

Evolution d'un système chimique

Equilibre chimique

Dans tout ce chapitre, nous considérons un système thermodynamique fermé en évolution physico-chimique soumis au travail des seules forces pressantes. Nous chercherons à déterminer un critère d'évolution « naturelle »

I- Condition d'évolution et d'équilibre d'un système en évolution monotherme et monobare.

A- Fonction enthalpie libre (rappels)

- Définition : l'enthalpie libre G est une fonction d'état extensive définie par : $G = H - TS$
- Considérons une évolution monobare et monotherme entre deux états d'équilibre (physique)

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Etat 1} & \xrightarrow[\text{P}_{\text{ext}}=\text{cst}]{\text{T}_{\text{ext}}=\text{cst}} & \text{Etat 2} \\
 P_1 = P_{\text{ext}} & & P_2 = P_{\text{ext}} \\
 T_1 = T_{\text{ext}} & & T_2 = T_{\text{ext}} \\
 \text{Composition } \{n_{i,0}\} & & \text{Composition } \{n_{i,2} = n_{i,0} + v_i \xi_2\} \\
 \Delta G = G_2 - G_1 = H_2 - H_1 - T_2 S_2 - + T_1 S_1 = \underbrace{H_2 - H_1}_{\Delta H = Q_p} - T_{\text{ext}} \underbrace{(S_2 - S_1)}_{\substack{\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} \\ = \frac{Q_p}{T_{\text{ext}}} + S_{\text{créée}}}}
 \end{array}$$

$$\Delta G = -T_{\text{ext}} S_{\text{créée}} \leq 0$$

- G ne peut que décroître lors d'une évolution monobare et monotherme**
G sera minimale à l'équilibre thermodynamique.

B- Cas d'un système siège d'une unique réaction chimique. Enthalpie libre de réaction.

Supposons le système siège d'une unique réaction chimique d'équation bilan $\sum v_i B_i$ à laquelle on associe l'avancement ξ .

Au chapitre précédent, on a donné l'identité thermodynamique :

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

Or ici $n_i = n_{i,0} + v_i \xi$ et $dn_i = v_i d\xi$

$$\text{Ainsi } dG = -SdT + VdP + \left(\sum_i v_i \mu_i \right) d\xi$$

$$\text{Il apparaît donc } \left(\sum_i v_i \mu_i = \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \stackrel{\text{définition}}{=} \Delta_r G : \text{enthalpie libre de réaction}$$

$$\text{Et ainsi : } dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

C- Lien avec $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$

On a vu $G = H - TS$ et donc $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial(TS)}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}$

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

Cette relation donne une méthode pour calculer $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$ en calculant $\Delta_r H^{(o)}$ et $\Delta_r S^{(o)}$ à l'aide de grandeurs tabulées : les grandeurs de formation $\Delta_f H$ et $\Delta_f S$ ou les grandeurs molaires H_{im} et S_{im}

Attention : on a vu qu'avec les systèmes idéaux que nous étudierons cette année, il sera toujours possible de

considérer $\begin{cases} \Delta_r U = \Delta_r U^\circ \\ \Delta_r H = \Delta_r H^\circ \end{cases}$ en revanche $\begin{cases} \Delta_r S \neq \Delta_r S^\circ \\ \Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ \end{cases}$

D- Cas de plusieurs réactions simultanées

Supposons le système siège de plusieurs réactions chimiques.

Associions à chaque réaction « k » :

- son équation bilan (EB_k) $\sum v_i^k B_i$
- son avancement ξ_k

Pour chaque constituant B_i on a alors $n_i = n_{i,0} + \sum_{k \text{ réactions}} v_i^k \xi_k$ et $dn_i = \sum_{k \text{ réactions}} v_i^k d\xi_k$ et alors Ainsi

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \left(\sum_{i \text{ constituants}} \mu_i \left(\sum_{k \text{ réactions}} v_i^k d\xi_k \right) \right) = -SdT + VdP + \sum_{i \text{ constituants}} \left(\sum_{k \text{ réactions}} \mu_i v_i^k d\xi_k \right) \\ &= -SdT + VdP + \sum_{k \text{ réactions}} \left(\sum_{i \text{ constituants}} \mu_i v_i^k d\xi_k \right) \\ &= -SdT + VdP + \sum_{k \text{ réactions}} d\xi_k \left(\underbrace{\sum_{i \text{ constituants}} \mu_i v_i^k}_{\Delta_r G^k} \right) \end{aligned}$$

$$\boxed{dG = -SdT + VdP + \sum_{k \text{ réactions}} \Delta_r G^k d\xi_k}$$

II- Condition d'évolution et équilibre chimique

A- Lien avec le second principe (TRES IMPORTANT)

On a vu au IA- que $\Delta G = G(T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \xi_f) - G(T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \xi_i (=0)) \leq 0$.

Ainsi la fonction $\xi \mapsto G(T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \xi)$ ne peut que décroître et sera minimum à l'équilibre.

