

Chapitre TRF 13

Equilibres chimiques

Sommaire

I. Grandeurs de réaction

- I.1. Enthalpie libre et avancement
- I.2. Grandeurs $\Delta_r X$ et $\Delta_r X^\circ$
- I.3. Calcul des grandeurs standard de réaction

II. Constante d'équilibre

- II.1. Lien entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$
- II.2. Quotient réactionnel Q_r et constante d'équilibre K°
- II.3. Calcul de constante d'équilibre K°

III. Retour sur les déplacements d'équilibre

- III.1. Variance et équilibre chimique
- III.2. Effet de la température
- III.3. Rappels sur l'effet de modification de quotient réactionnel

IV. Grandeurs d'activation

- IV.1. Profils réactionnels
 - IV.2. Relation d'Eyring
 - IV.3. Interprétation des grandeurs standard d'activation
-

I. Grandeurs de réaction

I.1. Enthalpie libre et avancement

Dans le chapitre TRF 12, nous avons considéré l'enthalpie libre G comme fonction des variables température T , pression P , et quantités de matière n_i , sans effectuer d'hypothèse sur l'origine des variations de quantités de matière (changement d'état, réaction chimique).

Dans ce chapitre, nous allons considérer que toutes les variations de quantités de matière sont dues à une réaction chimique. Les variations dn_i ne sont alors pas indépendantes les unes des autres, elles s'expriment toutes à l'aide de la variation d'avancement $d\xi$.

Application 1 Ecrire le tableau d'avancement associé à la synthèse de l'ammoniac d'équation $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$, et exprimer $dn_{\text{N}_{2(\text{g})}}$, $dn_{\text{H}_{2(\text{g})}}$ et $dn_{\text{NH}_{3(\text{g})}}$ en fonction de $d\xi$.

Toutes les quantités de matière s'expriment à l'aide de l'avancement, grâce aux coefficients stœchiométriques algébriques :

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

Ainsi :

$$dn_i = d(n_{i,0} + \nu_i \xi) = d(n_{i,0}) + d(\nu_i \xi) = d(n_{i,0}) + \nu_i d(\xi) = \nu_i d\xi$$

Nous allons donc dorénavant exprimer l'enthalpie libre G comme fonction des variables T , P et ξ . Alors :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

La dérivée partielle $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\xi}$ est la dérivée partielle $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ à composition fixe, donc $-S$ (voir chapitre TRF 12). De même la dérivée partielle $\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,\xi}$ est égale à V .

♥ A retenir

La dérivée partielle $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ est notée $\Delta_r G$ et est appelée enthalpie libre de réaction. La différentielle de l'enthalpie libre s'exprime alors :

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

⚠ Attention !

! Même s'il y a Δ dans la notation, ce N'est PAS la "variation d'enthalpie libre de réaction".

La différentielle de l'enthalpie libre s'exprime aussi à partir des deux principes de la thermodynamique :

$$dG = -SdT + VdP + \delta W' - TdS_c$$

Application 2 Démontrer cette relation.

♥ A retenir

L'enthalpie libre de réaction est liée à la création d'entropie :

$$\Delta_r G d\xi = \delta W' - T \delta S_c$$

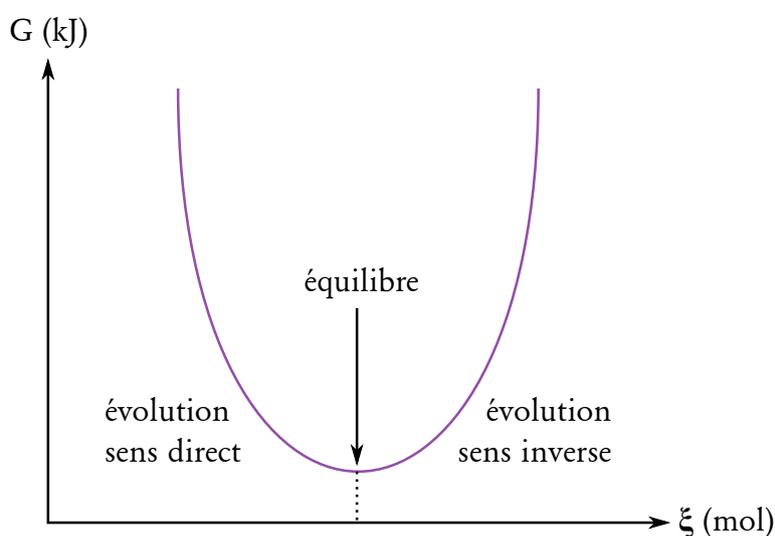
En absence de travaux autres que ceux des forces de pression (pas de travail électrique, pas d'énergie lumineuse), $\Delta_r G d\xi = -T \delta S_c \leq 0$.

