

Partie III: Cours No 9.2
Thermodynamique des mélanges
réactifs

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

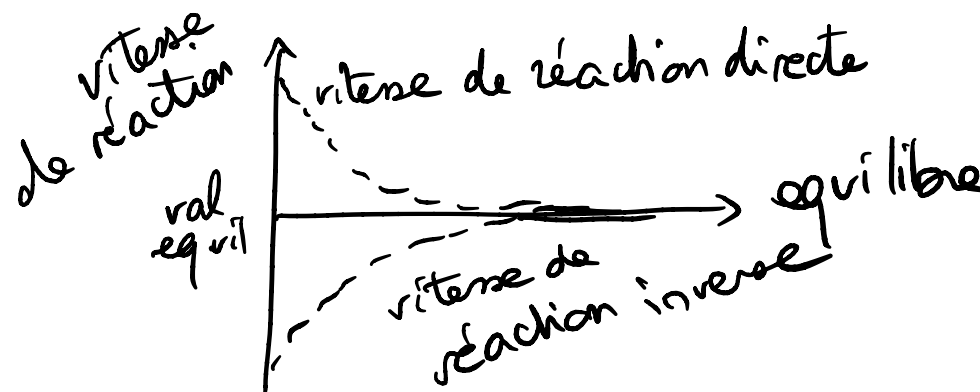


Table des matières

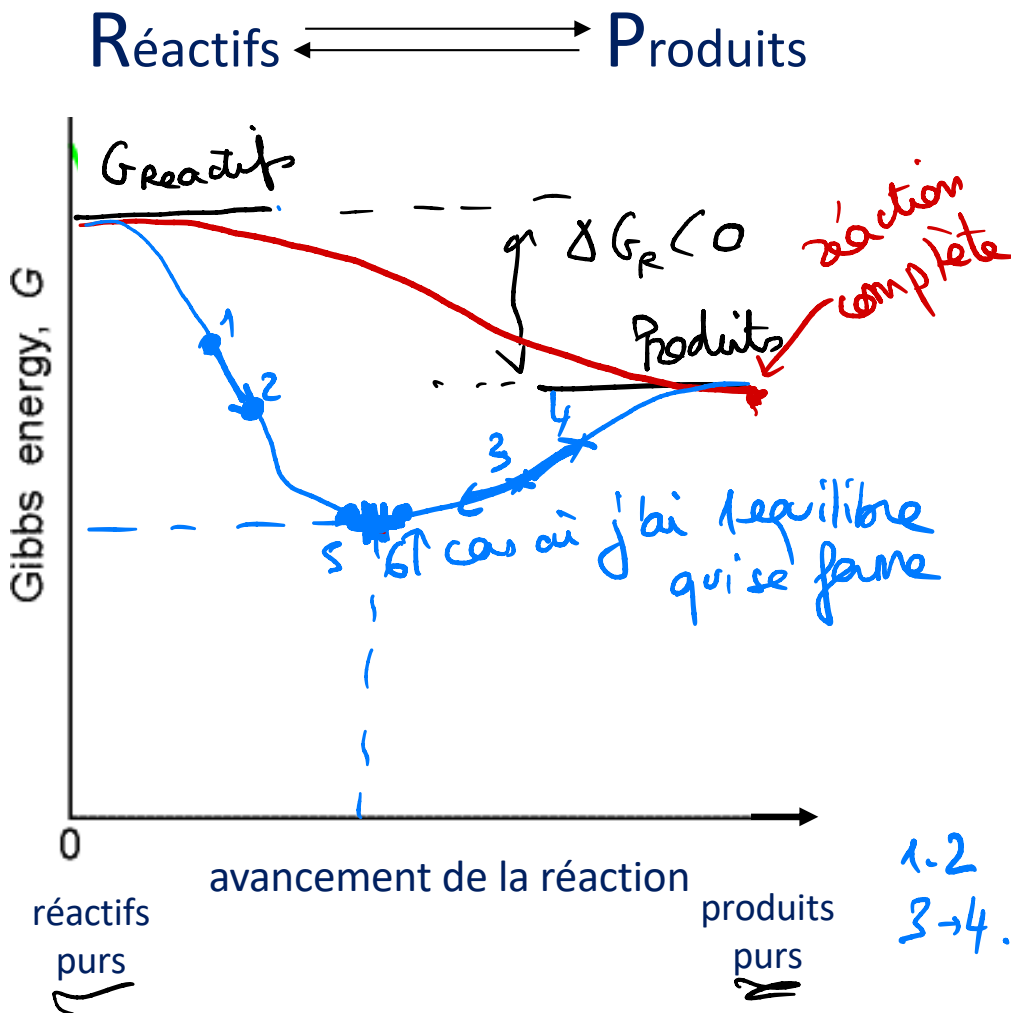
- Définition de l'équilibre chimique, de la constante d'équilibre
- Modification de l'équilibre: principe de Le Chatelier.
- Relation entre l'énergie libre et la constante d'équilibre d'une réaction chimique
- Quelques mots sur la cinétique ← *planches supplémentaires*

Objectifs du cours

- Après avoir vu les principes de thermodynamique, et vu que l'on peut prédire si une réaction ira dans un sens ou dans un autre, et être complète si on respecte la stoechiométrie, on va voir maintenant pourquoi certaines réactions réversibles atteignent un point d'équilibre, avec des réactifs et des produits qui coexistent.
- Cela se produit quand les réactions directes (Réactifs donnent Produits) et inverses se produisent à la même vitesse.



