

Chapitre 6 : Thermodynamique chimique et équilibre chimique

1 Généralités sur les systèmes chimiques

1.1 Définition d'un système chimique

Le système chimique correspond à l'ensemble des espèces chimiques présentes dans un espace donné. Ce qui n'appartient pas au système correspond au milieu extérieur.

Un système chimique peut être composé d'une seule espèce chimique ; on parle alors de corps pur (exemples : eau pure, dioxygène pur, carbone graphite pur). Au contraire, s'il contient plusieurs espèces chimiques, on parlera de mélange.

Exemple :

On fait réagir de l'hydrogénocarbonate de sodium avec du vinaigre blanc dans un erlenmeyer fermé. Le système chimique est composé à l'état initial :

- d'hydrogénocarbonate de sodium
- d'eau (contenue dans le vinaigre)
- d'acide acétique (contenu dans le vinaigre)
- d'air

L'rlenmeyer appartient au milieu extérieur.

1.2 Grandeurs physiques

La description d'un système chimique macroscopique de l'état d'un système chimique est rendue possible par la détermination d'un certain nombre de grandeurs physiques : la température T , la pression P , les quantités de matière n , le volume V , la masse m ...

Toutes ces grandeurs physiques sont des variables. Certaines de ces variables ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être reliées par une ou plusieurs équations. (Exemple : équation des gaz parfaits $PV = nRT$)

Il existe deux types de grandeurs physiques :

- Grandeur extensive : c'est une grandeur additive liée à la quantité de matière (exemples : masse, quantité de matière, volume ...)
- Grandeur intensive est une grandeur non additive indépendante de la quantité de matière (exemples : température, pression, masse volumique ...)

Exemple :

Deux pièces d'un même appartement sont toutes deux à la température de 20 °C. On ouvre la porte de séparation. La température commune reste 20°C. Ce n'est pas une grandeur additive donc la température T est une grandeur intensive. Par contre le volume d'air obtenu est bien la somme des volumes des deux pièces donc le volume V est une grandeur extensive.

1.3 Phase d'un système

La phase d'un système chimique est l'état (solide, liquide ou gaz) sous lequel on trouvera un constituant A ou un mélange de constituants A+B. Pour définir une phase, il faut s'assurer que le système est bien homogène (même composition chimique et mêmes propriétés en tout point).

- En phase gazeuse : Tous les gaz sont miscibles en toutes proportions donc ils ne constituent qu'une seule phase. Une phase gazeuse peut avoir un ou plusieurs constituants : air (N₂, O₂, H₂O ...).
- En phase liquide : Certains liquides sont miscibles : eau + alcool (constituent une seule phase), d'autres non miscible : eau + huile (constituent deux phases).
- En phase solide : En général les solides sont non miscibles et il y a autant de phases que de constituants sauf dans le cas des solutions solides (alliages).

2 Avancement d'une réaction

2.1 Définition

Au cours d'une réaction chimique, les quantités de réactifs consommées et de produits créées sont reliées par les coefficients stoechiométriques. Pour traduire l'évolution d'un système chimique lors d'une réaction chimique, on introduit une nouvelle grandeur appelée l'avancement. Il est noté ξ (se lit ksi) et s'exprime en mol.

L'avancement de la réaction est donné par la relation suivante :

Expression de l'avancement d'une réaction

- ξ : avancement de la réaction. C'est une grandeur extensive et s'exprime en mol.
- $n_i(t)$: quantité de matière de la substance i à l'instant t (mol)
- $n_i(0)$: quantité de matière de la substance i à l'instant $t = 0$ (mol)
- ν_i : coefficient stoechiométrique de la substance i (Si le coefficient stoechiométrique ν_i est associé à un réactif alors ν_i est négatif et s'il associé à un produit alors ν_i est positif).

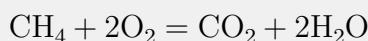
Remarque 1 : Les variations des quantités de matière (exprimées en mol) des réactifs et des produits d'une réaction chimique sont proportionnelles à leurs coefficients stoechiométriques respectifs. Le coefficient de proportionnalité correspond à l'avancement de réaction.

