Chapitre CHIM7 : Evolution et équilibre chimique

I. **Enthalpie libre de réaction ΔrG, et évolution d'un système**

1. ***Définition***
2. ***Identité thermodynamique et critère d'évolution***
3. ***Quotient réactionnel et constante d'équilibre : relation de Guldberg et Waage***
4. ***Réaction favorisée ou défavorisée***

II. **Calcul de grandeurs standard de réaction**

1. ***Définitions***
2. ***Entropie standard de réaction ΔrS° : calcul et interprétation du signe***
3. ***Approximation d'Ellingham***
4. ***Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction ΔrG°***

III. **État final : équilibre ou hors équilibre ?**

1. ***Équilibre homogène en phase gaz ou en solution***
2. ***Équilibre hétérogène avec un réactif seul dans sa phase : équilibre ou rupture d'équilibre ?***
3. ***Équilibres simultanés***

Capacités exigibles :

1. Déterminer l'entropie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques.
2. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
3. Relier l'enthalpie libre de réaction à la constante thermodynamique d'équilibre et au quotient de réaction.
4. Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.
5. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre à partir de grandeurs standard de réaction.
6. Identifier, en comparant le quotient de réaction et la constante thermodynamique d'équilibre, si le système se trouve dans une situation d'équilibre chimique ou hors équilibre chimique.

Exercice d'application n°1 : Relier le signe de $\Delta rS°$ à l'équation de réaction

Pour les réactions suivantes, prédire le signe de $\Delta rS°$:

- $CH_2=CH_2(g) + H_2(g) = CH_3-CH_3(g)$
- $NaCl(s) = Na(s) + 1/2\ Cl_2(g)$
- $H_2O(s) = H_2O(l)$
- $Cl_2(g) + H_2(g) = 2\ HCl(g)$

Exercice d'application n°2 : Équilibre homogène en phase gazeuse

On considère l'équilibre en phase gaz suivant : $N_2O_4(g) = 2\ NO_2(g)$. La pression est fixée à P = 1 bar. Les gaz sont considérés comme parfaits.

1. Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction à 298K, $\Delta_rG°(298\ K)$, puis déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 298 K : $K°(298\ K)$.
2. Déterminer le taux de dissociation de N_2O_4 à l'équilibre $\alpha_{éq}$ à 298 K.

Données :

- *Enthalpies standard de réaction (en $kJ.mol^{-1}$) : $\Delta_fH°(NO_2(g)) = 33,8$; $\Delta_fH°(N_2O_4(g)) = 9,7$*
- *Entropies molaires standard (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) : $S_m°(NO_2(g)) = 211,2$; $S_m°(N_2O_4(g)) = 304,3$*
- *Masses molaires ($g.mol^{-1}$) : M(O) = 16 ; M(N) = 14*
- *On considère que l'air est un mélange de O_2 et N_2 se comportant comme des gaz parfaits, avec $x(N_2) = 0,8$.*

Exercice d'application n°3 : Équilibre hétérogène, présence d'un réactif seul dans sa phase

On considère la dissolution d'une quantité *n* de chlorure de plomb $PbCl_2(s)$ dans un volume V_0 = 1,0 L d'eau. *Donnée : $K_s(PbCl_2) = 10^{-6}$*

1. Dans les situations suivantes, déterminer l'état final du système et dire s'il s'agit d'un équilibre ou non.
   - $n = 1,0.10^{-3}$ mol
   - $n = 1,0.10^{-2}$ mol
2. Tracer l'allure de ξ_{final} en fonction de n.

Exercice d'application n°4 : Équilibres simultanés

On chauffe à 769 K de l'iodure d'ammonium solide $NH_4I(s)$ en excès dans un récipient vide de volume constant. L'équilibre $NH_4I(s) = NH_3(g) + HI(g)$ s'établit rapidement. La pression totale dans l'enceinte vaut alors 2 bar.

1. Calculer la constante de cet équilibre $K_1°$ à 769 K.

La pression évolue ensuite car HI se dissocie lentement selon : $2HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$ de constante $K_2° = 2,18.10^{-2}$ à 769 K.

2. Construire le tableau d'avancement de ces deux équilibres simultanés et donner l'expression des deux constantes d'équilibres $K_1°$ et $K_2°$ en fonction des avancements à l'équilibre de chacun des deux équilibres.

I. Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$, et évolution d'un système

1. *Définition*

Identité thermodynamique sur G (rappel) : $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$

On suppose le système siège d'une unique réaction d'avancement ξ, alors :

On se ramène ainsi à une fonction G de 3 variables : G = f(P, T,ξ) et par identification, le terme devant dξ est la dérivée partielle de G par rapport à ξ à T et P constantes.

Enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G(T, P, \text{composition}) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i$

où les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques de l'équation-bilan

Remarques :

- Attention **à ne pas confondre** la définition de $\Delta_r G$ et **avec la relation d'Euler** : $G = \sum_i n_i \mu_i$
- Dans les **conditions standard** : $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$

2. *Identité thermodynamique et critère d'évolution*

Identité thermodynamique sur G (rappel) : $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT + \Delta_r G\, d\xi$

On a établi dans le chapitre précédent que $\sum_i \mu_i dn_i = -T\,\delta S_C \leq 0$ pour un système fermé à l'équilibre mécanique et thermique avec le milieu extérieur (démo à connaître).

Or, pour une unique réaction d'avancement ξ : $\sum_i \mu_i dn_i = \Delta_r G\, d\xi$

On peut donc **relier enthalpie libre de réaction** et **création d'entropie** $\Delta_r G\, d\xi = -T\,\delta S_C$ avec $\delta S_C \geq 0$

- **Système en évolution spontanée** (intrinsèquement irréversible : $\delta S_C > 0$) :
  - $\Delta_r G < 0 \Rightarrow$ ..... → évolution dans le sens ..... de l'équation-bilan
  - $\Delta_r G > 0 \Rightarrow$ ..... → évolution dans le sens ..... de l'équation-bilan
- **Condition d'équilibre chimique** (pas d'évolution spontanée : $\delta S_C = 0$) : $\Delta_r G = 0$

On peut donc prévoir le sens d'évolution d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide du signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.

Ainsi, pour une transformation à T et P constantes (cas fréquent en chimie) :

$$dG = VdP - SdT + \Delta_r G\, d\xi = \Delta_r G\, d\xi \leq 0$$

Spontanément, G ne peut donc que décroître (dG <0). T

3. Quotient réactionnel et constante d'équilibre : relation de Guldberg et Waage

Le sens d'évolution est donc directement lié au signe de l'enthalpie libre de réaction.

Étudions son expression : $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \left(\mu_i°(T) + RT\ln(a_i)\right)$

Rappel : l'expression $\mu_i = \mu_i°(T) + RT\ln(a_i)$ est vraie pour les constituants gazeux supposés parfaits mais suppose, pour les phases condensées, que l'on néglige l'influence de la pression.

On a donc : $\Delta_r G =$

On définit alors, pour toute réaction chimique d'équation-bilan donnée, le **quotient réactionnel** ou **quotient de réaction** noté Q :

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

Q est une grandeur sans dimension qui peut être calculée pour tout système siège d'une réaction chimique, à l'équilibre ou hors équilibre.

On en déduit alors cette expression, pour l'enthalpie de réaction Δ_rG :

$$\Delta_r G(T, P, composition) = \Delta_r G°(T) + RT\ln(Q)$$

Q dépend *a priori* de T, de P et de la composition du système.

- A l'équilibre chimique : $\Delta_r G = 0$

La valeur Q_{eq} du quotient de réaction à l'équilibre est donc telle que : $\Delta_r G = \Delta_r G° + RT\ln(Q_{eq}) = 0$

Or ΔrG° ne dépend que de la température, donc Q_{eq} aussi : c'est une **constante caractéristique de la réaction à une température donnée**. On la note K° et on l'appelle constante thermodynamique ou constante d'équilibre.

