

Thermodynamique chimique

II — La réaction chimique

Description d'un système réactif

Variables de De Donder : avancement d'une réaction

On considère un système réactif, siège d'une réaction d'équation bilan

$$\sum_i \nu_i B_i = 0, \quad (1)$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce B_i ($\nu_i > 0$ pour un produit, $\nu_i < 0$ pour un réactif). L'évolution du système peut-être décrite par les variables de De Donder (T, P, ξ) , l'avancement ξ de la réaction étant défini par

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

où dn_i est la variation de la quantité de l'espèce B_i du fait de la réaction.

- ▶ Plutôt que de décrire l'évolution du système par les $N + 2$ variables de Gibbs (T, P, n_1, \dots, n_N) , on se ramène à 3 variables.
- ▶ La détermination de la composition du système à un instant t nécessite la connaissance de la composition initiale $\{n_i(0)\}$. En prenant $\xi(0) = 0$, on en déduit

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$$

- ▶ L'expression de l'avancement dépend de l'écriture de l'équation bilan (*via* le choix des coefficients stœchiométriques ν_i).
- ▶ L'avancement est homogène à une quantité de matière et s'exprime en moles.
- ▶ On définit le **taux d'avancement** comme le rapport de la quantité du réactif B_i qui serait limitant si la réaction était totale, ayant réagi, à la quantité initiale de celui-ci :

$$\tau = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$$

Le taux d'avancement est une grandeur sans dimension, avec $0 \leq \tau \leq 1$.

- ▶ On définit le **coefficient de dissociation** d'une espèce B_i se dissociant par

$$\alpha = \frac{\text{quantité de } B_i \text{ s'étant dissociée}}{\text{quantité initiale de } B_i} = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$$

Le taux de dissociation est une grandeur sans dimension, avec $0 \leq \alpha \leq 1$.

Opérateur de Lewis : grandeur de réaction

Soit $X(T, P, \xi)$ une grandeur extensive du système, exprimée en variables de De Donder. La grandeur X de réaction correspondante est définie par

$$\Delta_r X(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

- ▶ Une grandeur de réaction est une grandeur instantanée, qui dépend en particulier de l'avancement $\xi(t)$ à l'instant considéré.
- ▶ La grandeur de réaction $\Delta_r X$ a la dimension de X divisée par une quantité de matière. Elle s'exprime en $[X] \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ▶ L'opérateur de Lewis Δ_r ne doit pas être confondu avec le symbole de variation Δ d'une grandeur.

Grandeur de réaction et grandeurs molaires partielles

La grandeur de réaction s'exprime en fonction des grandeurs molaires partielles des constituants :

$$\Delta_r X(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i X_{m,i}(T, P, \xi)$$

Variation de grandeur et grandeur de réaction

À T et P fixées, la variation élémentaire d'une grandeur X extensive due à une variation $d\xi$ de l'avancement est reliée à la grandeur X de réaction selon

$$dX = \Delta_r X(\xi) \cdot d\xi$$

Grandeur standard de réaction

Quand tous les constituants sont pris dans leur état standard à la température T , on définit la grandeur standard X de réaction par

$$\Delta_r X^\circ(T) = \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i X_{m,i}^\circ(T)$$

- ▶ $\Delta_r X^\circ(T)$ ne dépend que de T , la pression étant fixée par convention à $P^\circ = 1$ bar, et les constituants étant pris purs. En particulier, $\Delta_r X^\circ(T)$ ne dépend pas de l'avancement ξ .

Enthalpie standard de réaction

Expression en fonction des enthalpies molaires standard

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$$

Expression en fonction des enthalpies standard de formation

En notant $\Delta_f H_i^\circ(T)$ l'enthalpie standard de formation du constituant i :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\circ(T)$$

- ▶ La **réaction standard de formation** d'une espèce chimique dans un état physique donné est la réaction conduisant à la formation d'une mole de cette espèce, à partir des *corps simples* la constituant, pris dans leur *état standard de référence* à la température T considérée.
- ▶ Pour un corps simple pris dans son état standard de référence, on a $\Delta_f H^\circ(T) = 0$.
- ▶ Pour les ions en solution aqueuse, par convention $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ à toute température.

Variation avec la température : loi de Kirchoff

En notant $\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ(T)$, on a

$$\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ(T)$$

Entropie standard de réaction

L'entropie standard de réaction s'exprime en fonction des entropies molaires standard des constituants :

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

Si $\Delta_r \nu(\text{gaz}) \neq 0$, l'entropie standard de réaction est du même signe que $\Delta_r \nu(\text{gaz})$, où l'on note par analogie avec les grandeurs de réaction $\Delta_r \nu(\text{gaz}) = \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i$.

► Si $\Delta_r \nu(\text{gaz}) = 0$, on ne peut pas prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ$.

Principe de Nernst

L'entropie d'un corps pur est nulle au zéro absolu. En particulier, $S_m^\circ(0 \text{ K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

► Pour les ions en solution aqueuse, on utilise la convention $S_m^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ à toute température.

