ACTIVITES, EQUILIBRES ET SENS DE REACTION D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

I – Potentiel chimique dans une phase et activité

1) Potentiel chimique μ_i^α d'une espèce i dans une phase α

Ce potentiel chimique est fonction :
- de la température T
- de la pression P
- de l'état physique dans lequel se trouve i (s, l, g, aq, gaz pur, constituant d'un gaz…)

$$\boxed{\mu_i^\alpha = \mu_i^0 + RT \ln a_i^\alpha}$$

μ_i^α : potentiel chimique de l'espèce i dans la phase α en J.mol^{-1}

μ_i^0 : potentiel chimique de l'espèce i pure sous la pression standard (P^0 = 1 bar) en J.mol^{-1}

a_i^α : **activité** de i dans la phase α. L'activité est une grandeur intensive sans dimension.

2) Activité d'un corps pur dans un état condensé

Rappel : $\mu_i = \mu_i^0 + V_m\left(P - P^0\right)$

Lorsque P = P^0 = 1 bar, $\mu_i = \mu_i^0$ et si P ≠ P^0, $\mu_i \approx \mu_i^0$

Remarque : si la pression P est extrêmement élevée, le potentiel chimique peut différer du potentiel chimique standard.

Comme $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ et $\mu_i \approx \mu_i^0$, on a $\ln a_i = 0$ donc $\boxed{a_{(s\ ou\ l\ pur)} = 1}$ (sans unité)

3) Activité d'un gaz pur

Comme $\mu_i^P = \mu_i^0 + RT \ln \dfrac{P}{P^0}$ et $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, on a :

$\ln a_i = \ln \dfrac{P}{P^0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{a_{(gaz\ pur)} = \dfrac{P}{P^0}}$ (sans unité)

4) Activité du constituant i d'un gaz

$\boxed{a_i = \dfrac{P_i}{P^0} = \dfrac{x_i P}{P^0}}$ i : constituant d'un gaz (a_i sans unité)

P_i : pression partielle du constituant i du mélange gazeux en Pa

$x_i = \frac{n_i^\alpha}{n_T^\alpha}$: fraction molaire de i dans la phase α, sans unité

n_i^α : quantité de matière de i dans la phase α en moles

n_T^α : quantité de matière totale constituant la phase α en moles

5) Activité du constituant i de solutions solides ou liquides idéales

i est le solvant	i n'est ni le soluté, ni le solvant	i est le soluté
$a_i = 1$	$a_i = x_i$	$a_i = \frac{c_i}{c^0} = [i]$
i : espèce majoritaire ≡ corps pur	i : concentrations intermédiaire x_i : fraction molaire	i : espèce minoritaire c_i : concentration de i mol.L^{-1} c^0 : concentration standard c^0 = 1 mol.L$^-$
Ex : H_2O en solution aqueuse	Ex : alliages, mélanges	Ex : sels en solution aqueuse

II – Pression osmotique

1) Dispositif expérimental

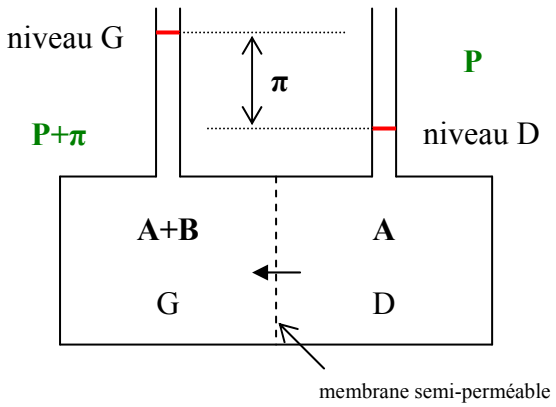


figure 1

Solvant A à droite, solvant A et soluté B à gauche.
Du solvant passe de D à G. Le niveau de la solution se stabilise alors au dessus de celui du solvant. La variation de pression π est la **pression osmotique**.

2) Etablissement de la relation

Equilibre établi : $A_{(solution, P+\pi)} \rightleftharpoons A_{(pur, P)}$

On peut donc écrire $\mu_{A(x_A, P+\pi)} = \mu^*_{A(P)}$ (1)

* : corps pur
x_A : fraction molaire de A

Le potentiel chimique de A (solvant) dans la solution sous la pression P+π peut s'exprimer en fonction de celui de A pur sous la même pression.

$$\mu_{A(x_A,P+\pi)} = \mu^*_{A(P+\pi)} + RT\ln a_A$$

On obtient ainsi, en supposant la solution idéale ($a_A = x_A$) :

$$\mu^*_{A(P+\pi)} + RT\ln a_A = \mu^*_{A(P)} \quad \Rightarrow \quad \mu^*_{A(P+\pi)} - \mu^*_{A(P)} = -RT\ln a_A \qquad (2)$$

Rappel : La variation du potentiel chimique d'un corps pur à une variation de la pression est égale au produit du volume de ce corps par cette variation de pression :