Enthalpie libre (énergie de Gibbs) ΔG dans des mélanges



$\Delta_r G^0$: Variation de G pour passer des réactifs purs aux produits purs dans des conditions standards

Au cours de la réaction, nous avons un mélange de réactifs et de produits qui change au cours du temps. $\Delta_r G$ varie au cours de la réaction.

L'entropie du mélange explique la baisse de $\Delta_r G$ et la présence d'un équilibre.

A pression et température constantes,

1-2 $\Delta_r G < 0$, le processus R vers P est spontané

3-4 $\Delta_r G > 0$, le processus inverse (P vers R) est spontané

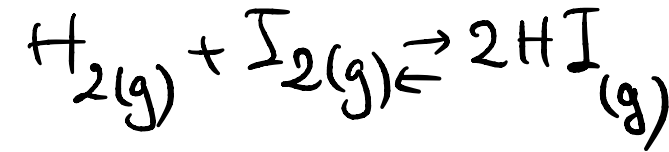
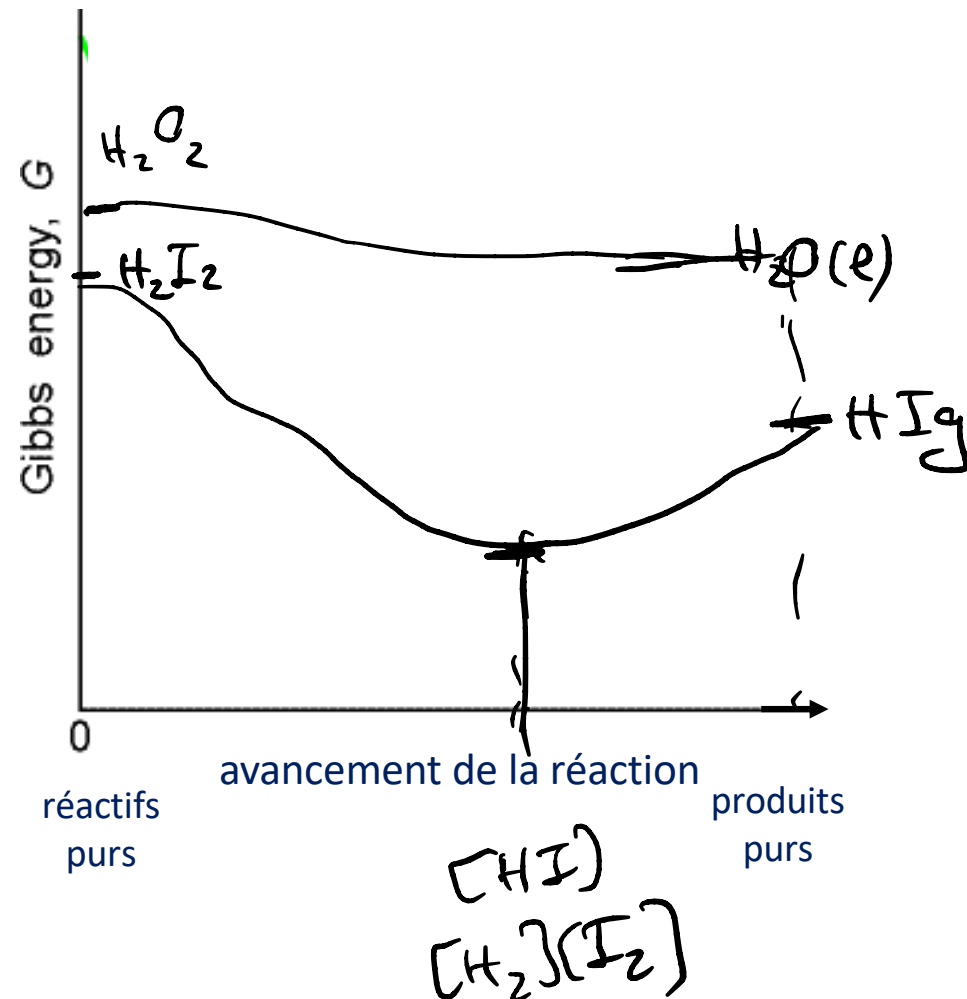
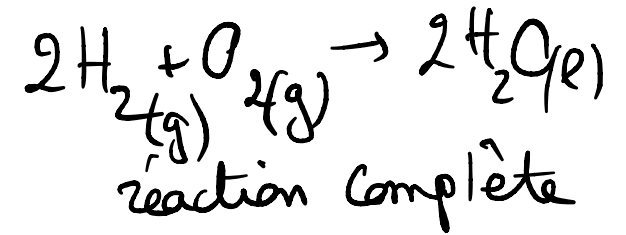
entre 1 point un autre de la réaction

$\Delta_r G = 0$, équilibre R, P

La réaction a tendance à évoluer vers le **point d'enthalpie libre minimum** :
composition à l'équilibre

