

# Equilibres chimiques

Au chapitre TC2, on a pu quantifier les conséquences énergétiques d'une réaction chimique. Dans ce chapitre, on va présenter et utiliser les outils permettant de déterminer comment évolue une réaction chimique.

## I - Enthalpie libre et potentiel chimique

### I.A - Enthalpie libre

#### Définition (Enthalpie libre)

On appelle **enthalpie libre** la fonction d'état notée  $G$  :

$$G = H - TS$$

#### Définition (Transformation spontanée)

Une transformation est spontanée si le seul travail est celui des forces pressantes.

#### Evolution d'une transformation isobare isotherme et spontanée

#### Démonstration

#### Définition (Potentiel thermodynamique)

On appelle potentiel thermodynamique la fonction d'état qui est minimisée à l'équilibre dans certaines conditions.

**Exemple**

**Identité thermodynamique pour un système de composition constante**

Il existe une 3<sup>ème</sup> identité thermodynamique en  $G$  pour un système de composition constante :

$$dG = -SdT + VdP$$

**Démonstration**

**I.B - Potentiel chimique**

**I.B.1 - Définitions et identités thermodynamiques pour un système de composition variable**

**Définition (Potentiel chimique)**

On appelle potentiel chimique du constituant physico-chimique  $A_i$  d'un mélange :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,n_j \neq n_i = cst} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S,P,n_j \neq n_i = cst} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i = cst}$$

**Identités thermodynamiques pour un système fermé de composition variable**

Pour un système fermé de composition variable, on a de nouvelles identités thermodynamiques (ADMIS) :

**Relation entre enthalpie libre et potentiels chimiques**

Pour tout système fermé, on a

$$G(T, P, \{n_i\}) = \sum_i \mu_i n_i$$

**Remarque** 

Même si c'est tentant,  $U \neq \sum_i \mu_i n_i$  et  $H \neq \sum_i \mu_i n_i$

## I.B.2 - Application à l'équilibre biphasé

**Equilibre biphasé**

### Démonstration

### I.B.3 - Expression du potentiel chimique à partir des activités chimiques

#### Expression des potentiels chimiques (ADMIS)

Le potentiel chimique est lié à l'activité du composant étudié :

$$\mu_i(T, P, \{n_j\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

où  $a_i$  est l'activité chimique du constituant  $A_i$

#### Rappel

## II - Enthalpie libre de réaction

### II.A - Définitions et expressions

#### Définition (Enthalpie libre de réaction)

On appelle enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  :

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

où  $\mu_i$  est le potentiel chimique du constituant physico-chimique  $A_i$  et  $\nu_i$  son coefficient stoechiométrique algébrique.

$\Delta_r G$  dépend a priori de  $T$ ,  $P$  et de l'ensemble des  $n_i$

#### Définition (Enthalpie libre standard de réaction)

#### Remarque

Attention!!  $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$  en général (contrairement à  $H$ )

Lien entre  $\Delta_r G$  et le quotient réactionnel

Démonstration

Expression de  $\Delta_r G^\circ$

Démonstration

Remarque

En général, on se placera dans l'approximation d'Ellingham : en dehors des changements d'état, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température. *Attention : il y a discontinuité s'il y a des changements d'état*

## II.B - Entropie de réaction

Définition (Entropie de réaction)

On appelle entropie de réaction  $\Delta_r S$  :

$$\Delta_r S = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{m,i}$$

où  $S_{m,i}$  est l'entropie molaire du constituant physico-chimique  $A_i$  et  $\nu_i$  son coefficient stoechiométrique algébrique.

$\Delta_r S$  dépend a priori de  $T$ ,  $P$  et de l'ensemble des  $n_i$

### Définition (Entropie standard de réaction)

L'entropie standard de réaction est l'entropie de réaction si tous les constituants sont dans leur état standard :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

$\Delta_r S^\circ$  ne dépend plus que de  $T$ .