Par exemple : $\mu_i = \mu_i^0 + V_m\left(P - P^0\right)$ donc $V_{m(A)}\pi = -RT\ln x_A$ (3)

$$x_A = 1 - x_B \quad \Rightarrow \quad \ln x_A = \ln\left(1 - x_B\right) \approx -x_B \qquad \text{car } x_B \ll 1 \qquad \text{donc } V_{m(A)}\pi = RTx_B \qquad (4)$$

La définition de la fraction molaire donne :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \qquad \text{car} \qquad n_B \ll n_A$$

(4) devient : $n_A V_{m(A)}\pi = RTn_B$ et comme $n_A V_{m(A)} = V_A \approx V_{solution}$ et $c_B = \dfrac{n_B}{V_{solution}}$,

on a au final $\boxed{c_B = \dfrac{\pi}{RT}}$

La pression osmotique est une propriété colligative, c'est-à-dire indépendante du solvant.

3) Application en biologie

Exemple :
On mesure π = 1,8.10^{-3} atm à 25°C pour une solution contenant 5g.L^{-1} d'hémoglobine de cheval. Quelle est la masse molaire M_B de l'hémoglobine ?

$$c_B = \frac{\pi}{RT} = 7{,}4.10^{-5}\ mol.L^{-1} \qquad M_B = \frac{m_B}{c_B V} = 68000\ g.mol^{-1}$$

III – Enthalpie libre G d'un système chimique

L'enthalpie libre d'un système chimique est fonction :
- des quantités n_i des réactifs et des produits
- des potentiels chimiques μ_i des réactifs et des produits

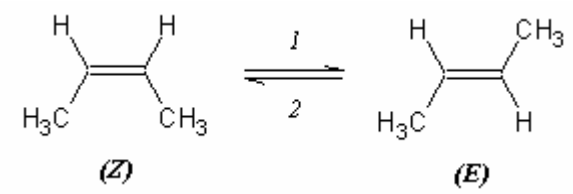
$$\boxed{G = \sum_i n_i \mu_i} \qquad (1)$$

avec $n_i = n_{i,0} \pm \nu_i \xi$ et $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ $\boxed{G = \sum_i \left[\left(n_{i,0} \pm \nu_i \xi \right) \left(\mu_i^0 + RT \ln a_i \right) \right]}$

a_i est fonction de $n_{i,0}$ et ξ.

▪ *Exemple :*

Réaction d'isomérisation du *(Z)*-but-2-ène en *(E)*-but-2-ène :



Obtention de la variation d'enthalpie libre avec ξ :

Etat initial du système : $n_{Z,0} = 1$ mol $n_{E,0} = 0$ mol
Etat pour l'avancement ξ : $n_Z = 1 - \xi$ $n_Z = \xi$

On suppose $P = P^0 = 1$ bar.

$$G = (1-\xi)\mu_Z + \xi\mu_E = (1-\xi)\left(\mu_Z^0 + RT \ln a_Z\right) + \xi\left(\mu_E^0 + RT \ln a_E\right)$$

$$a_Z = \frac{P_Z}{P^0} = x_Z \frac{P}{P^0} = \frac{n_Z}{n_Z + n_E} \frac{P}{P^0} = (1-\xi)\frac{P}{P^0}$$

$$a_E = \frac{P_E}{P^0} = x_E \frac{P}{P^0} = \frac{n_E}{n_Z + n_E} \frac{P}{P^0} = \xi \frac{P}{P^0}$$

$$G = (1-\xi)\left(\mu_Z^0 + RT \ln\left((1-\xi)\frac{P}{P^0}\right)\right) + \xi\left(\mu_E^0 + RT \ln\left(\xi \frac{P}{P^0}\right)\right)$$

$$= \mu_c^0 + \xi\left(\mu_E^0 - \mu_Z^0\right) + RT \ln (1-\xi)^{1-\xi} \xi^{\xi} = \mu_c^0 + \xi \Delta_r G^0 + RT \ln (1-\xi)^{1-\xi} \xi^{\xi}$$

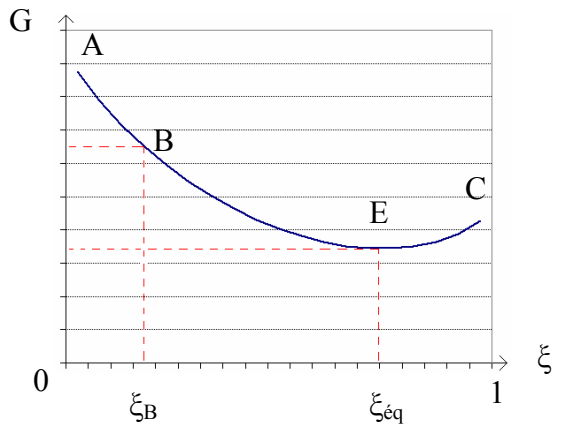


figure 2

G présente un minimum pour une valeur particulière de ξ appelée avancement à l'équilibre et notée $\xi_{éq}$.