Si l'enthalpie de réaction est négative, le système évolue dans le sens direct ($d\xi > 0$).

Si l'enthalpie de réaction est positive, le système évolue dans le sens inverse ($d\xi < 0$).

Si l'enthalpie de réaction est nulle, le système est à l'équilibre.

L'enthalpie libre de réaction est la pente de la courbe sur le graphique $G = f(\xi)$. D'après TRF 12, l'enthalpie libre G diminue lors de l'évolution spontanée du système, ce qui correspond au résultat montré précédemment.



I.2. Grandeurs $\Delta_r X$ et $\Delta_r X^\circ$

Par analogie il est possible de définir l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et l'entropie de réaction $\Delta_r S$.

♥ A retenir

Enthalpie de réaction $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

Entropie de réaction $\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

Ces définitions, générales, sont en particulier vérifiées quand toutes les espèces sont dans l'état standard (*cf* TRF 12). Dans ce cas elles sont notées avec $^\circ$, et sont appelées grandeurs standard de réaction : "enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ ", "entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ ", "enthalpie libre standard de réaction" $\Delta_r G^\circ$.

 **Attention !**

Il est essentiel de distinguer les grandeurs de réaction des grandeurs standard de réaction. Les premières vont servir à prévoir l'évolution du système (*cf* le critère d'évolution énoncé au paragraphe précédent), alors que les secondes vont servir à caractériser l'état d'équilibre (ce point sera développé dans la deuxième partie du chapitre). En outre les grandeurs de réaction tiennent compte de la composition (en terme de quantités) du système, ce qui n'est pas des grandeurs standard de réaction (par construction des états standard).

I.3. Calcul des grandeurs standard de réaction

Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ est un enjeu car cette valeur permettra ensuite de calculer la valeur de la constante d'équilibre. Deux grandes voies permettent de calculer l'enthalpie libre standard de réaction, selon les données à disposition.

La première méthode consiste à calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à partir de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.

 **A retenir**

Relation entre grandeurs standard de réaction : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

Application 3 Démontrer cette relation.

 **Remarque**

Les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ dépendent de la température, mais en pratique cette variation est souvent négligée. C'est l'approximation dite d'Ellingham. Dans ce cas $\Delta_r G^\circ$ est une fonction affine de la température.

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est calculée à l'aide des outils développés dans TRF 11. L'entropie standard de réaction est calculée à partir des entropies molaires standard $S_{m,i}^\circ$ des espèces. En effet, contrairement aux enthalpies, il existe une référence pour les entropies, ce qui rend inutile le passage par des réactions de formation.

 **A retenir**

Calcul de l'entropie standard de réaction :

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

avec $S_{m,i}^\circ$ l'entropie molaire standard du constituant i .

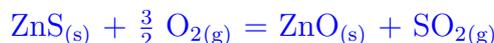
Le signe de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ correspond souvent à celui de la variation de la quantité de matière des gaz au cours de la réaction.

Application 4 Rappeler les deux grands outils utilisés pour calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

💡 Complément

L'entropie molaire est nulle pour un corps pur parfaitement cristallisé à 0 K.

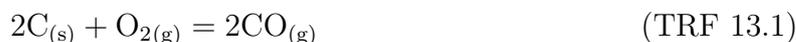
Application 5 Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction à 1350 K associée à l'équation :



Données :

Composé	ZnS _(s)	O _{2(g)}	ZnO _(s)	SO _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-202,9	0,0	-348,0	-296,9
S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	57,7	205,0	43,5	248,5

La deuxième méthode consiste à écrire l'équilibre étudié comme combinaison d'équilibres dont les enthalpies libres standard de réaction sont connues. La même combinaison est alors vérifiée sur les enthalpies libres standard de réaction. Considérons par exemple les trois équilibres suivants :



Nous pouvons remarquer que $2 \text{ (TRF 13.3)} = \text{(TRF 13.1)} + \text{(TRF 13.2)}$. Alors $2 \Delta_r G^\circ_{(\text{TRF 13.3})} = \Delta_r G^\circ_{(\text{TRF 13.1})} + \Delta_r G^\circ_{(\text{TRF 13.2})}$. Supposons que nous connaissons l'expression des deux dernières en fonction de la température :

$$\Delta_r G^\circ_{(\text{TRF 13.1})} = -221,0 - 179,4 \times 10^{-3} \times T$$

$$\Delta_r G^\circ_{(\text{TRF 13.2})} = -566,0 + 173,6 \times 10^{-3} \times T$$