On énonce ainsi :

• une condition d'équilibre : $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}(T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \xi_{\text{eq}}) = \Delta_r G(T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \xi_{\text{eq}}) = 0$

• une condition d'évolution du système $\Delta_r G(T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \xi) d\xi < 0$

Si $\Delta_r G < 0$ alors $d\xi > 0$ et la réaction a lieu dans le sens direct \rightarrow

Si $\Delta_r G > 0$ alors $d\xi < 0$ et la réaction a lieu dans le sens indirect \leftarrow

B- Constante d'équilibre et quotient de réaction (TRES IMPORTANT)

1- Quotient de réaction

$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ or au chapitre précédent (cours 2) on a vu $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$ avec a_i l'activité du constituant B_i dans le mélange.

Donc $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i)$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)$$

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

où $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$ est appelé quotient réactionnel

2- Constante d'équilibre

A l'équilibre $\Delta_r G = 0$ et donc $\Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_{eq}) = 0$ et $Q_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

Par définition, Q_{eq} , Valeur du quotient de réaction à l'équilibre à la température T est la constante la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction à cette température notée $K^\circ(T)$

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

loi de Guldberg et Waage

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

Dans un état quelconque (hors équilibre chimique) on a donc

$$\underline{\Delta_r G} = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) = -RT \ln(K^\circ) + RT \ln(Q) = -RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q}\right)$$

Propriété : $\Delta_r G$ et Q dépendent de P , T et ξ alors que $\Delta_r G^\circ$ et K° ne dépendent que de T

(dans l'état standard, P est imposée à P° et les constituants sont supposés purs)

3- Condition d'évolution

$\Delta_r G = -RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q}\right)$ et on a vu $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$

- Si $K^\circ > Q$; $\Delta_r G < 0$; $d\xi > 0$; évolution dans le sens direct \rightarrow
- Si $K^\circ < Q$; $\Delta_r G > 0$; $d\xi < 0$; évolution dans le sens indirect \leftarrow
- Si $K^\circ = Q$; $\Delta_r G = 0$; le système est à l'équilibre

4- Complément : « monotherme et monobare » ne signifie pas nécessairement « isotherme et isobare ».

On peut éventuellement avoir au cours de la transformation $P \neq P_{ext}$ et $T \neq T_{ext}$.

Considérons ainsi un état intermédiaire caractérisé par $\left[\begin{array}{l} \xi_{\text{avancement d'une}} \\ \text{éventuelle réaction} \\ \text{chimique} \end{array} ; P_{\neq P_{\text{ext}}, \text{ éventuellement}} ; T_{\neq T_{\text{ext}}, \text{ éventuellement}} ; V \right]$ et une

évolution infinitésimale à partir de cet état.

Le premier principe donne : $dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q$

Le second principe : $dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}}$

De plus la première identité thermodynamique (identité fonctionnelle) donne :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ &= TdS - PdV + \sum_i v_i \mu_i d\xi \\ &= TdS - PdV + \Delta_r G d\xi \end{aligned}$$

On a alors en injectant les expressions données par les principes thermodynamiques

$$-P_{\text{ext}}dV + \delta Q = T \left(\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}} \right) - PdV + \Delta_r G d\xi$$

$$\text{Ainsi : } T \delta S_{\text{créée}} = \underbrace{(P - P_{\text{ext}})dV}_{\substack{>0 \\ \text{si } P > P_{\text{ext}} \text{ alors } dV > 0}} + \underbrace{\left(1 - \frac{T}{T_{\text{ext}}}\right)\delta Q}_{\substack{>0 \\ \text{si } T > T_{\text{ext}} \text{ alors le transfert} \\ \text{thermique se fait dans le sens} \\ \text{Système} \rightarrow \text{milieu extérieur} \\ \text{et } \delta Q < 0}} + \underbrace{-\Delta_r G d\xi}_{\substack{>0 \\ \text{critère d'évolution} \\ \text{chimique}}}$$

On retrouve qu'à l'équilibre thermodynamique le système ne peut plus évoluer donc $T \delta S_{\text{créée}} = 0$ et

- $P = P_{\text{ext}}$: équilibre **mécanique**
- $T = T_{\text{ext}}$: équilibre **thermique**
- $\Delta_r G = 0$: équilibre **chimique**

C- Calcul de $\Delta_r G^\circ(T)$ et de $K^\circ(T)$

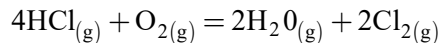
- On peut utiliser directement $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i v_i \mu_i^\circ(T)$ si les potentiels chimiques (ou enthalpies libres molaires sont donnés)
- Ou utiliser $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$$\begin{aligned} \text{avec } \Delta_r H^\circ &= \sum_i v_i H_{m,i}^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta_f H^\circ(T) \\ \text{et } \Delta_r S^\circ &= \sum_i v_i S_{m,i}^\circ(T) = \sum_i v \Delta_f S^\circ(T) \end{aligned}$$

selon que les enthalpies (ou entropies) molaires ou les enthalpies (ou entropies) standard de formation soit données

Remarque : dans l'approximation d'Ellingham qui sera le cadre de notre étude, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température et $\Delta_r G^\circ(T)$ est une fonction affine de T

Exemple de calcul : calculer à 298K, K° de l'équilibre de Deacon d'équation bilan