Si $\xi < \xi_{éq}$: dG < 0. La réaction est spontanée et elle se fait dans le sens de ξ croissant (de gauche à droite, sens 1).
Si $\xi > \xi_{éq}$: dG > 0. La réaction n'est pas spontanée dans le sens 1. Elle se fait dans le sens de ξ décroissant (de droite à gauche, sens 2).

IV – Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

1) Définition

Ne pas confondre avec l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$
à T et P constants, $dG = \sum_i \mu_i dn_i$

Avec $dn_i = \pm\nu_i d\xi \Rightarrow dG = \sum_i \pm\nu_i \mu_i d\xi$.

$$\boxed{\Delta_r G = \sum_i (\pm\nu_i \mu_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}}$$

2) Affinité de réaction

On remplace parfois l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ par l'affinité de réaction $\mathcal{A}$:

$$\boxed{\mathcal{A} = -\Delta_r G}$$

3) Sens physique du signe de $\Delta_r G$

Rappel : $G = H - TS \Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$

En mettant –T en facteur, on a : $\Delta_r G = -T\left(\Delta_r S - \frac{\Delta_r H}{T}\right)$

$\Delta_r S$: entropie de réaction du système

$\frac{\Delta_r H}{T}$: entropie d'échange

$\Delta_r S - \frac{\Delta_r H}{T} = \Delta_i S$ (production d'entropie liée à la réaction)

Finalement, on a : $\boxed{\Delta_r G = -T\Delta_i S}$

Pour une transformation spontanée, $\Delta_i S > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0$. C'est le critère d'irréversibilité que l'on utilise en chimie.

4) Expression de $\Delta_r G$ – Monôme des activités

A partir de la définition :

$$\Delta_r G = \sum_i \pm\nu_i \mu_i = \sum_i \pm\nu_i \left(\mu_i^0 + RT \ln a_i\right) = \sum_i \pm\nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \left(\pm\nu_i \ln a_i\right)$$

Le premier terme de cette somme est l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \pm\nu_i \mu_i^0$$

soit une réaction simple $\nu_A A + \nu_B B \longrightarrow \nu_C C + \nu_D D$, on réécrit le deuxième terme :

$$\sum_i \left(\pm\nu_i \ln a_i\right) = \nu_C \ln a_C + \nu_D \ln a_D - \nu_A \ln a_A - \nu_B \ln a_B$$

$$= \ln a_C^{\nu_C} + \ln a_D^{\nu_D} - \ln a_A^{\nu_A} - \ln a_B^{\nu_B}$$

$$= \ln\left(\frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}}\right) = \ln\left(\prod_i a^{\pm\nu_i}\right)$$

L'argument du logarithme népérien s'appelle monôme des activités M :

$$\boxed{M = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} = \prod_i a^{\pm\nu_i}}$$

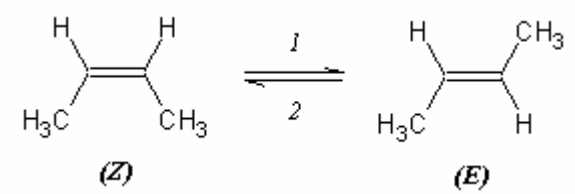
M : monôme des activités sans unités.

On établit une nouvelle expression de l'enthalpie libre de réaction :

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln M}$$

▪ *Exemple :*

Réaction d'isomérisation du *(Z)*-but-2-ène en *(E)*-but-2-ène :



$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln M$$

$$M = \frac{a_E}{a_Z} = \frac{\frac{P_E}{P^0}}{\frac{P_Z}{P^0}} = \frac{\frac{x_E P}{P^0}}{\frac{x_Z P}{P^0}} = \frac{\frac{n_E}{n_E + n_z}}{\frac{n_z}{n_E + n_z}} = \frac{\xi}{1-\xi}$$

(Pour $n_{Z,0}$ = 1 mol et $n_{E,0}$ = 0 mol)

On trouve au final $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\xi}{1-\xi}$

On peut aussi calculer $\Delta_r G$ *avec la dérivée partielle de G = f(ξ) par rapport à ξ avec T et P constants.*

$$G = \mu_e^0 + \xi \Delta_r G^0 + RT \ln\left[(1-\xi)^{1-\xi}\, \xi^{\xi}\right]$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G^0 + RT \frac{\partial}{\partial \xi}\left[(1-\xi)\ln(1-\xi) + \xi \ln \xi\right]$$

$$= \Delta_r G^0 + RT\left[-\frac{1-\xi}{1-\xi}\ln(1-\xi) + \frac{\xi}{\xi}\ln \xi\right]$$

