

Evolution des réactions chimiques



A - Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange



I – Définition du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange:

1 – Différentielle de l'enthalpie libre du système :

On considère maintenant un système fermé mais de composition variable par suite de l'existence d'une réaction chimique.

Les variables d'étude sont les variables de Gibbs : T, P, n_i .

Pour une transformation élémentaire :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{(P, n_i)} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{(T, n_i)} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{(T, P, n_j)} dn_i$$

Par analogie avec le corps pur, on note :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad \text{et} \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

μ_i est le potentiel chimique du constituant A_i dans le mélange. C'est son enthalpie libre molaire partielle (dans le mélange) et :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{identité d'Euler})$$

2 – Propriétés du potentiel chimique :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = -S_{mol,i}(T,P) \quad ; \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = V_{mol,i}(T,P)$$

On retrouve des relations similaires à celles du corps pur.

II – Diverses expressions du potentiel chimique, notion d'activité:

1 – Mélange gazeux :

Pour un gaz parfait seul, on a montré que :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{activité : } a = \frac{P}{P^0})$$

Pour un gaz parfait A_i dans un mélange, l'expression obtenue se généralise à condition de faire appel à la pression partielle du gaz A_i au sein du mélange :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad (P_i = x_i P_{tot} \quad ; \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i})$$

Activité : $a_i = \frac{P_i}{P^0})$

2 – Cas des constituants d'un mélange idéal condensé :

Pour un corps pur seul dans sa phase condensée (liquide ou solide), on a montré que :

$$\mu_i = \mu_i^0(T)$$

L'activité est alors égale à 1.

3 – Cas des solutions aqueuses diluées :

Le solvant est en large excès alors que les solutés ont des concentrations faibles, souvent inférieures à 1 mol.L^{-1} .

a – Le solvant :

Tout se passe comme si le solvant était tout seul (il « ignore » les solutés). Par conséquent :

$$\mu_{\text{solvant}}(T, P) = \mu_{\text{solvant}}^0(T) \quad (a_{\text{solvant}} = 1)$$

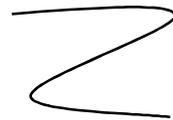
L'état standard de référence est le corps pur liquide sous $P^0 = 1 \text{ bar}$.

b – Le soluté :

On admet la relation :

$$\mu_{\text{soluté}}(T, P, C_{\text{soluté}}) = \mu_{\text{soluté}}^0(T) + RT \ln \frac{C_{\text{soluté}}}{C^0} \quad ; \quad (a_{\text{soluté}} = \frac{C_{\text{soluté}}}{C^0})$$

où $\mu_{\text{soluté}}^0(T)$ est le potentiel chimique standard du soluté, obtenu pour une concentration molaire de référence $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ de constituant (i) par litre de solution.



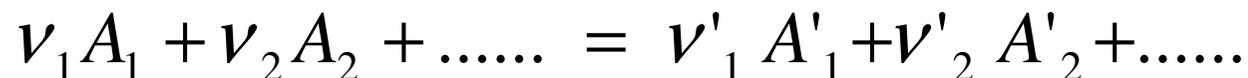
B – Evolution des réactions chimiques



I – Affinité chimique A et $\Delta_r G$ d'une réaction chimique :

1 – Différentielle de l'enthalpie libre du système :

On considère un système fermé, homogène ou hétérogène, dont la composition varie en raison de la réaction chimique qui s'effectue à T et P fixées :



Ou, de manière formelle :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Avec, par convention algébrique :

$$\nu_i > 0 \text{ pour les produits et } \nu_i < 0 \text{ pour les réactifs}$$

Si on note ξ l'avancement de la réaction :

La différentielle de l'enthalpie libre du système est : (à T et P fixées)

Où le potentiel chimique s'écrit de manière générale :

$$\mu_i(T, P, a_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

2 – Définition de l'affinité chimique :

Pour une réaction spontanée irréversible : (pas de travail utile ici)

$$dG = -T_e \delta S_{cr} \leq 0 \quad \text{ou} \quad -dG = T_e \delta S_{cr} \geq 0$$

On pose :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = -A$$

Alors :

$$dG = (\Delta_r G) d\xi \leq 0 \quad ; \quad -dG = A d\xi \geq 0$$

A est appelée affinité chimique : elle dépend de T, P et ξ .

