



BLAISE PASCAL
PT 2023-2024

Fiche résumé 8 – Thermodynamique

Équilibres chimiques

I - Second principe appliqué à une transformation chimique

- **Entropie STANDARD de réaction** : $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = \sum_{\text{produits}} \nu_p S_{m,p}^\circ - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r S_{m,r}^\circ$.

- ▷ *Approximation d'Ellingham* : $\Delta_r S^\circ$ est indépendante de la température, mais discontinue si changement d'état.
- ▷ *Signe* : entropie molaire d'un gaz nettement plus élevée que pour un liquide ou un solide
 - $\Delta_r S^\circ > 0$ si la réaction produit plus de gaz qu'elle n'en consomme ($\Delta \nu_{\text{gaz}} > 0$);
 - $\Delta_r S^\circ < 0$ si la réaction consomme plus de gaz qu'elle n'en produit ($\Delta \nu_{\text{gaz}} < 0$);
 - $\Delta_r S^\circ$ de signe quelconque mais faible si la qté de matière totale de gaz est constante au cours de la réaction ($\Delta \nu_{\text{gaz}} = 0$).

- **Enthalpie libre de réaction** : μ_i potentiel chimique du constituant i

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_{\text{produits}} \nu_p \mu_p - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r \mu_r$$

- **Enthalpie libre STANDARD de réaction** : par définition $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$

↪ en pratique : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

- **Potentiel chimique et activité** : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

- ▷ Liquide ou solide pur, solvant : $a_i = 1$
- ▷ Mélange de gaz : $a_i = p_i/p^\circ$ avec $p_i = x_i P$ la pression partielle et $p^\circ = 1$ bar la pression standard de référence.
- ▷ Soluté : $a_i = c_i/c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration standard de référence.

↪ $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ avec $Q = \frac{\prod_p a_p^{\nu_p}}{\prod_r a_r^{\nu_r}}$ (quotient de réaction)

- **Loi d'action des masses** : lorsque l'équilibre est atteint, le quotient de réaction prend toujours la même valeur, appelée constante d'équilibre, quelles que soient les conditions initiales

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln Q_{\text{éq}} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad Q_{\text{éq}} = K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

- **Sens d'évolution spontanée du système** :

- ▷ si $\Delta_r G < 0 \iff Q < K^\circ$ alors évolution en sens direct ;
- ▷ si $\Delta_r G > 0 \iff Q > K^\circ$ alors évolution en sens inverse ;
- ▷ si $\Delta_r G = 0 \iff Q = K^\circ$ alors l'équilibre est atteint et le système n'évolue plus.

- **Thermodynamique de l'oxydoréduction** :

- ▷ Enthalpie libre (standard) associée à une demi-équation redox écrite dans le sens de la réduction : $\Delta_{1/2} G = -nFE$ avec n nbre d'électrons échangés, F constante de Faraday et E le potentiel de Nernst (E° potentiel standard).
- ▷ Enthalpie libre (standard) d'une réaction redox : combinaison linéaire des deux enthalpies libres associées à chaque demi-équation en reprenant les mêmes coefficients que pour l'équation bilan.

↪ p.ex. en notant (1) $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$ et (2) $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ alors pour $2 \text{Ag} + \text{Zn}^{2+} = \text{Zn} + 2 \text{Ag}^+$ on a

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_{1/2} G_{(1)}^\circ - 2 \Delta_{1/2} G_{(2)}^\circ = -2FE_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - 2 \times (-FE_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ)$$

II - État final d'une transformation chimique

Toute réaction admet une constante d'équilibre ... mais l'état final d'une transformation réelle n'est pas toujours un état d'équilibre.

• Transformation équilibrée ou totale :

- ▷ Le bilan de matière permet de calculer l'avancement maximal ξ_{\max} : si le système atteint $\xi = \xi_{\max}$, la transformation s'arrête car le réactif limitant est épuisé ;
- ▷ La LAM et les conditions initiales permettent de calculer un avancement d'équilibre $\xi_{\text{éq}}$: si le système atteint $\xi = \xi_{\text{éq}}$, la transformation s'arrête par définition de l'équilibre.
 \rightsquigarrow la transformation s'arrête au premier rencontré : $\xi_F = \min(\xi_{\max}, \xi_{\text{éq}})$.

• En pratique :

- ▷ une transformation dont le réactif limitant est un soluté ou un gaz atteint toujours un état d'équilibre ;
- ▷ seules les transformations dont le réactif limitant est un solide peuvent être totales (mais elles peuvent aussi être équilibrées !)

• Calcul pour une transformation équilibrée : $10^{-4} < K^\circ < 10^4$

- ❶ Tableau d'avancement ;
- ❷ Utiliser la LAM pour établir une équation polynômiale en $\xi_{\text{éq}}$ et la résoudre ;
- ❸ Si le réactif limitant est un solide, vérifier que $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\max}$: si ce n'est pas le cas alors la réaction est totale et $\xi_F = \xi_{\max}$.

• Calcul pour une transformation quasi-totale : $K^\circ > 10^4$

- ❶ Tableau d'avancement ;
- ❷ Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_F \simeq \xi_{\max}$ sauf celle du réactif limitant ;
- ❸ Utiliser la LAM pour calculer la quantité de matière finale du réactif limitant, qui doit être très inférieure à toutes les autres (sans quoi l'approximation « quasi-totale » est fautive).

• Cas d'une rupture d'équilibre : attention, AUCUNE valeur issue de la LAM n'a de sens.

III - Optimisation des procédés

• Facteur d'équilibre : paramètre dont une variation modifie la composition du système à l'équilibre.

- ▷ température : toujours facteur d'équilibre ;
- ▷ pression : facteur d'équilibre si consommation ou production de gaz ($\Delta\nu_{\text{gaz}} \neq 0$) ;
- ▷ fractions molaires, qui peuvent être modifiées par ajout de constituants inertes.

• Méthode d'étude quantitative : pour étudier la réponse à une modification d'un facteur d'équilibre,

- ❶ On suppose partir d'un état d'équilibre initial où $Q = K$;
- ❷ Déterminer comment évolue le quotient réactionnel ou la constante d'équilibre après modification du facteur mais **avant** toute réponse du système ;
- ❸ Comparer Q et K° après perturbation et en déduire dans quel sens le système évolue pour retrouver un nouvel état d'équilibre.

• Relation de van't Hoff : $\frac{d}{dT}(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

• Principe de modération de Le Châtelier : les déplacements d'équilibre tendent à atténuer leurs causes.

- ▷ Si on retire (resp. ajoute) une espèce chimique, elle va être de nouveau formée (resp. consommée) par la transformation ;
- ▷ Si l'on augmente la température, le système va vouloir refroidir et il évolue donc dans le sens où l'énergie thermique est absorbée, c'est-à-dire le sens endothermique ;
- ▷ Si l'on augmente la pression, le système évolue dans le sens qui diminue la quantité de matière totale de gaz (s'il y en a ... sinon la pression n'est pas facteur d'équilibre) ;
- ▷ Si l'on ajoute un constituant inerte, il n'y a pas de règle générale et il faut mener l'étude au cas par cas.