

plan du cours de thermodynamique chimique

ÉQUILIBRES CHIMIQUES

I) LOI D'ACTION DES MASSES OU DE GULDBERG ET WAAGE:

1) Enthalpie libre de réaction :

rappel : l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ d'un système chimique est : $\Delta_r G = \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i$

conséquence : $dG = -S.dT + V.dP + \Delta_r G .d\xi$

2) Conséquence : sens d'évolution spontanée d'un système en réaction chimique :

rappel : pour un système chimique fermé évoluant à température et pression constantes :

- 1) G diminue
- 2) G est minimale à l'équilibre

propriété : à température et pression constantes :

si $\Delta_r G < 0$, le système chimique évolue dans le sens réactifs \implies produits

si $\Delta_r G = 0$, le système chimique est en équilibre

si $\Delta_r G > 0$, le système chimique évolue dans le sens produits \implies réactifs

3) Loi d'action de(s) masses :

théorème : $\Delta_r G = RT \cdot \ln \left(\frac{Q_r}{K^0(T)} \right) = \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln Q_r$

théorème : $\Delta_r G^0 = - RT \cdot \ln K^0(T)$

loi d'action de masse : à l'équilibre : $Q_r = K^0(T)$ (à pression constante ou à volume constant)

critère d'évolution : hors équilibre : $\Delta_r G .d\xi < 0$ (à pression constante ou à volume constant)

4) Exemples

II) PRINCIPE DU CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE À PARTIR DES TABLES THERMODYNAMIQUES :

1) Relations entre les différentes grandeurs thermochimiques

a) Rappels

b) Loi des isobares de Van't Hoff :

loi des isobares de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ pour une réaction à T et P constantes

c) Approximation d'Ellingham (rappel):

définition : l'approximation d'Ellingham pour un équilibre chimique consiste à considérer que $\Delta_r H^0$ est indépendant de T

2) Calcul des constantes d'équilibre :

a) Que trouve-t-on dans les tables ?

b) Exemple de calcul

III) LOIS DE DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE :

1) Etude générale :

critère d'évolution : $d(\Delta_r G_{\text{imposé}}) \cdot d\xi_{\text{provoqué}} < 0$

2) Déplacement d'équilibre par variation de température à pression et composition fixées : loi de Van't Hoff :

loi de Van 't Hoff : sous l'effet d'une élévation (respectivement : d'une diminution) de température à pression et composition fixées, un équilibre chimique se déplace dans le sens endothermique (respectivement : exothermique)

3) Déplacement d'équilibre par variation de pression à température et composition fixées : loi de Le Châtelier :

loi de Le Châtelier : une élévation (respectivement : une diminution) de pression à température et composition fixées déplace l'équilibre dans le sens qui diminue (respectivement : augmente) le nombre de moles de gaz

4) Autres études :

a) Déplacement d'équilibre par addition d'un gaz inerte à température, composition et volume fixés :

loi : l'addition d'un composé gazeux inerte, à température, composition et volume fixés, est sans effet sur l'équilibre

b) Déplacement d'équilibre par addition d'un gaz inerte à pression, température et composition fixées :

loi : l'addition d'un gaz inerte à pression, température et composition fixées déplace l'équilibre dans le sens de l'augmentation du nombre de moles de gaz (attention : pas de loi de modération !)

c) Déplacement d'équilibre par addition d'un constituant actif gazeux à température et volume fixés :

loi : l'addition d'un constituant actif gazeux, à température et volume fixés, provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens qui consomme le constituant actif gazeux ajouté

d) Déplacement d'équilibre par addition d'un constituant actif gazeux à pression et température fixées :

loi : l'addition d'un constituant actif gazeux i_0 , à pression et température fixées, provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens tel que : $\left(D - \frac{\bar{v}_{i_0}}{x_{i_0}} \right) \cdot d\xi_{\text{provoqué}} > 0$ (où : $D = \sum_{\text{gaz}_i} \bar{v}_i$)

* dans le cas particulier où $D = 0$: l'addition d'un constituant actif gazeux i_0 , à pression et température fixées, provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui consomme le constituant actif ajouté

* dans le cas où D n'est pas nul, on ne peut formuler aucune loi générale simple sur le déplacement d'un équilibre chimique dû à l'addition, à P et T constantes, d'un constituant actif gazeux

e) Déplacement d'équilibre par addition, en solution diluée, à températures et volume fixés, d'un soluté constituant actif :

loi : l'addition d'un soluté constituant actif dans une solution diluée, à température et volume de la solution fixés, provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui consomme le constituant actif ajouté

9) Conclusion et remarques :

a) on a une loi de modération "universelle", sauf pour l'addition d'un gaz inerte à T et P fixées ou bien à T et V fixés et l'addition d'un constituant actif gazeux à T et P fixées

b) s'il y a plusieurs équilibres simultanés, les lois précédentes ne s'appliquent plus a priori

c) l'addition d'un constituant actif solide ne déplace jamais un équilibre chimique

d) influence de la température : compétition entre thermodynamique et cinétique pour les réactions exothermiques

IV) UN EXEMPLE DE SYNTHÈSE INDUSTRIELLE : LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC :

cf exercice