Elle est directement reliée au terme de création d'entropie :

$$-dG = Ad\xi = T_e \delta S_{cr} \quad \text{soit} \quad \delta S_{cr} = \frac{A}{T_e} d\xi$$

3 – Critère d'évolution spontanée d'une réaction chimique :

Le critère d'évolution est donc :

$$(\Delta_r G)d\xi \leq 0 \quad \text{ou} \quad Ad\xi \geq 0$$

Ainsi :

- Si $A > 0$: $d\xi > 0$ (évolution dans le sens 1 vers 2)
- Si $A < 0$: $d\xi < 0$ (évolution dans le sens 2 vers 1)

Remarque :

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

On définit l'opérateur de Lewis de manière formelle par :

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

II – Condition d'évolution et équilibre :

1 – Condition d'équilibre :

A l'équilibre, G est minimale. Par conséquent :

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{\text{éq}} = 0$$

Ainsi, à l'équilibre :

$$(\Delta_r G)_{\text{éq}} = 0 \quad ; \quad A_{\text{éq}} = 0$$

2 – Constante d'équilibre $K^0(T)$ et quotient réactionnel Q :

On utilise l'expression générale du potentiel chimique :

$$\mu_i(T, P, a_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

afin d'écrire l'expression de l'affinité en fonction des activités des constituants :

Ou :

On définit l'affinité standard de réaction :

$$A^0(T) = -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

Ou l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

On définit le quotient réactionnel Q :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

De telle sorte que :

$$A = A^0(T) - RT \ln(Q) \quad ; \quad \Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q)$$

A l'équilibre,

$$(\Delta_r G)_{\text{éq}} = 0 \quad ; \quad A_{\text{éq}} = 0$$

Le quotient réactionnel prend alors une valeur à l'équilibre (appelée constante d'équilibre et notée $K^0(T)$) qui ne dépend plus que de la température et qui vaut :

$$(\Delta_r G)_{\text{éq}} = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(K^0(T)) = 0$$

Soit :

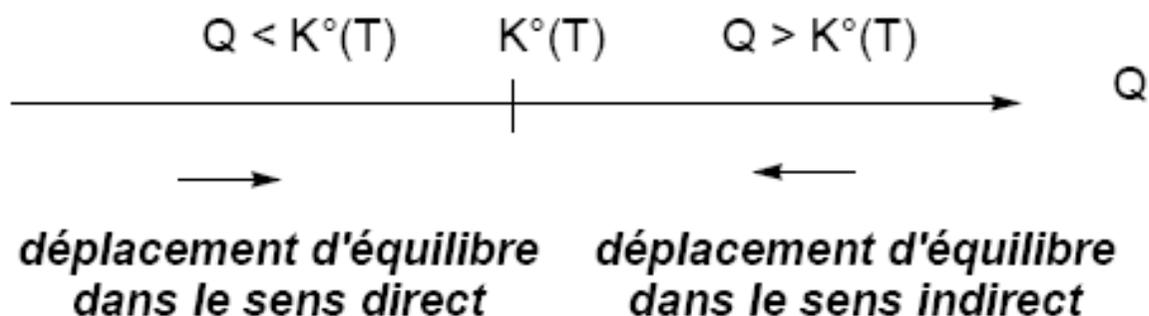
Lorsque l'équilibre est atteint et si tous les constituants de la réaction sont présents, le quotient réactionnel est égal à une constante d'équilibre qui ne dépend que de la température. Cette loi est encore appelée loi d'action des masses (déterminée par les chimistes norvégiens Guldberg et Waage, en 1867).

