

Chapitre 3 : Equilibre chimique

Rappel : Enthalpie de réaction

On considère un système monophasé évoluant selon la réaction-bilan :

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

Soit une évolution élémentaire à T, P fixés. La variation élémentaire d'enthalpie s'écrit :

$$dH = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i H_{m,i} dn_i$$

Où $H_{m,i}$ est l'enthalpie molaire partielle du constituant A_i . En notant ξ l'avancement de la réaction, on a :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi \quad \text{avec } dn_i = v_i d\xi$$

On obtient :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i v_i H_{m,i}$$

Enthalpie de réaction :

On considère la réaction standard associée à la réaction précédente (elle s'effectue à T fixée) :

$$\sum_i v_i A_i^0 = 0$$

L'enthalpie standard de réaction s'écrit :

$$\boxed{\Delta_r H^0 = \sum_i v_i H_{m,i}^0(T)} \quad (1)$$

I. Entropie standard de réaction

1. Entropie molaire de réaction

On applique tout ce qui a été vu précédemment à la fonction d'état entropie S .

Définition :

L'entropie de réaction de la réaction chimique $\sum_i v_i A_i = 0$ est la grandeur intensive suivante :

Unité SI de $\Delta_r S$: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Définition :

Entropie standard de réaction :

Dans le cas de l'enthalpie, dans les mélanges idéaux, on avait pu faire l'approximation suivante :

$$H_{m,i} = H_{m,i}^*$$

Enfin, la pression ayant peu ou pas d'influence sur l'enthalpie dans les cas considérés, on avait :

$$H_{m,i} = H_{m,i}^* = H_{m,i}^0(T)$$

Ici, pour la fonction entropie, on ne peut pas faire ce type d'approximation. Les entropies molaires partielles dépendent de la composition. Par conséquent, l'entropie de réaction dépend de la composition. Elle ne s'identifie pas avec l'entropie standard de réaction.

Loi de Hess :

Cette loi utilise le fait que l'entropie est une fonction d'état. Sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Pour calculer une entropie de réaction, on peut construire un cycle allant du même état initial au même état final mais passant par des étapes dont on sait calculer les variations d'entropie.

2. Entropie molaire standard

Toutes les fonctions d'état sont définies à une constante additive près. Cela ne pose pas de problème lorsqu'on calcule une variation entre deux instants.

Cette constante est fixée pour l'entropie avec le principe de Nernst.

Principe de Nernst ou troisième principe de la thermodynamique :

L'entropie d'un corps pur cristallisé au zéro absolu est nulle : $S(T = 0 \text{ K}, P) = 0$

Ceci est vrai quel que soit le corps pur considéré. Il peut s'agir d'un corps simple ou d'un corps composé. Au zéro absolu, le cristal parfait est un état d'ordre absolu.

Conséquence :

Si on considère un corps pur à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$ (=état standard), on peut écrire :

Méthode de calcul d'entropie standard à la température T :

→ Corps pur solide à la température T à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$:
On suppose connue la capacité thermique molaire à pression constante du corps pur solide $C_{P,s}^0(T)$ en fonction de la température.

→ Corps pur liquide à la température T à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$:
On considère l'évolution suivante monobare :

$$A_s(T = 0 \text{ K}) \rightarrow A_s(T_f) \rightarrow A_l(T_f) \rightarrow A_l(T)$$

Notations :

$C_{P,s}^0(T)$: capacité thermique molaire à pression standard constante du corps pur solide

$C_{P,l}^0(T)$: capacité thermique molaire à pression standard constante du corps pur liquide

T_f : température de fusion du corps pur à P^0

$L_{fus}(T_f)$: enthalpie molaire standard de fusion à T_f

→ Corps pur vapeur à la température T à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$:
On considère l'évolution suivante monobare :

$$A_s(T = 0 \text{ K}) \rightarrow A_s(T_f) \rightarrow A_l(T_f) \rightarrow A_l(T_v) \rightarrow A_g(T_v) \rightarrow A_g(T)$$

Notations :

$C_{P,s}^0(T)$: capacité thermique molaire à pression standard constante du corps pur solide

$C_{P,l}^0(T)$: capacité thermique molaire à pression standard constante du corps pur liquide

