acide éthanoïque dans l'eau

Cellule conductimétrique



	CH ₃ COOH (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	CH ₃ COO ⁻ (aq)	+	H ₃ O ⁺ (aq)
t=0	c ₀		Excès		0		0
t	c ₀ - x		Excès		x		x

CH₃COOH (aq) : c₀

$$Q_r = \frac{x^2}{(c_0 - x)c^o}$$

Quotient réactionnel

$$\sigma = \left(\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^o + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^o \right) x$$

Loi de Kohlrausch

2) Condition d'équilibre et d'évolution

A l'équilibre, la constante de réaction s'identifie au quotient réactionnel : $K^o(T) = Q_{\text{éq}} = \prod_i (a_i^{\text{éq}})^{\nu_i}$

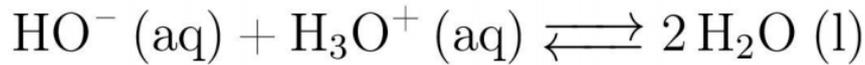
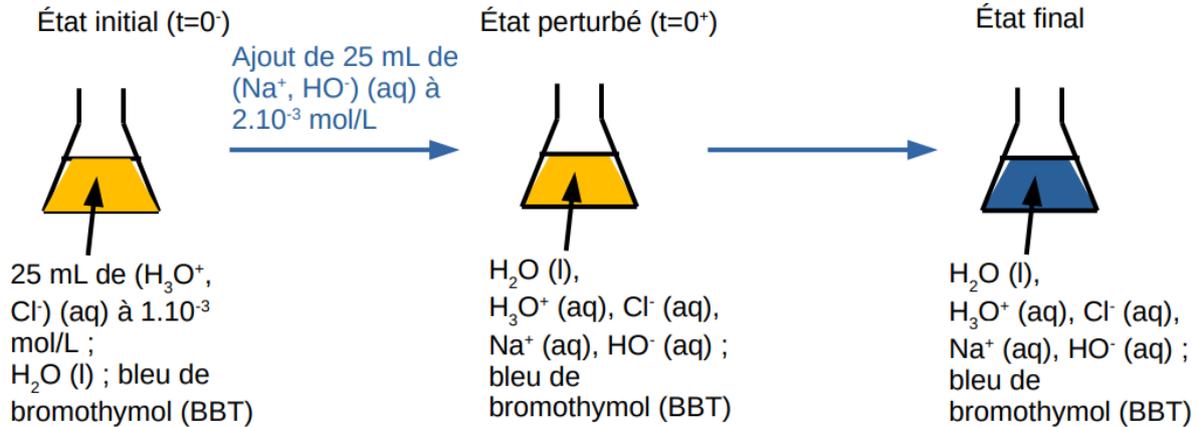
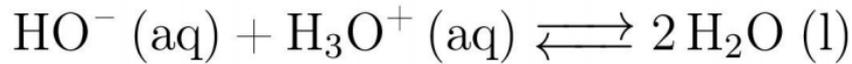
Il s'agit de la loi de Guldberg et Waage (ou loi d'action de masse). Cette loi participe à la détermination de l'état final d'équilibre d'un système physico-chimique. La condition d'évolution pour un système hors-équilibre s'écrit : $\Delta_r G d\xi < 0$

- Si $Q < K^o$, alors la réaction évolue dans le sens direct
- Si $Q > K^o$, alors la réaction évolue dans le sens indirect

Faire diagramme sous forme de flèche horizontale donnant le sens d'évolution selon Q

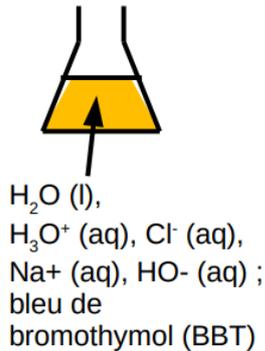
Ex : sens de la réaction entre HO⁻ et H₃O⁺

Prélever 25 mL de HCl à 10⁻³ mol.L⁻¹ et le mettre dans un erlenmeyer. Introduire quelques gouttes de bleu de bromothymol et ajouter 25 mL de NaOH à 2.10⁻³ mol.L⁻¹ (pas besoin de gants vu les concentrations). Le bleu de bromothymol doit changer de couleur.



