



Thermochimie

Chapitre 2 : Application du deuxième principe à la transformation chimique

Sommaire

	Page
1 Sens spontané d'une réaction chimique : critère d'évolution	2
1.1 Critère d'évolution : signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$	2
1.2 Enthalpie libre de réaction et potentiel chimique	2
1.3 Expressions des potentiels chimiques	3
1.4 Expression de l'enthalpie de réaction	3
1.5 Critère d'évolution : quotient de réaction Q_R et constante d'équilibre K_T°	4
2 Déplacement d'équilibre	5
2.1 Facteurs d'équilibre - Variance	5
2.1.1 Facteur d'équilibre	5
2.1.2 Définition et calcul de la variance	6
2.1.3 Exemples de calcul de variance	6
2.2 Influence de la température à pression et composition constantes	6
2.2.1 Loi de modération	6
2.2.2 Démonstration - Relation de VAN'T HOFF	7
2.2.3 Exemple	7
2.3 Influence de la pression, à température et composition constantes	7
2.3.1 Loi de modération	7
2.3.2 Démonstration	8
2.3.3 Exemple	8
2.4 Ajout d'un constituant inactif	8
2.4.1 Constituant inerte seul dans sa phase	8
2.4.2 Constituant inerte gazeux	8
2.4.3 Constituant inerte en solution	9
2.5 Ajout d'un constituant actif	10
2.5.1 Constituant actif seul dans sa phase	10
2.5.2 Constituant actif gazeux	10
2.5.3 Constituant actif en solution	11
3 Rupture d'équilibre	11
3.1 Définition	11
3.2 Exemple des réactions de précipitation	11

1 Sens spontané d'une réaction chimique : critère d'évolution

1.1 Critère d'évolution : signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

On s'intéresse à la réaction chimique :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

En exprimant la différentielle de l'enthalpie libre G en fonction de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ puis en utilisant la définition de G et les deux premiers principes de la thermodynamique, établissons le lien entre l'enthalpie libre de réaction et l'entropie créée δS_c (T et P du mélange sont constantes et égales à T_{ext} et P_{ext}) :

▷

Ainsi, on remarque que la réaction chimique est source d'irréversibilité. Il n'y a pas d'inhomogénéité d'une grandeur intensive comme la pression ou la température.

Critère d'évolution (avec $\Delta_r G$) :

La relation $\Delta_r G d\xi = -T \delta S_c$ implique :

$$\Delta_r G d\xi < 0 \quad (1)$$

On en déduit :

- $\Delta_r G < 0$: le système évolue dans le sens direct \longrightarrow ;
- $\Delta_r G > 0$: le système évolue dans le sens indirect \longleftarrow ;
- $\Delta_r G = 0$: le système est à l'équilibre chimique.

Il nous reste donc à exprimer l'enthalpie libre de réaction.

1.2 Enthalpie libre de réaction et potentiel chimique

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'opérateur de LEWIS, qui correspond à une dérivation par rapport à l'avancement, à pression et températures fixées, pouvait être remplacé par une sommation sur les grandeurs molaires partielles :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \frac{\partial X}{\partial n_i}$$

Appliquée à l'enthalpie libre, cette équation donne, en introduisant le potentiel chimique, égal par définition en l'enthalpie libre molaire partielle :

Enthalpie libre de réaction et potentiel chimique :

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ s'exprime à partir des potentiels chimiques des espèces participants à la réaction chimique :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{avec} \quad \mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (2)$$

1.3 Expressions des potentiels chimiques

Expression générale du potentiel chimique (admise) :

Le potentiel chimique d'un constituant i peut s'écrire sous la forme générale :

$$\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad (3)$$

où $\mu_i(T)$ est le potentiel chimique standard, défini pour le constituant considéré pris dans son état standard, et où a_i est l'activité du constituant considéré dans le mélange.

