



Chapitre II : Application du second principe de la thermodynamique à l'étude de la réaction chimique

Plan (Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)

I- Réaction spontanée	2
1- Affinité d'une réaction chimique.....	2
a- Définition	2
b- Critère d'évolution	3
c- Applications	4
d- Exemples.....	4
2- Constante d'équilibre et quotient de réaction	6
a- Définition	6
b- Exemple :	7
i- Constituants en phase gazeuse	7
ii- Constituants en phase condensée	8
iii- Constituants en solution aqueuse	9
c- Variation des constantes d'équilibre avec la température : Loi de Van't Hoff	9
II- Variance	9
1- Définition	10
2- Calcul direct de variance.....	10
a- Système à un corps, sans réaction chimique.....	10
b- Système à N corps, sans réaction chimique	11
c- Avec réaction chimique	11
d- Variance particularisée.....	11
e- Exemple de calcul de variance.....	12

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physiques intensifs, température, pression, fractions molaires des constituants sur un équilibre chimique. L'étude thermodynamique est de déterminer la valeurs des paramètres physiques et de composition qui permet de mener à complétion une réaction chimique. Il sera alors possible de savoir quel est l'évolution spontané ainsi que la composition à l'équilibre. Le problème de la cinétique, c'est-à-dire de la vitesse à laquelle cet équilibre est atteint, se pose ensuite.

I- Réaction spontanée

1- Affinité d'une réaction chimique.

a- Définition

L'affinité de la réaction chimique est l'opposé de l'enthalpie libre de réaction, soit :

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

ou
$$A = -\Delta_r G = - \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$$

pour une réaction chimique d'équation-bilan :
$$\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique

positif pour A_i produit et négatif pour A_i réactif

Il est possible également de définir l'affinité selon :

$$A = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V,S}$$

car
$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \left(\sum_i \nu_i \cdot \mu_i \right) \cdot d\xi$$

ou
$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV - A \cdot d\xi$$

b- Critère d'évolution

On démontre que :

$$-\Delta_r G \cdot d\xi \geq 0$$

$$\text{soit } A \cdot d\xi \leq 0$$

Cette relation se démontre en appliquant le 2nd Principe :

$$dU_{\text{syst}} = T_e \cdot dS_{\text{syst}} - P_e \cdot dV_{\text{syst}} - A \cdot d\xi$$

pour un système en équilibre thermodynamique avec l'extérieur

$$\text{et } dU_{\text{ext}} = T_e \cdot dS_{\text{ext}} - P_e \cdot dV_{\text{ext}}$$

pour l'extérieur

L'énergie interne étant une fonction d'état conservative :

$$dU_{\text{tot}} = 0 = dU_{\text{syst}} + dU_{\text{ext}}$$

$$\text{soit } A \cdot d\xi = T_e \cdot dS_{\text{tot}} \geq 0$$

Cette relation se démontre également à partir de l'expression de la variation élémentaire d'énergie interne :

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV - A \cdot d\xi \quad (1)$$

D'après le 1^{er} Principe de la thermodynamique :

$$dU = \partial W + \partial Q$$

D'après le 2nd Principe :

$$dS = \frac{\partial Q}{T} + dS_{\text{créée}}$$

$$\text{avec } dS_{\text{créée}} \geq 0$$

On en déduit que :

$$dU = \partial W + T \cdot dS - T \cdot dS_{\text{créée}} \quad (2)$$

Lorsque les forces exercées ne sont dues qu'à des forces de pression :

$$\partial W = -P \cdot dV$$

En identifiant les relations (1) et (2) :

$$A \cdot d\xi = T \cdot dS_{\text{créée}} \geq 0$$

On en déduit donc que :

- Pour un système fermé, évoluant à pression et température constante, dans le cas du seul travail des forces de pression, l'enthalpie libre ne peut que diminuer dans une évolution spontanée :

$$dG_{T,P}(n_i) < 0$$

- l'équilibre est obtenu lorsque l'enthalpie libre atteint son minimum :

$$G(T_{\text{éq}}, P_{\text{éq}}, n_i) \text{ minimale ou } dG_{T,P}(n_i) = 0$$

c- Applications

- Si $A > 0$, $d\xi > 0$ (déplacement dans le sens direct) ;
- Si $A < 0$, $d\xi < 0$ (déplacement dans le sens indirect) ;
- Si $A = 0$, le système est à l'équilibre ($\forall \xi$)

d- Exemples



$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

avec $-dn_A = dn_B = d\xi$ et $d\xi$ variation élémentaire d'avancement chimique

On en déduit que :

$$dG = (\mu_B - \mu_A) \cdot d\xi \text{ soit } A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -(\mu_B - \mu_A)$$

Comme il s'agit de composés en phase condensé (liquide), l'expression du potentiel chimique de ces constituants est :