$$= \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\xi}{1-\xi}$$

<u>Tracé du graphe</u> :
T = 298 K $\Delta_r G^0$ = -3080 J.mol^{-1}

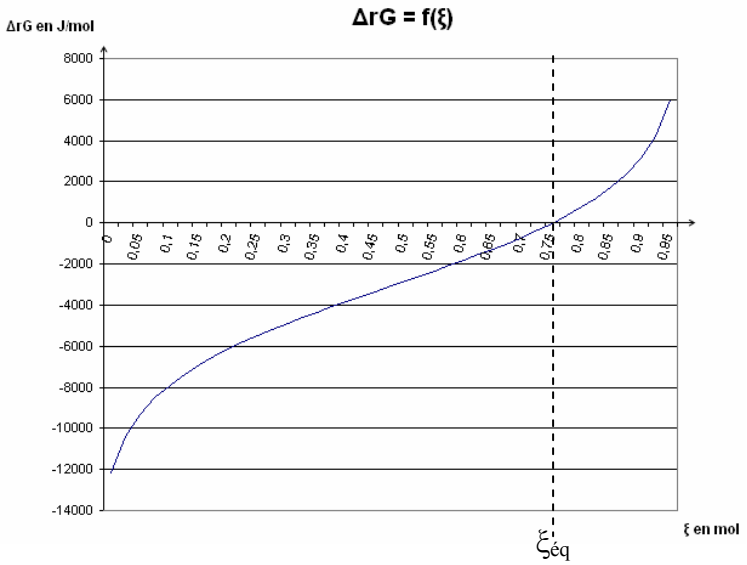


figure 3

$\Delta_r G$ s'annule pour une valeur particulière $\xi = \xi_{éq}$ (cette valeur correspond au minimum de G).

- $\xi < \xi_{éq}$: $\Delta_r G < 0$ - la réaction est spontanée et elle se fait dans le sens de ξ croissant. La réaction évolue dans le sens 1.
- $\xi > \xi_{éq}$: $\Delta_r G > 0$ - la réaction n'est spontanée dans le sens 1 et elle se fait spontanément dans le sens de ξ décroissant. La réaction évolue dans le sens 2.
- $\xi = \xi_{éq}$: $\Delta_r G = 0$ - la réaction est en état d'équilibre thermodynamique. Il n'y a pas d'évolution possible de la réaction chimique.

V – Constante d'équilibre K et sens d'évolution

1) Constante d'équilibre K

La **constante d'équilibre** d'écrit l'état d'équilibre de la réaction pour lequel l'enthalpie libre de réaction est nul. Le monôme des activités M prend alors une valeur particulière K qui est cette constante d'équilibre.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad \Leftrightarrow \quad K = exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

Le jeu des activités des espèces obéit alors à la relation :

$$\boxed{K = \frac{a_{C,éq}^{\nu_C} \cdot a_{D,éq}^{\nu_D} \cdots}{a_{A,éq}^{\nu_A} \cdot a_{B,éq}^{\nu_B} \cdots} = \prod_i a_{i,éq}^{\pm \nu_i}}$$

K : constante d'équilibre sans dimension.
$a_{i,éq}$: activité du composé i à l'équilibre sans dimension.

Attention à ne pas confondre le monôme des activités M et la constante d'équilibre K.
$\Delta_r G^0$ et K ne sont fonction que de la température T.

Exemple :
Détermination de $\xi_{éq}$ dans l'exemple d'isomérisation du paragraphe §IV.4 :

$$K = e^{\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{\frac{-3080}{8,341-298}} = 3,47 \quad or \quad K = \frac{\xi_{éq}}{1-\xi_{éq}} \quad donc \quad \xi_{éq} = \frac{K}{K+1} = \frac{3,47}{1+3,47} = 0,776\,mol$$

2) Rapport M/K et sens d'évolution

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln M = -RT \ln K + RT \ln M \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\Delta_r G^0 = RT \ln \frac{M}{K}}$$

La valeur du rapport M/K donne le signe de l'enthalpie libre de réaction et le sens d'évolution du système.

$$M < K \quad \Rightarrow \quad \frac{M}{K} < 1 \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{M}{K} < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G < 0 \quad \Rightarrow \quad sens\,1 \xrightarrow{2}$$

$$M > K \quad \Rightarrow \quad \frac{M}{K} > 1 \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{M}{K} > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G > 0 \quad \Rightarrow \quad sens\,2 \xleftarrow{2}$$

$$M = K \quad \Rightarrow \quad \frac{M}{K} = 1 \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{M}{K} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G = 0 \quad \Rightarrow \quad équilibre \rightleftharpoons$$

VI – Exemples d'expressions de la constante d'équilibre

1) Equilibre en phase homogène gazeuse

Exemple :

$$C_2H_{2(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6(g)}$$

▪ utilisation des activités à l'équilibre :

$$K = \frac{a_{C_2H_6,éq}}{a_{C_2H_2,éq} \cdot a^2_{H_2,éq}}$$

▪ utilisation des pressions partielles à l'équilibre et de la pression standard :

$$a_{i,éq} = \frac{P_{i,éq}}{P^0} \quad donc \quad K = \frac{P_{C_2H_6,éq} \cdot P_0^2}{P_{C_2H_2,éq} \cdot P^2_{H_2,éq}}$$

