

Transformations,
approche
thermodynamique

Évolution et équilibre

Chapitre 2

III - Principes fondamentaux de thermodynamique

III.1 Activité d'une espèce physico-chimique

*Petite introduction à la thermodynamique chimique et à l'évolution spontanée...
Analogie avec une bille dans un champ de pesanteur...*

En chimie, l'évolution d'un système dépend de la réactivité des différents constituants physico-chimiques qui s'y trouvent.

Pour construire la fonction d'évolution des systèmes (*ce qui sera fait en partie en 2^{ème} année*), il a fallu créer une grandeur capable d'exprimer cette réactivité. Une des difficultés majeures qui s'est alors posée est que la réactivité d'une espèce ne dépend pas seulement de la nature de cette espèce, mais aussi de son environnement.

Par exemple, une molécule d'eau a une stabilité différente, donc une réactivité différente, selon qu'elle est entourée d'autres molécules d'eau, ou bien de molécules différentes.

Pour caractériser la réactivité d'une espèce A_i , on a créé un paramètre nommé **activité** a_i , qui dépend de la composition de la phase à laquelle cette espèce appartient.

Il n'est pas possible de définir complètement cette grandeur complexe dans ce cours, mais on va en donner une définition opérationnelle provisoire, ainsi que les expressions à retenir dans les situations usuelles.

À retenir cette année concernant l'activité :

L'activité d'une espèce physico-chimique A_i est un paramètre sans dimension, noté a_i ou a_{A_i} , qui exprime le **comportement, la réactivité** de l'espèce dans un système chimique.

L'activité est une fonction d'état d'autres paramètres du système (pression, composition), mais il n'existe pas d'expression générale explicite qui serait valable dans toutes les situations.

Il faut connaître l'expression de l'activité dans les cas suivants :

a) Les corps purs condensés



... et le solvant d'une solution ?

b) Les solutés

Le cas idéal... le soluté « infiniment dilué » :



... et un soluté en conditions réelles ?

c) Les gaz parfaits



... et un gaz réel ?

Conclusion : Seules les expressions de l'activité dans des situations idéales (corps condensé parfaitement pur, soluté infiniment dilué, gaz parfait...) sont simples. Lorsque les interactions entre les particules ne sont plus négligeables, les expressions de l'activité sont complexes et souvent inconnues a priori ; elles dépendent de la nature des interactions donc de la nature des espèces et de la composition de la phase dans laquelle elles se trouvent...

III.2 Quotient de réaction

Soit un système physico-chimique dans un état donné, où on note a_i l'activité de chaque constituant.

À toute réaction chimique d'équation $0 = \sum_i \nu_i A_i$ susceptible de se produire dans le système on peut associer une grandeur appelée quotient de réaction définie par :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Exemple avec la réaction (R1) d'équation : $A + 2B = C + 3D$

N.B. Au cours de l'évolution de la réaction, les phases changent de composition, donc les activités changent (sauf celle des corps purs condensés)... donc Q est une fonction qui évolue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction...

III.3 Loi de Guldberg et Waage, critère d'évolution et d'équilibre

a) Énoncé

À toute équation de réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$ est associée une constante d'équilibre notée K° (ou plus simplement K) telle que l'état d'équilibre chimique soit atteint lorsque $Q = K^\circ$.

Qu'est-ce qu'un **état d'équilibre** pour une réaction chimique ?

b) Signification qualitative de la valeur de K°

K° est une grandeur strictement positive sans dimension propre à chaque équation de réaction.

Sa valeur caractérise la « stabilité relative » de ce qu'il y a de part et d'autre de l'équation (A+2B par rapport à C+3D pour l'exemple de la réaction (R1)).

- Une valeur de K° proche de 1 traduit ...

Une grande valeur de K° ($K^\circ \gg 1$) traduit ...

Une petite valeur de K° ($K^\circ \ll 1$) traduit ...

c) Comment trouve-t-on la valeur de K° ?

Dans la plupart des cas, la réaction (R) est une réaction connue et la valeur de K° se trouve dans la **littérature chimique**. On la trouve souvent dans des **tables de données thermodynamiques**.

Remarque : on peut également la calculer à partir d'autres données thermodynamiques, comme l'enthalpie libre standard de réaction (*voir cours de thermodynamique de 2^{ème} année*), ou la pression de vapeur saturante (*voir exemple dans la partie IV*), ou à partir d'autres équations de réactions (*voir combinaison linéaire d'équations, partie g*)

On peut également déterminer la valeur de K° expérimentalement... ce que l'on fera en TP !

La méthode générale est la suivante :

- Se placer dans une situation d'équilibre chimique pour la réaction étudiée, c'est-à-dire mélanger les réactants (= *toutes les espèces de l'équation de la réaction*) et **attendre suffisamment longtemps pour qu'il n'y ait plus d'évolution**, tout en **s'assurant que tous les réactants sont bien présents** ;
- Cet état d'équilibre étant atteint, mesurer les différentes concentrations ou pressions partielles, puis calculer Q_{eq} , qui est justement égal à la valeur de K° cherchée ;

Application : exercice 8, questions 1 à 6

d) K° est une fonction d'état de la température T uniquement

La loi explicite $K^\circ = f(T)$, appelée loi de Van't Hoff, sera vue en 2^{ème} année.

Cette année, on retiendra :

Lorsqu'une réaction est exothermique...

Lorsqu'une réaction est endothermique...

e) Mise en œuvre : critère d'évolution et d'équilibre

LIMITATIONS

Dans ce paragraphe, on se limite au cas d'une transformation :

- modélisée par une **unique réaction chimique**, d'équation générale $0 = \sum_i \nu_i A_i$
- **isotherme** (ce qui implique que K° est une constante)
- dans un système **fermé**.

Critère d'évolution

- Dans un état donné, si $Q = K^\circ$, le système est à l'équilibre chimique.
- Si c'est possible (présence des constituants), le système évolue de manière telle que Q se rapproche de K° (si $Q < K^\circ$: sens 1 et si $Q > K^\circ$: sens 2).

Faire un schéma avec le quotient réactionnel sur un axe de \mathbb{R}_+ et une valeur de K° :

Jusqu'où ce produit cette évolution ? Quel est l'état final ?

Si on attend assez longtemps, l'évolution s'arrête et cela peut avoir deux causes bien distinctes :

- disparition d'un constituant alors qu'on a encore $Q < K^\circ$:

- on atteint $Q = K^\circ$ alors que tous les constituants de l'équation de réaction sont encore présents :

f) Cas de plusieurs réactions simultanées

Lorsqu'une transformation est modélisable par plusieurs réactions simultanées, alors le critère d'équilibre est le suivant :

En revanche, le critère d'évolution est plus délicat :

g) Combinaison linéaire d'équations et constantes d'équilibres...

Il arrive que l'on dispose de valeurs de constantes d'équilibre associées à certaines équations de réactions... mais que l'on souhaite modéliser la transformation par une autre équation obtenue en combinant les précédentes.

1^{er} cas : multiplication des nombres stœchiométriques par λ :

Cas particulier de l'inversion :

2^{ème} cas : somme de deux équations :

Généralisation :