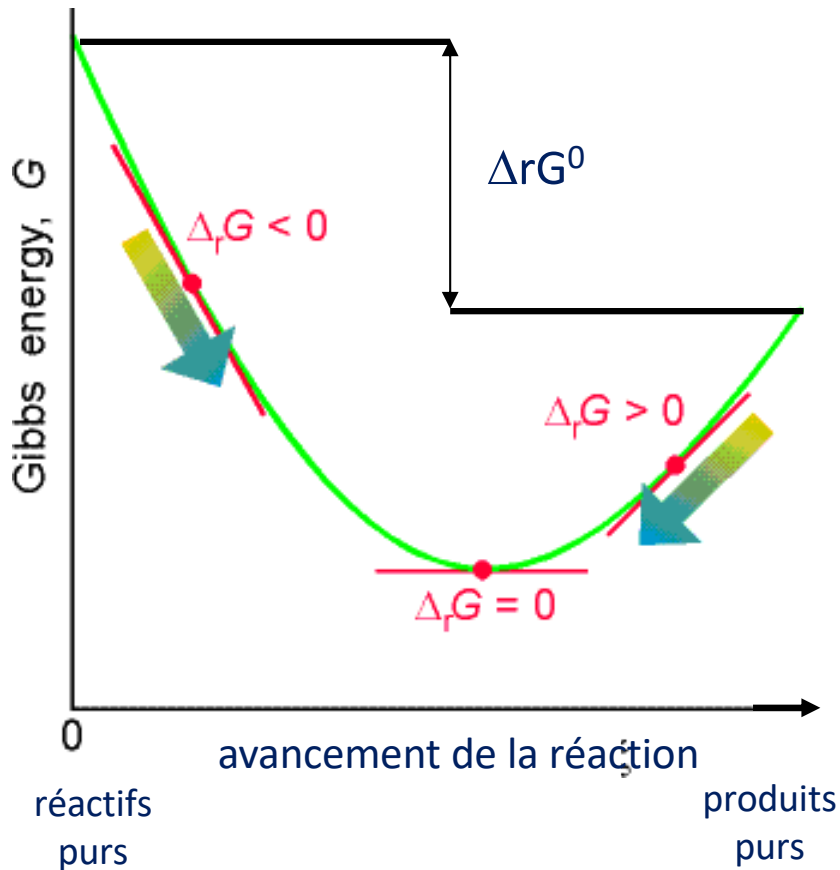
Enthalpie libre (énergie de Gibbs) ΔG dans des mélanges

Réactifs \rightleftharpoons Produits



Réversibilité d'une réaction

Réactifs \rightleftharpoons Produits

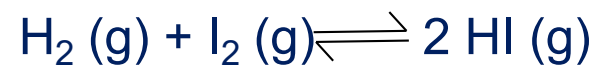


Dans une réaction totale, les réactifs disparaissent entièrement au profit des produits: le rendement/taux de réaction/degré d'avancement est 100%.

Exemple:

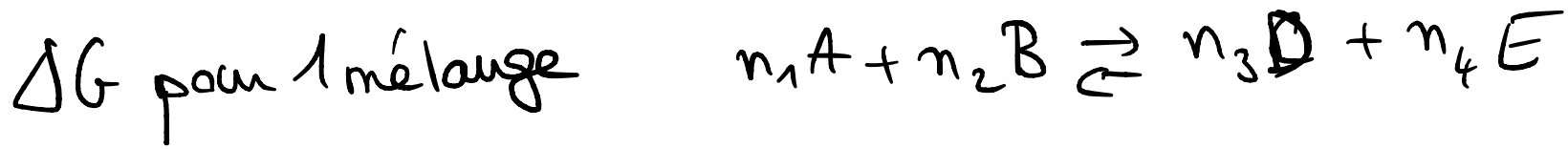


Les transformations physiques et un grand nombre de réactions chimiques ne sont cependant pas totales.



réversible, un équilibre dynamique

La réaction se poursuit à la même vitesse dans les 2 sens, pas de changement macroscopique observable, la concentration de chaque réactif et produit est constante dans le temps.



$\Delta G = \Delta G_{\text{Reaction}}^{\circ} + RT \ln Q$ où $Q = \text{quotient réactionnel}$
 $= \frac{[D]^{n_3} [E]^{n_4}}{[A]^{n_1} [B]^{n_2}}$

D'où cela provient-il ?

Activité chimique. Par exemple, pour gaz mélangés

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ si $T = \text{constante}$, et petite variation

$dG = dH - T dS$

par ailleurs: $P = \text{cste}$
 $dH = dU + p dV + V dP$
 $dH = dU + p dV + V dP$ si P change

$dG = dU + p dV - T dS$

or $dU = dW + dQ$
 $dU = -P dV + T dS$

$dG = -P dV + T dS + p dV + v dP - T dS$

$dG = v dP$

gas parfait: $PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$

$dG = \frac{nRT}{P} dP \rightarrow \Delta G = \int_{P_i}^{P_f} nRT \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_f}{P_i} = nRT \ln a_i$

activité du gaz i du mélange

$$\Delta G = nRT \ln a_i$$

$$P_{\text{initial}} = P_0 \text{ gas pur}$$

$$P_{\text{final}} = P_m : \text{pression partielle du gas } i \text{ ds mon mélange}$$

$$\Delta G = G_m - G_{(\text{purs})}^{\circ}$$

$$\text{mélange } G_m = \Delta G + G_{\text{purs}}^{\circ} = \underbrace{G_{\text{pur}}^{\circ}}_{\text{pur}} + nRT \ln a_i$$

↓ activité

$$\text{pour un gas : } \frac{P_m}{P_0} = a_i$$

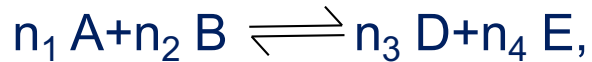
$$\text{pour les solutions } a_i = \frac{C_i}{C_0} \leftarrow \begin{array}{l} \text{concentration} \\ \text{de } i \text{ ds le mélange} \end{array}$$

$C_0 \leftarrow 1 \text{ mol/l}$

$$= [I] / 1 \text{ mol/l.}$$

Quotient réactionnel et Constante d'équilibre K

Si on considère une réaction chimique: $\Delta G_r = n_3 G_m(D) + n_4 G_m(E) - n_1 G_m(A) - n_2 G_m(B)$



on peut définir le quotient réactionnel:

$$Q = \frac{[D]^{n_3} [E]^{n_4}}{[A]^{n_1} [B]^{n_2}}$$

Quand on est à un état d'équilibre, alors on peut écrire une constante d'équilibre en fonction des concentrations, telle que:

$$K = Q \text{ écrit pour } [D][E][A] \text{ et } [B] \text{ telles que je suis à l'équilibre.}$$