▪ utilisation des fractions molaires à l'équilibre, de la pression totale à l'équilibre et de la pression standard :

$$P_{i,éq} = x_{i,éq} \cdot P_{éq} \quad donc \quad K = \frac{x_{C_2H_6,éq}}{x_{C_2H_2,éq} \cdot x^2_{H_2,éq}} \frac{P_0^2}{P^2_{éq}}$$

▪ utilisation des quantités de matière à l'équilibre, de la pression totale à l'équilibre et la pression standard :

$$x_{i,éq} = \frac{n_{i,éq}}{\sum_{i,g} n_{i,éq}} \quad donc \quad K = \frac{n_{C_2H_6,éq}\left(n_{C_2H_6,éq} + n_{C_2H_2,éq} + n_{H_2,éq}\right)^2}{n_{C_2H_2,éq} \cdot n^2_{H_2,éq}} \frac{P_0^2}{P^2_{éq}}$$

▪ utilisation des quantités de matière à l'équilibre, du volume, de la température et de la pression standard :

$$P_{éq} = \left(n_{C_2H_6,éq} + n_{C_2H_2,éq} + n_{H_2,éq}\right)\frac{RT}{V} \quad donc \quad K = \frac{n_{C_2H_6,éq}}{n_{C_2H_2,éq} \cdot n^2_{H_2,éq}}\left(\frac{P^0V}{RT}\right)^2$$

2) Equilibre en phase homogène liquide

a. Les concentrations des espèces sont du même ordre de grandeur.

Exemple :

$$\underset{\text{acide éthanoïque (ac)}}{CH_3COOH_{(l)}} + \underset{\text{méthanol (al)}}{CH_3OH_{(l)}} \rightleftharpoons \underset{\text{éthanoate de méthyl (es)}}{CH_3COOCH_{3(l)}} + \underset{\text{eau}}{H_2O_{(l)}}$$

▪ utilisation des activités :

$$K = \frac{a_{es,éq} \cdot a_{eau,éq}}{a_{ac,éq} \cdot a_{al,éq}}$$

▪ utilisation des fractions molaires (solution supposée idéale) :

$$a_{i,éq} = x_{i,éq} \quad donc \quad K = \frac{x_{es,éq} \cdot x_{eau,éq}}{x_{ac,éq} \cdot x_{al,éq}}$$

▪ utilisation des fractions molaires (solution supposée idéale) :

$$x_{i,éq} = \frac{n_{i,éq}}{\sum_{i,\varphi l} n_{i,éq}} \quad donc \quad K = \frac{n_{es,éq} \cdot n_{eau,éq}}{n_{ac,éq} \cdot n_{al,éq}}$$

Application numérique avec 1 mol d'alcool et d'acide initiale et 0,67 mol d'ester à l'équilibre :

$$K = \frac{0,67 \cdot 0,67}{0,33 \cdot 0,33} = 4,12$$

b. *Les concentrations des espèces ont des ordres de grandeur très différents*.

Exemple : solution aqueuse peu concentrée en acide faible :

$$\underset{\text{acide éthanoïque}}{CH_3COOH_{(aq)}} + \underset{\text{eau}}{H_2O_{(l)}} \rightleftharpoons \underset{\text{ion éthanoate}}{CH_3COO^-_{(aq)}} + \underset{\text{ion oxonium}}{H_3O^+_{(aq)}}$$

▪ utilisation des activités :

$$K = \frac{a_{CH_3COO^-,éq} \cdot a_{H_3O^+,éq}}{a_{CH_3COOH,éq} \cdot a_{H_2O,éq}} \quad avec \quad a_{H_2O,éq} = 1 \quad et \quad a_{i,dissout,éq} = \frac{c_{i,éq}}{c^0} = [i]_{éq}$$

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = K_a$$

K_a est la constante d'acidité (ou de dissociation) du couple CH_3COO^-/CH_3COO^-

3) Equilibre en phase homogène liquide

Exemple 1 :

$$C_{(gr)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$$

$$K = \frac{a_{CO_2,éq}}{a_{C,éq} a_{O_2,éq}} = \frac{a_{CO_2,éq}}{a_{O_2,éq}} \qquad a_{i,éq} = \frac{P_{i,éq}}{P^0} \quad donc \quad K = \frac{P_{CO_2,éq}}{P_{O_2,éq}}$$

mais aussi $a_{i,éq} = x_{i,éq} \frac{P_{éq}}{P^0}$ *donc* $K = \frac{x_{CO_2,éq}}{x_{O_2,éq}}$

ou enfin $a_{i,éq} = \frac{n_{i,éq}}{\sum_{i,g} n_{i,éq}} \frac{P_{éq}}{P^0}$ *donc* $K = \frac{n_{CO_2,éq}}{n_{O_2,éq}}$

Exemple 2 :