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^{\text{pur}}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(a_i)$$

avec a_i activité du constituant en phase condensée

Dans le cas d'un mélange idéal, l'activité des constituants est assimilée à la fraction molaire, soit dans le cas présent :

$$a_A = (1 - \xi) \text{ et } a_B = \xi$$

$$d'où A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\left[\mu_B^{\text{pur}}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(\xi) - \mu_A^{\text{pur}}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(1 - \xi)\right]$$

Comme les potentiels chimiques de deux énantiomères purs sont égaux, on en déduit que :

$$A = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\xi}{1-\xi}\right)$$

D'après le théorème d'Euler, l'enthalpie libre a pour expression :

$$\text{d'où } G = n_A \cdot \mu_A + n_B \cdot \mu_B$$

$$\text{soit } G = \mu_B^{\text{pur}}(T, P) + R \cdot T \cdot [\xi \cdot \ln(\xi) + (1 - \xi) \cdot \ln(1 - \xi)]$$

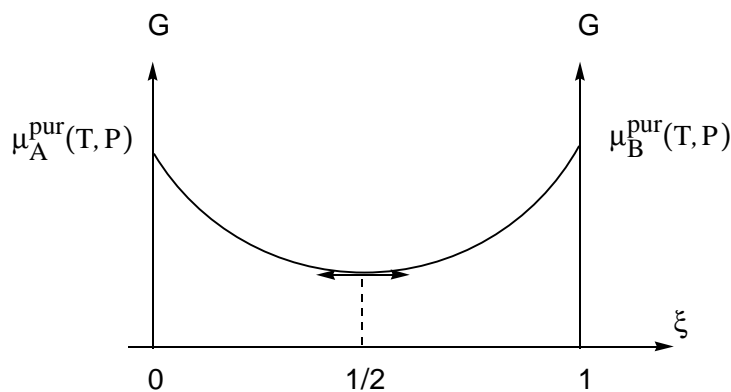
$$\text{de minimum atteint pour } \xi = 1/2 \text{ en } G_{\text{min}} = \mu_B^{\text{pur}}(T, P) - R \cdot T \cdot \ln 2$$

On en déduit le tableau de variation de cette fonction :

ξ	0	1/2	1
A	$-\infty$	0	$+\infty$
G			

$G_{\text{min}} = \mu_B^{\text{pur}}(T, P) - R \cdot T \cdot \ln 2$

D'où l'allure de la fonction enthalpie libre :



On en déduit que la racémisation de L-alanine est irréversible

A remarquer que $\Delta_r H^\circ = 0$ car il n'y a pas de rupture ou de formation de liaisons nouvelles alors que $\Delta_r S^\circ = R \cdot T \cdot \ln 2 > 0$ car $\Delta_r G = - R \cdot T \cdot \ln 2$. On en conclut que seules les variations d'enthalpie libre ou d'entropie expliquent l'évolution spontanée d'un équilibre chimique.

2- Constante d'équilibre et quotient de réaction

a- Définition

La condition d'équilibre s'écrit :

$$A = 0$$

$$\text{soit } A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \sum_i [v_i \cdot \mu_i(T, P, x_i)]$$

$$\text{pour une réaction chimique d'équation-bilan : } \sum_i v_i \cdot A_i = 0$$

D'après l'expression générale d'un potentiel chimique :

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^{\text{pur}}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(a_i)$$

avec $\mu_i^{\text{pur}}(T, P) \approx \mu_i^\circ(T)$ en négligeant l'influence de la pression

On obtient :

$$A = - \sum_i [v_i \cdot (\mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln a_i)]$$

$$\text{soit } A = - \sum_i [v_i \cdot \mu_i^\circ(T)] - R \cdot T \cdot \sum_i [v_i \cdot \ln a_i]$$

$$\text{en posant } A^\circ(T) = - \sum_i [v_i \cdot \mu_i^\circ(T)]$$

affinité standard

$$\text{et } Q = \prod_i a_i^{v_i}$$

quotient de réaction

On a donc :

$$A = A^\circ(T) - R \cdot T \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

A l'équilibre, $A = 0$ soit :

$$K^\circ(T) = \prod_i (a_i^{\text{éq}})^{v_i} = \exp\left(\frac{A^\circ(T)}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{R \cdot T}\right)$$

Loi d'action de Masse

ou Relation de Guldberg et Waage

On a ainsi :

$$A = R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{K^\circ(T)}{Q} \right]$$

A remarquer que le potentiel chimique s'exprime selon la nature du constituant :

- Pour un constituant j en phase condensée :

$$\mu_j(T, P, x) = \mu_j^{\text{pur}}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(a_j) = \mu_j^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln(a_j) + \int_{P^\circ}^P \bar{v}_j \cdot dP$$

- Pour un constituant i en phase gazeuse :

