

VI.1– Réactions en milieu homogène gazeux :**1) Loi d'action de masse :**

On suppose que le mélange gazeux est un mélange de gaz parfaits. C'est donc un mélange idéal. On rappelle alors l'expression de l'activité d'un constituant i :

$$a_i = \frac{x_i P}{P^o} = \frac{P_i}{P^o}$$

On obtient donc:

$$\frac{\prod_{i,pr} p_i^{v_i}}{\prod_{i,r} p_i^{v_i}} (P^o)^{-\Delta v} = K(T) \quad (1)$$

avec :

$$\Delta v = \sum_{i,pr} v_i - \sum_{i,r} v_i$$

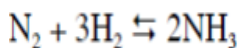
ou, de manière équivalente :

$$\frac{\prod_{i,pr} x_i^{v_i}}{\prod_{i,r} x_i^{v_i}} \left(\frac{P^o}{P} \right)^{-\Delta v} = K(T) \quad (2)$$

Connaissant les conditions initiales, l'une ou l'autre des deux égalités (1) et (2) permet de calculer la composition à l'état d'équilibre naturel.

Exemple :

Prenons l'exemple de la synthèse du gaz ammoniac (tous les constituants sont gazeux) en choisissant des conditions initiales :



$$1-\xi \quad 3-3\xi \quad 2\xi \quad n_{tot} = 4-2\xi$$

Dans le gaz Les fractions molaires pour les trois gaz sont respectivement :

$$x_{\text{N}_2} = \frac{1-\xi}{2(2-\xi)} \quad x_{\text{H}_2} = \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} \quad x_{\text{NH}_3} = \frac{\xi}{2-\xi}$$

La loi d'action de masses s'écrit alors :

$$K = \frac{16(2-\xi)^2 \xi^2}{27(1-\xi)^4} \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-2}$$

Le domaine de variation de l'avancement va de $\varepsilon = \varepsilon_{\min} = 0$ à $\varepsilon = \varepsilon_{\max} = 1$. Dans le même temps, le rapport au second membre de l'égalité ci-dessus varie de 0 à l'infini.

2) Constantes d'équilibre dérivées :

On peut définir $K(T)$ comme étant la constante d'équilibre. On peut cependant définir des constantes dérivées, même si ce n'est pas indispensable. Ainsi, les égalités ci-dessus impliquent :

$$\frac{\prod_{i,p,r} p_i^{v_i}}{\prod_{i,r} p_i^{v_i}} = K(T)(p^o)^{\Delta v} = K_p(T)$$

On définit ainsi la constante K_p qui n'est fonction que de T mais qui n'est pas sans dimension (sauf si $\Delta v = 0$).

$$\frac{\prod_{i,p,r} x_i^{v_i}}{\prod_{i,r} x_i^{v_i}} = K(T) \left(\frac{p}{p^o} \right)^{-\Delta v} = K_x(T, p)$$

On définit la constante K_x qui est sans dimension mais fonction de T et p (sauf si $\Delta v = 0$).

Ces deux constantes permettent parfois des raisonnements plus directs. Toutefois, il est toujours possible de ne raisonner qu'avec la constante K .

IV.2.1 Réactions en milieu homogène liquide :

1) Loi d'action de masse :

On suppose pour simplifier que le mélange liquide est idéal, ou que l'on se trouve dans la limite idéalement diluée. On rappelle alors l'expression approchée de l'activité d'un constituant:

$$a_i = x_i$$

La notion de pression partielle n'a évidemment plus aucun sens ici. La formule ci-dessus suppose que l'on néglige la variation avec la pression des constituants purs.

On obtient donc maintenant :

$$\frac{\prod_{i,p,r} x_i^{v_i}}{\prod_{i,r} x_i^{v_i}} = K(T)$$

Le raisonnement utilisé dans le cas des gaz s'applique. Lorsque l'on fait varier l'avancement de $\varepsilon_{\min}$ à $\varepsilon_{\max}$, le quotient de réaction varie de 0 à l'infini. L'égalité $Q = K(T)$ a donc toujours une solution et il n'y a jamais rupture d'équilibre. Ce résultat est donc général à toutes les réactions en milieu homogène :

Pour une réaction en milieu homogène, il n'y a jamais rupture d'équilibre et donc jamais, en toute rigueur, de réaction totale.