Où [A] est la concentration en espèce A dans le milieu, etc. **mais dans une situation d'équilibre**, en fraction molaire.

$$\Delta G_r = \underbrace{\left[n_3 G^\circ(D) + n_4 G^\circ(E) - n_1 G^\circ(A) - n_2 G^\circ(B) \right]}_{\Delta G^\circ} + RT \ln \underbrace{\frac{[D]^{n_3} [E]^{n_4}}{[A]^{n_1} [B]^{n_2}}}_Q$$

Constante d'équilibre K

Si on change l'équilibre momentanément en rajoutant du A dans la solution, par exemple, alors la réaction reprendra pour arriver à nouveau à l'équilibre, telle que Q tende vers K.

Au point d'équilibre pour cette réaction, $\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln K$, donc $K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right)$

Cette relation lie la constante d'équilibre d'une transformation à l'enthalpie libre standard de cette transformation.

A consulter dans l'annexe, on a écrit ici en fonction des concentrations, mais on peut écrire cette constante d'équilibre en fonction de l'activité chimique d'un produit ou réactif, qui se trouve être la concentration quand il s'agit d'une espèce en solution.

$$\ln K = -\frac{\Delta G_0}{RT} \rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$$

Evolution d'une réaction pour atteindre l'équilibre

Hors équilibre: Q et $\Delta_r G \neq 0$ $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$ Hors équilibre

A l'équilibre $Q = K$ et $\Delta_r G = 0$ $\Delta_r G^0 = -RT \ln K \rightarrow \hat{a} \text{ l'eq.}$

Prévision de l'évolution (pour un mélange donné): $\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$

On compare Q et K

$Q < K$: $\Delta_r G < 0$

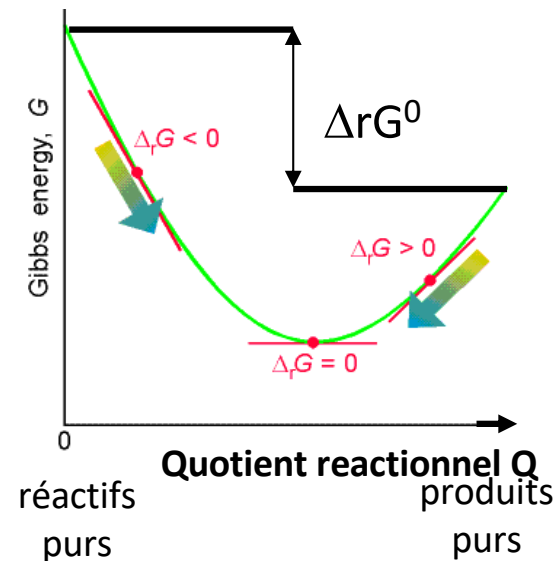
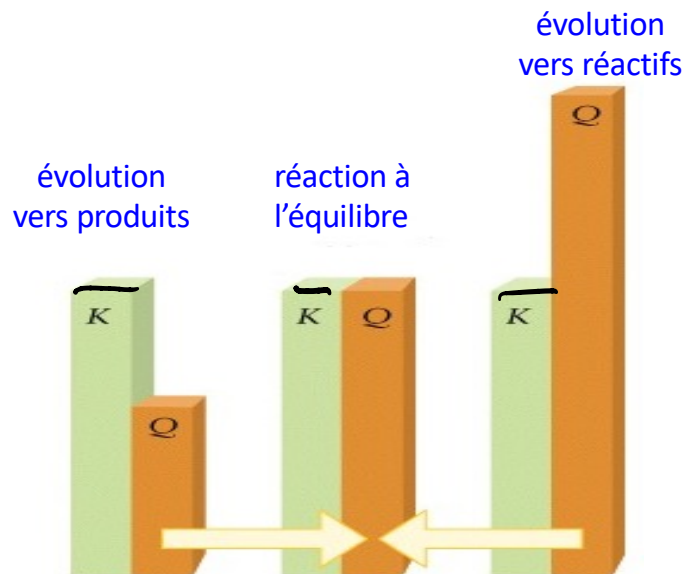
évolution vers la formation de produits

$Q > K$: $\Delta_r G > 0$

évolution en sens inverse

$Q = K$: $\Delta_r G = 0$

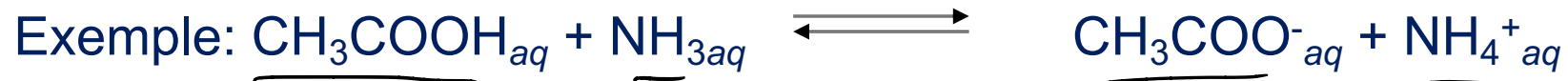
composition à l'équilibre, pas d'évolution



Equilibre homogène- solution diluée

Un équilibre est dit homogène lorsque les différents constituants du système (réactifs et produits) sont dans une même phase (solide, liquide ou gaz).

De plus si on est dans un cas de phase liquide et solution diluée, l'activité s'identifie à la concentration.



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} \quad \text{Concentration à l'équilibre [mol/L]}$$

Remarque: Si la réaction est inversée, la constante d'équilibre doit l'être aussi.