Etude du quotient de réaction

On a :

$$A = R \cdot T \cdot \ln \frac{K^\circ(T)}{\prod_i a_i^{v_i}} = R \cdot T \cdot \ln \frac{K^\circ(T)}{Q}$$

- Si $Q < K^\circ(T)$, soit $A > 0$ alors $d\xi > 0$ (déplacement dans le sens direct) ;
- Si $Q > K^\circ(T)$, soit $A < 0$, $d\xi < 0$ (déplacement dans le sens indirect) ;
- Si $A = 0$, le système est à l'équilibre ($\forall \xi$)



Sens d'évolution d'un équilibre

III – Diverses expressions de la constante d'équilibre $K^0(T)$:

1 – Le paramétrage du système chimique :

On pourra utiliser l'avancement de la réaction mais aussi, quand c'est possible, le taux de dissociation α d'un réactif :

$$\alpha = \frac{\textit{quantité de réactif ayant réagi}}{\textit{quantité initiale de réactif}}$$

Les paragraphes suivants permettent d'illustrer ces différents paramétrages.

2 – Système homogène gazeux :

L'activité du gaz A_i est alors $a_i = \frac{P_i}{P^0}$. Ainsi :

Exemple ; synthèse du méthanol :

Soit la réaction en phase gazeuse du méthanol :



La réaction se fait à $T = 309^\circ\text{C}$, sous $P = 167 \text{ bar}$, à partir de 1 mole de CO et de 2 moles de H_2 .

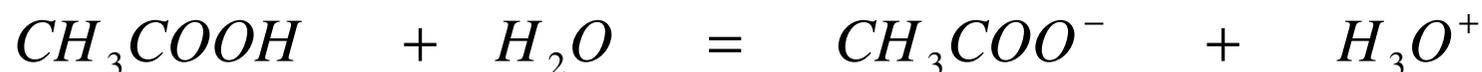
Déterminer la valeur de $K^0(T)$ si $\xi_{\text{éq}} = 0,5 \text{ mol}$.

3 – Solutions aqueuses diluées :

On a alors, pour les solutés : $a_i = \frac{C_i}{C^0}$ (et 1 pour le solvant).

On écrira alors, en omettant C^0 et à condition d'exprimer C_i en mol.L^{-1} :

Exemple (constante d'acidité d'un acide faible, l'acide éthanoïque)



$$K^0(T) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_A(T)$$

On retrouve la constante d'acidité de l'acide.

4 – Systèmes hétérogènes :

- Equilibres gaz – solides :

Les solides sont seuls dans leur phase respective et donc leur activité est égale à 1. Ils n'interviennent pas dans la constante d'équilibre.

Par exemple :



$$K^0(T) = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$$

- Equilibre liquide – solide :

C'est par exemple le cas d'un équilibre de précipitation en solution aqueuse :



Ici aussi, le solide n'intervient pas dans la constante d'équilibre, égale au produit de solubilité du chlorure d'argent : (les concentrations étant exprimées en $mol.L^{-1}$)

$$K^0(T) = K_s(T) = [Ag_{aq}^{+}][Cl_{aq}^{-}]$$

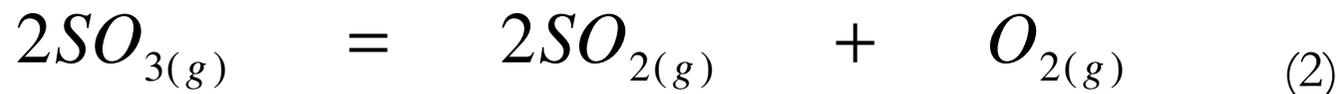
5 – Cas de deux équilibres simultanés :

L'évolution du système est due désormais à deux réactions chimiques. L'état final d'équilibre doit vérifier simultanément les deux constantes d'équilibre à la température de l'expérience.

Exemple : (dissociation du sulfate de manganèse)

Dans un réacteur isotherme (1 300 K) et isochore, initialement vide, on introduit un excès de $MnSO_{4(s)}$.

Il se produit les réactions :



On mesure à l'équilibre la pression totale $P = 1,03 \text{ bar}$ et la pression partielle $P_{SO_2} = 0,73 \text{ bar}$.

a) Faire un tableau d'évolution du système en utilisant les avancements ξ_1 et ξ_2 .

b) On pose $\alpha = \frac{\xi_2}{\xi_1}$.

Exprimer la pression partielle P_{SO_2} en fonction notamment de α .