Cependant, $K(T)$ est souvent très grand ou très petit, car c'est une exponentielle. Une réaction est donc souvent fortement déplacée dans un sens. On parle alors de réaction **quantitative**.

2) Constantes d'équilibre dérivées :

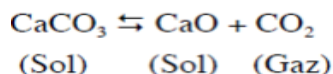
Cette fois, il n'est pas question de définir une constante K_p (les pressions partielles ne sont plus définies). L'expression de la constante K donnée ci-dessus montre qu'ici $K_X = K$. Ce n'est alors qu'une fonction de T (c'est logique, la dépendance en p a été négligée au début du calcul).

IV.2.2 Réactions en milieu hétérogène :

Il s'agit de réactions mettant en jeu au moins deux phases, par exemple une phase liquide et une phase gazeuse, ou bien une phase solide et une phase gazeuse. Rappelons que les solides peuvent en général être considérés comme des corps purs. Plusieurs solides peuvent intervenir dans une réaction. Chacun d'eux sera alors décrit comme un corps pur.

1) Un premier exemple :

Considérons l'exemple ci-dessous :



Il s'agit bien d'une réaction en milieu hétérogène, car mettant en jeu deux solides, corps purs (CaCO_3 et CaO) et un gaz, (CO_2), et donc trois phases.

Ecrivons la loi d'action de masse associée à cet équilibre :

$$\frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}} = K(T)$$

L'activité de chacun des deux solides, corps purs, sera prise égale à 1 (ce qui revient à négliger la dépendance avec p de leur activité). L'activité de CO_2 , décrit comme un gaz parfait, est égale à $p_{\text{CO}_2} / p^\circ$. Donc, si tous les constituants sont présents (si l'équilibre n'est pas rompu) :

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} = K(T)$$

Ainsi, la pression partielle de CO_2 est fixée par la constante d'équilibre. Elle ne dépend que de la température. Imaginons alors l'expérience suivante :

- On place n_0 moles de CaCO_3 dans un volume V à la température T et on laisse l'équilibre s'établir. Il se forme donc CaO et CO_2 . Le dioxyde de carbone fixe à lui seul la pression dans le récipient. Soit n le nombre de moles de CO_2 formées. En négligeant le volume occupé par les solides, on a :

$$p_{\text{CO}_2} V = nRT$$

Donc, si l'équilibre n'est pas rompu :

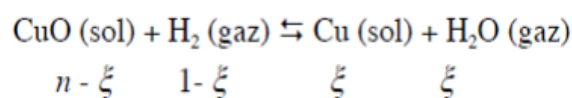
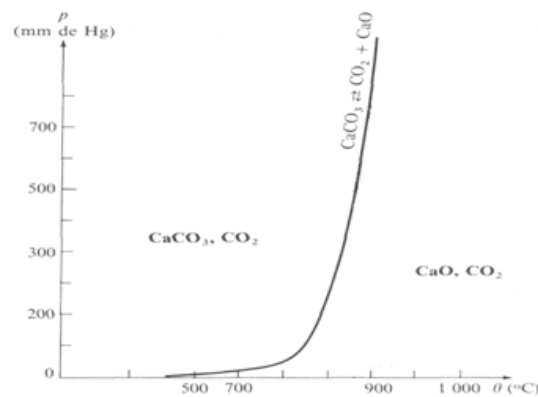
$$n = \frac{p^0 V K(T)}{RT}$$

Le nombre de moles de CO_2 est finalement imposé par la loi d'action de masse. Toutefois, n reste nécessairement inférieur à n_0 . Si V est trop grand, la relation ci-dessus ne pourra plus être vérifiée et la réaction sera totale dans le sens 1. V ne peut donc pas avoir une valeur quelconque si l'on veut éviter la rupture d'équilibre.

De même, si l'on cherche à imposer à la fois la température et la pression, il y a en général rupture d'équilibre. Seules les valeurs de T et p reliées par la relation $p = p^0 K(T)$ permettent d'obtenir l'équilibre. Dans le plan (température, pression), ceci permet de tracer une ligne qui sépare deux domaines où l'équilibre est rompu (figure ci-dessous). On notera l'analogie existant avec le diagramme d'états d'un corps pur qui présente également des lignes de transition séparant des domaines (gaz, liquide ou solide).