Constituant	Potentiel chimique	Etat standard de référence
Gaz parfait pur	$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$	Gaz parfait pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ à T
Constituant gazeux dans un mélange de gaz parfait	$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$ où $P_i = x_i P$ est la pression partielle du constituant considéré	Gaz parfait pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ à T
Phase condensée pure	$\mu(T, P) \simeq \mu^\circ(T)$	Corps condensé pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ à T .
Constituant d'un mélange solide ou liquide idéal	$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i$ où x_i est la fraction molaire du constituant considéré	Corps pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ à T dans l'état physique du mélange
Soluté dilué dans une solution idéale	$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$	Constituant sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ à T tel qu'il se comporte comme si la solution était infiniment diluée, avec une concentration $c_i = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cet état standard est hypothétique.

1.4 Expression de l'enthalpie de réaction

En utilisant l'expression générale des potentiels chimiques (3), exprimons l'enthalpie libre de réaction en fonction des activités des différents constituants :

▷

L'enthalpie libre de réaction apparaît donc comme la somme de deux termes :

- le terme $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$, indépendant de la composition du système et ne dépendant que de la température, et appelé *enthalpie libre standard de réaction* ;
- le terme $RT \ln Q_R = RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$ qui dépend en général de la composition du système (la grandeur $Q_R = \prod_i a_i^{\nu_i}$ est appelée quotient de réaction).

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_R \quad \text{avec} \quad \Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad \text{et} \quad Q_R = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (4)$$

1.5 Critère d'évolution : quotient de réaction Q_R et constante d'équilibre K_T°

En exprimant la condition d'équilibre relative à $\Delta_r G$ et en notant K_T° la valeur particulière prise par le quotient de réaction à l'équilibre, exprimons le critère d'évolution spontanée à partir de Q_R et K_T° :

▷

On retrouve ainsi la loi d'action de masse (ou loi de GULDBERG et WAAGE), qui a été exposée en 1867 par les chimistes norvégiens Cato GULDBERG et Peter WAAGE :

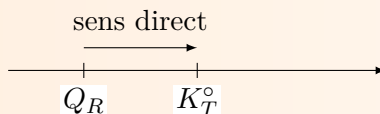
Loi d'action de masse :

Tout système, qui peut être le siège d'une réaction donnée, évolue de façon telle que le quotient de réaction Q_R associée à cette réaction tend vers une valeur constante K_T° . A l'équilibre chimique :

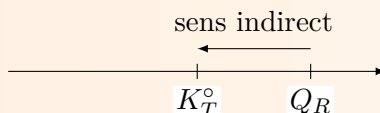
$$Q_{R,\text{éq}} = K_T^\circ \quad (5)$$

Critère d'évolution spontanée (avec Q_R et K_T°) :

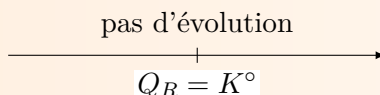
- $Q_R < K_T^\circ$ ($\Delta_r G < 0$) : le système va consommer des réactifs et former des produits pour faire tendre Q_R vers K_T° , le système tend à évoluer dans le sens direct :



- $Q_R > K_T^\circ$ ($\Delta_r G > 0$) : le système va consommer des « produits » et former des « réactifs » pour faire tendre Q_R vers K_T° . Le système évolue spontanément dans le sens inverse :



- $Q_R = K_T^\circ$ ($\Delta_r G = 0$) : le système initial est déjà le siège d'un équilibre chimique, il n'y a pas d'évolution :



2 Déplacement d'équilibre

On considère la situation suivante : l'équilibre chimique est réalisé, et l'expérimentateur souhaite déplacer cet équilibre vers la droite ou vers la gauche en agissant sur un des paramètres intensifs suivants : pression, température, fraction molaire d'un des constituants. L'objectif peut-être d'augmenter le rendement d'une réaction chimique (non totale bien-sûr) en cherchant les conditions qui permettent d'augmenter la quantité de produits et diminuer la quantité de réactifs introduits. L'expérimentateur peut aussi modifier les paramètres afin de provoquer une rupture d'équilibre : un des constituants disparaît alors du mélange.