Nous pouvons alors en déduire :

$$\begin{aligned} 2\Delta_r G^\circ_{(\text{TRF 13.3})} &= \Delta_r G^\circ_{(\text{TRF 13.1})} + \Delta_r G^\circ_{(\text{TRF 13.2})} \\ &= -787,0 - 5,8 \times 10^{-3} \times T \end{aligned}$$

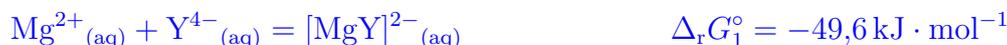
♥ A retenir

Si un équilibre (3) peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'autres équilibres : (3) = p (1) + q (2), les enthalpies standard de réaction suivent la même combinaison : $\Delta_r G_3^\circ = p \Delta_r G_1^\circ + q \Delta_r G_2^\circ$.

Cette propriété fournit un outil puissant pour l'étude des équilibres en solution aqueuses, notamment : il est possible d'ajouter facilement à un équilibre de complexation une réaction acido-basique, par exemple.

Application 6

Soient l'équilibre de complexation et l'équilibre acido-basique suivants, à 25 °C :



Calculer l'enthalpie libre standard de réaction associée à :



II. Constante d'équilibre

II.1. Lien entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$

D'après la première partie :

- Le sens d'évolution d'un système soumis à un équilibre chimique peut être prévu par le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.
- Il est possible de calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à partir d'autres données thermodynamiques.

Il serait donc judicieux d'obtenir une relation entre ces deux grandeurs.

Le chapitre TRF 12 a permis d'exprimer le potentiel chimique d'un constituant sous la forme :

$$\mu_i(T, P, \text{compo.}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

avec $\mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique standard et a_i l'activité du constituant, dont l'expression dépend de l'état physique.

Remarque

Dans le cas des espèces en solution, du fait de l'état de référence choisi, l'équivalent de $\mu_i^\circ(T)$ est noté $\mu_i^{\circ, \infty}(T)$. Cette distinction ne sera néanmoins pas opérée la suite.

L'enthalpie libre de réaction peut s'exprimer à l'aide des potentiels chimiques. En effet, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

et $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

Or $dn_i = \nu_i d\xi$ (premier paragraphe). Donc par unicité de la forme différentielle, $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$.

Ainsi

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i \\ &= \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)) \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + \sum_i \nu_i RT \ln(a_i) \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \ln(a_i^{\nu_i}) \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \end{aligned}$$

Le premier terme $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$ est l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$, le terme $\prod_i a_i^{\nu_i}$ est le quotient réactionnel Q_r .

 **Attention !**

Si le quotient réactionnel est simplement noté Q , il ne faut pas le confondre avec le transfert thermique.

 **A retenir**

Relation entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$$

II.2. Quotient réactionnel Q_r et constante d'équilibre K°

L'enthalpie libre de réaction est nulle à l'équilibre thermodynamique, d'après le critère d'évolution et d'équilibre énoncé précédemment. Ainsi

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(Q_{r,eq})$$

où $Q_{r,eq}$ est la valeur du quotient réactionnel à l'équilibre.

Cette valeur ne dépend que de la température, puisque l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ ne dépend que de la température par construction. La valeur du quotient réactionnel à l'équilibre est appelée constante d'équilibre thermodynamique, ou plus simplement constante d'équilibre ou constante thermodynamique, et est notée $K^\circ(T)$.

 **A retenir**

La constante thermodynamique d'équilibre est définie par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$$

soit :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

 **Complément**

La constante thermodynamique est donc définie à partir de l'enthalpie libre G et tient donc compte des effets enthalpiques ("Est-il favorable de couper telle liaison pour former telle autre?"), mais aussi des effets entropiques ("Le désordre induit par la formation d'espèces gazeuses est-il suffisant pour contrer les effets enthalpiques?"). Ce simple nombre, qui ne dépend que la température, cache donc en fait une information très riche.

D'après l'expression du quotient réactionnel fournie précédemment, la constante d'équilibre s'exprime ainsi :

$$K^\circ(T) = Q_{r,eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

Cette relation, parfois appelée loi d'action des masses ou relation de Guldberg et Waage, indique que quel que soit l'état initial, le produit $\prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$ prend toujours la même valeur pour un équilibre donné à une température donnée. Elle est généralement utilisée pour obtenir la composition à l'équilibre, connaissant la valeur de K° .

II.3. Calcul de constante d'équilibre K°

Attention !

Dans un exercice, la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° est généralement déterminée à l'aide d'autres données thermodynamiques, comme détaillé ci-dessous. Il est très rare d'avoir à utiliser l'expression avec les activités pour calculer la valeur de K° . Cette expression sert au contraire à obtenir la composition à l'équilibre connaissant la valeur de la constante d'équilibre K° , comme détaillé dans le chapitre TRF 01.