Variation avec la température : loi de Kirchoff

$$\frac{d\Delta_r S^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T}$$

Enthalpie libre standard de réaction

Expression en fonction des potentiels chimiques standard

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

Expression en fonction des grandeurs standard de réaction

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

Hypothèse d'Ellingham

L'hypothèse d'Ellingham consiste à supposer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température.

► D'après les lois de Kirchoff, cela revient à considérer $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$.

► L'enthalpie libre standard de réaction est alors une fonction affine de T , de pente $-\Delta_r S^\circ$:

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

Influence de la température : relations de Gibbs-Helmholtz

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} \right] = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2} \quad \text{et} \quad \frac{d(\Delta_r G^\circ(T))}{dT} = -\Delta_r S^\circ(T)$$

Constante d'équilibre

La constante d'équilibre thermodynamique de l'équilibre () est définie par

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

- La constante d'équilibre est une grandeur sans dimension, qui dépend :
 - de la température ;
 - de l'écriture de l'équation-bilan (sens de la réaction, choix des coefficients stœchiométriques).
- La température T_i telle que $K^\circ(T_i) = 1$ est appelée *température d'inversion* de l'équilibre.

Variation avec la température : relation de Van't Hoff

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

Réaction endothermique : $\Delta_r H^\circ(T) > 0$; la constante d'équilibre croît quand la température augmente ;

Réaction exothermique : $\Delta_r H^\circ(T) < 0$; la constante d'équilibre décroît quand la température augmente.

Expression en fonction des activités

La loi de Guldberg et Waage¹ exprime la constante d'équilibre en fonction des activités des constituants à l'équilibre

$$K^\circ(T) = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{\nu_i}$$

Évolution d'un système réactif

Affinité chimique

L'affinité chimique de la réaction () est définie par $\mathcal{A} = -\Delta_r G$, soit

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = -\Delta_r G(T, P, \xi) = -\sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \xi)$$

- L'affinité s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- L'affinité standard s'exprime en fonction de la constante d'équilibre :

$$\mathcal{A}^\circ = -\Delta_r G^\circ(T) = RT \ln K^\circ(T)$$

Sens d'évolution du système

L'affinité est liée à la production d'entropie quand l'avancement varie de $d\xi$ selon

$$\delta S_{\text{prod}} = \frac{\mathcal{A}}{T} d\xi$$

L'évolution spontanée d'un système se traduisant par $\delta S_{\text{prod}} > 0$, on en déduit :

- $\mathcal{A} > 0$: le système évolue dans le sens $\xrightarrow{1}$
- $\mathcal{A} < 0$: le système évolue dans le sens $\xleftarrow{2}$
- $\mathcal{A} = 0$: le système est à l'équilibre chimique

Quotient de réaction

Le quotient de la réaction () est défini à partir des activités des constituants selon

$$Q(T, P, \xi) = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

- Le quotient de réaction dépend de l'avancement : il varie au cours de l'évolution du système.
- Lorsque le système est à l'équilibre chimique, le quotient de réaction s'identifie à la constante d'équilibre : $Q_{\text{éq}} = K^\circ$.

1. Aussi appelée « loi d'action des masses. »

Expression de l'affinité en fonction de K° et Q

$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q}$$

Déplacement d'équilibre

Variance

La variance ν d'un système à l'équilibre est le nombre de paramètres *intensifs* indépendants nécessaires pour définir un état d'équilibre du système.

- C'est le nombre maximum de paramètres intensifs que l'on peut faire varier indépendamment sans entraîner la rupture de l'équilibre.

La variance se calcule à l'aide de la **règle des phases** (ou **formule de Gibbs**) :

$$\nu = (n - r - q) + 2 - \phi$$

n : nombre de constituants ;

r : nombre d'équilibres chimiques indépendants ;

q : nombre de relations supplémentaires imposées par l'expérimentateur, ou issues de la stœchiométrie de la réaction ;

ϕ : nombre de phases. Un système gazeux ne forme qu'une seule phase. Tout corps condensé pur constitue une seule phase.

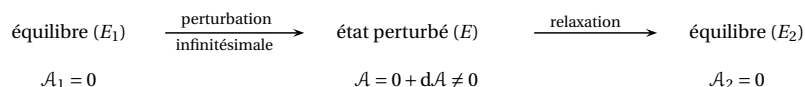
Déplacement de l'équilibre chimique

On considère un système dans un état initial d'équilibre (E_1). On fait varier un paramètre extérieur (T , P , ajout d'un constituant, etc.) :

- l'état « perturbé » (E) est-il encore un état d'équilibre ?
- Si non, dans quel sens évolue le système pour relaxer vers un nouvel état d'équilibre (E_2), compatible avec les contraintes extérieures imposées ?

Afin d'établir des lois fiables, de façon systématique, nous adopterons la méthode suivante :

- on ne fait varier qu'un seul paramètre à la fois ;
- on considère une variation infinitésimale du paramètre considéré, ce qui nous permet de mener un calcul différentiel.