Remarque 2 : A l'instant initial, $t = 0$, $\xi = 0$ mol

Remarque 3 : Lorsque la réaction s'effectue à volume constant, on utilise parfois l'avancement volumique homogène à une concentration (en $mol.L^{-1}$). L'avancement volumique est noté x et est donné par la relation suivante : $x = \frac{\xi}{V}$

Exemple :

On étudie la combustion du méthane :



À $t = 0$, on introduit une mole de méthane CH₄ avec une mole de dioxygène O₂. À un instant

$t > 0$, 0,2 mol de méthane CH_4 ont réagi avec 0,4 mol de dioxygène O_2 .

Déterminer l'avancement de la réaction ξ à l'instant t .

Pour déterminer l'avancement de la réaction ξ à l'instant t , on peut utiliser l'un ou l'autre des réactifs :

- Avec le méthane : le coefficient stoechiométrique du méthane est de 1 et c'est un réactif donc $\nu_{\text{CH}_4} = -1$

$$\xi = \frac{(n_{\text{CH}_4}(t) - n_{\text{CH}_4}(0))}{\nu_{\text{CH}_4}} = \frac{(0,8 - 1)}{-1} = 0,2 \text{ mol}$$

- Avec le dioxygène : le coefficient stoechiométrique du dioxygène est de 2 et c'est un réactif donc $\nu_{\text{O}_2} = -2$

$$\xi = \frac{(n_{\text{O}_2}(t) - n_{\text{O}_2}(0))}{\nu_{\text{O}_2}} = \frac{(0,6 - 1)}{-2} = 0,2 \text{ mol}$$

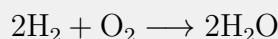
2.2 Avancement maximal

Dans le cas d'une réaction supposée totale dans le sens direct (1) (\rightarrow), l'évolution prend fin quand l'un des réactifs a disparu. On appelle ce réactif, le réactif limitant.

La présence d'un réactif limitant définit une valeur de l'avancement ξ maximale dite avancement maximal noté ξ_m .

Exemple :

On étudie la combustion du dihydrogène :



À $t = 0$, on introduit une mole de dihydrogène H_2 avec une mole de dioxygène O_2 .

Déterminer l'avancement maximal de la réaction ξ_m sachant que la réaction est totale.

Equation	2H ₂	+	O ₂	→	2H ₂ O
Initial	1		1		0
Final	1 - 2ξ _m		1 - ξ _m		2ξ _m

La réaction s'achève lorsqu'un réactif disparaît complètement. Il existe donc un réactif limitant permettant de calculer l'avancement maximal.

Le dihydrogène est le réactif limitant vis à vis des proportions stœmétiques. C'est donc le dihydrogène qui permet de déterminer l'avancement maximal. On a donc :

$$1 - 2\xi_m = 0 \quad \text{donc} \quad \xi_m = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mol}$$

On peut également déterminer l'avancement maximal de la réaction ξ en utilisant la définition de l'avancement :

- Avec le dihydrogène : le coefficient stoechiométrique du dihydrogène est de 1 et c'est un réactif donc $\nu_{\text{H}_2} = -2$

$$\xi = \frac{(n_{\text{H}_2}(f) - n_{\text{H}_2}(0))}{\nu_{\text{H}_2}} = \frac{(0 - 1)}{-2} = 0,5 \text{ mol}$$

- Avec le dioxygène : le coefficient stœchiométrique du dioxygène est de 1 et c'est un réactif donc $\nu_{O_2} = -1$

$$\xi = \frac{(n_{O_2}(f) - n_{O_2}(0))}{\nu_{O_2}} = \frac{(0,5 - 1)}{-1} = 0,5 \text{ mol}$$

