

LC22 Evolution et équilibre chimique

Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

On a déjà vu au lycée le critère d'évolution en comparant le quotient réactionnel à la constante d'équilibre. Avec les outils de la thermodynamique qu'on vient de mettre en place on a maintenant tout ce qu'il faut pour analyser l'évolution des systèmes ou se déroulent une ou plusieurs réactions chimiques. On va montrer que tout peut se résumer, comme souvent en physique, à la minimisation d'une fonction à l'équilibre. On va partir à la recherche de cette fonction de sorte à réécrire les conditions d'équilibre et d'évolution en se servant des principes de la thermodynamique, et même aller plus loin (??)

Etudier le sens d'évolution et la condition d'équilibre d'un système en réaction évoluant à T et P constants. Nous en déduirons la loi d'action de masse introduite en première année. Nous supposons que le système évolue de manière spontanée sans échange de travail autre que celui des actions de pression.

1 Potentiel thermodynamique en chimie

1.1 Description du système thermodynamique considéré

On part sur une approche thermodynamique donc la première chose à faire c'est tenter de décrire précisément notre système et les hypothèses avec lesquelles on va le modéliser.

On prends comme système fermé l'ensemble du milieu réactionnel.

Les hypothèses sont les suivantes :

- Milieu extérieur: température T_0 constante et pression P_0 constante
- Transformation monobare et monotherme du système
- Seules les forces de pression travaillent.
- L'état final est un état d'équilibre c'est à dire que :
 - Les variables d'état qui décrivent le système, T , P , n , sont stationnaires

- Il n'y a pas de flux macroscopiques (pas de gradient de température par exemple)
- Tous les réactifs et tous les produits sont présents à l'équilibre, et les taux de transformation des réactifs en produit et des produits en réactifs sont les mêmes (c'est à dire que le système n'évolue plus macroscopiquement, mais il y a toujours des échanges au niveau microscopique)

1.2 Enthalpie libre ou énergie de Gibbs

Maintenant on part à la recherche de LA fonction, celle que le système va toujours chercher à minimiser et qui va caractériser son équilibre et son évolution j'ai nommé le potentiel thermodynamique.

On appelle potentiel thermodynamique une fonction d'état qui pour certaines contraintes imposées par l'opérateur extérieur tend vers une valeur minimale lorsque le système atteint l'équilibre thermodynamique. Le choix du potentiel thermodynamique dépend des variables extérieures imposées.

On rappelle sur slide le premier et second principe pour une transformation infinitésimale que l'on suppose que l'on viens de voir dans un cours précédent:

$$dU = -p_{ext}dV + E_{gen}dq + \delta Q$$

Si on a de l'énergie liée à par exemple une pile connectée à un générateur de force électromotrice E_{gn} .

$$dS = \delta_e S + \delta_i S = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta_i S$$

Le terme de création d'entropie étant positif ou nul.

On avait supposé le système monobare et monotherme, l'équilibre méca et thermique étant atteints. A ce stade là, les fonctions (G) qui nous intéressent ne dépendant pas du chemin suivi on peut faire nos calculs en supposant suivre un chemin fictif pour lequel les transformations infinitésimales sont isobares et isothermes, ce qui va nous amener exactement au même résultat. (Attention ce qu'il se passe entre l'état initial et l'état final est bien plus compliqué, mais finalement, on s'en fiche)

Introduisons $G = U + PV - TS$. On a alors :

$$dG = d(U + pV - TS) = T_{ext}dS - p_{ext}dV - T_{ext}\delta_i S + pdV - TdS - SdT$$

Comme on a une évolution à température $T=T_{ext}$ constante $dT = 0$ et idem pour la pression $p=p_{ext}$ et $dp = 0$ l'expression se ramène à :

$$dG = -T_{ext}\delta_i S$$

Conclusion : l'évolution d'un système sous pression et température fixées s'effectue avec décroissance de l'enthalpie libre. On peut toujours être dans ce cas là quand on

considères que la transformation est une succession d'équilibres thermiques comme on l'a dit plus haut.

Finalement on a :

- Cas d'évolution : $\delta S_{cr} > 0$ donc $dG < 0$ donc G diminue
- Cas d'équilibre : $\delta S_{cr} = 0$ donc $dG = 0$

Bon ok on a un critère mais comment on l'utilises en pratique quand on a une réaction ?