Données à 298K

	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-92,3	0	-241,8	0
$S_m^\circ \text{ (kJ.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	186,8	205,0	188,7	223,0

Résolution :

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = -114,4\text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2S_m^\circ(\text{Cl}_2\text{O}) - 4S_m^\circ(\text{HCl}) - S_m^\circ(\text{O}_2) = -76,0\text{kJ.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

Remarque : on retrouve bien $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) < 0$ ce qui est cohérent avec $\sum_{\substack{\text{i espèces} \\ \text{gazeuses}}} \nu_i = 2 + 2 - 4 - 1 = -1 < 0$

On en déduit

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = -114,4\text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2S_m^\circ(\text{Cl}_2\text{O}) - 4S_m^\circ(\text{HCl}) - S_m^\circ(\text{O}_2) = -76,0\text{kJ.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

$$K^\circ(298\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ(298\text{K}) - T\Delta_r S^\circ(298\text{K})}{R.T}\right) = 2,11.10^{13}$$

D- Influence de la température loi de Van't Hoff (TRES IMPORTANT)

Loi de Van't Hoff :

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

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

Démonstration :

Cette loi générale se « retrouve » très rapidement dans le cadre de l'approximation d'Ellingham

$$\Delta_r G^\circ(T) = \underbrace{\Delta_r H^\circ}_{\text{indépendant de T}} - T \cdot \underbrace{\Delta_r S^\circ}_{\text{indépendant de T}}$$

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} - \Delta_r S^\circ$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} - 0$$

Mais la loi de Van't Hoff dépasse en réalité le cadre de cette approximation

Il faut alors repartir de la relation générale de Gibbs Helmholtz (démontrée au cours précédent) : $\left.\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right|_{P,\xi} = -\frac{H}{T^2}$

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

Or d'après le théorème de Schwartz, les dérivées croisées sont égales et

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, \xi} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \Delta_r G \right)_{P, \xi}$$

$$\text{De plus } - \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{H}{T^2} \right)_{P, T} = - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T} = - \frac{\Delta_r H}{T^2}$$

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

Commentaires :

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction endothermique), alors $K^\circ(T)$ croît si T croît
- Si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique), alors $K^\circ(T)$ croît si T décroît
- On peut intégrer la relation précédente en considérant $\Delta_r H^\circ$ indépendant de T (soit parce qu'on se place dans le cadre général de l'approximation d'Ellingham) soit parce que l'on considère un intervalle de température suffisamment faible pour pouvoir négliger les variations de $\Delta_r H^\circ$)

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad \ln \left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} \right) = - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

E- L'état final est-il toujours un état d'équilibre chimique ?

Dans certains cas il peut-y avoir **rupture d'équilibre** : le système évolue jusqu'à consommation totale d'un des constituants avant d'atteindre l'état d'équilibre chimique (ie. avant que le quotient de réaction n'ait égalé la constante d'équilibre).

Si l'un des réactifs est totalement consommé : la réaction est totale dans le sens direct

Si l'une des produits est totalement consommé : la réaction est totale dans le sens indirect

Comment déterminer si l'état final est bien un état d'équilibre chimique ?

1. On détermine à partir des conditions initiales les valeurs extrêmes que peut prendre l'avancement (rappel $\xi_{\max} (\geq 0)$ correspond à la consommation totale d'un des réactifs ; $\xi_{\text{final}} = \xi_{\max}$ correspond à une réaction totale dans le sens direct
 $\xi_{\min} (\leq 0)$ correspond à la consommation totale d'un des produits ; $\xi_{\text{final}} = \xi_{\min}$ correspond à une réaction totale dans le sens indirect. Dans la plupart des cas le système initial ne contient pas les produits (ou pas tous) et alors $\xi_{\min} = 0$
2. On résout l'équation $K^\circ = Q(\xi_{\text{eq}})$

3. On vérifie si $\xi_{eq} \in [\xi_{min}, \xi_{max}]$

si oui alors $\xi_{final} = \xi_{eq}$ et l'état final est un équilibre chimique

si $\xi_{eq} > \xi_{max}$ alors $\xi_{final} = \xi_{max}$, la réaction est totale dans le sens direct. Il y a rupture d'équilibre

si $\xi_{eq} < \xi_{min}$ alors $\xi_{final} = \xi_{min}$, la réaction est totale dans le sens indirect. Il y a rupture d'équilibre

Exemple

On considère la réaction d'équation bilan : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Données thermodynamiques à 298 K (on se placera dans l'approximation d'Ellingham)

Composé	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 1 207	- 635,09	- 393,51
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	92,8	38,1	213,68

1- Donner les expressions de $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température.

2- Calculer P_{CO_2} à l'équilibre à 1100 K.

3- Dans un récipient de volume $V = 10$ L, initialement vide d'air, on introduit n moles de CaCO_3 à $T = 1100$ K.

Déterminer la composition du système dans l'état final lorsque

a - $n = 0,01$ mol

b- $n = 0,1$ mol.

4- Au système final précédent (état final b), on ajoute 0,1 mol de CO_2 . Même question.