En déduire α , puis calculer les constantes d'équilibres des réactions (1) et (2).

IV – Grandeurs standards de réaction, calculs de constantes d'équilibre $K^0(T)$:

1 – Les différentes grandeurs ($\Delta_r n_{\text{gaz}}$, $\Delta_r C_p$, $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$) :

On a, par définition :

- Dans le cas d'un équilibre homogène gazeux :

$$\Delta_r n_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_i \quad (\nu_i \text{ en valeur algébrique})$$

- $\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{P,mol,i} \approx \sum_i \nu_i C_{P,mol,i}^0$

- $\Delta_r U = \sum_i \nu_i U_{i,mol} \approx \sum_i \nu_i U_{i,mol}^0 = \Delta_r U^0$

- $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{i,mol} \approx \sum_i \nu_i H_{i,mol}^0 = \Delta_r H^0$

($\Delta_r H$ est l'enthalpie de réaction et $\Delta_r H^0$ est l'enthalpie standard de réaction).

• $\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{i,mol} \neq \Delta_r S^0$ (égalité valable pour les phases condensées)

2 – Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$:

a – Enthalpie molaire standard de formation :

Enthalpie de formation On choisit de fixer les origines (nécessairement arbitraires) des enthalpies pour les *corps simples stables*, c'est-à-dire les édifices moléculaires ne comportant qu'un seul type d'atome et formant l'espèce la plus stable à P° et T : dans des conditions de température usuelle, c'est le cristal de graphite pour C, le gaz O_2 pour l'oxygène, etc. Pour chacun de ces corps simples, on fixe $H_f^\circ(T) = 0 \forall T$.

On appelle alors *réaction de formation* d'une espèce chimique la réaction standard de formation de cette espèce à partir des corps simples stables qui le forment ; ainsi, la réaction de formation de Fe_3O_4 a-t-elle pour bilan $3Fe_s + 2O_{2,g} \longrightarrow Fe_3O_{4,s}$.

Définition :

L'enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ(T)$ d'un composé à une température T correspond à l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à la température considérée.

b – loi de Hess :

Première loi de Hess La conservation de la matière impose que toute réaction chimique puisse être écrite comme le bilan des réactions de formation des produits, diminuée du bilan des réactions de formation des réactifs; on peut donc écrire le bilan enthalpique $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{\text{produits}} |\nu_i| H_{f_i}^\circ(T) - \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| H_{f_i}^\circ(T)$, ou première loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{f_i}^\circ(T) \quad (16.12)$$

c – Variation de $\Delta_r H^0(T)$ avec la température, loi de Kirchhoff :

L'enthalpie molaire standard $H_{mol}^0(T)$ ne dépend que de la température (P est fixée égale à P^0) et :

Pour une réaction quelconque et en l'absence de tout changement d'état physique :

Si on pose $\Delta_r C_P^0 = \sum_i \nu_i C_{P,mol,i}^0$, on obtient la loi de Kirchhoff :

$$\frac{d}{dT} (\Delta_r H^0(T)) = \Delta_r C_P^0$$

L'enthalpie de réaction est tabulée pour $T_0 = 298 \text{ K}$; on en déduit l'enthalpie de réaction à une température T quelconque :

Cas particuliers :

* $\Delta_r C_P^0 \approx 0$ (modèle d'Ellingham) : $\Delta_r H^0(T) \approx \Delta_r H^0(T_0)$ (indépendante de T)

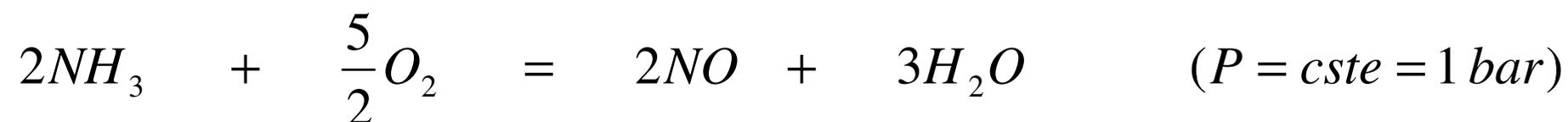
* $\Delta_r C_P^0 \approx cste$: $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \Delta_r C_P^0(T - T_0)$ (évolution affine)

