

Equilibres chimiques

Au chapitre TC2, on a pu quantifier les conséquences énergétiques d'une réaction chimique. Dans ce chapitre, on va présenter et utiliser les outils permettant de déterminer comment évolue une réaction chimique.

I - Enthalpie libre et potentiel chimique

I.A - Enthalpie libre

Définition (Enthalpie libre)

On appelle **enthalpie libre** la fonction d'état notée G :

$$G = H - TS$$

Définition (Transformation spontanée)

Une transformation est spontanée si le seul travail est celui des forces pressantes.

Evolution d'une transformation isobare isotherme et spontanée

Démonstration

Définition (Potentiel thermodynamique)

On appelle potentiel thermodynamique la fonction d'état qui est minimisée à l'équilibre dans certaines conditions.

Exemple

Identité thermodynamique pour un système de composition constante

Il existe une 3^{ème} identité thermodynamique en G pour un système de composition constante :

$$dG = -SdT + VdP$$

Démonstration

I.B - Potentiel chimique

I.B.1 - Définitions et identités thermodynamiques pour un système de composition variable

Définition (Potentiel chimique)

On appelle potentiel chimique du constituant physico-chimique A_i d'un mélange :

$$\mu_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} \bigg|_{S, V, n_j \neq n_i = cst} = \frac{\partial H}{\partial n_i} \bigg|_{S, P, n_j \neq n_i = cst} = \frac{\partial G}{\partial n_i} \bigg|_{T, P, n_j \neq n_i = cst}$$

Identités thermodynamiques pour un système fermé de composition variable

Pour un système fermé de composition variable, on a de nouvelles identités thermodynamiques (ADMIS) :

Relation entre enthalpie libre et potentiels chimiques

Pour tout système fermé, on a

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

Remarque

Même si c'est tentant, $U \neq \sum_i \mu_i n_i$ et $H \neq \sum_i \mu_i n_i$

I.B.2 - Application à l'équilibre biphasé

Equilibre biphasé

Démonstration

I.B.3 - Expression du potentiel chimique à partir des activités chimiques

Expression des potentiels chimiques (ADMIS)

Le potentiel chimique est lié à l'activité du composant étudié :

$$\mu_i(T, P, \{n_j\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

où a_i est l'activité chimique du constituant A_i

Rappel

II - Enthalpie libre de réaction

II.A - Définitions et expressions

Définition (Enthalpie libre de réaction)

On appelle enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T, P} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

où μ_i est le potentiel chimique du constituant physico-chimique A_i et ν_i son coefficient stoechiométrique algébrique.

$\Delta_r G$ dépend a priori de T , P et de l'ensemble des n_i

Définition (Enthalpie libre standard de réaction)

Remarque

Attention !! $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$ en général (contrairement à H)

Lien entre Δ_rG et le quotient réactionnel**Démonstration****II.B - Entropie de réaction****Définition (Entropie de réaction)**

On appelle entropie de réaction Δ_rS :

$$\Delta_rS = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{m,i}$$

où $S_{m,i}$ est l'entropie molaire du constituant physico-chimique A_i et ν_i son coefficient stoechiométrique algébrique.

Δ_rS dépend a priori de T , P et de l'ensemble des n_i

Définition (Entropie standard de réaction)

L'entropie standard de réaction est l'entropie de réaction si tous les constituants sont dans leur état standard :

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

Δ_rS° ne dépend plus que de T .

Remarque 

Attention !! $\Delta_rS \neq \Delta_rS^\circ$ en général (contrairement à H)

Entropie molaire d'un constituant

Corrolaire



Application

Prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ$ pour :

- ▷ $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$
- ▷ $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$
- ▷ $CO_2(g) = H_2(g) = CO(g) + H_2O(g)$

Expression de $\Delta_r G^\circ$

Démonstration

Remarque

En général, on se placera dans l'approximation d'Ellingham : en dehors des changements d'état, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température. *Attention : il y a discontinuité s'il y a des changements d'état*