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a_{CaCO_3} = 1 \\ a_{CaO} = 1 \end{array}\right\} \Rightarrow K = a_{CO_2,éq} \qquad a_{CO_2,éq} = \frac{P_{CO_2,éq}}{P^0} = x_{CO_2,éq}\frac{P_{éq}}{P^0}$$

Si on a absence de gaz inertes : $x_{CO_2,éq} = 1$ *et* $K = \frac{P_{éq}}{P^0}$

L'équation d'état du gaz parfait permet encore d'écrire $K = \frac{n_{CO_2,éq}RT}{P^0V}$

4) Equilibres simultanés

Exemple : équilibre mettant en jeu CO_2, H_2, CO et H_2O :

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad K$$

Cet équilibre est la superposition de deux équilibres

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2 \qquad K_1$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O \qquad K_2$$

G étant une fonction d'état, $\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$

$-RT\ln K = -RT\ln K_1 - RT\ln K_2$ ou au final $\boxed{K = K_1K_2}$

VII – Influence de la température sur le déplacement d'un équilibre

1) Aspect qualitatif. Loi de Van't Hoff

On cherche à examiner comment varie K avec la température.

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \Rightarrow \frac{d\ln K}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) \qquad (1)$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta_r G^0}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{d\Delta_r G^0}{dT}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T}\right)_P = -\Delta_r S^0$$

donc $$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta_r G^0}{T^2} - \frac{\Delta_r S^0}{T} = -\frac{\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0}{T^2} - \frac{\Delta_r S^0}{T} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \qquad (2)$$

En remplaçant la dérivée obtenu en (2) dans (1), on obtient la **loi de Van't Hoff** :

$$\boxed{\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}}$$

$\Delta_r H^0 > 0 \quad \Rightarrow \quad \dfrac{d\ln K}{dT} > 0 \quad \Rightarrow \quad$ ln$K$ et K augmentent avec T

$\Rightarrow \quad a_{produit,éq}$ augmente et $a_{réactifs,éq}$ diminue. **La réaction évolue dans le sens 1**.

A l'inverse, si $\Delta_r H^0 < 0$, **la réaction évolue dans le sens 2**.

2) Aspect quantitatif

On intègre la relation de Van't Hoff en supposant $\Delta_r H^0$ constant entre T_1 et T_2

$$d\ln K = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}dT \quad \Rightarrow \quad [\ln K]_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \quad \text{ou aussi} \quad K_2 = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right)$$

On peut déterminer K_2 à la température T_2 si l'on connaît $\Delta_r H^0$ et K_1 à la température T_1.

$$\Delta_r H^0 = -R\frac{\ln\dfrac{K_2}{K_1}}{\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}}$$

On peut déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ si l'on connaît K_2 à la température T_2 et K_1 à la température T_1.

3) Autre mode d'obtention

Lorsque $\sum_i \nu_i C_{P,i} \approx 0$, l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température.

$$\Delta_r H_1^0 \approx \Delta_r H_2^0 = \Delta_r H^0$$
$$\Delta_r S_1^0 \approx \Delta_r S_2^0 = \Delta_r S^0$$

L'enthalpie standard de réaction et la constante d'équilibre dépendent de la température.

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H^0 - T_1\Delta_r S^0 = -RT_1 \ln K_1$$
$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_r H^0 - T_2\Delta_r S^0 = -RT_2 \ln K_2$$

La résolution du système de ce système conduit à

$$\Delta_r H^0 = -R\frac{\ln\dfrac{K_2}{K_1}}{\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0 = R\frac{T_2\ln K_2 - T_1\ln K_1}{T_2 - T_1}$$

VIII – Influence de la pression sur le déplacement d'un équilibre

On considère la réaction $\nu_A A_{(g)} + \nu_B B_{(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \nu_C C_{(g)} + \nu_D D_{(g)}$.

La réaction est initialement dans l'état d'équilibre sous la pression $P_{éq}$. On exprime K de façon à faire apparaître $P_{éq}$:

$$a_{i,éq} = \frac{P_{i,éq}}{P^0} = x_{i,éq}\frac{P_{éq}}{P^0} \quad \text{donc} \quad K = \frac{a_{C,éq}^{\nu_C} \cdot a_{D,éq}^{\nu_D}}{a_{A,éq}^{\nu_A} \cdot a_{B,éq}^{\nu_B}} = \frac{x_{C,éq}^{\nu_C} \cdot x_{D,éq}^{\nu_D}}{x_{A,éq}^{\nu_A} \cdot x_{B,éq}^{\nu_B}}\left(\frac{P_{éq}}{P^0}\right)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B}$$

On modifie la pression $P_{éq}$. La nouvelle pression est P. La réaction n'est plus dans son état d'équilibre.

$$M = \frac{x_{C,éq}^{\nu_C} \cdot x_{D,éq}^{\nu_D}}{x_{A,éq}^{\nu_A} \cdot x_{B,éq}^{\nu_B}}\left(\frac{P}{P^0}\right)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B} \neq K$$