Equilibre hétérogène

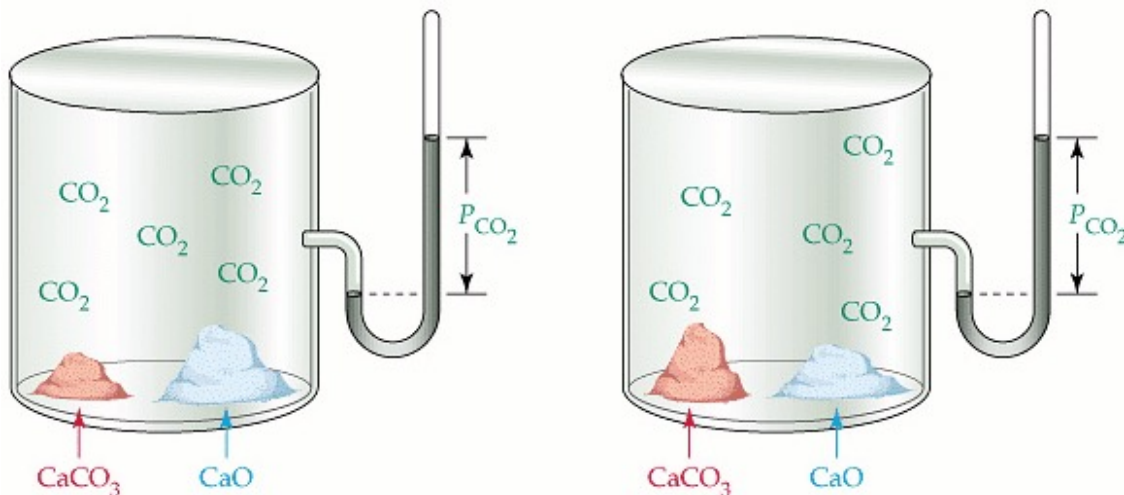
Equilibre hétérogène

Equilibre chimique dans lequel plusieurs phases sont présentes.

Si des solides ou des liquides purs sont impliqués dans un équilibre, leur concentration (pression) est constante et n'apparaît donc pas dans l'expression de la constante d'équilibre de la réaction.



2 solides purs



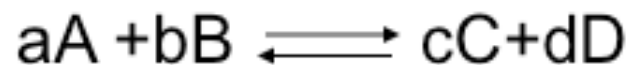
Si T constant, la pression de CO_2 en équilibre avec CaO et CaCO_3 n'est pas modifiée par les quantités des 2 solides présents.

Déplacement de l'équilibre

Trois facteurs influencent l'équilibre chimique:

- concentration (d'un produit ou d'un réactif)
- température
- volume/pression, dans le cas des gaz

Principe de Le Châtelier: Si on applique une contrainte à un système en équilibre dynamique, l'équilibre tend à se déplacer dans le sens qui **minimise l'effet de cette contrainte**, pour atteindre un nouvel équilibre



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{mol/L})^{-a-b+c+d}$$

ou (K) en $\frac{\text{mol/L}}{1 \text{ mol/L}}$

Le principe de le Châtelier donne une réponse qualitative indiquant comment l'équilibre va se déplacer.

Effet du changement de concentration

Soit la réaction suivante à l'équilibre: $\underline{N_2}(g) + 3\underline{H_2}(g) \rightleftharpoons 2\underline{NH_3}(g)$ $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

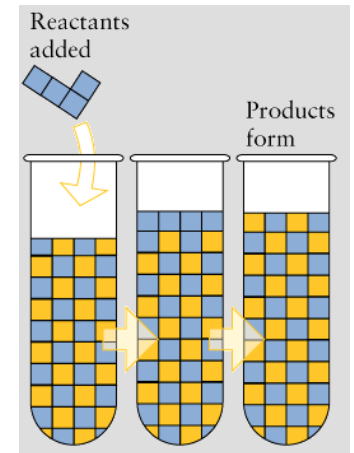
Addition d'un réactif: on ajoute de l'hydrogène gazeux

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

↑
+ de H₂

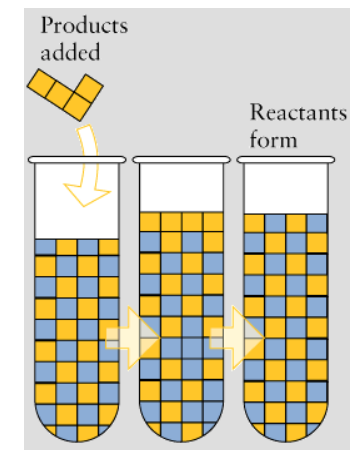
$$Q_c \rightarrow < K_c$$

→ on forme + de produits



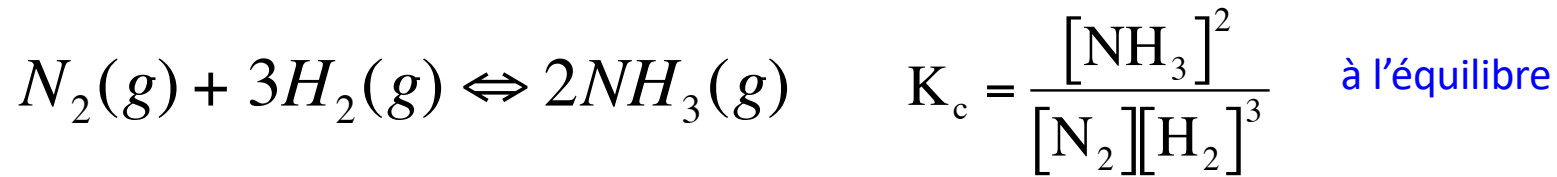
Addition d'un produit: on ajoute de l'ammoniac gazeux $[NH_3]$