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i}{P^\circ} \right)$$

avec f_i la fugacité du gaz réel

$$D'où A = A^\circ(T) - R \cdot T \cdot \ln \prod_{i,j} \left[\left(\frac{f_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \cdot a_j^{\nu_j} \right] - \sum_j \nu_j \cdot \int_{P^\circ}^P \bar{v}_j \cdot dP$$

A l'équilibre $A = 0$ soit :

$$R \cdot T \cdot \ln \prod_{i,j} \left[\left(\frac{f_i^{\text{éq}}}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \cdot a_j^{\text{éq}\nu_j} \right] = A^\circ(T) - \sum_j \nu_j \cdot \int_{P^\circ}^P \bar{v}_j \cdot dP$$

$$\text{soit } Q_{\text{éq}} = \exp \left[\frac{A^\circ(T) - \sum_j \nu_j \cdot \int_{P^\circ}^P \bar{v}_j \cdot dP}{R \cdot T} \right]$$

$$\text{ou } Q_{\text{éq}} = K^\circ(T) \cdot \exp \left[\frac{- \sum_j \nu_j \cdot \int_{P^\circ}^P \bar{v}_j \cdot dP}{R \cdot T} \right]$$

Le terme exponentiel est en général proche de 1.

b- Exemple :

i- Constituants en phase gazeuse

Soit la synthèse de l'ammoniac :



Le quotient d'équilibre de la réaction s'exprime alors pour des constituants en phase gazeuse :

$$Q_{\text{éq}} = \prod_i (a_i^{\text{éq}})^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$$

En fonction des pressions partielles dans le cas d'un mélange de gaz parfaits

$$K^\circ(\text{T}) = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2 \cdot (n_{\text{total}})^2 \cdot (P^\circ)^2}{n_{\text{N}_2} \cdot (n_{\text{H}_2})^3 \cdot (P_{\text{total}})^2}$$

En fonction des nombres de moles de constituants gazeux et de la pression totale

$$K^\circ(\text{T}) = \frac{(c_{\text{NH}_3})^2}{c_{\text{N}_2} \cdot (c_{\text{H}_2})^3} \cdot \left(\frac{P^\circ}{R \cdot T} \right)^2$$

En fonction des concentration car $P_i = c_i \cdot R \cdot T$.

$$K^\circ(\text{T}) = \frac{(x_{\text{NH}_3})^2 \cdot (P^\circ)^2}{x_{\text{N}_2} \cdot (x_{\text{H}_2})^3 \cdot (P_{\text{total}})^2}$$

En fonction des fractions molaires et de la pression totale

Les pressions partielles étant données en bar, on obtient une constante dimensionnée

$$K^\circ(\text{T}) = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3} / \text{bar}^{-2}$$

ii- Constituants en phase condensée

$$K^\circ(\text{T}) = \prod_i (x_i^{\text{éq}})^{\nu_i}$$

En mélange idéal

$$K^\circ(\text{T}) = \prod_i (a_i^{\text{éq}})^{\nu_i} = \prod_i (\gamma_i^{\text{éq}} \cdot x_i^{\text{éq}})^{\nu_i}$$

Dans le cas d'un mélange non idéal

iii- Constituants en solution aqueuse

$$K^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{c_i^{\text{éq}}}{c^\circ} \right)^{\nu_i}$$

Dans le cas de solution idéale

$$K^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{\gamma_i^{\text{éq}} \cdot c_i^{\text{éq}}}{c^\circ} \right)^{\nu_i}$$

Dans le cas de solution non idéale

c- Variation des constantes d'équilibre avec la température : Loi de Van't Hoff

On établit que :

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

Cette relation s'établit à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P, n_i} = -\frac{H}{T^2}$$

Application à la détermination de l'enthalpie standard :

Dans le cas où l'enthalpie standard varie peu avec la température (*Approximation d'Ellingham*, soit pour $\Delta_r c_p^\circ$ très faible) :

$$\ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

II- Variance

L'état d'équilibre d'un système physico-chimique est décrit par un certain nombre de paramètres intensifs, tels que la température, la pression et les fractions molaires (variables de composition). Il existe un certain nombre de relations entre ces paramètres. Un calcul de variance précise alors le nombre de paramètres qui peuvent être fixés indépendamment les uns des autres sans qu'il y ait

changement d'état du système physico-chimique. Ce calcul de variance se fait à partir du théorème de Gibbs.

1- Définition

La variance est le nombre de variables intensives qui peuvent être fixées indépendamment les unes des autres sans qu'il y ait changement de système physico-chimique.

La variance caractérise l'ensemble des états d'équilibre d'un système physico-chimique ouvert ou fermé, pour toutes les compositions possibles dans les différentes phases.

Une variable intensive est facteur d'équilibre lorsque sa variation entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre.