En chimie des solutions aqueuses, il est d'usage de caractériser les équilibres par leurs constantes thermodynamiques associées : constante d'acidité K_a , produit de solubilité K_s , constante de formation de complexe β_n (voir TRF 18). Il est donc souhaitable de pouvoir calculer la valeur d'une constante d'équilibre directement à partir de valeurs d'autres constantes d'équilibres.

A retenir

Si un équilibre (3) s'écrit comme combinaison linéaire d'équilibres (1) et (2) :

$$(3) = p \times (1) + q \times (2)$$

alors :

$$K_3^\circ = (K_1^\circ)^p \times (K_2^\circ)^q$$

Application 7 Démontrer cette relation.

Application 8 Calculer la constante d'équilibre de la réaction acido-basique suivante :



Données :

$$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}) = \text{p}K_{a1} = 4,8;$$

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) = \text{p}K_{a2} = 14,0$$

III. Retour sur les déplacements d'équilibre

III.1. Variance et équilibre chimique

Considérons l'équilibre d'équation suivante :



Les deux solides sont supposés totalement non miscibles. Il n'y a pas d'autre espèce que celles indiquées, notamment en phase gazeuse (pas d'air). Les paramètres intensifs descriptifs du système sont la température T et la pression totale P . La pression partielle P_{CO_2} est égale à la pression totale, le dioxyde de carbone étant la seule espèce gazeuse. La température T et la pression P sont liées par la constante d'équilibre K° :

$$K^\circ(T) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} = \frac{P}{P^\circ}$$

Si l'opérateur fixe la température T , donc la constante d'équilibre K° , la pression P est fixée : $P = K^\circ(T) \times P^\circ$. Réciproquement si la pression totale P est fixée, la constante d'équilibre l'est aussi, et une seule température convient pour que le quotient réactionnel Q_r soit égal à la constante d'équilibre K° .

L'opérateur ne dispose que d'un seul degré de liberté : température T ou pression P . Le système est monovariant. Si l'opérateur fixe la température T et qu'il décide de fixer la pression à une valeur différente de $K^\circ(T) \times P^\circ$, le système ne peut être à l'état d'équilibre : une des phases disparaît. Cette situation est qualifiée de rupture d'équilibre. Elle se produit dès que l'opérateur fixe la valeur de plus de paramètres intensifs que ce qui est autorisé par la variance (qui traduit les contraintes qui existent entre ces paramètres).

Une autre situation de rupture d'équilibre peut se produire : s'il n'y a pas assez de réactif pour que l'avancement atteigne la valeur définie par la constante d'équilibre. Imaginons par exemple que nous souhaitions réaliser l'équilibre précédent en plaçant 0,25 g de carbonate de calcium solide dans un récipient de 41,5 L maintenu à 1093 K, comme proposé dans le sujet Agro-Véto 2011. La masse molaire du carbonate de calcium est $100,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La constante d'équilibre à 1093 K vaut 0,2.

Application 9 Déterminer la composition finale.

La quantité de matière initiale de réactif est :

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{0,25}{100,1} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Pour satisfaire la constante d'équilibre, la quantité de matière de dioxyde de carbone doit être :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{K^\circ(T) \times P^\circ \times V}{RT} = \frac{0,2 \times 1,00 \times 10^5 \times 41,5 \times 10^{-3}}{8,314 \times 1093} = 9,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Compte-tenu des coefficients stœchiométriques, la réaction produit au maximum $2,5 \times 10^{-3}$ mol de dioxyde de carbone, l'équilibre ne peut donc être atteint. La réaction se produira jusqu'à la disparition du carbonate de calcium solide. Cela se retrouve par le fait que l'affinité soit en permanence positive, la pression étant inférieure à la pression d'équilibre, puisqu'il n'y a pas assez de gaz. Il y a donc bien rupture d'équilibre dans ce cas également.

Remarque

La réaction se déroule jusqu'à la disparition du réactif, alors que la constante d'équilibre ne vaut que 0,2. Cela montre que la valeur de la constante d'équilibre ne suffit pas pour prévoir si la réaction va s'effectuer jusqu'à consommation intégrale d'un réactif ou non.

En pratique, les ruptures d'équilibre se produisent souvent en présence d'une phase solide. Il n'y a pas de rupture d'équilibre lorsque toutes les espèces sont en solution aqueuse, elles sont toutes présentes à l'état final, éventuellement en quantités très faibles (il est donc abusif d'écrire "0" dans ce cas).

A retenir

Une rupture d'équilibre consiste en la disparition d'une des espèces présente dans un équilibre chimique. Elle peut se produire si l'opérateur choisit plus de valeurs de paramètres intensifs que ce qui est permis par la variance, ou si un réactif n'est pas présent en quantité suffisante.