2.3 Avancement final

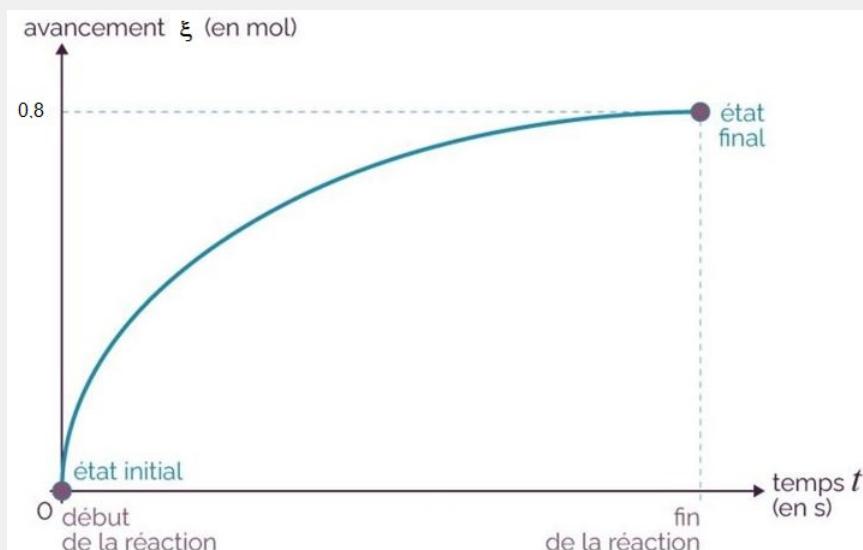
Dans le cas où la réaction n'est pas totale, la réaction peut s'arrêter même s'il y a encore des réactifs. On dit que la réaction a atteint l'équilibre thermodynamique et le système n'évolue plus macroscopiquement. Cet état d'équilibre permet de définir une valeur de l'avancement à l'état d'équilibre dite avancement final et noté ξ_f (ou ξ_e).

Remarque 1 : L'avancement final n'est pas maximal. La réaction s'est arrêtée avant d'avoir consommé un réactif. On a donc : $\xi_f < \xi_m$

Remarque 2 : Le plus souvent l'avancement final ξ_f est déterminé expérimentalement. On peut le déterminer à partir des mesures d'une grandeur expérimentale (par exemple par mesure du pH, ou à partir d'une courbe...). Mais on peut aussi le calculer à l'aide de la constante d'équilibre K^0 de la réaction chimique.

Détermination expérimental de l'avancement final de la réaction

D'après la courbe ci-contre, $\xi_f = 0,8 \text{ mol}$



3 Équilibre d'un système chimique

3.1 Définition

Lorsque le système n'évolue plus macroscopiquement alors qu'il y a présence de toutes les espèces de la réaction, il est dit à l'équilibre thermodynamique.

C'est un équilibre dynamique cela signifie que d'un point de vue macroscopique, rien ne se passe. D'un point de vue microscopique, en revanche, la transformation a toujours lieu. C'est simplement que la réaction opposée a également lieu à la même vitesse. Par conséquent, chaque composant apparaît et disparaît aussi vite, donc globalement on ne voit rien d'un point de vue macroscopique.

3.2 Quotient de réaction

On considère un système au sein duquel a lieu la réaction chimique suivante :



Pour un état donné du système, pas nécessairement à l'équilibre, on peut calculer le quotient de réaction noté Q_r . L'expression du quotient de réaction est donnée par la relation suivante :

Expression du quotient de réaction

$$Q_r = \frac{(a_D)^d (a_C)^c}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

- Q_r : quotient de réaction (sans unité)
- a_i : activité des différents réactifs et produits (sans unité)

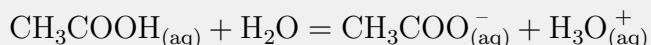
L'activité a_i d'un constituant chimique A_i est une grandeur sans dimension qui caractérise la disponibilité du constituant afin de participer à une réaction chimique. Plus l'activité est importante, plus le constituant sera susceptible d'intervenir dans la réaction.

L'activité des constituants dépend de leur statut :

- pour un corps pur solide ou liquide et pour tout solvant $a_i = 1$
- pour un gaz parfait dans un mélange : $a_i = \frac{p_i}{p^0}$ avec $p^0 = 1 \text{ bar}$ (pression standard de référence)
- pour un soluté : $a_i = \frac{C_i}{C^0}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration molaire standard de référence)

Exemple 1 :

On considère la réaction suivante :



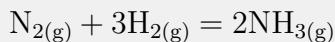
Exprimer le quotient de réaction Q_r .

