

LC4 : Equilibre, rupture d'équilibre

Éléments imposés possibles : Repos chimique (def cours de Martin), variance, affinité

Niveau : L2

Prérequis :

- Avancement, constante d'équilibre, quotient réactionnel (L1)
- Principes thermodynamiques (L1)
- Enthalpie libre, potentiel chimique, relation de Gibbs-Helmholtz (L2)

Difficultés :

- Utilisation des dérivées partielles
- Utiliser les bonnes grandeurs d'état
- Comprendre et appliquer les bonnes hypothèses
- Signification du potentiel chimique
- Rigueur et conventions

Séquence pédagogique

- TP synthèse Dean-stark déplacement de l'équilibre
- application du déplacement de l'équilibre à la synthèse de NH₃

Sources Thermodynamique chimique Brénon-audat Thermodynamique matériaux PC, les nouveaux précis Bréal *Chimie*³

Introduction

1 Evolution d'un système physico-chimique

Définissons notre système : système fermé pression p et température T uniformes, phases uniformes, monobare, monotherme avec une seule réaction chimique de la forme $\sum_i \nu_i A_i$

Choix de la fonction d'état pour décrire l'évolution :

U : variables naturelles : V et S (c'est dur de se mettre à S fixé) = on prend pas ça

H : variables naturelles : P et S => on prend pas ça

On prend alors G car ses variables naturelles sont (T,p)

On présente la relation de De Donder pour l'évolution spontanée

1.1 Affinité

Grécias violet chap 5 : intérêt de l'affinité

On obtient

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V}$$

Retour sur l'équation de De Donder

1.2 Constante d'équilibre

Pour un système fermé en équilibre mécanique et thermique, on a :

$$\Delta_r G = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right)$$

Or, par définition du potentiel et en négligeant la contribution de la pression, on a : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

On obtient alors

$$\Delta_r G = \left(\sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \right) = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta_r G^0 + RT \ln (\prod_i a_i^{\nu_i})$$

A l'équilibre, on a alors :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln (\prod_i a(i, eq)^{\nu_i})$$

Ou encore :

$$\prod_i a(i, eq)^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)$$

à l'équilibre, les activités ont une valeur fixée, on introduit une grandeur plus simple pour exprimer de manière plus simple $\exp \left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)$

On introduit alors la constante d'équilibre $K^0(T)$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

La constante est un nombre pur, sans dimension, qui ne dépend que de la température.

En reprenant l'expression précédente, on a

$$K^0 = \prod_i a(i, eq)^{\nu_i}$$

C'est la **Relation de Guldberg et Waage**.

Si on reprend l'expression de l'affinité en fonction des activités, on trouve alors hors équilibre :

$$\Delta_r G = -RT \ln \frac{K^0}{\prod_i a(i)^{\nu_i}} = -RT \ln \frac{K^0}{Q}$$

En introduisant Q le **quotient de réaction**.

Même expression avec \mathcal{A} pour généraliser.

Reprenons notre raisonnement sur le sens d'évolution spontanée :

Si $Q < K^0$ alors $\Delta_r G < 0$, l'évolution est alors spontanée dans le sens réactifs \rightarrow produits.

Si $Q > K^0$ alors $\Delta_r G > 0$, l'évolution est alors spontanée dans le sens réactifs \leftarrow produits.

2 Variance

(b-a chap 6) Définition

2.1 Paramètres intensifs et facteurs d'équilibre

Grécias violet chap 6, b-a chap 6

2.2 Calcul direct

On a donc un état d'équilibre vers lequel tend spontanément le système. Une fois l'équilibre atteint, le système n'évolue plus. On ne peut alors que séparer les réactifs et les produits.

Si on se place à l'équilibre, pour déplacer l'équilibre dans le sens des produits, on peut alors perturber un des paramètres dont l'équilibre dépend :

3 Paramètres influant sur l'équilibre

3.1 Température : loi de Van t'Hoff

On a :

$$\ln K^0 = -\frac{1}{RT} \Delta_r G^0$$

Dérivons par rapport à la température :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{-1}{R} \frac{d \Delta_r G^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

par Gibbs-Helmholtz.

Il s'agit de la **relation de Van't Hoff**

L'effet de la température sur la constante d'équilibre dépend alors donc du signe de l'enthalpie standard de réaction.

On sait qu'une réaction est endothermique si $\Delta_r H^0$ est positif et est exothermique si $\Delta_r H^0$ est négatif.

Principe de modération : on s'aperçoit alors que le système tend à modérer le paramètre intensif perturbé.

3.2 Pression : loi de le Châtelier

Loi : Une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz.

Pourquoi ? dérivation de A par d : on a $A = \Delta_r V dp$

3.3 Variation du nombre de moles à T et P constantes

On joue ici sur le quotient de réaction

4 Rupture d'équilibre

But : avoir une réaction totale (industrie). Pour ça, on rompt l'équilibre (def b-a chap7)

4.1 Mise en évidence

b-a chap 6§5

4.2 Définition du repos chimique, rupture d'eq

Cours martin

4.3 Application en industrie : réduction des oxydes de Fe

Grécias p154

Conclusion

Comment établir un équilibre et le caractériser dans différentes conditions (G, F, U, H). Également comment le déplacer ou le rompre pour optimiser les réactions