1.3 Modélisation de la réaction chimique

On considère un mélange réactifs-produits constitué de N espèces indicés par i . Il est nécessaire alors d'adapter notre étude et généraliser la notion de potentiel chimique à des systèmes comportants plusieurs constituants. On se place dans le modèle du MIGP (Modèle idéal de gaz parfait) c'est à dire qu'on néglige les interactions entre toutes les molécules.

Tout ça sur slide parce qu'on considère que c'est des rappels :

On admet qu'on peut écrire une grandeur extensive Y (typiquement H , S , U ou G) sous la forme :

$$Y(T, p, n_i) = \sum_{i=1}^{i=N} n_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}$$

Où la grandeur $\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}$ est appelée grandeur molaire partielle associée à la variable Y et à l'espèce i que l'on notera Y_{mi}^0 .

On considère une réaction chimique générique, en supposant que l'évolution du système peut se décrire à l'aide d'une unique réaction chimique :

SUR SLIDE

Pour un avancement élémentaire $d\xi$ les variations des nombres de moles de réactifs et de produits s'écrivent $dn_i = \nu_i d\xi$.

On utilise alors l'extensivité des variables Y pour écrire leur variation au cours de la réaction, en introduisant pour alléger les notations les nombres stoechiométriques algébriques :

$$\Delta Y = \xi \left(\sum_{\text{produits}} \right)$$

On pose ainsi les grandeurs standard de réaction :

$$\Delta_r Y^0(T) = \sum_i \nu_i Y_{mi}^0$$

De sorte que les variations de Y pour un avancement $d\xi$ s'écrivent :

$$\Delta Y = \Delta_r Y^0(T)\xi$$

Ces grandeurs s'expriment en J/mol et correspondent aux variations de variables extensives par mole d'avancement.

On va appliquer tout ça maintenant à la fonction G qu'on vient de définir. $G(T, P, n_i)$ ou $G(T, P, xi)$ puisque les nombres de moles sont fonction de l'avancement xi ($dn_i = \nu_i d\xi$). On a l'identité thermodynamique :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi$$

On introduit alors l'enthalpie libre de réaction non standard par la dérivée partielle :

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

Alors l'étude du signe de $\Delta_r G$ va nous permettre de connaître la monotonie de la fonction $\xi \rightarrow G(T, P, \xi)$ à T et P constants et d'étudier le sens d'évolution du système.

1.4 Sens d'évolution d'une réaction

Sur slide : 3 cas de figures.

- Si pour tout ξ $\Delta_r G < 0$: réaction totale dans le sens direct
- Si pour tout ξ $\Delta_r G > 0$: réaction totale dans le sens
- Si il existe un minimum unique de $G(T, P, \xi)$ alors le système va évoluer dans le sens qui lui permet d'aller vers cet équilibre

Finalement

- Hors équilibre : $\Delta_r G \neq 0$ et $\Delta_r G d\xi < 0$
- A l'équilibre $\Delta_r G = 0$

Petite application ici : à chercher dans le Dunod : peut on créer du diamant dans les conditions ambiantes ?

2 Lois d'évolution et d'équilibre

Maintenant on va relier ça aux grandeurs qu'on a vu au lycée et en première année et voir comment on utilise ça en pratique

2.1 Constante d'équilibre, quotient réactionnel

Pour chaque constituant i le potentiel chimique s'écrit :

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

On en déduit donc :

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i^0(T) + RT \sum \nu_i \ln(a_i)$$

Que l'on peut réécrire :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q)$$

Avec :

- Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T) = \sum \nu_i \mu_i^0(T)$ qui est la variation d'enthalpie libre par mole d'avancement en considérant formellement que tous les constituants sont dans leur état standard. Ne dépend donc pas de l'avancement contrairement à $\Delta_r G$
- Quotient réactionnel $Q = \prod (a_i)^{\nu_i}$ fonction croissante de l'avancement $Q = \frac{\prod_{\text{produits}} (a_i)^{\nu_i}}{\prod_{\text{réactifs}} (a_i)^{\nu_i}}$

A l'équilibre on a $\Delta_r G = 0$, et on définit la constante d'équilibre $K^0(T)$ comme la valeur de Q à l'équilibre, ie tel que :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln(K^0) = 0$$

On voit que K^0 est bien sans dimension et ne dépend que de la température. Finalement on réécrit :

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^0}$$

(Rq : on vérifie bien que G est une fonction convexe de xi puisque Q est une fonction croissante de xi)

2.2 Loi de Guldberg et Waage et critère d'équilibre

Bon on a tout ce qu'il faut il faut juste faire un bilan.

On représente l'évolution du système sur un axe de Q .

