

Evolution et équilibre chimique

10 juin 2021

Leçon de niveau classe préparatoire, on prendra la classe de PSI.

Prérequis. Activité chimique (peut-être pas non ?), avancement d'une réaction, variable de De Donder pour l'avancement, grandeurs molaires, grandeurs molaires partielles, thermodynamique et fonctions d'état (premier principe en chimie), potentiels thermodynamiques.

Manip-support On peut prendre la réaction d'estérification. On prendra aussi la manipulation de dissolution des sels dans l'eau (variation de la constante d'équilibre avec la température, voir Mesplède & Randon) : tube à essais + 5mL de solution saturée de CaCl à 60°C : précipitation ; 5mL de KNO₃ à 0°C : précipitation.

1 Introduction

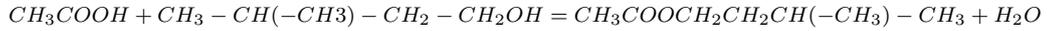
On sait depuis le lycée que lors des transformations chimiques, les quantités de matière des réactifs évoluent vers un état d'équilibre (pas toujours atteint) : on se propose d'utiliser la thermodynamique chimique pour caractériser ces états d'équilibre et prédire l'état final d'un système chimique à l'issue d'une transformation, qu'il soit état d'équilibre ou non.

2 Description d'un état d'équilibre. Loi de Guldberg et Waage.

Modélisation d'une transformation chimique par une réaction chimique. Faire un tableau d'avancement pour rappeler la variable de De Donder ξ qui

servira dans la démonstration.

Pour la réaction d'estérification acide étha + alcool isoam = acétate d'isoam + eau



Le système chimique évolue sous un certain nombre de contraintes (en général, température et pression extérieures fixées), et est composé de plusieurs espèces chimiques pouvant se trouver dans des phases différentes. On peut appliquer les outils de la thermodynamique à ce système, notamment le deuxième principe, qui permet de déterminer un état d'équilibre.

Notion de potentiel chimique. Enthalpie libre : pour un système à T et p fixées, c'est le potentiel chimique qui est minimisé à l'équilibre. Loi de Guldberg-et-Waage qui arrive.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi$$

On définit l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$ telle que $dG = \Delta_r G d\xi$ (la transformation est isotherme et isobare).

Du reste :

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= pdV - pdV + T\delta_r S - T(\delta_r S + \delta_c S) - SdT \\ &= -SdT - \delta_c ST \end{aligned}$$

Le système évoluant à température constante, $dT = 0$ et $dG = -\delta_c ST$; d'où la relation :

$$\Delta_r G d\xi = -\delta_c ST$$

Ce qui est nécessairement inférieur à zéro. Conclusion : l'évolution se fait dans le sens direct si $\Delta_r G$ est négatif ($d\xi$ est alors positif), et dans le sens indirect si $\Delta_r G$ est positif ($d\xi$ est négatif). Si $\Delta_r G = 0$ alors le système est à l'équilibre.

2.1 Le potentiel chimique

Le potentiel chimique d'une espèce dans un mélange est égal à l'enthalpie libre molaire partielle de cette espèce : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$; c'est une grandeur

intensive qui s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $G = \sum_i \mu_i n_i$. Ceci implique également $dG = \sum_i \mu_i dn_i$ et comme $dn_i = \nu_i d\xi$, on a $dG = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$ et ainsi $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$.

En termes simples, le potentiel chimique représente l'évolution de l'énergie du système lorsqu'on rajoute une mole d'un certain constituant à température et pression constante (penser aux interactions entre les molécules du système).

Le potentiel chimique, s'exprime en général de la manière suivante : $\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln r$.

— Pour un corps pur en phase condensée, $\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln a$ où a est l'activité chimique de l'espèce : on considèrera la plupart du temps que $a = 1$.

— Pour un soluté (espèce minoritaire dans un mélange), $\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln a$ avec $a = \gamma \frac{c}{c^\circ}$. On se limite souvent à l'approximation $\gamma = 1$

— Pour un gaz parfait, $r = a = \frac{p}{p^\circ}$ avec p sa pression partielle. Pour un gaz réel on remplace la pression partielle par une grandeur appelée *fugacité* ; on se limitera souvent à l'approximation du gaz parfait.

— Pour un solvant celui-ci étant l'espèce très majoritaire dans un mélange, on fera l'approximation du corps pur en phase condensée

Bref, $\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln a$ avec $a = 1$ pour les solvants/corps purs en phase condensée ou un solvant, $a = \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$ pour un gaz, $a = \gamma \left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$ pour un soluté.

2.2 Loi de Guldberg et Waage.

Pour un mélange condensé idéal, on réécrit l'enthalpie libre avec les expressions du potentiel chimique :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i)$$

Lorsque le système est à l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ et ainsi :

$$0 = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \Leftrightarrow \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \sum_i \ln a_i$$

$$\Leftrightarrow 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

et $\prod_i a_i^{\nu_i}$ est le quotient réactionnel du système et $\Delta_r G^\circ$ une grandeur ne dépendant que de la température; on a donc à l'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left(\prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} \right) = -RT \ln K^\circ$$

ce qui permet de définir la *constante d'équilibre*.

L'état d'équilibre est atteint lorsque le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre (on vérifie la condition $\Delta_r G = 0$; ce qui permet de prédire l'évolution spontanée du système chimique; si $Q < K^\circ$ on a $\Delta_r G < 0$ et on se déplace dans le sens direct; dans le cas contraire, on va dans le sens indirect etc.

3 Loi de Van't Hoff

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{1}{R} \sum_i \frac{\nu_i \mu_i^\circ}{T}$$

En dérivant par rapport à la température :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \frac{d \mu_i^\circ}{dT} \frac{1}{T}$$

Avec la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^\circ}{T} \right) = -\frac{H_i^\circ}{T^2}$$

Il vient

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

exprimant la dépendance en température de la constante d'équilibre. Réactions endothermiques, exothermiques, athermiques.

Principe de Le Chatelier.

Manip : déplacement d'équilibre avec la dissolution des sels, écrire les réactions, la constante d'équilibre, déduire le signe de l'enthalpie standard de réaction. Discuter à l'occasion des transformations totales.

4 Application : déplacement d'équilibre

La réaction d'estérification est athermique, donc ça ne gêne pas de chauffer : on le fait pour accélérer la transformation (raison cinétique).

En enlevant un des produits d'une réaction, on déplace l'équilibre dans le sens de formation des produits. C'est le but de l'appareil de Dean-Stark. Calcul de la réaction d'estérification et du quotient réactionnel, etc... Attention car le solvant ici c'est le cyclohexane.

Conclusion

Nous avons pu voir comment le second principe de la thermodynamique permettait de déterminer les états d'équilibre d'un système chimique, et donné des éléments permettant à l'expérimentateur d'influer sur cet état d'équilibre (Van't Hoff, Dean-Stark...) Applications industrielles (augmenter les rendements, par modification de la constante d'équilibre ou du quotient réactionnel, ou encore en se plaçant hors-équilibre); à conjuguer avec la cinétique de la réaction.

Autres pistes

Entropie molaire de réaction, calculs de variance, ruptures d'équilibre...

Si en faisant varier une seule variable intensive, on retrouve un système composé des mêmes constituants, on a déplacé l'équilibre. Si on ne retrouve pas les mêmes constituants, on est en situation de rupture d'équilibre.

Bibliographie

Fosset, B. *et al.* (2017). *Chimie PSI/PSI* Tout-en-un*. Dunod.