

**EVOLUTION D'UN SYSTEME EN REACTION CHIMIQUE  
EQUILIBRE CHIMIQUE**
**I- Evolution d'un système chimique – Equilibre :**
**1- Enthalpie libre et sens d'évolution :**
**a- Critère d'évolution :**

Nous avons vu dans le chapitre précédent que  $dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi = -T \delta S_c \leq 0$

Le signe de l'enthalpie libre de réaction permet de prévoir le sens d'évolution spontané d'un système e siège d'une réaction chimique .

**Pour un système isotherme et isobare, le critère d'évolution s'écrit :  $\Delta_r G d\xi \leq 0$  :**

→ si  $\Delta_r G > 0$  alors  $d\xi < 0$  le système évolue dans le sens indirect c'est à dire dans le sens produits → réactifs .

→ si  $\Delta_r G < 0$  alors  $d\xi > 0$  le système évolue dans le sens direct c'est à dire dans le sens réactifs → produits .

**b- Lien enthalpie libre et quotient de réaction :**

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{or} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

$$\text{D'où} \quad \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + \sum_i \nu_i RT \ln(a_i) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)$$

On retrouve l'expression du quotient de réaction  $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$  .

A retenir :  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)$  avec  $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$

$\Delta_r G^\circ(T)$  est calculée à partir des tables thermodynamiques qui permettent de calculer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  , la composition initiale du système permet de calculer  $Q_r$  .

**2- Equilibre chimique :**

Tant que le système est hors équilibre  $\Delta_r G \neq 0$

Lorsque l'équilibre chimique est atteint  $\Delta_r G = 0$  . Le quotient de réaction prend alors une valeur particulière appelée constante d'équilibre, dont la valeur ne dépend que de T  $Q_{req} = K^\circ(T)$  .

A l'équilibre  $\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T)$  avec  $K^\circ(T) = Q_{req} = \prod_i a_{ieq}^{\nu_i}$

A l'équilibre le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre :

$$K^\circ(T) = \prod_i a_{ieq}^{\nu_i} \quad \text{et} \quad K^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage .

**3- Expression de  $\Delta_r G$  en fonction de  $Q_r$  et  $K^\circ(T)$  :**

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

La comparaison de  $Q_r$  et de  $K^\circ(T)$  permet de prédire le sens d'évolution du système . On en déduit donc :

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

Si  $Q_r > K^\circ(T)$  alors  $\Delta_r G > 0$  le système évolue dans le sens inverse c'est à dire dans le sens produits  $\rightarrow$  réactifs .

Si  $Q_r < K^\circ(T)$  alors  $\Delta_r G < 0$  le système évolue dans le sens direct c'est à dire dans le sens réactifs  $\rightarrow$  produits .

## II- Influence de T sur $K^\circ(T)$ – Loi de Van't Hoff :

On a vu que  $dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$

### 1- Influence de T :

$$\rightarrow \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i, P, n_i} \right) = \left( \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i, T, P, n_j \neq n_i} \right)$$

$$\text{Or } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \text{ d'où } \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} = -S_{mi}$$

$$\rightarrow \frac{d(\Delta_r G^\circ)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d\mu_i^\circ}{dT} = - \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ(T) \text{ d'où } \boxed{\frac{d(\Delta_r G^\circ)}{dT} = -\Delta_r S^\circ(T)}$$

$$\rightarrow \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} \right) = \frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{d\Delta_r G^\circ(T)}{dT} = \frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{T^2} - \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{T}$$

$$\text{D'où } \boxed{\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} \right) = \frac{-\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}}$$

### → Relation de Van't Hoff :

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(K^\circ(T)) = 0 \text{ d'où } \frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{-d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right)$$

$$\text{D'où } \boxed{\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}}$$

### 2- Exploitation de la relation de Van't Hoff :

Le signe de  $\Delta_r H^\circ$  permet de prévoir l'évolution de  $K^\circ$  avec T .

→ Si  $\Delta_r H^\circ > 0$  réaction endothermique , si T augmente  $K^\circ$  augmente .

→ Si  $\Delta_r H^\circ < 0$  réaction exothermique , si T augmente  $K^\circ$  diminue .

Dans le cas où  $\Delta_r H^\circ$  est supposée indépendante de la température sur l'intervalle  $[T_1, T_2]$  .

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\ln(K^\circ(T))) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \text{ d'où}$$

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

## III- Expression de la constante d'équilibre d'un système en réaction chimique :

### 1- Système monophasé gazeux :

$$Q_r = \prod_i \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \quad K^\circ(T) = \prod_i \left( \frac{P_{ieq}}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$$

→ Si la pression totale est maintenue constante, nous aurons tout intérêt à exprimer la pression partielle du gaz  $i$  en fonction de la pression totale, en utilisant la loi de Dalton :  $P_i = x_i P$

D'où  $K^\circ(T) = \prod_i \left( x_{ieq} \frac{P}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left( x_{ieq}^{\nu_i} \right) \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta_r \nu_g}$  en posant  $\Delta_r \nu_g = \sum_i \nu_{ig}$

→ Si la température et le volume sont maintenus constants, nous aurons tout intérêt à exprimer la pression partielle du gaz  $i$  en utilisant la relation  $P_i = \frac{n_i RT}{V}$

