



BLAISE PASCAL
PT 2021-2022

Fiche résumé 7 – Thermodynamique

Équilibre chimique

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)

- **Sens d'évolution spontanée du système en termes d'enthalpie libre** :

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

- **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 en termes de quotient de réaction** : $\Delta_r G = RT \ln(Q/K^\circ)$

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

II - Grandeurs thermodynamiques des réactions redox

- **Travail électrique fourni par une pile** : $\delta W_e = -n\mathcal{F} U d\xi \leq |dG|$
avec n le nombre d'électrons échangés et $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ la cte de Faraday.

- **Force électromotrice** = tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite aucun courant

$$f_{\text{ém}} = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}}.$$

- **Loi de Nernst** : $\nu_{\text{Ox}} \text{Ox} + \sum_i \nu_i A_i + n e^- = \nu_{\text{Red}} \text{Red} + \sum_j \nu_j A_j$

$$\rightsquigarrow E_N = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}} \prod_i a_i^{\nu_i}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}} \prod_j a_j^{\nu_j}}$$

côté oxydant

côté réducteur

Attention aux solides ($a_{\text{solide}} = 1$) et à l'eau ($a_{\text{solvant}} = 1$).

- **Enthalpie libre de réaction** : $\Delta_r G = -n\mathcal{F} \Delta E_N$ avec les potentiels de Nernst.

\rightsquigarrow tant que les potentiels de Nernst sont différents, le système n'est pas à l'équilibre \iff lorsque le système est à l'équilibre, il y a égalité des potentiels de Nernst.

- **Enthalpie libre standard de réaction** : $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F} \Delta E^\circ$ avec les potentiels **standard**.

(retrouver le signe de ΔE° : $\Delta_r G^\circ < 0 \iff$ réaction favorisée \iff gamma dans le bon sens).

- **Constante d'équilibre** : $K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} \Delta E^\circ}$ avec n le nombre d'électrons échangés.

(retrouver le signe de ΔE° : $K^\circ > 1 \iff$ réaction favorisée \iff gamma dans le bon sens).

III - 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 $\xi = \xi_{\text{max}}$, 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 : $\xi_F = \min(\xi_{\text{max}}, \xi_{\text{éq}})$.

- **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** : $10^{-4} < K^\circ < 10^4$

- ① Tableau d'avancement ;
- ② Utiliser la LAM pour établir une équation polynômiale en $\xi_{\text{éq}}$ et la résoudre ;
- ③ Si le réactif limitant est un solide, vérifier que $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}}$: si ce n'est pas le cas alors la réaction est totale et $\xi_F = \xi_{\text{max}}$.

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

- ① Tableau d'avancement ;
- ② Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_F \simeq \xi_{\text{max}}$ sauf celle du réactif limitant ;
- ③ 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 fausse).

- **Calcul pour une transformation peu déplacée** : $K^\circ < 10^{-4}$

- ① Tableau d'avancement ;
- ② Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_F \simeq 0$ sauf celles des espèces absentes dans l'état initial ;
- ③ Utiliser la LAM pour calculer $\xi_{\text{éq}}$ et donc les quantités de matière finales de ces espèces, qui doivent être très inférieures à toutes les autres (sans quoi l'approximation « peu déplacée » est fausse) ;
- ④ Si le réactif limitant est un solide, vérifier que $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}}$: si ce n'est pas le cas alors la réaction est totale et $\xi_F = \xi_{\text{max}}$.

IV - 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 Calculer le nouveau quotient réactionnel Q' ou la nouvelle constante d'équilibre K' après modification du facteur mais **avant** toute réponse du système ;
 - ❸ Comparer Q' et K' et en déduire dans quel sens le système évolue en réponse à la perturbation 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 un!) ;
 - ▷ 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.
- **Variance** : nombre de facteurs d'équilibre intensifs qu'il est possible de fixer simultanément tout en préservant l'état d'équilibre.
 - ▷ « Inconnues » = facteurs d'équilibre potentiels : T + éventuellement P + toutes les fractions molaires sans oublier les constituants inertes ;
 - ▷ « Équations » : $LAM + \sum x_i = 1$ dans chaque phase + en cas d'espèce diphasée égalité de son potentiel chimique dans chaque phase + éventuellement des relations particulières liées au choix des conditions initiales (proportions stoéchiométriques, etc.) ;
 - ▷ Variance = nombre d'inconnues – nombre d'équations.