$C_{P,v}^0(T)$: capacité thermique molaire à pression standard constante du corps pur vapeur

T_f : température de fusion du corps pur à P^0

T_v : température de vaporisation du corps pur à P^0

$L_{fus}(T_f)$: enthalpie molaire standard de fusion à T_f

$L_{vap}(T_v)$: enthalpie molaire standard de fusion à T_v

Remarque :

Les entropies standard des gaz sont beaucoup plus importantes que celles des constituants dans un état condensé. Elles sont toutes de l'ordre de $200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Ions en solutions aqueuse à la température T à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$:
 Les ions en solution aqueuse vont par paire afin de faire une solution électriquement neutre.
 On ne pourra accéder qu'à la somme pondérée des entropies molaires standard des deux ions.

Pour calculer les entropies molaire standard, il faut une autre convention.

Convention :

$$S_m^0(H_{aq}^+) = 0 \quad \forall T \quad (2)$$

3. Signe de l'entropie standard de réaction

- Système gazeux siège d'une réaction chimique :
 On considère la réaction suivante ne faisant intervenir que des gaz :

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

Quantité de matière totale de gaz :

$$n = \sum_i n_i = \sum_i (n_{i,0} + v_i \xi)$$

Grandeur de réaction :

- Système composé d'une phase gazeuse et de phases condensées siège d'une réaction chimique :

On ne prend en compte que les constituants gazeux.

Grandeur de réaction pour les constituants gazeux :

$$\Delta_r n_{gaz} = \sum_i v_{i,gaz}$$

Les entropies standard des gaz étant prédominantes devant celles des gaz condensées, ce sont donc les gaz qui vont avoir une influence sur le signe de $\Delta_r S^0$. De plus, toutes les entropies standard des gaz ont des valeurs très proches. C'est donc $\Delta_r n_{gaz}$ qui détermine le signe de $\Delta_r S^0$ qui est du même signe.

Règle :

- Si $\Delta_r n_{gaz} > 0$, la quantité de gaz augmente et donc le «désordre» augmente :
- Si $\Delta_r n_{gaz} < 0$, la quantité de gaz diminue et donc le «désordre» diminue :
- Si $\Delta_r n_{gaz} \sim 0$, la quantité de gaz est constante et donc le «désordre» varie peu :

II. Enthalpie libre standard de réaction

1. Définition

On applique tout ce qui a été vu précédemment à la fonction d'état enthalpie libre G .

Définition :

L'enthalpie libre de réaction de la réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i = 0$ est la grandeur intensive suivante :

Unité SI de $\Delta_r G$: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Définition :

Pour un système standard évoluant selon la réaction standard à la température T , on écrit l'enthalpie libre standard de réaction :

Les différentes grandeurs de réaction que nous avons définies sont liées. En effet, on a la relation suivante :

A T et P fixées, on dérive la relation précédente par rapport à l'avancement pour faire apparaître les grandeurs de réaction :

Conclusion :

- Pour la réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i = 0$ à la température T à la pression P , les grandeurs de réaction sont liées par :
- Pour la réaction standard à la température T , on a :

Relation de Gibbs-Helmoltz :

Dans le chapitre précédent, on a établi la relation suivante :

On peut également l'écrire pour les grandeurs standard de réaction :

2. Approximation d'Ellingham

Les enthalpies et entropies molaires standard sont tabulées à 25°C. Elles permettent donc de calculer les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$ (25°C) et $\Delta_r S^0$ (25°C). On peut aussi utiliser la loi de Hess à cette température.

Si on désire calculer ces grandeurs à une autre température, il faut utiliser les capacités thermiques molaires à pression standard constante et faire une intégration. Par exemple, dans une gamme de température sans changement d'état, on obtient :

Le terme correctif est négligeable devant $\Delta_r S^0(298K)$. On est dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

cf TD Chapitre 1 pour un calcul de $\Delta_r H^0(T)$

Approximation d'Ellingham :

En l'absence de changement d'état, l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température :

Par conséquent, l'enthalpie libre standard de réaction à la température T s'écrit :

3. Méthode de calcul

→ Utilisation de la loi de Hess :

Définition :

On note $\Delta_f G^0(T)$, l'enthalpie libre standard de formation d'un composé à une température T , l'enthalpie libre standard de la réaction de formation d'une mole de composé à partir de ses éléments constitutifs dans leur état standard de référence à la température T .