Loi de Guldberg et Waage ou **loi d'action des masses (LAM)** ou **loi de l'équilibre chimique**

A l'équilibre chimique, $\Delta_r G = 0$. **Q prend alors une unique valeur à une température T donnée, appelée constante d'équilibre, notée K°, qui ne dépend QUE de T :**

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

K° est **définie** par la relation : $\Delta_r G° = -RT\ln(K°) \Leftrightarrow K°(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G°(T)}{RT}\right)$

- Critère d'évolution spontanée : étude du signe de Δ_rG

$\Delta_r G =$

Expression de l'**enthalpie libre de réaction en fonction du quotient réactionnel Q** :

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

Le **calcul de la valeur du quotient réactionnel** pour un état donné du système permet de **savoir si le système est à l'équilibre ou hors équilibre** et, le cas échéant, dans **quel sens le système évolue spontanément** :

$Q = K^\circ \Leftrightarrow K^\circ/Q = 1 \Leftrightarrow$

$Q < K^\circ \Leftrightarrow K^\circ/Q > 1 \Leftrightarrow$

$Q > K^\circ \Leftrightarrow K^\circ/Q < 1 \Leftrightarrow$

Remarque importante : Ces raisonnements sont des **prédictions thermodynamiques** : c'est ce vers quoi les systèmes tendent au bout d'un **temps infini**. Ces raisonnements ne tiennent pas compte d'éventuels **blocages cinétiques** qui empêcheraient des réactions thermodynamiquement spontanées de se dérouler.

Pour étudier une réaction chimique, il faut donc, on le savait déjà, connaître sa **constante d'équilibre K°**. Soit l'énoncé la donne, soit il faut la calculer à partir de l'**enthalpie libre standard de réaction Δ_rG°**. Cette dernière se calcule à l'aide de grandeurs de réaction.

4. Réaction favorisée ou défavorisée

On vient de voir que si l'on possède la connaissance de l'état initial d'un système siège d'une réaction chimique (et donc on peut calculer le quotient de réaction initial) ainsi que celle de la valeur de la constante d'équilibre, on peut prédire le sens d'évolution du système grâce au signe de ΔrG.

Peut-on prédire quoi que ce soit si l'on ne connaît que la réaction et sa constante ?
→ Oui, moyennant quelques hypothèses :

- si K° >> 1

- si K° << 1
  (rappel : K° > 0)

- si K° ≈ 1



II. Calcul de grandeurs standard de réaction

1. *Définitions*

On définit toute **grandeur standard de réaction $\Delta_r X°$** ainsi : $\Delta_r X° = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{conditions\ standard}$

Conditions standard : constituants dans leur état physique de référence (purs ou infiniment dilués) à pression standard P° et température T

Ainsi (rappels) :

- $\Delta_r G° =$

- $\Delta_r H° =$

De même on peut définir $\Delta_r S°$, l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S°(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}°(T)$$

où **$S_{m,i}°(T)$** est l'**entropie molaire standard** d'une espèce i, c'est-à-dire l'entropie d'une mole de cette espèce dans son état standard, sous la pression p° = 1 bar et à la température T.
Elle s'exprime en $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Exemples : Entropies molaires standard de quelques composés sous P° = 1 bar et T = 298 K

$$S_m^\circ(Al_{(s)}) = 28\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$
$$S_m^\circ(H_2O_{(\ell)}) = 70\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$
$$S_m^\circ(H_2O_{(g)}) = 189\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$
$$S_m^\circ(CO_{2(g)}) = 214\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

On retiendra que, de façon générale, les phases condensées (liquide et solide) sont plus ordonnées et donc ont des entropies molaires plus faibles que les gaz :

2. *Entropie standard de réaction ΔrS° : calcul et interprétation du signe*

Interprétation du signe de $\Delta_r S°(T)$:

- $\Delta_r S°(T) > 0 \Leftrightarrow$

- $\Delta_r S°(T) < 0 \Leftrightarrow$

On peut réécrire $\Delta_r S°(T)$ en tenant compte de l'état physique des différents constituants concernés :

$$\Delta_r S°(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}°(T) =$$

Vus les ordres de grandeur des entropies molaires standard des différents constituants selon leur état physique, le terme prépondérant est celui correspondant aux gaz. De plus, les valeurs étant toutes du même ordre de grandeur pour une phase donnée, il suffit de connaître le signe de $\sum_i \nu_{i,gaz}$, *i.e.* s'il y a globalement création ou disparition d'entités gazeuses, pour connaître le signe de $\Delta_r S°(T)$.

Prédiction et interprétation du signe de $\Delta_r S°$:

- Si $\sum_i \nu_{i,gaz} > 0$, alors
- Si $\sum_i \nu_{i,gaz} < 0$, alors
- Si $\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$, alors la réaction ne fait pas intervenir de gaz ou bien ne s'accompagne pas d'une variation de la quantité de gaz. Dans ce cas, $\Delta_r S°$ est faible en valeur absolue et il n'est en général pas possible de prédire ou d'interpréter son signe.