2.1 Facteurs d'équilibre - Variance

2.1.1 Facteur d'équilibre

Facteur d'équilibre :

Un facteur d'équilibre est un paramètre intensif dont la variation provoque l'évolution de la composition.

Il s'agira notamment de déterminer, parmi tous les paramètres intensifs (P , T , fractions molaires x_i), quels sont ceux qui constituent des facteurs d'équilibre.

Dans les sections suivantes, nous allons mettre en évidence le principe général suivant, appelé principe de modération de LE CHATELIER :

Principe de modération de Le Chatelier :

Le déplacement de l'équilibre se fait de manière à s'opposer aux perturbations qui l'ont engendré en modérant ses effets.

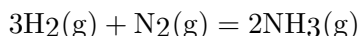
2.1.2 Définition et calcul de la variance**Variance :**

On appelle *variance d'un système thermodynamique* le nombre maximal v de paramètres intensifs facteurs d'équilibre qu'un opérateur peut fixer sans rompre l'équilibre thermodynamique du système.

Dans le cours de thermodynamique, nous avons établi la méthode permettant de déterminer la variance : après avoir déterminé tous les paramètres intensifs facteurs d'équilibre, il s'agit de soustraire le nombre de relations qui lient ces paramètres intensifs (somme des fractions molaires d'une phase égale à l'unité, expression de la constante d'équilibre, particularité des quantités de matière initiales (réactifs seuls, proportions stœchiométriques, ...)), ...

2.1.3 Exemples de calcul de variance

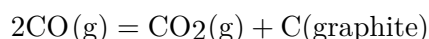
- Exemple n° 1 : synthèse de l'ammoniac :



avec initialement présence des seuls réactifs en proportions stœchiométriques :

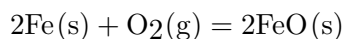
▷

- Exemple n° 2 : équilibre de BOUDOUARD :



▷

- Exemple n° 3 : oxydation d'un métal par le dioxygène gazeux :



Il est important de noter que les deux phases solides qui coexistent en cas d'équilibre sont non miscibles.

▷

2.2 Influence de la température à pression et composition constantes**2.2.1 Loi de modération****Influence de la température - Loi de modération :**

Une élévation de température, à pression et composition constante, provoque un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens qui absorbe de la chaleur.

2.2.2 Démonstration - Relation de Van't Hoff

Déterminons l'expression de la dérivée de $\ln K_T^\circ$ par rapport à la température, dans le cadre de l'approximation d'ELLIGHAM, qui consiste à considérer les grandeurs $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendantes de la température :

▷

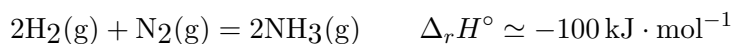
Relation de Van't Hoff :

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

- réaction endothermique ($\Delta_r H^\circ(T) > 0$) : la constante d'équilibre croît quand la température augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens direct ;
- réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ(T) < 0$) : la constante d'équilibre décroît quand la température augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens indirect ;

2.2.3 Exemple

La synthèse de l'ammoniac est une réaction exothermique :



Une augmentation de température provoquera un déplacement d'équilibre dans le sens de la consommation de l'ammoniac, alors qu'une diminution de température provoquera un déplacement d'équilibre dans le sens de la formation d'ammoniac.

2.3 Influence de la pression, à température et composition constantes

2.3.1 Loi de modération

Influence de la pression - Loi de modération :

Une élévation de pression, à température et composition constantes, provoque un déplacement d'équilibre dans le sens de la consommation de matière en phase gazeuse.