2) Un deuxième exemple :

Pour préciser les arguments et comprendre la différence avec le cas homogène, considérons l'exemple ci-dessous (la température de l'expérience est telle que H_2O est gazeux) :



Ainsi, les nombres de moles de CuO et de H_2 au départ sont respectivement égaux à n et 1. En pratique, la valeur de K à la température considérée est très grande devant 1 (de l'ordre de 10^{17} par exemple). Le quotient de réaction s'écrit en fonction de l'avancement :

$$Q = \frac{\xi}{1 - \xi}$$

Ce quotient varie de 0 à l'infini quand ξ varie de 0 à 1. Reste maintenant à connaître les valeurs de $\varepsilon_{\min}$ et $\varepsilon_{\max}$. Dans tous les cas, on a $\varepsilon_{\min} = 0$. Par contre, la valeur de $\varepsilon_{\max}$ dépend de n :

- Si $n > 1$, $\varepsilon_{\max} = 1$ (H_2 (gaz) est le réactif limitant),
- Si $n < 1$, $\varepsilon_{\max} = n$ (CuO (sol) est le réactif limitant),

Dans le premier cas, Q varie en 0 et l'infini quand ε varie de $\varepsilon_{\min}$ à $\varepsilon_{\max}$. L'argument est le même que dans le cas homogène, il n'y a pas de rupture d'équilibre.

Dans le deuxième cas, Q varie en 0 et $n/(1-n)$ quand ε varie de $\varepsilon_{\min}$ à $\varepsilon_{\max}$. L'équation $K = Q$ n'a pas nécessairement de solution. En fait, dans l'exemple choisi, $K \gg 1$ impose $\varepsilon_{\text{eq}} \approx 1$, si l'équilibre n'est pas rompu. Ceci n'est plus possible si $n < 1$. La rupture d'équilibre vient du fait que ce n'est plus un gaz qui est le réactif limitant.

Généralisons :

Contrairement au cas de la réaction en milieu homogène, on peut donc avoir rupture d'équilibre dans le cas hétérogène. Les exemples traités ci-dessus permettent de comprendre la différence entre les deux situations. Ainsi, l'activité d'un solide reste égale à 1, même lorsque le nombre de moles de ce solide tend vers zéro. Ce solide peut donc disparaître sans que le quotient de réaction devienne nul ou infini et la démonstration faite dans le cas homogène ne s'applique plus. On comprend donc que cet argument est général, en particulier lorsque des solides (ou des liquides) sont décrits comme des corps purs et sont impliqués dans la réaction bilan.

3) Variance :

De manière générale, on définit la variance associée à une réaction bilan par la relation :

$$v = c + 2 - \varphi$$

où c est le nombre de constituants indépendants et φ le nombre de phases en présence. Ainsi, si l'on considère l'équilibre de dissociation de CaCO_3 , il y a au total 3 constituants, mais une relation les relie (la réaction bilan). Donc le nombre de constituants indépendants est égal à 2. Il y a de plus 3 phases (2 phases solides et une phase gaz) donc la variance est égale à 1. Cette valeur indique que l'on ne peut choisir qu'un paramètre extérieur pour atteindre l'équilibre. Ainsi, si l'on fixe la température, la pression est imposée lorsque l'équilibre est atteint (voir figure précédente). Dans le cas d'une réaction bilan dont la variance est égale à 2, on peut fixer indépendamment la température et la pression.

IV.6 Déplacement des équilibres dans le cas des systèmes fermés :

1) Relations entre les grandeurs molaires standards de réaction :

L'expression de la relation de Gibbs-Helmoltz :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{RT} \right)_{p,N} = -\frac{H}{RT^2}$$

On a alors (une dérivée partielle n'est pas nécessaire car les grandeurs standards ne dépendent que de T) :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_{\text{mol}}^{\circ}}{RT} \right) = -\frac{H_{\text{mol}}^{\circ}}{RT^2}$$

En dérivant l'expression de $\Delta_r G^{\circ}$ par rapport à T :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT} \right) = -\frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}.$$

En utilisant

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}.$$

On obtient (loi de Van't Hoff) :

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

2) Evolution avec la température à pression constante :

La relation ci-dessus permet de prévoir dans quel sens se déplace une réaction, lorsqu'on change la température, à pression constante, **sans rajouter ou enlever de réactifs ou de produits de la réaction** (donc pour un système fermé).

