

# Déplacement d'équilibre chimique.

P. Ribière

Collège Stanislas

Année Scolaire 2016/2017

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 Déplacement d'équilibre chimique.

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
  - Entropie standard de réaction.
  - Enthalpie libre standard de réaction.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 Déplacement d'équilibre chimique.

Entropie de réaction :

$$\Delta_r S(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i S_{mi}$$

Entropie standard de réaction

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S(T, P = P^\circ) = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

Entropie de réaction :

$$\Delta_r S(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i S_{mi}$$

### Entropie standard de réaction

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S(T, P = P^\circ) = \sum_i \nu_i S^\circ_i$$

Remarque :

Nous savons qu'il est possible d'approximer  $\Delta_r H(T) \simeq \Delta_r H^\circ(T)$  compte tenu des modèles de GP et phases incompressibles

Contrairement à l'enthalpie, pour l'entropie  $S_{mi} \neq S_i^* \neq S^\circ_i$  donc le lien entre  $\Delta_r S$  et  $\Delta_r S^\circ$  n'est pas évident.

Calcul de l'entropie molaire standard.

## Principe de Nernst.

L'entropie d'un corps pur cristallisé est nulle à  $0^\circ\text{K}$ .

L'idée est qu'au zéro absolu, aucun défaut, aucun désordre ne subsiste, donc l'entropie (qui est une mesure statistique du désordre) est nulle à  $T=0^\circ\text{K}$ .

Application au cas du graphite.

$$S^\circ_{C_{\text{graph}}}(298^\circ\text{K}) = 0 + \int_0^{298} C^\circ_{p_{C_{\text{graph}}}}(T) \frac{dT}{T} = 6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Application à l'eau liquide.

$$S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)}(298^\circ\text{K}) = 0 + \int_0^{273} C^\circ_{p_{\text{H}_2\text{O}(s)}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ(273^\circ\text{K})}{273} + \int_{273}^{298} C^\circ_{p_{\text{H}_2\text{O}(l)}} \frac{dT}{T} = 70\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Application au dioxygène gazeux.

$$S^\circ_{\text{O}_2(g)}(298^\circ\text{K}) = 0 + \int_0^{T_f} C^\circ_{p_{\text{O}_2(s)}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_f)}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} C^\circ_{p_{\text{O}_2(l)}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{eb}}H^\circ(T_e)}{T_e} + \int_{T_e}^{298} C^\circ_{p_{\text{O}_2(g)}} \frac{dT}{T} = 205\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

L'entropie des phases gazeuses dominant.

Convention particulière en solution aqueuse.

$$S^\circ_{\text{H}_{\text{aq}}^+}(T) = 0$$

Pratiquement, connaissant les entropies molaires standard (grandeurs tabulées), il suffit d'appliquer la définition :

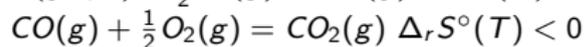
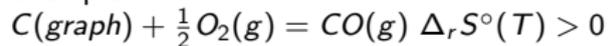
$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S^\circ_i$$

Compte tenu de la remarque ci avant sur les entropie molaire standard, il est possible de prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ(T)$ .

### Prévision du signe de $\Delta_r S^\circ(T)$

$\Delta_r S^\circ(T)$  est du signe de  $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_{i, \text{gaz}}$

Exemple :



Influence de la température, en l'absence de changement d'état.

$$\Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r S^\circ(298^\circ K) = \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ \frac{dT}{T}$$

Néanmoins l'**approximation d'Ellingham** consiste à négliger cette variation en l'absence de changement d'état. ( $\Delta_r C_p^\circ$  effet négligeable)

$$\Delta_r S^\circ(T) \simeq \Delta_r S^\circ(298^\circ K)$$

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
  - Entropie standard de réaction.
  - Enthalpie libre standard de réaction.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 Déplacement d'équilibre chimique.

## Enthalpie libre de réaction

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

## Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G(T, P = P^\circ) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

## Expression de l'enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Dans l'**approximation d'Ellingham** (qui consiste à négliger l'effet de  $\Delta_r C_p^\circ$  en l'absence de changement d'état.)

$$\Delta_r G^\circ(T) \simeq \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r S^\circ(298)$$

$\Delta_r G^\circ(T)$  est donc une fonction affine et chaque rupture de pente est dû à un changement d'état. La représentation graphique de  $\Delta_r G^\circ(T)$  en fonction de T conduit au diagramme d'Ellingham (hors programme).