2.3.2 Démonstration

Exprimons le quotient de réaction Q en notant :

$$\Delta\nu_g = \sum_{j,\text{gaz}} \nu_j$$

le signe de ce terme indiquant si, lors de l'évolution du système dans le sens direct, il y a création de matière en phase gazeuse ($\Delta\nu_g > 0$) ou disparition ($\Delta\nu_g < 0$) :

▷

On en déduit donc :

- si $\Delta\nu_g > 0$, Q augmente lors d'une élévation de pression, donc $Q > K_T^\circ$, d'où un déplacement dans le sens indirect, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution du nombre de moles de constituants gazeux ;
- si $\Delta\nu_g < 0$, Q diminue lors d'une élévation de pression, donc $Q < K_T^\circ$, d'où un déplacement dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution du nombre de moles de constituants gazeux ;
- si $\Delta\nu_g = 0$: la pression totale n'est pas facteur d'équilibre.

2.3.3 Exemple

L'équation de la réaction de la synthèse d'ammoniac permet de comprendre l'influence de la pression totale sur l'équilibre chimique :

▷

2.4 Ajout d'un constituant inactif

2.4.1 Constituant inerte seul dans sa phase

Lorsqu'un constituant inerte, formant une phase condensée pure, est ajouté à un système en équilibre à température et pression constantes ou température et volume constants, cette addition ne provoque aucun déplacement d'équilibre.

En effet, ni la constante d'équilibre, ni le quotient de réaction ne sont modifiés.

2.4.2 Constituant inerte gazeux

Cette introduction modifie $n_{\text{gaz total}}$, nombre total de moles gazeuses, donc également P ou V , car $PV = n_{\text{gaz total}}RT$.

- introduction isotherme et isochore :

▷

L'ajout isotherme et isochore d'un gaz inerte ne modifie pas l'équilibre.

- introduction isotherme et isobare :

▷

On en déduit :

- si $n_{\text{gaz total}}$ augmente et $\Delta\nu_g > 0$, alors le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement dans le sens direct ;
- si $n_{\text{gaz total}}$ augmente et $\Delta\nu_g < 0$, alors le quotient de réaction Q augmente, d'où un déplacement dans le sens indirect ;

L'introduction isotherme isobare d'un gaz inerte entraîne un déplacement de l'équilibre dans un sens tendant à s'opposer à l'effet de dilution des constituants actifs : donc dans le sens de création de gaz.

2.4.3 Constituant inerte en solution

- Soluté inerte

Lorsqu'un constituant inerte, soluté, est ajouté à température constante à un système en équilibre, solution diluée idéale, cette addition ne provoque pas de déplacement car l'activité des constituants actifs inchangée.

- Solvant

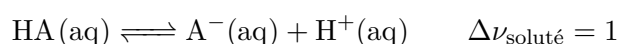
Lorsqu'un constituant inerte, solvant, est ajouté à température constante à un système en équilibre, solution diluée idéale, cette addition provoque un déplacement d'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité d'espèces dissoutes. En effet :

▷

On en déduit donc :

- si V augmente et $\Delta\nu_{\text{soluté}} > 0$, alors le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement dans le sens direct c'est-à-dire dans le sens d'une augmentation du nombre d'espèces dissoutes ;
- si V augmente et $\Delta\nu_{\text{soluté}} < 0$, alors le quotient de réaction Q augmente, d'où un déplacement dans le sens indirect c'est-à-dire dans le sens d'une augmentation du nombre d'espèces dissoutes.

Par exemple un acide faible dans l'eau est d'autant plus ionisé que le milieu est dilué c'est-à-dire que l'ajout de solvant est important puisque le nombre d'espèces dissoutes augmentent (l'acide faible pouvant avoir un comportement d'acide fort à haute dilution, voir cours réaction acido-basique de première année) :



2.5 Ajout d'un constituant actif

2.5.1 Constituant actif seul dans sa phase

Lorsqu'un constituant actif, formant une phase condensée pure, est ajouté à un système en équilibre à température et pression constantes ou à température et volume constants, cette addition ne provoque aucun déplacement d'équilibre. En effet, ni la constante d'équilibre, ni le quotient de réaction ne sont modifiés puisque l'activité du constituant est égale à 1.