$dA > 0$: déplacement dans le sens $\xrightarrow{1}$.

$dA < 0$: déplacement dans le sens $\xleftarrow{2}$.

$dA = 0$: l'état « perturbé » est toujours un état d'équilibre ; il n'y a pas de déplacement de l'équilibre, et le paramètre modifié **n'est pas un facteur de l'équilibre**.

- Dans la plupart des cas, le système obéit à une **loi de modération** : son évolution tend, par ses effets, à l'opposer à la perturbation imposée en modérant ses effets.
- Partant de $A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q}$, une perturbation infinitésimale du système entraînant une variation du quotient de réaction conduit à

$$dA = -RT \frac{dQ}{Q}$$

perturbation	conséquence	loi de modération
variation de pression	$dA = -RT \Delta_r \nu_{\text{gaz}} \frac{dP}{P}$	Loi de Le Chatelier : une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens conduisant à une diminution de la quantité de gaz.
variation de température	$dA = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} dT$	Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.
ajout d'un constituant solide	$dA = 0$	Aucun déplacement de l'équilibre.
ajout isotherme et isochore d'un constituant gazeux inactif	$dA = 0$	Aucun déplacement de l'équilibre.
ajout isotherme et isobare d'un constituant gazeux inactif	$dA = RT \Delta_r \nu_{\text{g}} \frac{dN_{\text{g}}}{N}$	Déplacement de l'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité de gaz (effet de dilution du constituant introduit).
ajout isotherme et isochore d'un constituant gazeux actif	$dA = -RT \nu_i \frac{dn_i}{n_i}$	Déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant.
ajout isotherme et isobare d'un constituant gazeux actif	<i>établir</i> dA	Pas de loi de modération simple ; le sens du déplacement dépend de la stœchiométrie de la réaction et de la composition initiale du système.

- Dans le cas de l'introduction isotherme et isochore d'un constituant, il n'y a pas de modération possible par « effet de dilution » (augmentation de la quantité de gaz). Seule la consommation du constituant s'il est actif est à prendre en compte.

- Dans le cas de l'introduction isotherme et isobare d'un constituant, la modération se fait par « dilution » en augmentant la quantité de gaz.

Si de plus le constituant est actif, un second effet de modération est la consommation de ce constituant. On a alors

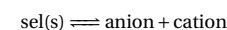
$$dA = RT \left[\frac{\Delta_r \nu_{\text{g}}}{N_{\text{g}}} - \frac{\nu_i}{n_i} \right] dn_i.$$

Rupture d'équilibre

Dans le cas d'un équilibre hétérogène en présence d'au moins un constituant solide, on peut observer une **rupture d'équilibre** : l'affinité est non nulle ($A \neq 0$), mais le système ne peut évoluer car un des réactifs n'est pas présent.

Précipité

Un sel peu soluble peut donner lieu à l'équilibre hétérogène



les ions étant en solution.

Par exemple :



La constante d'équilibre thermodynamique définit le **produit de solubilité** du sel, noté K_s .

Considérons un état initial, en présence des seuls ions Ag^+ et Cl^- . Le quotient de réaction de (2) est $Q = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{(c^\circ)^2}$, avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'affinité de la réaction (2) est donnée par

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K_s}{Q}.$$

Si $Q > K_s$ on a $\mathcal{A} < 0$; le système évolue dans le sens $\xrightarrow{-}$ (formation du précipité) jusqu'à un état d'équilibre où $\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}[\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{(c^\circ)^2} = K_s$.

Si $Q < K_s$ on a $\mathcal{A} > 0$; l'évolution attendue est dans le sens $\xrightarrow{+}$, mais elle ne peut se produire, le sel AgCl étant absent du milieu réactionnel. Le système reste donc bloqué dans un état hors d'équilibre.

Mais qui étaient-ils ?



Théophile de Donder (1872-1957).

Physicien, mathématicien et chimiste belge. Professeur à l'Université libre de Bruxelles, il poursuivit les travaux d'Henri Poincaré et d'Elie Cartan et fut un défenseur de la théorie de la relativité d'Einstein dès 1914.

Il gagna en renommé en 1923, en développant la notion d'affinité chimique; il montra le lien entre cette grandeur et l'enthalpie libre.

Il est considéré comme le père de la thermodynamique des processus irréversibles, développée ultérieurement par Ilya Prigogine.

En haut sur la photo, au dessus de Dirac.



Henry Le Chatelier (1850-1936).

Chimiste français, principalement connu pour le principe qui porte son nom, qui permet de prévoir les effets de modifications dans les conditions d'un équilibre chimique. Il fut très marqué par son père, polytechnicien qui joua un rôle important dans la naissance de l'industrie de l'aluminium. Il sortit major de Polytechnique, puis 3^e des Mines de Paris, et suivit une carrière d'enseignant chercheur en chimie. Outre son célèbre principe, il publia de nombre travaux en métallurgie.