→ Exercice d'application n°1 : Interprétation du signe de ΔrS°

3. Approximation d'Ellingham (le retour)

Les grandeurs de réactions $\Delta_r H°(T)$ et $\Delta_r S°(T)$ (et uniquement celles-ci) peuvent être considérées comme indépendantes de la température sur un intervalle de température raisonnable, en l'absence de changements d'état (sinon l'équation de la réaction considérée change).

Approximation d'Ellingham :
Considérer $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ indépendantes de la température T, donc comme des constantes.

4. Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°$

De G = H – TS, on tire, en dérivant par rapport à ξ, à T et P fixées : $\Delta_r G = \Delta_r H - T\,\Delta_r S$ et en particulier, pour p = p° :

$$\boxed{\Delta_r G°(T) = \Delta_r H° - T\,\Delta_r S°}$$

Remarque : $\Delta_r G°(T)$ dépend explicitement de la température !

Méthodes de détermination de $\Delta_r G°$ (indispensable pour calculer K°) :

a) par le calcul (observer les données!!) :

- on dispose des $\Delta_f H_i°$ (ou des D_l) et des $S_{m,i}°$ (c'est le cas le plus fréquent)
  → on peut d'abord calculer $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ puis on utilise : **$\Delta_r G°(T) = \Delta_r H° - T\,\Delta_r S°$**
- on dispose des potentiels chimiques standard $\mu_i°(T)$: $\Delta_r G° = \sum_i \nu_i \mu_i°$
- on dispose de K° et on utilise sa définition : $\Delta_r G°(T) = -RT \ln K°$

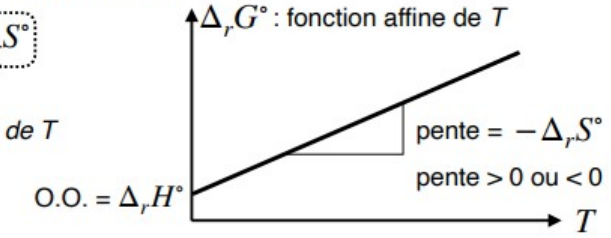
→ Exercice d'application n°2 (question 1) : Équilibre homogène en phase gazeuse

b) par détermination graphique

Si l'approximation d'Ellingham est vérifiée :

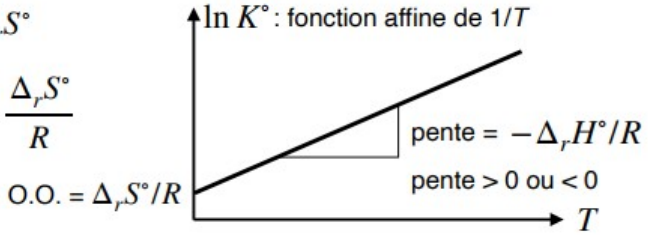
$\Delta_r G°(T) = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$

indépendants de T



$-RT \ln K° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$

$\ln K° = \left(-\frac{\Delta_r H°}{R}\right)\frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S°}{R}$



Réciproquement, on peut vérifier si l'approximation d'Ellingham s'applique en regardant si $\Delta_r G° = f(T)$ ou $\ln K° = g(1/T)$ sont des fonctions affines

Remarque : Lorsque $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ sont de même signe, il existe une température, appelée **température d'inversion**, et notée T_i, pour laquelle $\Delta_r G°$ s'annule :

$\Delta_r G°(T_i) = 0 \Leftrightarrow$

Nous avons à présent un outil pratique pour déterminer le sens d'évolution d'une transformation chimique, il s'agit de la détermination du signe du $\Delta_r G$ par comparaison de Q et K° (I.). La constante K° doit donc pouvoir être calculée facilement (II.).
A partir de là, le but de l'étude consiste à déterminer l'état final du système et en particulier à déterminer s'il s'agit d'un état d'équilibre ou d'un état hors équilibre.

III. État final : équilibre ou hors équilibre ?

Autrement dit : $\xi_{final} = \xi_{eq}$ ou $\xi_{final} = \xi_{max}$?

- La disparition du réactif limitant correspond à un état final hors équilibre.
- A l'équilibre, il y a coexistence de tous les constituants même si l'un d'entre eux est en très petite quantité.