Dans cette approximation, on a

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(298) + (T - 298) \cdot \Delta_r S^\circ(298)$$

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 **Equilibre chimique et évolution spontanée.**
  - Evolution spontanée d'une réaction chimique et enthalpie libre de réaction.
  - Quotient réactionnel et constante d'équilibre.
  - Prédiction du sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique.
  - Évolution de la constante d'équilibre avec la température.
- 3 Déplacement d'équilibre chimique.

L'enthalpie libre  $G$  diminue lors d'une évolution spontanée isotherme isobare.

L'enthalpie libre  $G$  est le potentiel thermodynamique lors d'une évolution isotherme, isobare sans travail utile (autre que les forces de pression.)

L'enthalpie libre  $G$  diminue lors d'une évolution spontanée isotherme isobare.

L'enthalpie libre  $G$  est le potentiel thermodynamique lors d'une évolution isotherme, isobare sans travail utile (autre que les forces de pression.)

Démonstration :

Premier principe :  $dU = \delta W + \delta Q = -pdV + 0 + \delta Q$

Second principe :  $dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{créée}}$

d'où

$$dG = -T \cdot \delta S_{\text{créée}} \leq 0$$

Or  $dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi$

donc à T et P constant,  $dG = \Delta_r G d\xi$

### Evolution chimique spontanée à T et P constant.

L'évolution chimique spontanée à T et P constant s'effectue de manière à ce que

$$dG = \Delta_r G d\xi < 0$$

$d\xi > 0$  l'évolution chimique s'effectue dans le sens direct.

$d\xi < 0$  l'évolution chimique s'effectue dans le sens indirect.

A l'équilibre (statistique, dynamique),  $d\xi_{\text{eq}} = 0$ , donc  $\Delta_r G(\text{équilibre}) = 0$

## Evolution chimique spontanée à T et P constant.

L'évolution chimique spontanée à T et P constant s'effectue de manière à ce que

$$dG = \Delta_r G d\xi < 0$$

$d\xi > 0$  l'évolution chimique s'effectue dans le sens direct.

$d\xi < 0$  l'évolution chimique s'effectue dans le sens indirect.

A l'équilibre (statistique, dynamique),  $d\xi_{eq} = 0$ , donc  $\Delta_r G(\text{equilibre}) = 0$

Possible interprétation graphique.

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 **Equilibre chimique et évolution spontanée.**
  - Évolution spontanée d'une réaction chimique et enthalpie libre de réaction.
  - **Quotient réactionnel et constante d'équilibre.**
  - Prévision du sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique.
  - Évolution de la constante d'équilibre avec la température.
- 3 Déplacement d'équilibre chimique.

Cherchons le lien entre les différentes grandeurs introduites précédemment :  $\Delta_r G(T)$  et  $\Delta_r G^\circ(T)$ .

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

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

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \sum_i \nu_i \cdot \ln a_i$$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Cherchons le lien entre les différentes grandeurs introduites précédemment :  $\Delta_r G(T)$  et  $\Delta_r G^\circ(T)$ .

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

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

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \sum_i \nu_i \cdot \ln a_i$$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

## Quotient Réactionnel et enthalpie libre de réaction.

Le coefficient réactionnel est par définition

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

L'enthalpie libre de réaction s'exprime alors

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln Q$$

Remarque : avec des espèces solides, comme pour la précipitation, la situation est légèrement plus compliquée, cette interprétation est erronée et donc il faut réinterpréter en terme de rupture d'équilibre.

Étudions cette relation à l'équilibre.

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln Q$$

Or à l'équilibre  $\Delta_r G(T)_{eq} = 0$

$$\text{D'où } \Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln Q_{eq} = 0$$

### Constante de réaction et enthalpie libre standard de réaction.

La constante de réaction (qui ne dépend que de T) est par définition

$$K^\circ(T) = Q_{eq} = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

avec

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \cdot \ln K^\circ(T)$$

Cette relation est appelée Loi d'action de masse ou loi de Gulberg Waage.

### Nouvelle expression de l'enthalpie libre de réaction.

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

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 **Équilibre chimique et évolution spontanée.**
  - Évolution spontanée d'une réaction chimique et enthalpie libre de réaction.
  - Quotient réactionnel et constante d'équilibre.
  - **Prévision du sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique.**
  - Évolution de la constante d'équilibre avec la température.
- 3 Déplacement d'équilibre chimique.

L'évolution chimique spontanée à T et P constant s'effectue de manière à ce que  $dG = \Delta_r G d\xi < 0$  Et comme

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

### Prévision du sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique.

Si  $\Delta_r G(T) < 0$  soit  $Q(t=0) < K^\circ$ , l'évolution s'effectue dans le sens direct.