Dans le cas d'un changement d'état physique de l'un des constituants de la réaction entre les températures T_0 et T , il est nécessaire de revenir à la méthode des cycles.

d - Calculs d'échanges thermiques ou de température de flamme adiabatique :

Exercice d'application ; température initiale et température de flamme :

On considère la réaction en phase gazeuse :



Cette réaction s'effectue dans une enceinte adiabatique. On donne son enthalpie standard à 300 K : $\Delta_r H^0(300) = -460,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction est supposée totale dans le sens direct (vers la droite).

On introduit à la température T_1 , inférieure à 300 K, 2 mol d'ammoniac, 2,5 mol de dioxygène et 10 mol de diazote (composition de l'air).

Calculer T_1 pour que la température finale soit de 1 300 K. On suppose que la réaction rapide a lieu à 300 K.

Données (capacités thermiques molaires à pression constante en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) :

$$\text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO} : C_{P,1} = 27,2$$

$$\text{H}_2\text{O} : C_{P,2} = 34,3$$

$$\text{NH}_3 : C_{P,3} = 28$$

3 – Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ(T)$:

a – Entropie molaire standard et loi de Hess :

Principe de Nernst :

L'entropie n'est définie qu'à une constante près.

L'entropie d'un corps pur (simple ou composé) cristallisé est nulle au zéro absolu (0 K).

On trouve dans les tables les entropies molaires standards des corps purs à 298 K.

Entropie standard et seconde loi de Hess On n'a pas besoin de choisir une origine arbitraire pour les entropies, puisqu'on sait que $S_i^\circ(T) \rightarrow 0$ si $T \rightarrow 0$; on utilisera donc des tables de valeurs tabulées de l'entropie extrapolées à partir de cette limite théorique, et on les utilisera comme ci-dessus pour écrire la seconde loi de Hess :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T)$$

avant d'en déduire $\Delta_r G^\circ(T)$, puis les caractéristiques de la réaction étudiée.

Signe de l'entropie standard Puisque $S_i^{\circ}(0) = 0$ et $c_{p,i}^{\circ}(T) > 0$, on en déduit que *toutes les entropies standard sont positives* ; toutefois, l'interprétation en termes de désordre moléculaire montre qu'en général l'entropie de phases gazeuses ($\sim 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) est nettement supérieure à celle des phases condensées (quelques $10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

b – Variation de $\Delta_r S^{\circ}(T)$ avec la température, loi de Kirchhoff :

Lorsqu'il n'y a pas de changement d'état :

Soit :

$$\frac{d}{dT}(\Delta_r S^{\circ}(T)) = \frac{\Delta_r C_P^{\circ}}{T}$$

En intégrant :

Dans le cas où $\Delta_r C_P^0 \approx cste$:

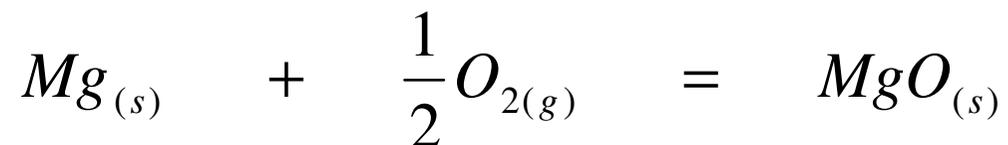
$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \Delta_r C_P^0 \ln \frac{T}{T_0}$$

En présence de changement d'état, il y aura discontinuité. Par exemple, pour une vaporisation :

$$\Delta_{vap} S^0(T) = \frac{L_{vap}}{T_{vap}}$$

Exemple d'application :

On considère la réaction :



Tables :

	$\Delta_f H^0(298)$ (kJ.mol ⁻¹)	$S_{mol}^0(298)$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$C_{P,mol}^0$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Mg _(s)	0	32,7	24,7
O _{2(g)}	0	205	29,4
MgO _(s)	- 601,7	26,9	37,2

a) Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction à 298 K.

b) Exprimer $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ pour T inférieure au point de fusion du magnésium (923 K).

c) On donne $\Delta_{fusion} H^0 = 9,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Déterminer $\Delta_r H^0(1\,000)$ et $\Delta_r S^0(1\,000)$ en supposant
 $C_{P,mol,Mg(s)}^0 = C_{P,mol,Mg(l)}^0$.