Le quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \times a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C^0} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}}{1 \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{C^0}} = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{1} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1}}{1 \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Exemple 2 :

On considère la réaction suivante :



Exprimer le quotient de réaction Q_r .

Le quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \frac{(a_{\text{NH}_3})^2}{a_{\text{N}_2} \times (a_{\text{H}_2})^3} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^0}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2}}{p^0} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^3} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{1}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2}}{1} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{1}\right)^3} = \frac{\left(p_{\text{NH}_3}\right)^2}{p_{\text{N}_2} \times \left(p_{\text{H}_2}\right)^3}$$

3.3 Constante d'équilibre

Lorsque l'équilibre est atteint, le quotient réactionnel à l'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ prend une valeur dite constante d'équilibre notée K^0 .

La constante d'équilibre de réaction est une grandeur strictement positive sans dimension qui indique si une réaction chimique est favorable ou défavorable. La constante d'équilibre ne dépend que de la température et de l'équation bilan de la réaction.

Cette constante d'équilibre a la même expression que le quotient de réaction lorsque l'équilibre est atteint.

Pour le système au sein duquel a lieu la réaction chimique suivante :



L'expression de la constante d'équilibre est donnée par la relation suivante :

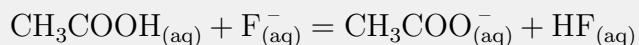
Expression de la constante d'équilibre (Loi d'action des masses : L.A.M)

$$Q_{r,\text{éq}} = K^0 = \frac{(a_{D,\text{éq}})^d (a_{C,\text{éq}})^c}{(a_{A,\text{éq}})^a (a_{B,\text{éq}})^b}$$

- $Q_{r,\text{éq}}$: quotient de réaction à l'équilibre (sans unité)
- K^0 : constante d'équilibre (sans unité)
- a_i : activité des différents réactifs et produits (sans unité)

Exemple :

On considère la réaction suivante :



A l'équilibre, les quantités de matière des réactifs et des produits sont les suivantes :

- $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{F}^-} = 8,63 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = n_{\text{HF}} = 1,37 \times 10^{-2} \text{ mol}$

Calculer la constante d'équilibre K^0 .

La constante d'équilibre a pour expression :

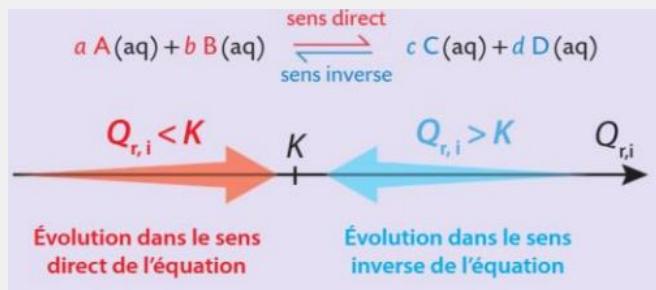
$$K^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HF}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{F}^-]} = \frac{1,37 \times 10^{-2} \times 1,37 \times 10^{-2}}{8,63 \times 10^{-2} \times 8,63 \times 10^{-2}} = 2,52 \times 10^{-2}$$

3.4 Sens d'évolution d'un système physico-chimique

On peut prévoir le sens d'évolution d'un système physico-chimique hors d'équilibre par comparaison du quotient de réaction Q_r à la constante d'équilibre K^0 .

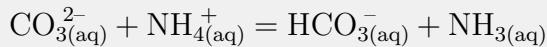
- Si $Q_r < K^0$, le système évolue dans le sens direct (1) (formation des produits) afin que Q_r augmente.
- Si $Q_r > K^0$, le système évolue dans le sens indirect (2) (formation des réactifs) afin que Q_r diminue.
- Lorsque $Q_{r,\text{éq}} = K^0$, le système est à l'équilibre chimique.