Conséquence : L'enthalpie libre standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.

Par contre, si le corps simple n'est pas dans son état standard de référence alors son enthalpie libre standard de formation n'est pas nulle.

On considère une réaction quelconque :

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

On cherche à déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à la température des tables : $298K$.

Loi de Hess :**Remarque :**

Pour obtenir $\Delta_r G^0$ à une autre température, on utilise ce qui suit. On utilise le fait que l'enthalpie libre est une fonction d'état. Sa variation ne dépend pas du chemin suivi.

Pour calculer une enthalpie de réaction, on peut construire un cycle allant du même état initial au même état final mais passant par des étapes dont on sait calculer les variations d'enthalpie libre.

Influence de la température :

Dans l'approximation d'Ellingham, on a :

4. Lien avec la création d'entropie

Système fermé : identité thermodynamique

Si le système évolue à T et P fixées, G est le potentiel thermodynamique :

Hypothèses :

- Système fermé
- Evolution infiniment lente : le système est à l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur ($P = P_e$ et $T = T_e$) à chaque instant
- Evolution irréversible

Premier principe :

Second principe :

Enthalpie libre :

Second principe pour la réaction chimique :

III. Condition d'évolution d'une réaction chimique

1. Quotient de réaction

On considère la réaction chimique :

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

Le potentiel chimique de chaque constituant A_i s'écrit :

En cours d'évolution, l'enthalpie libre de réaction s'écrit :

Définition :

On appelle coefficient de réaction à l'instant t comme le produit des activités à l'instant t affectées des coefficients stœchiométriques algébriques :

Expression de l'enthalpie libre de réaction :

Remarque :

- Le quotient de réaction est une grandeur instantanée.
- L'enthalpie libre de réaction n'est pas égale à l'enthalpie libre standard de réaction.

2. Constante thermodynamique d'équilibre

On considère un système évoluant à T et P fixées. G ne peut que diminuer. L'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie libre est minimale. A l'équilibre, on a :

Définition :

On appelle constante thermodynamique d'équilibre la grandeur $K^0(T)$ telle que :

Elle ne dépend que de la température et s'écrit :

Remarques :

- Cette constante est vérifiée par le système à l'équilibre si tous les constituants sont présents.
- Elle ne se calcule qu'avec des grandeurs standard.
- L'avancement à l'équilibre dépend des conditions initiales.

3. Critère d'évolution

On considère un système évoluant à T et P fixées.

L'enthalpie libre de réaction s'écrit :

Critère d'évolution à T et P fixées :

- $\Delta_r G < 0 : Q_r < K^0$, on a alors $d\xi > 0$. La réaction se fait dans le sens $\xrightarrow{1}$. Q_r va augmenter jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur de K^* . L'équilibre est alors réalisé.
- $\Delta_r G > 0 : Q_r > K^0$, on a alors $d\xi < 0$. La réaction se fait dans le sens $\xleftarrow{2}$. Q_r va diminuer jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur de K^* . L'équilibre est alors réalisé.

4. Loi de Van't Hoff

Grâce à cette loi, on peut calculer la constante d'équilibre à la température T_2 si on connaît sa valeur à la température T_1 :

Dans l'approximation d'Ellingham (sans changement d'état), $\Delta_r H^0$ est indépendant de la température :

5. Etat final d'un système

On considère un système siège d'une réaction chimique unique évoluant à T et P fixées.

Si $K^0(T) \gg 1$, alors la transformation est totale dans le sens $\xrightarrow{1}$. Pour trouver l'état final, il faut réaliser le tableau d'avancement de la réaction en trouvant le réactif limitant.

Si $K^0(T) \ll 1$, alors la transformation est totale dans le sens $\xleftarrow{2}$. Pour trouver l'état final, il faut réaliser le tableau d'avancement de la réaction en trouvant le réactif limitant.

Si $K^0(T) \sim 1$, alors on est dans le domaine d'équilibre.