2.5.2 Constituant actif gazeux

- introduction isotherme et isochore :

Lorsqu'un constituant actif gazeux est ajouté à un système en équilibre à température et volume constants, cette addition provoque un déplacement d'équilibre dans le sens de la réaction qui le consomme (loi de modération). En effet, le quotient de réaction est modifié selon :

▷

- si n_i augmente et si $\nu_i > 0$, c'est-à-dire le constituant i est un produit, alors le quotient de réaction Q augmente, d'où un déplacement d'équilibre dans le sens indirect, c'est-à-dire dans le sens de la consommation du produit ;
- si n_i augmente et $\nu_i < 0$, c'est-à-dire le constituant i est un réactif, alors le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement d'équilibre dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la consommation du réactif ;

- introduction isotherme et isobare :

Lorsqu'un constituant actif est ajouté à un système en équilibre à température et pression constantes, il n'est pas possible a priori de prévoir le sens du déplacement d'équilibre. En effet, le quotient de réaction est modifié selon :

▷

- si n_i et $n_{\text{gaz total}}$ augmentent et $\Delta\nu_g > 0$, alors pour :
 - i réactif c'est-à-dire $\nu_i < 0$, le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement d'équilibre dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la consommation du réactif ;
 - i produit c'est-à-dire $\nu_i > 0$, il n'est pas possible de prévoir la variation du quotient de réaction ;
- si n_i et $n_{\text{gaz total}}$ augmentent et $\Delta\nu_g < 0$, alors pour :
 - i produit c'est-à-dire $\nu_i > 0$, le quotient de réaction Q augmente, d'où un déplacement d'équilibre dans le sens indirect, c'est-à-dire dans le sens de la consommation du produit ;
 - i réactif c'est-à-dire $\nu_i < 0$, il n'est pas possible de prévoir la variation du quotient de réaction ;

Conclusion : le principe de modération ne s'applique pas dans le cas de l'ajout d'un constituant actif à pression et température constantes. On déterminera donc l'influence de l'ajout en comparant Q et K_T° après modification.

2.5.3 Constituant actif en solution

Lorsqu'un constituant actif, soluté dilué, est ajouté à température, pression et volume constants, à un système en équilibre, solution diluée idéale, cette addition provoque un déplacement dans le sens de la réaction qui le consomme. En effet :

▷

- si n_i augmente et si $\nu_i > 0$, c'est-à-dire si le soluté i est un produit, alors le quotient de réaction Q augmente, d'où un déplacement dans le sens indirect c'est-à-dire dans le sens de la consommation du constituant actif;
- si n_i augmente et si $\nu_i < 0$, c'est-à-dire si le soluté i est un réactif, alors le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement dans le sens direct c'est-à-dire dans le sens de la consommation du constituant actif.

3 Rupture d'équilibre

3.1 Définition

Rupture d'équilibre :

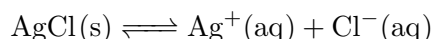
Dans le cas d'un équilibre hétérogène en présence d'au moins un constituant solide, on peut observer une rupture d'équilibre : l'enthalpie standard de réaction est non nulle ($\Delta_r G \neq 0$), mais le système ne peut évoluer car l'un des réactifs n'est pas présent.

3.2 Exemple des réactions de précipitation

Un sel peu soluble peut donner lieu à l'équilibre hétérogène :



Par exemple :



La constante d'équilibre thermodynamique définit le produit de solubilité du sel, noté K_s .

Considérons un état initial, en présence des seuls ions Ag^+ et Cl^- . Le quotient de réaction est

$$Q = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i$$

L'enthalpie libre standard de réaction est donnée par :

$$\Delta_r G^\circ = RT \ln \frac{Q}{K_s}$$

- si $Q > K_s$, on a $\Delta_r G > 0$; le système évolue dans le sens \leftarrow (formation du précipité) jusqu'à un état d'équilibre où $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$;
- si $Q < K_s$, on a $\Delta_r G < 0$; l'évolution attendue est dans le sens \rightarrow , mais elle ne peut se produire, le sel AgCl étant absent du milieu réactionnel. Le système reste donc bloqué dans un état hors d'équilibre.