Prévision du sens d'évolution



Exemple :

On considère la réaction suivante :



Sa constante d'équilibre vaut $K^0 = 12$. On part d'une même quantité de matière ($n_0 = 0,1 \text{ mol}$) en ions carbonate et ammonium.

Sachant qu'à l'état initial, il n'y a pas d'ions hydrogénocarbonate et d'ammoniaque, le quotient de réaction à l'état initial a pour valeur :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{NH}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{NH}_4^+]} = 0$$

$Q_{r,i} < K^0$, le système évolue dans le sens direct (1) (formation des produits) afin que Q_r augmente.

4 Déplacement d'équilibre

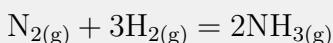
4.1 Modification des conditions d'un système à l'équilibre

Si on modifie les conditions d'un système à l'équilibre, il réagit de façon à s'opposer aux changements qu'on lui impose jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre.

Un système chimique est initialement à l'équilibre. Suite à une perturbation (ajout de réactifs), le quotient de réaction Q_r diminue et devient inférieur à la constante d'équilibre K^0 alors, le système évolue dans le sens direct (formation des produits) afin que Q_r augmente.

Exemple :

On considère la réaction suivante :



Le quotient de réaction Q_r a pour expression :

$$Q_r = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} \times (p_{\text{H}_2})^3}$$

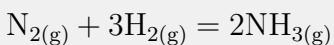
On perturbe le système à l'équilibre en ajoutant de l'ammoniac NH_3 . Alors, le quotient de réaction Q_r augmente et devient supérieur à la constante d'équilibre K^0 alors, le système évolue dans le sens indirect (formation des réactifs) afin que Q_r diminue.

4.2 Caractère thermique d'une réaction

Il existe des réactions chimiques qui s'accompagnent d'échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Il existe trois types d'effets thermiques :

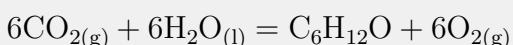
- réaction chimique exothermique : elle s'accompagne d'une libération d'énergie thermique vers le milieu extérieur (la valeur de l'énergie échangée est négative).
- réaction chimique endothermique : elle nécessite un apport d'énergie pour se réaliser. La réaction吸erce de l'énergie du milieu extérieur (la valeur de l'énergie échangée est positive).
- réaction chimique athermique : il n'y a pas d'échange d'énergie (libération ou absorption) avec le milieu extérieur.

Exemple 1 : On considère la réaction suivante :



L'énergie libérée au cours de cette réaction est de 95,4 kJ ($E_{\text{échangée}} = -95,4 \text{ kJ}$). La réaction libère de l'énergie (valeur négative de l'énergie échangée) donc la réaction chimique est exothermique dans le sens direct (1).

Exemple 2 : On considère la réaction suivante :

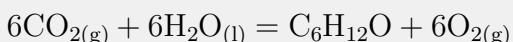


La production d'une mole de glucose par photosynthèse absorbe 5725 kJ ($E_{\text{échangée}} = 5725 \text{ kJ}$). La réaction absorbe de l'énergie (valeur positive de l'énergie échangée) donc la réaction chimique est endothermique dans le sens direct (1).

4.3 Loi de modération de Van't Hoff

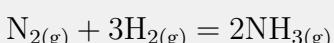
Loi de Van't Hoff : Toute augmentation de température d'un système fermé à pression constante le fait évoluer dans le sens où la réaction est endothermique.

Exemple 1 : On considère la réaction suivante :



La production d'une mole de glucose par photosynthèse absorbe 5725 kJ ($E_{\text{échangée}} = 5725 \text{ kJ}$). La réaction chimique est endothermique dans le sens direct (1). Donc, si on augmente la température, le système évolue dans le sens endothermique de la réaction c'est à dire le sens direct (1) de formation du glucose.

Exemple 2 : On considère la réaction suivante :



L'énergie libérée au cours de cette réaction est de 95,4 kJ ($E_{\text{échangée}} = -95,4 \text{ kJ}$). La réaction chimique est exothermique dans le sens direct (1). Donc, si on augmente la température, le système évolue dans le sens exothermique de la réaction c'est à dire le sens indirect (2) de disparition de l'ammoniac NH_3 .