$$Q_c \uparrow > K_c \rightarrow \text{on forme + de réactifs}$$



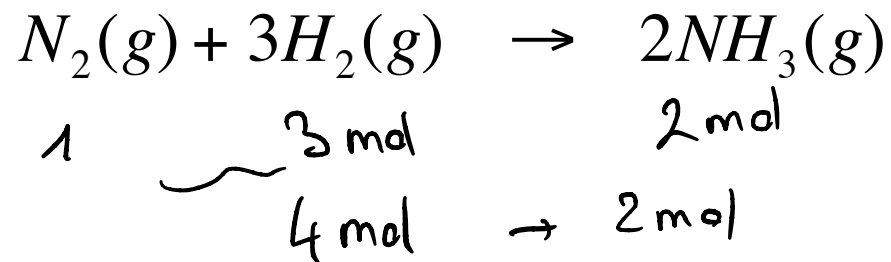
L'augmentation de la concentration ou de la pression partielle de l'un des participants à la réaction déplace l'équilibre dans le sens d'une consommation de cet excédent.

Effet du changement de pression



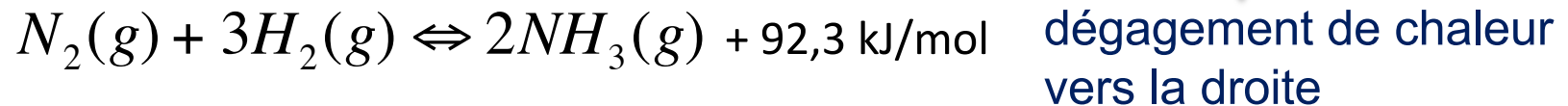
Imaginons une **Compression** du système (diminution du volume)

Pour minimiser l'effet de la compression, l'évolution de la réaction vers la formation de NH_3 permet de diminuer le nombre de molécules en phase gazeuse pour atteindre un nouvel équilibre répondant à la valeur de K_c .



Quand on comprime un système à l'équilibre, la composition à l'équilibre se modifie de sorte à réduire le nombre de molécules de la phase gazeuse.

Effet du changement de température



Réaction exothermique $\Delta_r H^0 < 0$

Augmentation de T : réactifs ← produits + chaleur
(= addition de la chaleur)

Réaction endothermique $\Delta_r H^0 > 0$

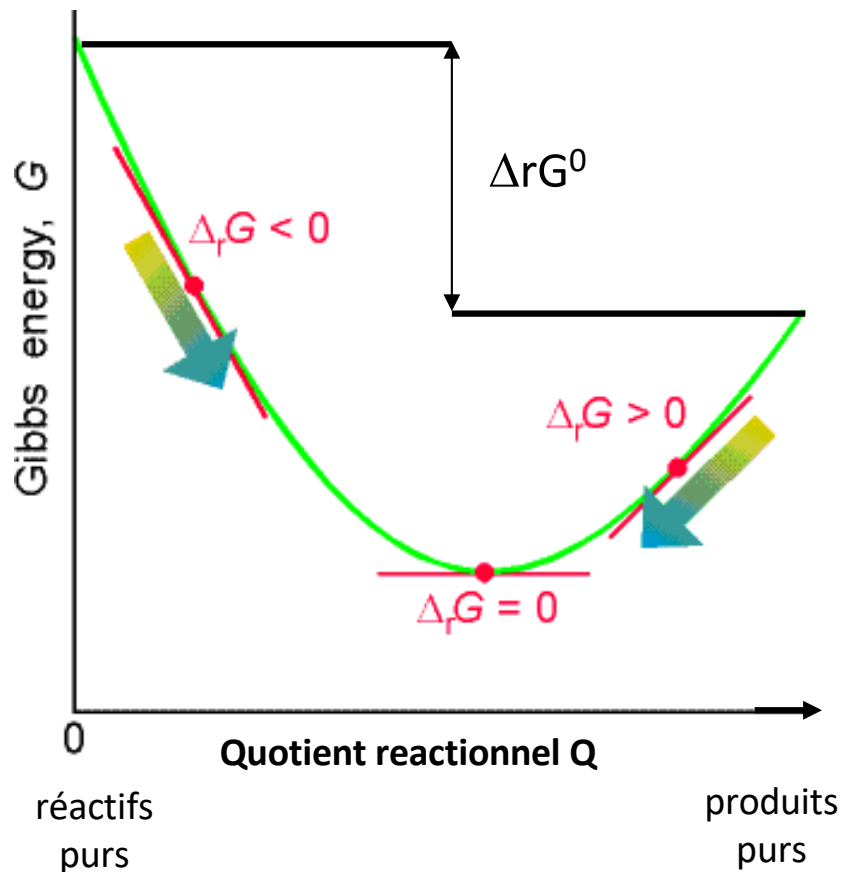
Augmentation de T : réactifs + chaleur → produits

Une augmentation de température favorise toujours la réaction qui consomme de la chaleur (endothermique), tandis qu'une diminution de température favorise toujours celle qui en produit (exothermique).