Application 10 *D'après Centrale-Supélec TSI 2012*

On considère la réaction d'équation : $\text{UO}_2(\text{s}) + 4 \text{HF}(\text{g}) = \text{UF}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

On maintient la température à 700 K et la pression totale à 1 bar.

On donne : $\Delta_r G^\circ(T) = -235,2 + 0,2435T$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Déterminer la composition finale en partant de 0,1 mole de UO_2 et 1 mole de HF.

III.2. Effet de la température

Lorsque le calcul de la variance l'autorise, l'opérateur peut contrôler la température T , donc la constante d'équilibre K° . Il est alors pertinent de s'interroger sur la valeur de la température optimale, dans le but d'améliorer le rendement de la transformation. En revanche, chauffer un milieu réactionnel à un coût : cette donnée ne sera pas intégrée ici, alors qu'elle est essentielle pour l'industriel.

A retenir

Relation de Van't Hoff :

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

Si l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est nulle, la constante d'équilibre ne dépend pas de la température. L'opérateur peut alors modifier la température sans effet sur le système. La température n'est pas facteur d'équilibre.

Attention !

Une grandeur est facteur d'équilibre si elle a une influence sur cet équilibre. Dans le cas évoqué, la température n'est donc PAS facteur d'équilibre.

Si l'enthalpie standard de réaction est positive, c'est-à-dire si la transformation est endothermique, la constante d'équilibre augmente quand la température augmente. A l'inverse la constante d'équilibre diminue quand la température augmente pour une transformation exothermique.

Considérons un système siège d'une transformation endothermique. Imaginons que ce système soit à l'équilibre à température ambiante, soit 298 K. Cela signifie que le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre à cette température : $Q_r = K^\circ(298 \text{ K})$.

Si la température augmente jusqu'à une valeur $T_1 > 298 \text{ K}$, la constante d'équilibre augmente (transformation endothermique). Alors

$$Q_r = K^\circ(298 \text{ K}) < K^\circ(T_1)$$

Alors :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) \\ &= -RT \ln(K^\circ(T_1)) + RT \ln(Q_r) \\ &= RT \ln\left(\frac{K^\circ(298 \text{ K})}{K^\circ(T_1)}\right) < 0 \end{aligned}$$

Le système évolue donc dans le sens direct (le critère d'évolution est $\Delta_r G \times d\xi < 0$).

♥ A retenir

L'effet de la modification d'un paramètre sur la composition à l'équilibre est étudié en considérant un état initial d'équilibre, et en calculant l'enthalpie libre de réaction après la perturbation :

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$$

Le critère d'évolution $\Delta_r G \times d\xi < 0$ permet de conclure.

Application 11 D'après CAPES Externe 2012

Nous nous intéressons à l'équilibre de solubilisation du dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{aq})}$. Quelle est l'influence d'une augmentation isobare de température ? En déduire dans quelles zones du globe terrestre l'océan joue le plus son rôle de pompe à CO_2 .

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{aq})}) = -413,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La relation de Van't Hoff permet de calculer la constante d'équilibre à une température T_2 connaissant la constante d'équilibre à une température T_1 et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, supposée indépendante de la température. En effet, la relation de Van't Hoff implique :

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln(K^\circ(T)) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

soit

$$[\ln(K^\circ(T))]_{T_1}^{T_2} = \left[-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right]_{T_1}^{T_2}$$

donc

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

Application 12 Le procédé contact sert à la synthèse de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Dans ce procédé, le dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(\text{g})}$ (provenant de minerais sulfurés par exemple) est oxydé par le dioxygène de l'air en trioxyde de soufre, selon :



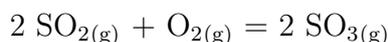
Calculer $K^\circ(1373 \text{ K})$.

Données : $\Delta_r H^\circ = -192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K^\circ(1073 \text{ K}) = 9,62 \times 10^6$

III.3. Rappels sur l'effet de modification de quotient réactionnel

La variation de température entraînait dans le paragraphe la modification de K° qui rendait l'enthalpie libre de réaction non nulle. Un autre moyen consiste à agir sur le quotient réactionnel. En particulier, s'il y a des espèces gazeuses, il est envisageable de modifier la pression. Il peut également être envisagé de modifier la quantité de matière d'une espèce.

Considérons l'équilibre du procédé contact :



Le quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \frac{P_{\text{SO}_3}^2 P^\circ}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} P^\circ}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2} P}$$

Supposons le système initialement à l'équilibre : $Q_r = K^\circ$. Après une augmentation de pression à température et composition fixées, le système est hors équilibre : $Q_r < K^\circ$. L'enthalpie libre de réaction est négative : le système évolue dans le sens direct.