Pour connaître le sens de la transformation pour atteindre un nouvel état d'équilibre, on doit déterminer le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ sous la pression imposée P. On utilise par exemple la relation suivante :

$$\Delta_r G = RT\ln\frac{M}{K} \quad \text{on obtient} \quad \frac{M}{K} = \left(\frac{P}{P_{éq}}\right)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B} \quad \text{soit} \quad \Delta_r G = \left(\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B\right)RT\ln\frac{P}{P_{éq}}$$

Le signe de l'enthalpie libre de réaction est fonction :

- du signe de $\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B$
- du signe de $\ln\left(P/P_{éq}\right)$

Exemple :

La réaction se fait avec une diminution de la quantité de gaz et l'on augmente la pression.

$$\left.\begin{array}{l}\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B<0\\ P>P_{éq} \Rightarrow P/P_{éq}>1\end{array}\right\} \Rightarrow \Delta_r G<0 \Rightarrow sens\,1 \xrightarrow{1}$$

IX – Influence des volumes sur le déplacement d'un équilibre

On remplace $P_{éq}$ par $\frac{n_{g,éq}RT}{V}$ dans l'expression de K :

$$K = \frac{x_{C,éq}^{\nu_C} \cdot x_{D,éq}^{\nu_D}}{x_{A,éq}^{\nu_A} \cdot x_{B,éq}^{\nu_B}}\left(\frac{n_{g,éq}RT}{VP^0}\right)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B}$$

On change le volume. Le volume offert au système devient V'. Le système ne sera donc plus dans sont état d'équilibre. Le monôme des activités devient alors :

$$M = \frac{x_{C,éq}^{\nu_C} \cdot x_{D,éq}^{\nu_D}}{x_{A,éq}^{\nu_A} \cdot x_{B,éq}^{\nu_B}}\left(\frac{n_{g,éq}RT}{V'P^0}\right)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B} \neq K$$

d'où $\Delta_r G = RT \ln \frac{M}{K} = RT \ln \left(\frac{V}{V'} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} = (\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B) RT \ln \frac{V}{V'}$

Exemple :
La réaction se fait avec une diminution de la quantité de gaz et le volume augmente.

$$\left.\begin{array}{l} \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B < 0 \\ V' > V \Rightarrow V/V' < 1 \end{array}\right\} \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow sens\,2 \xleftarrow{2}$$

IX – Influence de l'ajout de gaz inerte sur le déplacement d'un équilibre

1) Addition de gaz inerte à volume constant

Un gaz inerte est un gaz ne réagissant avec aucun constituant du système. Les gaz inertes sont principalement les gaz rares et le diazote.

Pour une réaction mettant en jeu des gaz, K est fonction des $\frac{P_{i,éq}}{P^0}$ et des ν_i.

On fait apparaître $P_{i,éq} = \frac{n_{i,éq} RT}{V}$ et K est maintenant fonction des $\frac{n_{i,éq} RT}{VP^0}$ et des ν_i.

Les quantités de gaz inertes n'apparaissant pas dans l'expression, l'addition de gaz inerte ne <u>modifie pas</u> l'équilibre.

2) Addition de gaz inerte à pression constante

On fait apparaître cette fois la pression $P_{éq}$ dans l'expression de K.

$P_{i,éq} = x_{i,éq} P_{éq} = \frac{n_{i,éq}}{n_{t,éq}} P_{éq}$ K est donc fonction des $\frac{n_{i,éq}}{n_{t,éq}} \frac{P_{éq}}{P^0}$ et des ν_i.

Pour la réaction $\nu_A A_{(g)} + \nu_B B_{(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \nu_C C_{(g)} + \nu_D D_{(g)}$, on a :

$$K = \frac{\left(\frac{n_{C,éq}}{n_{C,éq}} \right)^{\nu_C} \cdot \left(\frac{n_{D,éq}}{n_{D,éq}} \right)^{\nu_D}}{\left(\frac{n_{A,éq}}{n_{A,éq}} \right)^{\nu_A} \cdot \left(\frac{n_{B,éq}}{n_{B,éq}} \right)^{\nu_B}} \left(\frac{P_{éq}}{P^0} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \qquad K = \frac{n_{C,éq}^{\nu_C} \cdot n_{D,éq}^{\nu_D}}{n_{A,éq}^{\nu_A} \cdot n_{B,éq}^{\nu_B}} \left(\frac{P_{éq}}{n_{t,éq} P^0} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}$$

$n_{t,éq}$ est la quantité totale de réactifs et de produits gazeux à l'équilibre. L'addition d'une quantité n_{GI} de gaz inerte modifie la quantité totale de gaz. La réaction n'est plus dans son état d'équilibre et le monôme M :

$$M = \frac{n_{C,éq}^{\nu_C} \cdot n_{D,éq}^{\nu_D}}{n_{A,éq}^{\nu_A} \cdot n_{B,éq}^{\nu_B}} \left(\frac{P_{éq}}{(n_{t,éq} + n_{GI}) P^0} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}$$