Calcul quantitatif de l'équilibre

Principe de Le Châtelier: pronostic **qualitatif**

Calcul **quantitatif** de la constante d'équilibre K avec l'énergie de Gibbs $\Delta_r G$



$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Au point d'équilibre:

$$Q = K$$
$$\Delta_r G = 0$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

Résumé

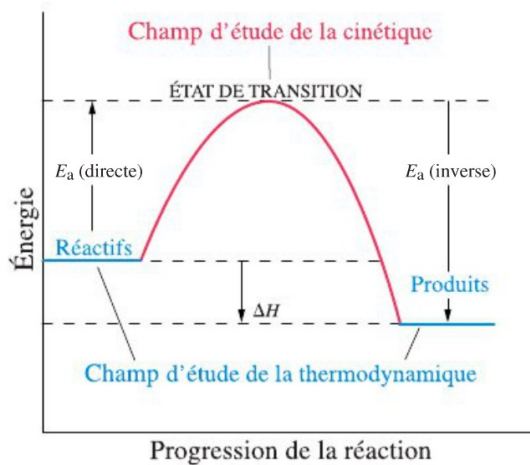
- A cause de l'augmentation d'entropie d'un mélange par rapport aux produits purs, une réaction chimique tend vers un équilibre où coexistent des réactifs et des produits. Peu de réactions sont complètes et irréversibles.
- On peut calculer des constantes d'équilibre des réactions à partir des données de $\Delta_r G^\circ$, par $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
- La comparaison entre le quotient réactionnel Q et la constante d'équilibre permet de voir si la réaction va se déplacer dans un sens ou un autre.
- Le principe de Le Châtelier permet de trouver qualitativement comment une réaction va se déplacer si on modifie les conditions de pression, température et la concentration d'un des éléments.
- Les réactions ont aussi une vitesse, qui est plus difficile à déterminer et nécessite de connaître les étapes précises de la réaction.
- Voir Hill Chimie des solutions, chapitre 3 pour plus d'infos.

A retenir du cours d'aujourd'hui

- *Savoir écrire les constantes d'équilibre d'une réaction, et les calculer à partir de l'enthalpie libre standard.*
- *Relier enthalpie libre de réaction à la composition d'un mélange réactionnel.*
- *Prédire le sens d'une réaction connaissant la composition du mélange et la valeur de K .*
- *Utiliser le principe de Le Chatelier pour prédire l'influence sur la composition d'un mélange réactionnel à l'équilibre de la concentration de réactifs, de la pression/volume ou du changement de température.*

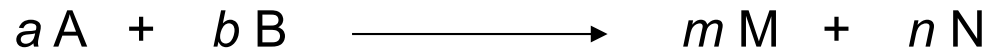
Pour info: Cinétique de réaction

Certaines réactions sont très rapides, et d'autres très lentes. La thermo ne suffit donc pas à tout expliquer, il faut aussi considérer la cinétique d'une réaction.



Cinétique de réaction

A volume constant, on définit la vitesse d'une réaction chimique v par la dérivée de la **concentration** de l'un des produits par rapport au temps.



Vitesse de **consommation** de
A:

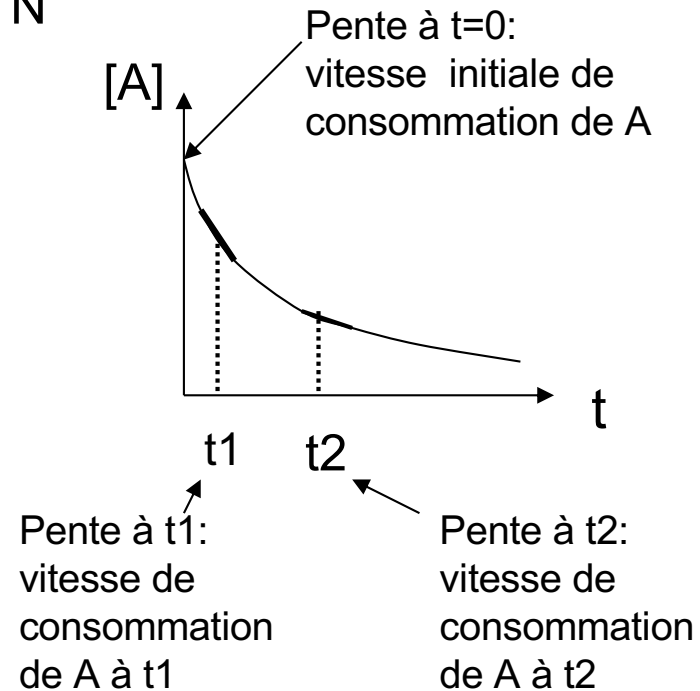
$$v_A = - \frac{d[A]}{dt} \quad (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})$$

Vitesse de **production** de M :

$$v_M = + \frac{d[M]}{dt} \quad (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})$$

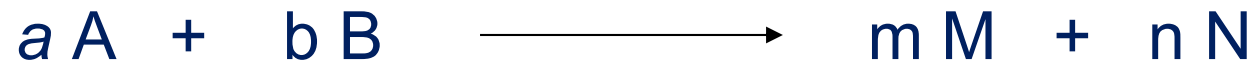
Vitesse de **réaction (à volume constant)**:

$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = + \frac{1}{m} \cdot \frac{d[M]}{dt} = + \frac{1}{n} \cdot \frac{d[N]}{dt} \quad (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})$$



Loi de vitesse

C'est la fonction mathématique reliant la vitesse de la réaction v , à la concentration des réactifs.



$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

v = vitesse de la réaction ($\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$)

k = constante de vitesse (à T const.)

α = ordre partiel en A

β = ordre partiel en B

$\alpha + \beta$ = ordre global de la réaction

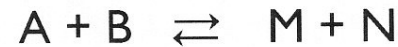
α, β : ne sont pas forcément les coefficients stœchiométriques ni des nombres entiers et sont obtenus expérimentalement.

La loi de vitesse est difficile à prévoir et doit en général être déterminée expérimentalement

Remarque. En cinétique on considère que les réactions sont unidirectionnelles. Pour traiter le cas d'une réaction se déroulant dans les 2 sens, on considère les 2 réactions opposées de manière séparée (pas de terme correspondant aux produits dans l'équation).