4 – Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$:

a – Relation entre $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$:

A partir de la définition de $G = H - TS$, on a évidemment :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$$

Approximation d'Ellingham :

On suppose $\Delta_r C_P^0 \approx 0$.

Alors $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ ne dépendent plus de la température et :

$$\Delta_r G^0(T) = A - BT$$

L'enthalpie libre est une fonction affine de la température.

b – Influence de la température, relation de Gibbs-Helmholtz :

On rappelle les relations de Gibbs-Helmholtz déjà démontrées :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

On en déduit :

et :

c – Un exemple de calcul de $K^0(T)$:

On étudie la dissociation de N_2O_4 gazeux selon :



On donne, à 298 K :

	$\Delta_f H^0(298) \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S_{mol}^0(298) \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$
$N_2O_{4(g)}$	9,16	304
$NO_{2(g)}$	33,2	240

α) Calculer la constante d'équilibre $K^0(298 \text{ K})$.

β) Déterminer l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ à l'équilibre.



d – Variation de $K^0(T)$ avec la température, loi de Van't Hoff :

On utilise la définition de $K^0(T)$:

Et la relation de Gibbs-Helmholtz :

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

On en déduit la loi de Van't Hoff :

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ($\Delta_r H^0(T) = cste$) :

La courbe représentative de $R \ln K^0$ en fonction de $1/T$ est donc une droite de pente $-\Delta_r H^0$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r S^0$.

e – Température d'inversion d'un équilibre chimique :

C'est la valeur de la température T_i (si elle existe) pour laquelle :

$$K^0(T_i) = 1 \quad \text{soit} \quad \Delta_r G^0(T_i) = 0$$

Alors, pour une réaction endothermique par exemple (soit $\Delta_r H^0(T) > 0$).

D'après la loi de Van't Hoff, $K^0(T)$ augmente avec la température :

- Si $T \ll T_i$: $K^0(T) \ll 1$ et la réaction est déplacée vers la gauche
- Si $T \gg T_i$: $K^0(T) \gg 1$ et la réaction est déplacée vers la droite
- Autour de T_i : domaine d'équilibre

Un exemple particulier :

On prend l'exemple de l'équilibre ne faisant intervenir que des solides :



Le quotient réactionnel Q est toujours égal à 1 ; l'équilibre n'aura donc lieu qu'à la température d'inversion pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$.

Pour toute autre température, il y a rupture d'équilibre (absence de l'une des trois phases solides).

Exemple d'application (conversion du méthane) :

On étudie la réaction de conversion du méthane : (équilibre homogène gazeux)



Expérimentalement, on détermine la constante de cet équilibre à différentes températures :

T (K)	700	800	900	1 000	1 200
$K^0(T)$	0,003	0,03	0,77	12,2	760

α) En faisant l'approximation d'Ellingham, déterminer les grandeurs thermodynamiques standards et la température d'inversion.

β) On appelle taux de conversion α du méthane la proportion de méthane transformé à l'équilibre.

Etablir la relation entre α , T et P si l'on part d'un mélange équimolaire de méthane et d'eau.

AN : T = 1 000 K, P = 1 bar puis P = 10 bar. Calculer α et conclure.

γ) A quelle température faudrait-il opérer pour avoir $\alpha = 99\%$ sous P = 1 bar (mélange équimolaire de méthane et d'eau) ?

V – Lois des déplacements des équilibres :

1 – Facteurs d'équilibre, variance :

a – Paramètres intensifs et facteurs d'équilibre :

On considère un système chimique à l'équilibre.

On appelle facteur d'équilibre tout paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution du système.