### Remarque

Attention!!  $\Delta_r S \neq \Delta_r S^\circ$  en général (contrairement à  $H$ )

### Entropie molaire d'un constituant

### Corrolaire



### Application

Prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$  pour :

- ▷  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$
- ▷  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- ▷  $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

## III - Evolution et équilibre d'un mélange réactionnel à $(T, P)$ fixées

### III.A - Evolution spontanée d'un système chimique

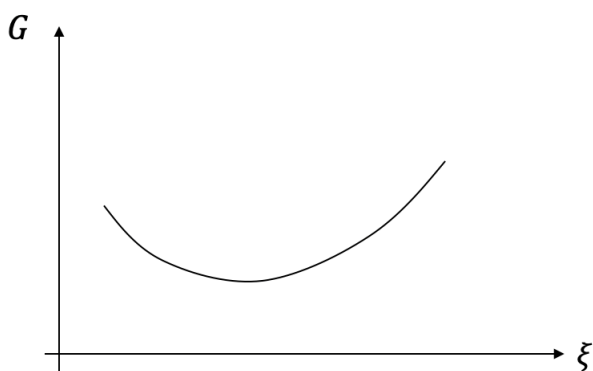
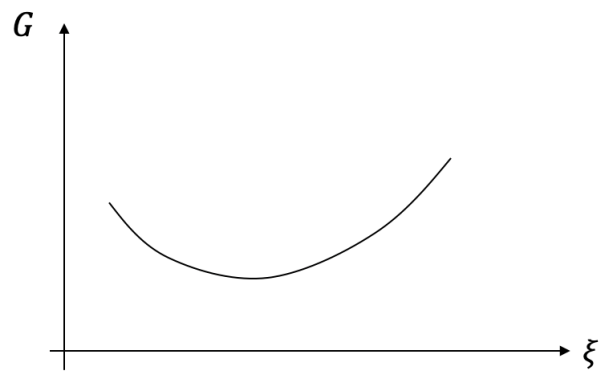
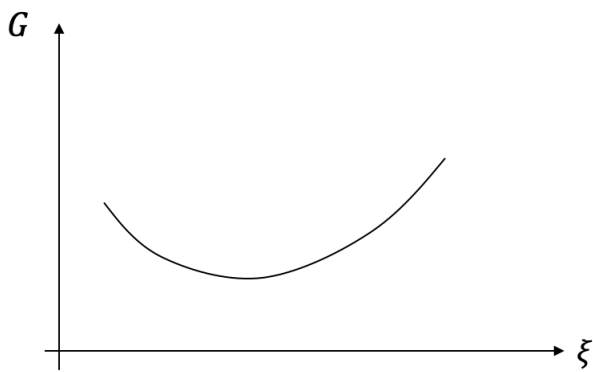
#### III.A.1 - Sens d'évolution

Rappel

Signe de  $\Delta_r G$  et sens d'évolution

Démonstration

Interprétation graphique



### III.A.2 - Loi de Guldberg et Waage (ou loi d'action de masse)

#### Loi de Guldberg et Waage

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, le quotient réactionnel prend toujours la même valeur à une température  $T$  donnée : on appelle cette valeur constante d'équilibre.

$$Q_{r,eq} = K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

#### Démonstration

#### Corrolaire - Sens d'évolution

#### Démonstration

### III.B - Etat final



## IV - Optimisation des procédés

L'objectif industriel, c'est de produire : on veut donc optimiser le rendement, autrement dit avoir des réactions les plus déplacées vers la production du produit qui nous intéresse.

On va donc jouer sur les paramètres intensifs qu'on appellera facteurs d'équilibre (ou paramètres d'influence). Généralement il s'agira de  $P$ ,  $T$  et/ou  $x_i$ .

### IV.A - Méthode générale

### IV.B - Modification de $K^\circ$

#### Rappel

$K^\circ$  ne dépend que de  $T$ .

#### Relation de Van't Hoff

Dans l'approximation d'Ellingham

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

#### Démonstration

#### Corollaire \*\*\*

### Démonstration



#### Application

On considère  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$   
d'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ = -92,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
Si on augmente  $T$ , quel impact sur l'équilibre ?

#### Remarque

$T$  est aussi un facteur cinétique! Dans un contexte industriel, c'est aussi à prendre en compte et quand l'équilibre est déplacée vers la gauche avec une augmentation de température, il faudra donc arbitrer entre rapidité (en augmentant  $T$ ) et rendement (en diminuant  $T$ )

## IV.C - Modification du quotient réactionnel



#### Application

On considère toujours  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$

1. Quel effet si on extrait du  $\text{NH}_3$  ?
2. Quel effet si on augmente  $P$  ?
3. Quel effet si on ajoute du  $\text{O}_2$  sans modifier  $P$  ?

## IV.D - Généralisation : loi de modération

Loi de modération / Loi de Le Chatelier



### Application

Reprendre les applications précédentes en justifiant les effets via la loi de Le Chatelier.