Vitesse et équilibre

Un équilibre chimique dynamique est atteint lorsqu'une réaction et sa réaction inverse ont la même vitesse en valeur absolue. Soit par exemple la réaction réversible :



Si les deux réactions inverses sont des étapes élémentaires, les lois de vitesse des réactions (1) et (2) seront respectivement :



On peut alors écrire la constante d'équilibre de la réaction réversible :

$$K_c = \frac{[M] \cdot [N]}{[A] \cdot [B]} = \frac{v_2 \cdot k_1}{k_2 \cdot v_1}$$

A l'équilibre, la vitesse apparente globale de la réaction est nulle:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = \frac{d[N]}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_1 = v_2 .$$

d'où finalement:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

Annexe sur la définition de l'activité chimique

Enthalpie libre dans un mélange

Dans un **mélange** les composés **ne** sont **plus purs**:

La variation de l'enthalpie libre, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, peut être écrite pour une variation infinitésimale et $T = \text{const.}$:

$$dG = dH - T dS - SdT = dH - TdS \quad (T=\text{const} \rightarrow dT=0)$$

L'enthalpie sous forme différentielle: $dH = dU + pdV + V dp$

Avec le 1^{er} principe ($dU = dq + dw$) et la définition d'entropie ($dS = dq_{\text{rev}}/T$) dans des conditions réversibles où le seul travail échangé est un travail de volume $dw = -pdV$:

$$dH = TdS + Vdp \quad \rightarrow \quad dG = V dp$$

Pour un gaz parfait, $V = nRT/p$. Lorsque la pression passe de p_i à p_f :

$$\Delta G = \int_{p_i}^{p_f} V dp = nRT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = nRT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

Activité dans un mélange de gaz

Pour une opération virtuelle qui consisterait à faire passer un gaz pur à $p = p^0$ jusque dans un mélange de gaz où sa pression partielle serait p_m :

$$P_i = p^0, p_f = p_m, \Delta G = G_m - G^0$$

$$G_m = G^0 + RT \ln (p_m/p^0) = G^0 + RT \ln a_m$$

Le rapport adimensionnel $a_m = p_m/p^0$ est appelé son activité

L'activité d'une espèce



L'activité d'une espèce chimique i (a_i) correspond à la concentration (ou pression partielle) active de cette espèce. En effet lorsqu'une espèce chimique est en solution, des **interactions d'ordre électrostatique entre les différentes espèces** ont lieu. **La disponibilité de l'espèce chimique** vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très **différente** de la **concentration** dans la solution. Ceci est d'autant plus vrai que la concentration dans la solution est élevée.

Il faut donc corriger le terme de concentration par un coefficient inférieur à 1, appelé **coefficient d'activité γ_i** . Ce coefficient d'activité γ_i rend compte du caractère non idéal d'une solution ou d'un mélange de gaz.

$\gamma_i = 1$ pour les solutions idéales et gaz parfaits

Activité (a) d'un constituant i

a: activité de l'espèce chimique = "concentration active"

- **Gaz parfaits** (coefficient d'activité $\gamma_i = 1$)

$$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^0} = \frac{P_i}{P^0}$$

Pour un gaz, le coefficient d'activité γ_i est aussi appelé fugacité

P^0 : pression standard = 1 bar = 100 kPa

- **Solutés à faible concentration** (coefficient d'activité $\gamma_i = 1$)

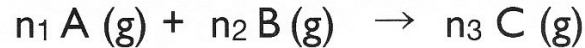
$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0} = \frac{c_i}{c^0}$$

c^0 : concentration standard = 1 mol/L

- **Liquides et solides purs** $a_i = 1$

Quotient réactionnel Q

Considérons enfin une réaction chimique de la forme:



A un stade intermédiaire de la réaction, dans le mélange réactionnel constitué à la fois de A, B et C (présents avec des activités a_A , a_B et a_C) l'enthalpie libre de la réaction est

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= n_3 G_m (C) - \{ n_1 G_m (A) + n_2 G_m (B) \} \\ &= n_3 [G^0 (C) + RT \ln a_C] - \{ n_1 [G^0 (A) + RT \ln a_A] + n_2 [G^0 (B) + RT \ln a_B] \} \\ &= n_3 G^0 (C) - \{ n_1 G^0 (A) + n_2 G^0 (B) \} + RT \{ n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B \}\end{aligned}$$

Les deux premiers termes représentent l'enthalpie libre standard de la réaction à partir des réactifs purs et jusqu'au produit pur:

$$\Delta G_r^0 = n_3 G^0 (C) - \{ n_1 G^0 (A) + n_2 G^0 (B) \}$$

Le troisième terme peut être réarrangé sous la forme:

$$RT \{ n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B \} = RT \ln \frac{a_C^{n_3}}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2}} = RT \ln Q$$

$$\Rightarrow \Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln Q \quad Q = \frac{a_C^{n_3}}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2}} \text{ est appelé le } \mathbf{quotient\ réactionnel}.$$

Annexe: Unités de concentrations

Concentration	Unités	Définition
Molarité, M	mol/litre	nombre de moles de soluté par litre de solution
Molalité, m	mol/kg	nombre de moles de soluté par kg de solvant
Fraction molaire χ	--	$n(\text{soluté})/[n(\text{soluté})+n(\text{solvant})]$
% volumique		$V(\text{soluté}) / V(\text{solution}) \times 100$
% masse		$m(\text{soluté})/m(\text{solution}) \times 100$

Molarité(M) est l'unité de concentration la plus fréquemment utilisée en chimie

M : dépend de la température

m : indépendant de la température