Remarque

Dans le cas où la somme des coefficients stœchiométriques des gaz réactifs est identique à celle des gaz produits, la pression se simplifie dans l'expression du quotient de réaction. La pression n'est alors pas facteur d'équilibre. C'est par exemple le cas pour l'équilibre d'équation : $\text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} = \text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{2(\text{g})}$.

Application 13 Vérifier que la pression n'a pas d'effet, en exprimant le quotient réactionnel.

Application 14 Prévoir l'effet d'un ajout de trioxyde de soufre sur l'exemple du procédé contact.

Application 15 Prévoir l'effet d'un ajout de diazote sur l'exemple du procédé contact.

Remarque

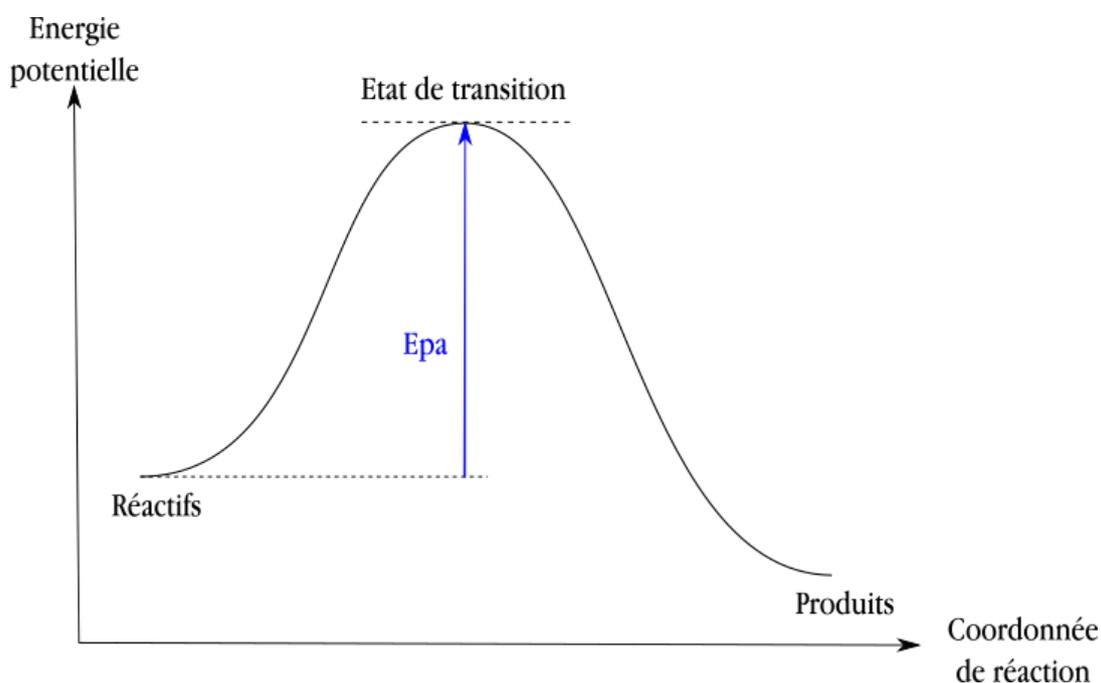
Une espèce qui n'intervient pas dans l'équation de réaction, appelée constituant inactif, peut néanmoins avoir un effet sur la composition à l'équilibre.

IV. Grandeurs d'activation

Les concepts d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre, introduits ici pour des raisonnements de thermodynamique, sont également utilisés dans un modèle cinétique, à travers les grandeurs d'activation.

IV.1. Profils réactionnels

L'énergie d'un système soumis à une réaction chimique évolue au cours de celle-ci, du fait des modifications d'interactions électrostatiques entre particules. Le profil réactionnel représente cette évolution. L'abscisse, appelée coordonnée de réactionnel, est un nombre qui quantifie les changements géométriques au cours de la réaction (construit à partir de longueurs de liaisons, d'angles entre liaisons, ...).



La différence de niveaux entre réactifs et produits traduit la stabilité relative de ces deux systèmes, prise en compte dans les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ("prise en compte" car l'ordonnée n'est pas ici l'enthalpie libre du système).

Un point remarquable est le maximum de la courbe, appelé état de transition (la zone autour de l'état de transition est parfois appelée "complexe activé"). Sur la représentation précédente il n'y a qu'un seul état de transition, la réaction est dite élémentaire.

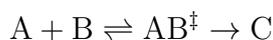
Application 16 Donner un exemple de réaction de chimie organique en un acte élémentaire. Proposer également une réaction admettant un intermédiaire réactionnel, et tracer le profil énergétique associé.