Remarque : on peut utiliser d'autres paramètres de description que l'avancement ξ selon les cas :

- l'avancement volumique

Pour les réactions en solution, il est plus commode d'utiliser une grandeur homogène à une concentration molaire : l'**avancement volumique**. **Attention,** ceci n'est possible que si le **volume V** du système est **constant**. L'**avancement volumique x** est défini par $x = \frac{\xi}{V}$ et s'exprime donc en mol.L^{-1}.

- le taux d'avancement

Le **taux d'avancement** τ est le rapport entre l'avancement ξ et l'avancement maximal ξ_{max} : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$

Il est peut être utile de l'utiliser lorsque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

- le coefficient (ou taux) de dissociation

Le coefficient de dissociation, souvent noté α, est le rapport entre la quantité qui a réagi d'un réactif i sur la quantité qui a été introduite au départ : $\alpha = \frac{n_i(t=0) - n_i(t)}{n_i(t=0)}$. Il est égal au taux d'avancement si le réactif i est le réactif limitant. Il est surtout utile lorsqu'il n'y a qu'un seul réactif.

1. Équilibre homogène en phase gaz ou en solution

→ Exercice d'application n°2 (questions 2 et 3)

A retenir :

- **Un gaz ou un soluté ne peut jamais disparaître totalement** (démonstration en annexe)
- **L'état final d'une réaction en phase gaz ou en solution est nécessairement un état d'équilibre chimique (**$\xi_{final} = \xi_{eq} < \xi_{max}$ et $Q_{eq} = K°(T)$) Dans ce cas, à l'état final : $\Delta_r G =$

Remarques :

- Il est cependant possible qu'une réaction soit quantitative ou quasi-totale (*i.e.* si $K° > 10^4$). Dans ce cas, $\xi_{eq} \rightarrow \xi_{max}^-$ et $a_{réactif\ limitant} = \varepsilon \rightarrow 0^+$
- Il est aussi possible qu'une réaction soit très peu déplacée (*i.e.* si $K° < 10^{-4}$). Dans ce cas, $\xi_{eq} \rightarrow 0^+$.

2. Équilibre hétérogène avec un réactif seul dans sa phase : équilibre ou rupture d'équilibre ?

Attention : un constituant dont l'activité vaut 0 ou 1 (phase condensée seule dans sa phase) peut disparaître totalement. Le système peut donc se retrouver hors équilibre !
Dans ce cas, à l'état final : $\Delta_r G =$

→ Exercice d'application n°3

3. Équilibres simultanés

→ Exercice d'application n°4 : Équilibres simultanés

ANNEXE : Complément (HP)
Démonstration du fait qu'un constituant gazeux ou soluté d'une solution ne peut jamais disparaître totalement.

Soit le constituant M gazeux ou soluté d'une solution. Notons m son coef. stoechio. algébrique. Si on isole son activité de toutes les autres a_i (rassemblées dans une grandeur Z), Q s'écrit : $Q = Z \times a(M)^m$ avec $Z = \prod_{A_i \neq M} a_i^{\nu_i}$

Raisonnons par l'absurde : considérons un état où M a totalement disparu : $n(A) = 0$

Si M est gazeux, $P_M = 0 \Rightarrow a(M) = P_M/P^\circ = 0$
Si M est un soluté, $[M] = 0 \Rightarrow a(M) = [M]/c^\circ = 0$
} dans les 2 cas : $a(M) = 0$

- Si M est un « produit » : $m > 0 \Rightarrow Q \to 0 < K^\circ \Rightarrow \mathscr{A} = RT \ln K^\circ/Q > 0$
  $\Rightarrow$ évolution spontanée dans le sens $\xrightarrow{+1}$ qui tend à reformer M
- Si M est un « réactif » : $m < 0 \Rightarrow Q \to +\infty > K^\circ \Rightarrow \mathscr{A} = RT \ln K^\circ/Q < 0$
  $\Rightarrow$ évolution spontanée dans le sens $\xleftarrow{-1}$ qui tend à reformer M

On en déduit qu'un état où un gaz ou un soluté a disparu est nécessairement un état hors équilibre, qui évoluera spontanément et systématiquement dans le sens de sa reformation. À l'état final d'une réaction, il ne peut pas y avoir strictement 0 mol de ce constituant.