Nous étudierons dans la suite l'influence de la température, de la pression et de l'ajout d'un constituant actif ou inerte.

b – Variance, règle des phases de Gibbs :

Gibbs a établi en 1878 une règle qui permet de déterminer le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur doit choisir pour déterminer entièrement l'état d'équilibre du système.

Ce nombre représente la variance v du système physico – chimique.

On considère N constituants présents dans Φ phases et donnant lieu à k équilibres chimiques indépendants.

- Nombre total de paramètres intensifs :
 - P et T (2 paramètres)
 - Paramètres de composition : toutes les fractions molaires des N constituants dans les Φ phases ($N\Phi$ paramètres)

En tout : $2 + N\Phi$ paramètres intensifs

- Décompte des relations entre les paramètres :
 - Les diverses fractions molaires x_i sont liées au sein de chaque phase par : (les N constituants sont supposés être présents dans les Φ phases)

$$\sum_i x_{i,\Phi} = 1 \quad (\text{soit } \Phi \text{ relations pour } \Phi \text{ phases})$$

- La condition d'équilibre physique se traduit par l'identité du potentiel chimique de tout constituant i dans chaque phase :

Pour i : $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} = \dots = \mu_{i,\Phi}$ (soit $(\Phi - 1)$ relations indépendantes)

Pour i variant de 1 à N : $N(\Phi - 1)$ relations indépendantes

- Existence des k équilibres chimiques (k constantes d'équilibre)
- Enfin, l'opérateur peut imposer des conditions supplémentaires notamment sur le choix du mélange initial (mélange stœchiométrie par exemple) se traduisant par r relations à l'équilibre : cela se traduit par r relations supplémentaires.

En tout : $\varphi + N(\varphi - 1) + k + r$ relations entre paramètres

La variance v du système vaut donc :

$$v = (N + 2\varphi) - (\varphi + N(\varphi - 1) + k + r)$$

Soit :

$$v = (N - k - r) + 2 - \varphi$$

On pose :

$$C = N - k - r \quad (\text{Nombre de constituants indépendants du système})$$

Alors :

$$v = C + 2 - \varphi$$

Exemples :

- cas de l'équilibre en phase gazeuse :



La variance est, dans le cas où $r = 0$:

$$v = (3 - 1 - 0) + 2 - 1 = 3$$

Le système est trivariant : on doit se donner 3 paramètres intensifs à l'équilibre, comme T, P et x_{N_2} par exemple.

Si on part initialement d'un mélange stœchiométrique, alors $x_{H_2} = 3x_{N_2}$ ($r = 1$) et la variance devient égale à 2, le système est divariant. L'équilibre est parfaitement déterminé si on se fixe T et P.

- Cas de l'équilibre hétérogène : (synthèse de la chaux à partir du calcaire)



On a ici deux phases solides et une gazeuse.

La variance vaut :

$$v = (3 - 1 - 0) + 2 - (3) = 1$$

Le système est monovariant : le choix de la température détermine l'état d'équilibre du système.

La constante d'équilibre vaut ici :

$$K^0(T) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$$

On voit bien que la pression en CO_2 est bien fixée par la température.

c – Déplacement ou rupture d'équilibre :

Quelques rappels de cours :

1- Enoncé du critère d'évolution

Il a été établi que :

- pour un système fermé, évoluant à pression et température constante, dans le cas du seul travail des forces de pression, l'enthalpie libre ne peut que diminuer dans une évolution spontanée :

$$dG_{T,P}(n_j) < 0 \quad \text{ou} \quad A \cdot d\xi > 0 \quad \text{pour une réaction chimique évoluant spontanément}$$

- l'équilibre est obtenu lorsque l'enthalpie libre atteint son minimum :

$$G(T_{\text{éq}}, P_{\text{éq}}, n_j) \text{ minimale ou } dG_{T,P}(n_j) = 0$$

2- Etude du signe de l'affinité et sens d'évolution

- Si $A > 0$, $d\xi > 0$ (déplacement dans le sens direct) ;
- Si $A < 0$, $d\xi < 0$ (déplacement dans le sens indirect) ;
- Si $A = 0$, le système est à l'équilibre ($\forall \xi$)

avec l'affinité de la réaction définie par :

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad \text{ou} \quad A = - \Delta_r G = - \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$$

pour une réaction chimique d'équation-bilan : $\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$

2 – Influence de la température, loi de Van't Hoff :

On peut rappeler la définition des réactions exothermiques et endothermiques :

CARACTÈRE THERMIQUE D'UNE RÉACTION

Une réaction est exothermique si $\Delta_r H^\circ < 0$, endothermique si $\Delta_r H^\circ > 0$.