L'écart énergétique entre les réactifs et l'état de transition est à l'origine des caractéristiques cinétiques de la réaction. L'existence de cette barrière énergétique est associée à l'effet de la température sur la cinétique : l'augmentation de température permet de franchir plus facilement cette barrière. Ce point est notamment décrit par la relation empirique d'Arrhénius, via l'énergie d'activation.

Application 17 Rappeler la loi d'Arrhénius.

IV.2. Relation d'Eyring

Une approche théorique a été formulée en appliquant les outils de la thermodynamique à un pseudo-équilibre entre les réactifs et l'état de transition. La réaction $A + B \rightarrow C$ est alors décomposée de la manière suivante :



(le symbole \ddagger , "double obèle", symbolise les grandeurs associées à l'état de transition.)

En adoptant une description thermodynamique pour $A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger$, on introduit K^\ddagger , ΔG^\ddagger (enthalpie libre standard d'activation, le symbole $^\circ$ est généralement omis), ΔH^\ddagger (enthalpie standard d'activation) et ΔS^\ddagger (entropie standard d'activation) tels que :

$$-RT \ln(K^\ddagger) = \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

La vitesse de réaction est la vitesse de formation de C, donc :

$$v = k^\ddagger[AB^\ddagger] = k^\ddagger K^\ddagger[A][B] = k^\ddagger \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)[A][B] = k^\ddagger \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)[A][B]$$

Des résultats de thermodynamique statistique permettent d'obtenir $k^\ddagger = \frac{k_B \times T}{h}$ (k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck). On obtient alors la relation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B \times T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

Remarque

Un énoncé peut demander de déterminer l'enthalpie standard d'activation et l'entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, mais la relation d'Eyring doit être fournie.

IV.3. Interprétation des grandeurs standard d'activation

Des interprétations sont parfois effectuées, notamment sur l'entropie standard d'activation. L'idée est de comparer le "désordre" dans l'état de transition au "désordre" au niveau des réactifs. Si l'état de transition est relativement désordonné, l'entropie standard d'activation est positive et assez élevée. Néanmoins ces interprétations sont délicates, surtout pour des phases autres que gazeuses, car il faut aussi tenir compte des changements d'organisation du solvant.

L'usage d'un catalyseur modifie également les caractéristiques cinétiques d'une réaction, donc les grandeurs standard d'activation. Le mode d'action d'un catalyseur consiste à modifier le chemin réactionnel suivi. C'est-à-dire que dans la surface multidimensionnelle décrivant l'énergie potentielle du système en fonction des caractéristiques géométriques, la coordonnée réactionnelle suivie n'est plus la même. Comme lorsque le point de départ et le point d'arrivée d'une randonnée en montagne sont inchangés, mais qu'un autre chemin, avec moins de dénivelé, est privilégié.

Corrections

Application 1

	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3 \text{H}_{2(\text{g})}$	+	$2 \text{NH}_{3(\text{g})}$	$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
Etat initial	n_1		n_2		n_3	n
Etat quelconque	$n_1 - \xi$		$n_2 - 3\xi$		$n_3 + 2\xi$	$n - 2\xi$
Etat d'équilibre	$n_1 - \xi_{\text{éq}}$		$n_2 - 3\xi_{\text{éq}}$		$n_3 + 2\xi_{\text{éq}}$	$n - 2\xi_{\text{éq}}$

avec $n = n_1 + n_2 + n_3$. Ainsi :

$$\begin{aligned} dn_{\text{N}_{2(\text{g})}} &= d(n_1 - \xi) = -d\xi \\ dn_{\text{H}_{2(\text{g})}} &= d(n_2 - 3\xi) = -3d\xi \\ dn_{\text{NH}_{3(\text{g})}} &= d(n_3 + 2\xi) = 2d\xi \end{aligned}$$

Application 2

$$\begin{aligned} dU &= -PdV + \delta W' + \delta Q \\ dS &= \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \\ dG &= d(U + PV - TS) \\ &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= -PdV + \delta W' + \delta Q + PdV + VdP - T \left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \right) - SdT \\ &= -SdT + VdP + \delta W' - T\delta S_c \end{aligned}$$

Application 3

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial (H - TS)}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

Vraie en particulier dans les conditions standard.

Application 4 Loi de Hess, et cycles thermodynamiques.