État perturbé ($t=0^+$)

Quel est le sens d'évolution ?



$$Q_{r,\text{initial}} = \frac{c^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_i [\text{HO}^-]_i}$$

$$Q_{r,\text{initial}} = 2 \times 10^6 < K^{\circ} = 10^{14}$$

→ Sens direct

Nous venons de réécrire le critère d'évolution, on sait maintenant ce qui se passe si on part d'un certain état du système que l'on connaît, jusqu'à l'équilibre. Mais en pratique, ce n'est pas toujours cette situation qui nous intéresse : on aimerait savoir ce qui se passe si certains paramètres comme la température ou la pression fluctuent. Comment prendre cela en compte ? Le système peut-il toujours rejoindre l'équilibre ?

III Perturbation d'un état d'équilibre

1) Influence de la température

La constante d'équilibre est définie par : $\ln(K^\circ(T)) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$ et la relation de Gibbs-Helmholtz s'écrit : $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$

En combinant ces deux relations, on obtient la loi de Van't Hoff : $\frac{d(\ln(K^\circ(T)))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$

Il suffit donc de connaître la variation de $\Delta_r H^\circ$ avec la température puis d'intégrer la relation précédente pour connaître les variations de K° avec la température.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, où $\Delta_r C_p^\circ = 0$, l'enthalpie standard de réaction est constante, et la constante d'équilibre est donnée par : $\ln(K^\circ(T)) = \alpha - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$

On en déduit que :

- $K^\circ(T)$ est une fonction décroissante de T pour une réaction exothermique ($d\xi < 0$)
- $K^\circ(T)$ est une fonction croissante de T pour une réaction endothermique ($d\xi > 0$)

2) Influence de la pression

On suppose que la pression est un facteur d'équilibre et on étudie l'évolution du système.

Le quotient réactionnel s'écrit : $Q = \prod_{i,gaz} (x_i \frac{P}{P_0})^{\nu_i} \prod_{j,non\ gaz} (a_j)^{\nu_j}$

$\Delta_r n_{gaz} = \sum_{i,gaz} \nu_i$ est non nul (sinon P n'est pas facteur d'équilibre).

$$Q = \left(\prod_{i,gaz} (x_i)^{\nu_i} \prod_{j,non\ gaz} (a_j)^{\nu_j} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\Delta_r n_{gaz}}$$

Ainsi, si P augmente, Q augmente si $\Delta_r n_{gaz} > 0$, il diminue sinon.

A température fixée, pour un système à l'équilibre thermodynamique, une augmentation de pression entraîne un déplacement de l'équilibre :

- dans le sens direct si $\Delta_r n_{gaz} < 0$
- dans le sens indirect si $\Delta_r n_{gaz} > 0$

Cette loi est connue sous le nom de loi de Le Châtelier.

Conclusion

Pendant cette leçon, nous avons donné des définitions de grandeurs thermodynamiques qui permettent de décrire l'évolution d'un système chimique où une réaction a lieu. De plus, nous avons formulé des lois simples pour prédire le sens d'évolution d'un système. Une application de ce que nous avons vu est l'optimisation industrielle, on peut citer la synthèse du dichlore ou de l'ammoniac.

Bibliographie

-Diu, Thermodynamique

-Dunod, Chimie PSI, PSI*, Tout en un

Questions

- Différence entre potentiel thermodynamique et fonction d'état ?
→ Un potentiel thermo est une fonction d'état qui est min à l'équilibre, sous certaines conditions de transformations (isobare, isotherme...).
- Une fonction d'état est-elle définie hors équilibre ?
→ Ça dépend de quelles variables d'état dépend la fonction, et ça dépend du type de transformation. V et n_i sont toujours définies, ce qui n'est pas le cas de T et P (sauf transformation isotherme/isobare).
- Démonstration de la formule donnant le potentiel chimique dans un cas simple ?
→ Gaz parfait pur : on dérive le potentiel chimique par rapport à la pression et on utilise Schwartz. Puis on intègre entre P° et P .
- Comment appelle-t-on les variables (T, P, n_i) et (T, P, ξ) ?
→ Les 1ères : variables de Gibbs, les 2ndes : variables de De Donder.
- Si isotherme et isochore (cas d'un réacteur industriel), comment appliquer les résultats précédents ?
→ $\delta W = 0$, donc le potentiel thermo adapté est $F = U - T S$ (énergie libre). On calcule les $\Delta_r F$.
- Si monobare et monotherme ?
→ On utilise $G^* = U + P_{\text{ext}}V - T_{\text{ext}}S$: toujours défini. Potentiel thermodynamique et coïncide avec G à l'équilibre méca et thermique.
- Réaction de formation ?
→ Réaction formant l'espèce chimique souhaitée à partir des éléments pris dans leur état standard de référence, qui est leur état stable à P° et 25°C .