Ainsi la pression est facteur d'équilibre *uniquement* dans le cas d'équilibre pour lequel la variation totale du nombre de moles de constituants gazeux est non nul.

La température est facteur d'équilibre *uniquement* dans le cas où l'enthalpie standard de réaction est non nulle c'est-à-dire pour des équilibres endo ou exothermiques.

2- Calcul direct de variance

a- Système à un corps, sans réaction chimique

Seules la pression et la température peuvent être facteur d'équilibre. La variance sera au plus égale à 2.

- la température et la pression peuvent être modifiées indépendamment l'une de l'autre s'il n'y a qu'une seule phase. La variance vaut ainsi 2 pour le corps pur, existant dans une seule phase.
- Il existe une relation entre la pression et la température (diagramme de phase pression-température) lorsque le corps existe dans deux phases. La variance vaut ainsi 1. La relation existant entre la pression et la température est déduite de l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases α et β :

$$\mu^{\alpha}(T, P) = \mu^{\beta}(T, P)$$

- Un seul point est défini lorsque le corps pur existe sous 3 phases différentes (*point triple*). La variance est donc nulle

b- Système à N corps, sans réaction chimique

La pression et la température peuvent toujours être facteur d'équilibre, ainsi que les variables de composition telles que les fractions molaires. Soit ϕ le nombre de phases. Il est donc nécessaire de préciser pour une phase α , $(N-1)$ fractions molaires (puisque la $N^{\text{ième}}$ est fixée par la relation $\sum_{i,\alpha} x_i^\alpha = 1$), soit $\phi \cdot (N-1)$ variables de composition.

Le nombre de facteurs d'équilibre possible est donc : $2 + \phi \cdot (N-1)$.

Le nombre de relations est $N \cdot (\phi - 1)$ puisque pour chaque constituant i , il y a $(\phi - 1)$ égalités de potentiels chimiques dans les ϕ phases :

$$\mu_i^\alpha(T, P) = \mu_i^\beta(T, P) = \dots = \mu_i^\phi(T, P)$$

La variance vaut alors :

$$V = 2 + \phi \cdot (N-1) - N \cdot (\phi - 1)$$

$$\text{Soit } V = N + 2 - \phi$$

c- Avec réaction chimique

Lorsqu'il y a un équilibre chimique, les variables de composition sont reliées par la loi d'action de masse :

$$Q_{\text{éq}} = \prod_i (a_i^{\text{éq}})^{\nu_i}$$

Si r est le nombre d'équilibre chimique, la variance vaut alors :

$$V = (N - r) + 2 - \phi$$

Théorème de Gibbs

Dans le cas de réaction faisant intervenir des ions, l'électroneutralité étant toujours vérifiée, il existe une relation supplémentaire sur les variables de composition, d'où une expression de la variance :

$$V = (N - r - 1) + 2 - \phi$$

d- Variance particularisée

Lorsque l'expérimentateur travaille dans des conditions particulières telles qu'à température ou pression fixée, en partant que de réactifs, ou d'un mélange stœchiométrique, le système est alors particularisé et la variance diminuée.

- lorsque l'expérimentateur part de réactifs seuls, la variance particularisée est V' est égale à :

$$V' = V - 1$$

puisque'il existe alors une relation entre les variables de composition des produits

- lorsque l'expérimentateur part d'un mélange stœchiométrique en réactifs, il existe une relation entre les variables de composition des produits mais aussi des réactifs, la variance particularisée valant alors :

$$V' = V - 2$$

Le nombre de degré de liberté L , c'est-à-dire le nombre de variables intensives que l'expérimentateur peut librement fixer est égal à :

$$L = V - V'$$

e- Exemple de calcul de variance

Soit l'équilibre en phase gazeuse de décomposition de pentachlorure de phosphore en dichlore et trichlorure de phosphore :



Un calcul de variance en appliquant le théorème de Gibbs, conduit à une valeur de la variance :

$$V = (3 - 1) + 2 - 1 = 3$$

En considérant que l'équilibre n'est pas athermique

Un calcul direct de variance conduit également à cette même valeur :

- température et pression sont facteurs d'équilibre (puisque le nombre de moles de constituants gazeux augmentent et que l'équilibre est supposé non athermique) ;
- seules deux variables de composition (pressions partielles par exemple) sont nécessaires

Le nombre de facteurs d'équilibre est donc de 4. Il existe une relation entre les pressions partielles déduites de la loi d'action de masse :

$$K^\circ(T) = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{PCl}_3}}{P_{\text{PCl}_5} \cdot P^\circ}$$

On retrouve alors une variance de 3.

Si l'expérimentateur part uniquement de pentachlorure de phosphore, la variance particularisée vaut alors 2 puis que les pressions partielles en dichlore et trichlorure de phosphore seront égales.