Application 5

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_f H^\circ(\text{ZnS}_{(\text{s})}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) \\ &= -(-202,9) - \frac{3}{2} \times 0,0 + (-348,0) + (-296,9) \\ &= -442,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(transformation exothermique)

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= -S_m^\circ(\text{ZnS}_{(\text{s})}) - \frac{3}{2} S_m^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + S_m^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) + S^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) \\ &= -57,7 - \frac{3}{2} \times 205,0 + 43,5 + 248,5 \\ &= -73,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(cohérent avec la diminution de la quantité de gaz)

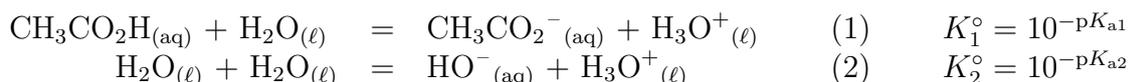
$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(1350 \text{ K}) &= \Delta_r H^\circ - 1350 \times \Delta_r S^\circ \\ &= -442,0 - 1350 \times (-73,2 \times 10^{-3}) \\ &= -343 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Application 6 $\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ = -49,6 + 58,8 = 9,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Application 7

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^\circ &= p \Delta_r G_1^\circ + q \Delta_r G_2^\circ \\ \Leftrightarrow -RT \ln(K_3^\circ) &= -p RT \ln(K_1^\circ) - q RT \ln(K_2^\circ) \\ \Leftrightarrow \ln(K_3^\circ) &= p \ln(K_1^\circ) + q \ln(K_2^\circ) \\ \Leftrightarrow \ln(K_3^\circ) &= \ln((K_1^\circ)^p) + \ln((K_2^\circ)^q) \\ \Leftrightarrow \ln(K_3^\circ) &= \ln((K_1^\circ)^p \times (K_2^\circ)^q) \\ \Leftrightarrow K_3^\circ &= (K_1^\circ)^p \times (K_2^\circ)^q \end{aligned}$$

Application 8 Equations de réactions qui permettent de définir les données :



$$(3) = (1) - (2), \text{ donc : } K_3^\circ = K_1^\circ \times (K_2^\circ)^{-1} = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{(14,0 - 4,8)} = 10^{9,2}$$

Application 10

$$K^\circ(700 \text{ K}) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(700 \text{ K})}{RT}\right) = \exp\left(\frac{(235,2 - 0,2435 \times 700) \cdot 10^3}{8,314 \times 700}\right) = 6,79 \times 10^4$$

	UO _{2(s)}	+	4 HF _(g)	=	UF _{4(s)}	+	2 H ₂ O _(g)	$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
Etat initial	0,1		1		0		0	1,1
Etat quelconque	0,1 - ξ		1 - 4 ξ		ξ		2 ξ	1,1 - 2 ξ
Etat d'équilibre	0,1 - $\xi_{\text{éq}}$		1 - 4 $\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		2 $\xi_{\text{éq}}$	1,1 - 2 $\xi_{\text{éq}}$

$$K^\circ = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2(P^\circ)^2}{P_{\text{HF}}^4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2(n_{\text{tot}}^{\text{gaz}})^2(P^\circ)^2}{n_{\text{HF}}^4 P^2} = \frac{(2\xi_{\text{éq}})^2 \times (1,1 - 2\xi_{\text{éq}})^2 \times 1}{(1 - 4\xi_{\text{éq}})^4 \times 1} \text{ soit } \xi_{\text{éq}} = 0,24 \text{ mol}$$

Avancement impossible (pas assez de dioxyde d'uranium UO₂) : rupture d'équilibre.

Composition finale : $1 - 4 \times 0,24 = 0,04$ mol de HF_(g), 0,24 mol de UF_{4(s)} et 0,48 mol de H₂O_(g).

Application 11

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -413,8 - (-393,5) = -20,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La transformation est exothermique. Sa constante d'équilibre diminue quand la température augmente. Le dioxyde de carbone est donc plus absorbé par les océans aux pôles qu'à l'équateur.

Application 12

$$\ln(K^\circ(1373 \text{ K})) = \ln(9,62 \times 10^6) - \frac{-192 \times 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1073} \right) = 11,4$$

soit $K^\circ(1373 \text{ K}) = e^{11,4} = 8,93 \times 10^4$. L'équilibre est moins favorable qu'à 1073 K.

$$\text{Application 13 } Q_r = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}}$$

Application 14 n_{SO_3} et $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$ augmentent donc Q_r augmente et devient supérieure à K° . L'enthalpie libre de réaction est positive, le système évolue dans le sens indirect.

Application 15 $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$ augmente donc Q_r augmente et devient supérieure à K° . L'enthalpie libre de réaction est positive, le système évolue dans le sens indirect. Il est donc préférable d'utiliser du dioxygène pur plutôt que de l'air.

Application 16 Réaction élémentaire : Diels-Alder, substitution nucléophile bimoléculaire.

Réaction avec un intermédiaire : substitution nucléophile monomoléculaire ; courbe avec un minimum haut encadré par deux maxima.