Une augmentation de K traduit un déplacement dans le sens 1, une diminution de K traduit un déplacement dans le sens 2. L'égalité ci-dessus montre que seul le signe de $\Delta_r H^{\circ}$ influence le sens de variation obtenu :

- Si $\Delta_r H^{\circ}$ est positif (on dit que la réaction est endothermique dans le sens 1, K augmente quand T augmente, ce qui se traduit par un déplacement de l'équilibre dans le sens 1.
- Si $\Delta_r H^{\circ}$ est négatif (on dit que la réaction est exothermique dans le sens 1), K diminue quand T augmente, ce qui se traduit par un déplacement de l'équilibre dans le sens 2.

3) Evolution avec la pression à température constante :

L'effet de la pression, à température constante pour un système fermé. La pression ne jouant aucun rôle sur les équilibres en phase liquide, cette partie ne concerne que les équilibres en phase gazeuse.

Un raisonnement incorrect, consiste à dire qu'il ne se passe rien, même pour un mélange gazeux, la constante d'équilibre K ne dépendant que de T . Ceci est incorrect pour la raison suivante :

L'activité d'un constituant dans un mélange gazeux s'écrit :

$$a_i = x_i \frac{p}{p^{\circ}}$$

La constante K restant inchangée, il en sera de même des activités des différents constituants. Toutefois, la formule ci-dessus montre que la fraction molaire est alors modifiée si p

varie. Ce sont bien les fractions molaires et non les activités qui renseignent sur l'évolution de l'équilibre. Il faut donc regarder l'évolution de $K_X(T, p)$, on a :

$$K_X(T, p) = K(T) \left(\frac{p}{p^o} \right)^{-\Delta v}$$

On peut alors conclure :

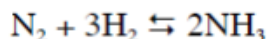
- Si $\Delta v < 0$, lorsque p augmente, K_X augmente et l'équilibre évolue dans le sens 1.
- Si $\Delta v > 0$, lorsque p augmente, K_X diminue et l'équilibre évolue dans le sens 2.

3) Point d'inversion :

La variation de $K(T)$ avec T permet à la constante d'équilibre de passer de valeurs très grandes à très petites selon la valeur de T . Le point particulier où $K = 1$ est appelé **point d'inversion**. C'est au voisinage de ce point que l'on obtient à l'équilibre tous les constituants en proportion comparable. De part et d'autre de ce point, l'équilibre est très déplacé (vers la droite si $K \gg 1$, vers la gauche si $K \ll 1$).

4) Un exemple :

Prenons pour terminer l'exemple de la synthèse du gaz ammoniac. L'équilibre mis en jeu est :



Les trois composés sont des gaz aux températures et pressions généralement utilisées dans l'industrie, et il s'agit donc d'une réaction en milieu homogène gazeux. De plus, la réaction est exothermique dans le sens 1 ($\Delta H^o = -92,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La synthèse de l'ammoniac est donc favorisée à basse température.

Par ailleurs, on trouve $\Delta v = -2$, donc la synthèse est favorisée par des pressions élevées. D'un point de vue thermodynamique, il faut donc effectuer la synthèse à forte pression et à la plus basse température possible. Les vitesses de réaction augmentent en général avec la température. C'est le cas pour la synthèse de l'ammoniac, et le temps de réaction augmente énormément si l'on diminue trop la température.

VI.3 Equilibres de phase associé à une réaction chimique

VI.3.1 Grandeurs molaires standards de réaction :

1) Définition :

L'enthalpie libre molaire standard de réaction :

$$\Delta_r G^o = \sum_{i, p.r.} \nu_i \mu_{i, mol}^o - \sum_{i, r.} \nu_i \mu_{i, mol}^o$$

De manière plus générale, on peut définir, pour toute variable d'état extensive X , une grandeur molaire standard de réaction :

$$\Delta_r X^o = \sum_{i,p.r.} \nu_i X_{i,mol}^o - \sum_{i,r.} \nu_i X_{i,mol}^o$$

Ainsi, $X_{i,mol}^o$ est la grandeur molaire du constituant i, pris dans les conditions standards.