On peut déterminer ainsi le signe de $\Delta_r G$:

$$\frac{M}{K} = \left(\frac{n_{t,éq}}{n_{t,éq} + n_{GI}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}$$

Donc $\Delta_r G = RT \ln \frac{M}{K} = RT \ln \left(\frac{n_{t,éq}}{n_{t,éq} + n_{GI}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} = (\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B) RT \ln \frac{n_{t,éq}}{n_{t,éq} + n_{GI}}$

$$\frac{n_{t,éq}}{n_{t,éq} + n_{GI}} < 1 \quad \text{donc} \quad RT \ln \frac{n_{t,éq}}{n_{t,éq} + n_{GI}} < 0$$

Le signe de $\Delta_r G$ est l'opposé de celui de $(\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B)$:

$\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow$ *sens 1* $\xrightarrow{1}$

$\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B < 0 \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow$ *sens 2* $\xrightarrow{2}$

$\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B = 0 \Rightarrow \Delta_r G = 0 \Rightarrow$ *équilibre* $\underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}}$

X – Influence de l'addition d'un réactif ou de l'élimination d'un produit

Exemple :

$$CH_3COOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} CH_3COOCH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

acide éthanoïque (ac) *méthanol (al)* *éthanoate de méthyl (es)* *eau*

$$K = \frac{n_{es,éq} \cdot n_{eau,éq}}{n_{ac,éq} \cdot n_{al,éq}}$$

1) Addition d'un réactif

Addition d'acide éthanoïque :

$$M = \frac{n_{es,éq} \cdot n_{eau,éq}}{(n_{ac,éq} + n_{ac,ajouté}) \cdot n_{al,éq}} \qquad \frac{M}{K} = \frac{n_{ac,éq}}{n_{ac,éq} + n_{ac,ajouté}} < 1 \Rightarrow \Delta_r G < 0$$

L'équilibre est déplacé dans le sens 1 lors de l'addition d'un réactif.

2) Elimination d'un produit

Evaporation de l'ester par distillation : $n'_{es,éq} < n_{es,éq}$

$$M = \frac{n'_{es,éq} \cdot n_{eau,éq}}{n_{ac,éq} \cdot n_{al,éq}} \quad \frac{M}{K} = \frac{n'_{es,éq}}{n_{es,éq}} < 1 \Rightarrow \Delta_r G < 0$$

L'équilibre est déplacé dans le sens 1 également lors de l'élimination d'un produit.

XI – « Loi » de Chatelier

« Un système chimique réagit généralement dans le sens qui modère (ou contrarie) la perturbation qu'on lui impose. »

Exemple 1 : l'addition d'un réactif déplace souvent la réaction dans le sens 1, ce qui entraîne la diminution de la quantité de ce réactif.

Exemple 2 : l'élimination d'un produit déplace la réaction dans le sens 1 de la formation de ce produit.

Exemple 3 : la relation de Van't Hoff montre que l'élévation de la température déplace l'équilibre d'une réaction exothermique dans le sens 2 pour lequel la réaction endothermique. Ceci entraîne donc une modération de l'élévation de la température.

Cette règle de Chatelier présente des exceptions et il est donc préférable de ne pas utiliser cette relation.

Exemple d'exception : équilibre de Boudouard :

$$C_{(gr)} + CO_{2(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2CO_{(g)}$$

$$a_{i,éq} = \frac{P_{i,éq}}{P^0} = \frac{x_{i,éq}P_{éq}}{P^0} = \frac{n_{i,éq}P_{éq}}{n_{t,éq}P^0} \quad \Rightarrow \quad K = \frac{a^2_{CO,éq}}{a_{CO_2,éq}} = \frac{n^2_{CO,éq}P_{éq}}{n_{CO_2,éq}n_{t,éq}P^0} = \frac{n^2_{CO,éq}RT}{n_{CO_2,éq}n_{t,éq}P^0V}$$

L'addition de carbone graphite pour un volume du système constant entraîne la diminution du volume occupé par le mélange gazeux : V → V'

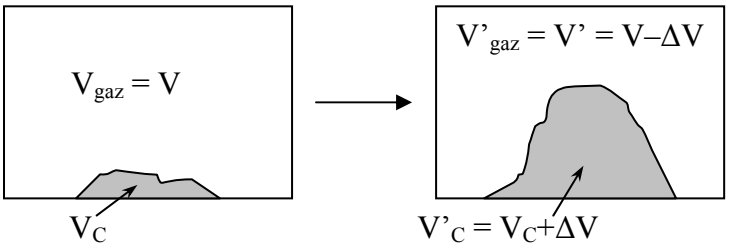


figure 4

$$D'où\ M = \frac{n^2_{CO,éq}RT}{n_{CO_2,éq}n_{t,éq}P^0V'} \quad \Rightarrow \quad \frac{M}{K'} = \frac{V}{V'} > 1 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G > 0 \quad \Rightarrow \quad sens\ 2 \ \overset{2}{\longleftarrow}$$

Du carbone est donc formé.