Nous allons établir la loi de modération suivante :

LOI DE MODÉRATION DE VAN'T HOFF

Une variation de température entraîne un déplacement des équilibres chimiques dans le sens (endo- ou exothermique) qui modère cette variation.

En utilisant la loi de Van't Hoff :

Supposons la réaction endothermique (donc $\Delta_r H^0 > 0$) : alors la constante $K^0(T)$ croît avec la température.

$$T_2 > T_1 \quad \Rightarrow \quad K^0(T_2) > K^0(T_1)$$

donc déplacement de l'équilibre vers la droite

La réaction s'est déplacée dans le sens endothermique, afin de compenser l'augmentation de la température (loi de modération).

3 – Influence de la pression, loi de Le Châtelier :

Nous allons montrer la loi de modération suivante :

LOI DE MODÉRATION DE LE CHÂTELIER

Une variation de pression entraîne un déplacement des équilibres chimiques dans le sens (production ou consommation de gaz) qui modère cette variation.

Réactions indifférentes à la pression Les réactions pour lesquelles $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = 0$ sont (pratiquement) indifférentes à la pression; c'est bien sûr le cas des réactions qui ne présentent aucun gaz parmi leurs réactifs et produits, mais aussi des réactions qui consomment autant de gaz qu'elles en produisent. Dans un tel cas, on dira que la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

On utilise l'affinité pour montrer cette loi de modération :

On suppose l'équilibre homogène gazeux. Alors :

Le quotient réactionnel s'écrit alors :

Et l'affinité devient :

En isolant le terme dépendant de la pression :

On différencie à température et composition fixée :

Dans la suite, on note $\Delta_r n = \sum_i \nu_i$ (variation du nombre de moles gazeuses) :

Alors, en utilisant le critère d'évolution : $dA \, d\xi > 0$:

En supposant par exemple $dP > 0$:

- Si $\Delta_r n > 0$, $d\xi < 0$: la réaction est déplacée vers la gauche, dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses.
- Si $\Delta_r n < 0$, $d\xi > 0$: la réaction est déplacée vers la droite, là encore dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses.

Ce résultat se généralise aux équilibres hétérogènes gaz – solides. En effet, seules les activités des gaz varient avec P et le raisonnement devient identique au précédent.

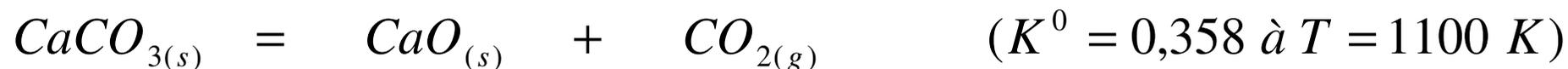
Pour les équilibres ne faisant intervenir que des phases condensées, la pression est sans influence ($\Delta_r n = 0$).

LOI DE MODÉRATION DE LE CHÂTELIER

Une variation de pression entraîne un déplacement des équilibres chimiques dans le sens (production ou consommation de gaz) qui modère cette variation.

Exercice d'application ; dissociation du calcaire :

On étudie :



Dans un récipient initialement vide de volume $V = 10 \text{ L}$, maintenu à 1100 K , on introduit $0,1 \text{ mol}$ de CaCO_3 .

a) Déterminer l'état final.

b) On ajoute au système précédent $0,1 \text{ mol}$ de CO_2 .

* Calculer l'affinité A_1 avant toute réaction (mais après ajout de CO_2). Que peut-on en déduire ?

* Calculer l'état final et l'affinité correspondante A_2 .

c) Reprendre les questions du (b) si on remplace l'ajout de CO_2 par celui de CaO (en même quantité).