L'enthalpie molaire standard de réaction :

$$\Delta_r H^o = \sum_{i,p.r.} \nu_i H_{i,mol}^o - \sum_{i,r.} \nu_i H_{i,mol}^o$$

et l'entropie molaire standard de réaction :

$$\Delta_r S^o = \sum_{i,p.r.} \nu_i S_{i,mol}^o - \sum_{i,r.} \nu_i S_{i,mol}^o$$

Dans le cas où la référence choisie pour définir l'état standard est le corps pur, $X_{i,mol}^o$ s'identifie à $X_{i,pur}^o$, grandeur molaire du constituant i pur, pris dans les conditions standards.

2) Relations entre ces quantités :

Les relations existant entre grandeurs d'état se transposent aux grandeurs de réaction.

C'est le cas de la relation de Gibbs-Helmoltz qui donne :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^o}{RT} \right) = - \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

On peut bien sûr rajouter :

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$$

Posons :

$$\Delta_r C_p^o = \sum_{i,p.r.} \nu_i C_{p,i,mol}^o - \sum_{i,r.} \nu_i C_{p,i,mol}^o$$

Cette nouvelle grandeur molaire standard de réaction dépend en général de la température.

On peut ainsi écrire :

$$\Delta_r H^o(T) = \Delta_r H^o(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^o(T) dT$$

S'agissant d'un calcul à pression constante ($p^o = 1 \text{ bar}$), on peut de plus écrire :

$$\Delta_r U^o = \Delta_r H^o - p^o \Delta_r V^o$$

IV.3.2 Bilan associé à une réaction chimique :

Dans cette partie, nous ferons le bilan des variations des différentes grandeurs d'états lors d'une réaction chimique et nous établirons le lien existant avec les grandeurs standards de réaction.

1) Chaleur de réaction :

Le terme de chaleur de réaction est couramment employé pour la raison suivante. Les réactions chimiques sont faites dans des réacteurs, soit à volume constant, soit à pression constante. Expérimentalement, on réalise alors une mesure calorimétrique :

Le mélange réactif est placé dans un calorimètre. Le cas le plus courant est le **calorimètre adiabatique** de Berthelot. Ce dispositif est supposé thermiquement isolé (en pratique, il y a toujours des fuites thermiques que l'on mesure avant d'utiliser le calorimètre). Une mesure de la température avant et après la réaction permet de faire un bilan énergétique. Ainsi, la quantité de chaleur mise en jeu (appelée **chaleur de réaction**) est directement reliée à la variation d'une fonction d'état du mélange réactif :

$$Q_V = \Delta U \quad \text{si la réaction est effectuée à volume constant,}$$

$$Q_p = \Delta H \quad \text{si la réaction est effectuée à pression constante.}$$

On mesure ainsi, soit la variation d'énergie interne, soit la variation d'enthalpie, associée à la réaction chimique. Il est donc intéressant d'estimer la variation des différentes grandeurs d'état du mélange réactif du fait de la réaction chimique.

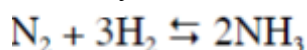
Le système étudié est ici le mélange réactif. Rappelons que Q est positif si de l'énergie est effectivement reçue par le système, et donc fournie par le milieu extérieur. Ici, le milieu extérieur est le calorimètre si l'ensemble milieu réactionnel + calorimètre constitue un système isolé. On dit alors que la réaction est **endothermique**. Une réaction endothermique correspond donc à $\Delta U > 0$ si elle s'effectue à volume constant et à $\Delta H > 0$ si elle s'effectue à pression constante.

Si Q est négatif, de l'énergie est libérée par la réaction et fournie au milieu extérieur. On dit que la réaction est **exothermique**. Une réaction exothermique correspond donc à $\Delta U < 0$ si elle s'effectue à volume constant et à $\Delta H < 0$ si elle s'effectue à pression constante.

2) Variations des grandeurs d'état :

a) Un premier exemple :

Prenons un exemple. On considère la synthèse de l'ammoniac :



Pour poursuivre la discussion, il faut alors préciser les conditions de l'expérience.

i) La température et la pression sont fixées :

On se place dans un premier temps à $p^0 = 1 \text{ bar}$ et l'on suppose le système thermostaté à une température T où les trois corps purs intervenant dans la réaction sont des gaz. On suppose par

exemple que l'état initial est un mélange de 1 mole de N_2 et de 3 moles de H_2 . Notons X_i les grandeurs d'état (telles que U, H, S, G) pour ce mélange initial. De même, notons X_f les grandeurs d'état pour le système ne contenant que les produits de réaction (donc ici 2 moles de NH_3).