III - Evolution et équilibre d'un mélange réactionnel à (T, P) fixées

III.A - Evolution spontanée d'un système chimique

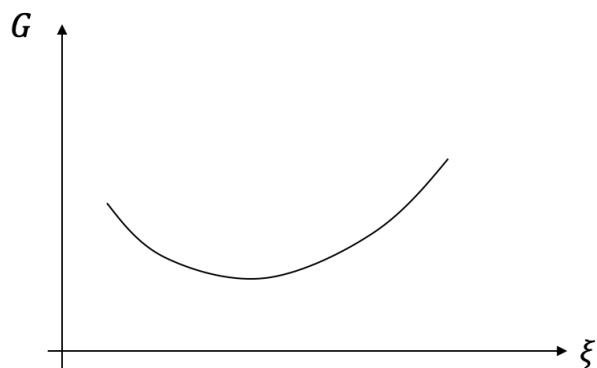
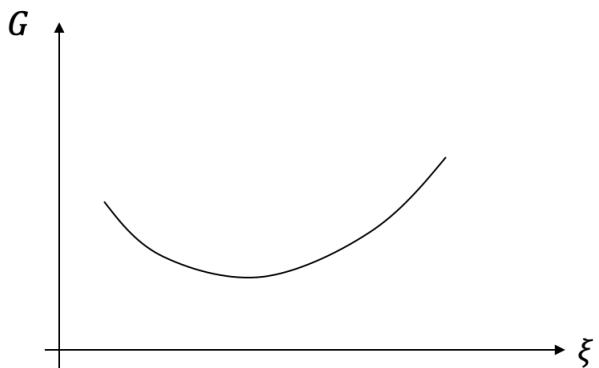
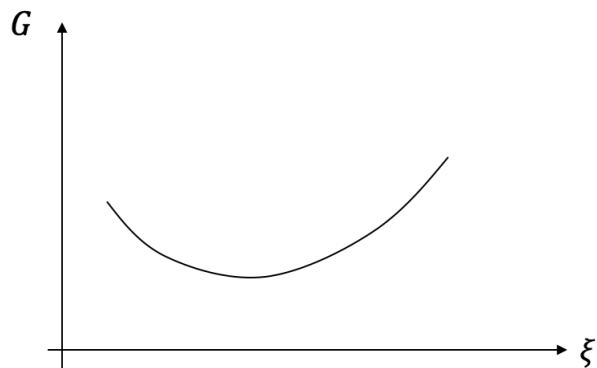
III.A.1 - Sens d'évolution

Rappel

Signe de $\Delta_r G$ et sens d'évolution

Démonstration

Interprétation graphique



III.A.2 - Loi de Guldberg et Waage (ou loi d'action de masse)

Loi de Guldberg et Waage

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, le quotient réactionnel prend toujours la même valeur à une température T donnée : on appelle cette valeur constante d'équilibre.

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

Démonstration

Corollaire - Sens d'évolution

Démonstration

III.B - Etat final

IV - Optimisation des procédés

L'objectif industriel, c'est de produire : on veut donc optimiser le rendement, autrement dit avoir des réactions les plus déplacées vers la production du produit qui nous intéresse.

On va donc jouer sur les paramètres intensifs qu'on appellera facteurs d'équilibre (ou paramètres d'influence). Généralement il s'agira de P , T et/ou x_i .

IV.A - Méthode générale

IV.B - Modification de K°

Rappel

K° ne dépend que de T .

Relation de Van't Hoff

Dans l'approximation d'Ellingham

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

Démonstration

Corollaire ***

Démonstration



Application

On considère $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$
d'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -92,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
Si on augmente T , quel impact sur l'équilibre ?

Remarque

T est aussi un facteur cinétique ! Dans un contexte industriel, c'est aussi à prendre en compte et quand l'équilibre est déplacé vers la gauche avec une augmentation de température, il faudra donc arbitrer entre rapidité (en augmentant T) et rendement (en diminuant T)

IV.C - Modification du quotient réactionnel



Application

On considère toujours $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$

1. Quel effet si on extrait du NH_3 ?
2. Quel effet si on augmente P ?
3. Quel effet si on ajoute du O_2 sans modifier P ?

IV.D - Généralisation : loi de modération

Loi de modération / Loi de Le Chatelier



Application

Reprendre les applications précédentes en justifiant les effets via la loi de Le Chatelier.

Sommaire

I	Enthalpie libre et potentiel chimique	1
I.A	Enthalpie libre	1
I.B	Potentiel chimique	2
I.B.1	Définitions et identités thermodynamiques pour un système de composition variable	2
I.B.2	Application à l'équilibre biphasé	3
I.B.3	Expression du potentiel chimique à partir des activités chimiques	4
II	Enthalpie libre de réaction	4
II.A	Définitions et expressions	4
II.B	Entropie de réaction	5
III	Evolution et équilibre d'un mélange réactionnel à (T, P) fixées	6
III.A	Evolution spontanée d'un système chimique	6
III.A.1	Sens d'évolution	6
III.A.2	Loi de Guldberg et Waage (ou loi d'action de masse)	8
III.B	Etat final	8
IV	Optimisation des procédés	9
IV.A	Méthode générale	9
IV.B	Modification de K°	9
IV.C	Modification du quotient réactionnel	10
IV.D	Généralisation : loi de modération	11