Loi d'action de masse :

- Equilibre chimique pour ξ_{eq} tel que $Q(\xi_{eq}) = K^0(T)$
- Réaction totale \rightarrow si $Q(\xi_{max}) < K^0(T)$
- Réaction totale \leftarrow si $Q(\xi_{max}) > K^0(T)$

3 Détermination de l'état d'équilibre

3.1 Par des grandeurs tabulées

Nous avons vu dans la partie précédente que la connaissance de l'enthalpie libre standard de réaction permet de déduire la constante d'équilibre, clé pour le calcul des évolutions des systèmes et des états d'équilibre pour des conditions initiales données, en fonction de la température. La littérature met à disposition des valeurs numériques pour un très grand nombre d'espèces chimiques qui permettent de calculer de nombreuses grandeurs de réaction. Cela implique aussi le choix de conventions que nous précisons dans ce qui suit

Il y a deux méthodes pour calculer l'enthalpie libre standard d'une réaction.

- Les tables peuvent fournir les potentiels chimiques standards des constituants à T donné on applique alors la formule :

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

- Comme $G = H - TS$ on peut aussi écrire :

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

Où :

- $\Delta_r H^0(T)$ est l'enthalpie standard de réaction déjà étudiée plus tôt, qui se calcule avec la loi de Hess et les enthalpies standards de formation $\Delta_f H_i^0(T)$ des constituants
- $\Delta_r S^0(T)$ est l'entropie standard de réaction définie par :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_{mi}^0(T)$$

Où les $S_{mi}^0(T)$ sont les entropies molaires standards des constituants i également fournies par les tables.

Remarque ici : faire attention les tables donnent en général les enthalpies standards de formation en kJ/mol et les entropies molaires standards en J/K/mol donc on se méfiera du facteur 1000.

Exemple : Exemple random : combustion du méthane ou synthèse de l'ammoniac

3.2 Par l'expérience

3.2.1 Enthalpie de dissociation de l'acide acétique dans l'eau

Voir CR LC7 c'est exactement la même manip

3.2.2 Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque

Dissolution de l'acide benzoïque

[FOSSET P.106]

Matériel

- Acide benzoïque
- Hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L, 0,05 mol/L et $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L (les préparer si il faut)
- Rouge neutre
- 2 bains thermostatés
- 1 bain de glace
- Un thermomètre

Protocole

- Dans un bain thermostaté à 50 degrés, un bain à 25 degrés, et un bain de glace à 0 degrés, dissoudre jusqu'à saturation de l'acide benzoïque. Attendre au moins 30 minutes surtout pour être à peu près certain que l'état maximal de saturation a été atteint. Une astuce pour les solutions à hautes températures est de d'abord mettre comme commande une température un peu plus haute puis de redescendre.
- Mesurer la température avec un thermocouple
- Tarer le poids du bécher propre et sec puis le placer sous l'entonnoir
- Pour les solutions chaudes filtrer à plusieurs reprises à travers un coton bien tassé, en ayant chauffé l'entonnoir avec un décapeur pour éviter une recristallisation due à une diminution de température. Dans le bécher ce n'est pas grave si un peu de solide se reforme car il sera titré aussi : on ne fausse pas la quantité d'acide.
- Pour les solutions froides filtrer à travers un filtre dans un entonnoir
- On récupère entre 20 et 25 mL de la solution saturée ainsi filtrée
- On pèse le bécher et on obtient la masse totale de liquide m_{liq}

- Titrer chacune des solutions par de la soude en utilisant quelques gouttes de rouge neutre comme indicateur coloré. Il est rouge/rose pâle en milieu acide et devient jaune en milieu basique.
 - 50 et 35 degrés titrées avec une solution de soude 0,1 mol/L, les volumes équivalents sont attendus à 16 mL et 6 mL
 - Température ambiante titrée avec une solution à 0,05 mol/L, les volumes équivalents sont attendus à 10 mL
 - La plus froide titrée avec une solution à 0,02 mol/L, les volumes équivalents sont attendus à 17 mL
- On en déduit la quantité d'acide benzoïque initialement présente dans le bécher : $n_{AH} = V_{eq}C_{soude}$ ce qui nous permet de déduire la masse d'acide benzoïque $m_{AH} = n_{AH}M_{AH}$ avec la masse molaire qui vaut 122,12 g/mol or on connaît m_{liq} on en déduit le volume d'eau titré $V_{eau} = (m_{liq} - m_{AH})/(\rho_{eau})$ où $\rho_{eau} = 1g.mL^{-1}$