- Si la réaction était totale dans le sens 1, la variation de la grandeur d'état X serait :

$$\Delta X = X_f - X_i$$

- En fait la réaction est équilibrée. Notons ε_{eq} la valeur de l'avancement à l'équilibre. Même si l'état initial du système reste le même, l'état final est différent. C'est maintenant un mélange constitué de $2\varepsilon_{eq}$ moles de NH_3 , $1 - \varepsilon_{eq}$ moles de N_2 et de $3 - 3\varepsilon_{eq}$ moles de H_2 .

Même si la réaction est effectuée à la pression standard, le fait nouveau est que l'on doit décrire des mélanges. En définissant les grandeurs molaires standards de réaction, nous n'avons fait intervenir que des grandeurs d'état relatives aux corps purs.

Le problème a cependant une solution simple si l'on cherche à calculer ΔH (qui donne l'énergie consommée ou libérée par la réaction à pression constante). Les mélanges initial et final sont tous les deux des mélanges idéaux (puisque ce sont des mélanges de gaz parfaits) et l'enthalpie de mélange est alors nulle. Donc, la réaction étant effectuée à 1 bar :

$$H_i = H_{N_2(gaz)}^\oplus + 3H_{H_2(gaz)}^\oplus$$

La seule connaissance de l'enthalpie standard de réaction et de l'avancement à l'équilibre permet d'estimer ΔH . On notera encore qu'il suffit de faire de bilan pour la réaction supposée complète, puis de multiplier par ε_{eq} .

$$H_f = 2\xi_{eq} H_{NH_3(gaz)}^\oplus + (1 - \xi_{eq})(H_{N_2(gaz)}^\oplus + 3H_{H_2(gaz)}^\oplus)$$

$$\Delta H = \xi_{eq} (2H_{NH_3(gaz)}^\oplus - H_{N_2(gaz)}^\oplus - 3H_{H_2(gaz)}^\oplus) = \xi_{eq} \Delta_r H^\circ$$

Ainsi, on peut imaginer effectuer la réaction à une pression fixée mais différente de 1 bar. L'enthalpie molaire d'un gaz parfait étant indépendante de la pression, le bilan est inchangé.

i) La température et le volume sont fixés :

Si l'on effectue la réaction à volume constant, Δv étant non nul pour l'exemple choisi, la pression finale est nécessairement différente de la pression initiale. Cependant, pour un mélange de gaz parfaits, cela n'affecte pas le bilan énergétique. Cette fois, l'énergie mise en jeu par la réaction correspond à ΔU . L'énergie interne de mélange est nulle pour un mélange idéal et l'énergie interne d'une mole de gaz parfait ne dépend que de T . On trouve donc :

$$\Delta U = \xi_{eq} \Delta_r U^o$$

Il faut cependant noter que l'argument donné ci-dessus repose sur le fait que les enthalpies ou énergies internes de mélange sont nulles. Ainsi, l'entropie de mélange n'est pas nulle, même pour un mélange de gaz parfaits. Pour calculer la variation d'entropie, ΔS , associée à la réaction chimique, il faut prendre en compte l'entropie de mélange. Le résultat n'est donc plus simplement proportionnel à ξ_{eq} .

Généralisons :

Toutes les réactions ne sont pas effectuées en phase gazeuse. Supposons maintenant que l'on s'intéresse à un équilibre en phase liquide. Si le mélange est idéal, nous savons que l'énergie interne de mélange et l'enthalpie de mélange sont nulles.

En conclusion, les données des tables thermodynamiques qui permettent de calculer les énergies internes et les enthalpies standards de réaction suffisent pour faire le bilan énergétique des réactions chimiques supposées totales. Si les réactions sont équilibrées, il faut en outre connaître la valeur de la composition à l'équilibre pour faire ce bilan. Rappelons encore une fois que cet argument n'est pas valable pour calculer ΔS et donc, par extension, ΔF ou ΔG .

Pour une réaction supposée totale, il reste bien sûr la possibilité de considérer comme état initial les réactifs **non mélangés** et comme état final les produits de réaction **non mélangés**. Dans ce cas, les termes de mélange n'interviennent plus.