D'où  $K^\circ(T) = \prod_i \left( \frac{n_{ieq} RT}{V P^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left( n_{ieq}^{\nu_i} \right) \left( \frac{RT}{V P^\circ} \right)^{\Delta_r \nu_g}$

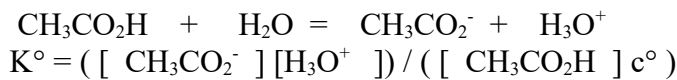
### 2- Mélange liquide idéal :

$$Q_r = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad K^\circ(T) = \prod_i x_{ieq}^{\nu_i}$$

### 3- Solution diluée idéale :

$$a_i = \frac{c_i}{c^\circ} \quad a_{solvant} = 1 \quad \text{d'où} \quad K^\circ(T) = \prod_i \left( \frac{c_{ieq}}{c^\circ} \right)^{\nu_i}$$

Ex :



### 4- Système hétérogène :

$$a_{solides} = 1 \quad a_{liquide} = 1 \quad \text{si le liquide est pur}$$

Ex :

$$\rightarrow I_{2aq} = I_{2g} \quad K^\circ(T) = \frac{P_{I_{2eq}} c^\circ}{P^\circ [I_{2eq}]}$$

$$\rightarrow \text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g) \quad K^\circ(T) = \frac{P_{CO_{2eq}}}{P^\circ}$$

### 5- Calcul d'une constante d'équilibre à partir de constantes d'autres réactions :

Si une réaction (3) est combinaison linéaire de deux autres réactions (1) et (2) ,

$$(3) = \alpha(1) + \beta(2) \quad (\alpha, \beta) \in \mathbb{R}^2 \quad \text{alors :}$$

$$\Delta_r G_3^\circ = \alpha \Delta_r G_1^\circ + \beta \Delta_r G_2^\circ$$

$$-RT \ln(K_3^\circ) = -\alpha RT \ln(K_1^\circ) - \beta RT \ln(K_2^\circ)$$

$$\ln(K_3^\circ) = \ln((K_1^\circ)^\alpha (K_2^\circ)^\beta) \quad \text{d'où} \quad K_3^\circ = (K_1^\circ)^\alpha (K_2^\circ)^\beta$$

## **IV Etat final d'un système :**

### 1- Nature de l'état final :

L'état final d'un système peut ne pas être un état d'équilibre .

→ Si le système ne comporte pas de phase condensée ( système monophasé gazeux par ex ) : le système atteint toujours un état d'équilibre . Toutes les espèces mises en jeu sont présentes à l'équilibre ( parfois en quantités infimes ) alors  $\Delta_r G_{final} = 0$  .

Pour déterminer l'état final, on peut calculer l'avancement à l'équilibre à partir de la valeur de la constante d'équilibre .

→ Si le système comporte une ( ou plusieurs ) phase(s) condensée(s) : celle-ci peut-être totalement consommées sans que l'équilibre chimique ne soit atteint ( transformation totale ) .

Deux cas de figure se présentent :

- soit toutes les espèces sont présentes dans l'état final qui sera alors un état d'équilibre chimique alors  $\Delta_r G_{final} = 0$  et pour déterminer l'état final, on peut calculer l'avancement à l'équilibre à partir de la valeur de la constante d'équilibre .

- Soit le réactif limitant est tel que  $|\xi_{limite}| < |\xi_{eq}|$  alors  $\Delta_r G_{final} \neq 0$  l'état final n'est pas un état d'équilibre, il y a rupture d'équilibre .

## 2- Caractérisation de l'état final :

Plusieurs grandeurs peuvent permettre de caractériser l'état final d'un système à l'équilibre .

→ L'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$

→ Le rendement à l'équilibre :  $\eta = 100 \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}}$  ,  $\frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}}$  étant le taux d'avancement

→ Coefficient de dissociation  $\alpha_i$  d'un réactif  $A_i$  :

$$\alpha_i = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$$

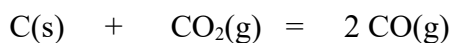
Ex :

→ Densité moyenne d'un mélange gazeux par rapport à l'air :

$$d = \frac{\text{masse molaire moyenne du mélange}}{M_{air}} = \frac{\sum_i n_{ieq} M_i}{n_{tg} M_{air}}$$

### V Exemple :

On considère la réaction suivante :



La pression maintenue constante et égale à 1 bar . La température est égale à  $T_1 = 1000 K$  .

Données à  $T_0 = 298K$  :

Composé	C(s)	CO <sub>2</sub> (g)	CO(g)
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	0	-394,5	-110,5
$S^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	5,7	213,8	197,7

- 1- Déterminer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ainsi que  $K^\circ(T_0 = 298K)$  .
- 2- Calculer la constante d'équilibre à  $T_1 = 1000 K$  .
- 3- L'état initial est :  $n_{C(s)}(0) = 0,8 mol$  ,  $n_{CO_2(g)}(0) = 0,2 mol$  et  $n_{CO(g)} = 0,1 mol$  .  
Déterminer dans quel sens évolue le système .
- 4- Déterminer la composition du système dans l'état final et  $\Delta_r G_{final}$  .
- 5- Mêmes questions pour  $n_{C(s)}(0) = 0,05 mol$  ,  $n_{CO_2(g)}(0) = 0,2 mol$  et  $n_{CO(g)} = 0,1 mol$  .