Si  $\Delta_r G(T) > 0$  soit  $Q(t=0) > K^\circ$ , l'évolution s'effectue dans le sens indirect.

### Nouvelle expression de l'enthalpie libre de réaction.

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

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 **Équilibre chimique et évolution spontanée.**
  - Évolution spontanée d'une réaction chimique et enthalpie libre de réaction.
  - Quotient réactionnel et constante d'équilibre.
  - Prédiction du sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique.
  - **Évolution de la constante d'équilibre avec la température.**
- 3 Déplacement d'équilibre chimique.

## Loi de Van't Hoff

L'évolution de la constante d'équilibre avec la température est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^{\circ}(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}(T)}{T^2}$$

## Loi de Van't Hoff

L'évolution de la constante d'équilibre avec la température est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$$

Démonstration.

Relation de Gibbs Helmholtz :  $\frac{d \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T}}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$

Loi d'action de masse  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \cdot \ln K^\circ(T)$

## Loi de Van't Hoff

L'évolution de la constante d'équilibre avec la température est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$$

Application.

$$\ln \frac{K^\circ(T)}{K^\circ(298)} = \frac{1}{R} \int_{298}^T \Delta_r H^\circ(T) \frac{dT}{T^2} \simeq_{\text{Ellingham}} \frac{\Delta_r H^\circ(298)}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right).$$

Le mesure d'une constante d'équilibre à diverses température permet de trouver par régression linéaire  $\Delta_r H^\circ(298)$

D'après la loi d'action de masse (relation de Gulberg Waage)

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \simeq_{\text{Ellingham}} -\frac{\Delta_r H^\circ(298)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(298)}{R}$$

Cette seconde relation est presque plus intéressante lorsque la constante d'équilibre est étudiée à diverses températures. Ainsi la régression linéaire est plus rapide et permet d'accéder à  $\Delta_r H^\circ(298)$  et  $\Delta_r S^\circ(298)$ .

(L'idée est alors de refaire la " démonstration de la loi de Van't Hoff).

## Température d'inversion.

La température d'inversion  $T_i$  est la température telle que  $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0 = -RT \cdot \ln K^\circ(T_i)$  soit  $K^\circ(T_i) = 1$

La température d'inversion (quand elle existe) permet de distinguer des domaines de températures où la réaction est quasi totale des domaines ou bien où la réaction est peu avancée. Exemple si la réaction est endothermique  $\Delta_r H^\circ > 0$ , une augmentation de température conduit à une augmentation de la constante d'équilibre (d'après la loi de Van't Hoff) et pour  $T > T_i$  la réaction peut être supposée totale.

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - **Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.**
  - Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.
  - Augmentation de température à pression constante.
  - Augmentation de pression à température constante.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.
  - Ajout de solvant en phase liquide.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.

## Définition de la variance.

La variance  $v$  est le nombre de paramètres intensifs nécessaire et suffisant à fixer indépendamment pour déterminer complètement l'état d'équilibre d'un système.

Calcul général de la variance :

$$v = N + 2 - R - \varphi$$

- $N$  nombre de constituants physico-chimiques.  
(Les  $N$  fractions molaires ou massiques nécessaires à décrire le système)
- 2 pour deux paramètres intensifs  $T$  et  $P$
- $R$  nombre de relation physico-chimiques indépendantes. (équilibre de phases et équilibre chimique)
- $\varphi$  le nombre de phases.  
(Dans chaque phase, dans chaque phase  $\varphi \sum_i x_i^\varphi = 1$ )

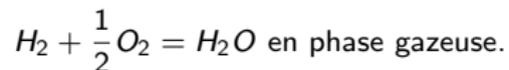
Démonstration :

Nombre de paramètres intensifs :  $T, P, x_i^{\varphi_j}$ , soit  $2 + N$ .

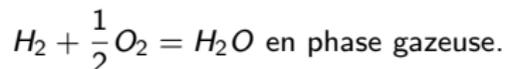
or  $R$  équilibres (équilibre de phases et équilibre chimique :  $R$  relations de liaisons chimiques entre les paramètres)

dans chaque phase  $\varphi \sum_i x_i^\varphi = 1$  soient  $\varphi$  relations.

Application : Calcul de la variance.



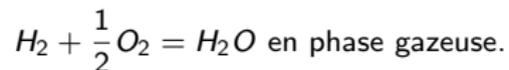
Application : Calcul de la variance.



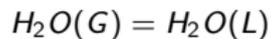
- 3 constituants physico-chimiques.  
 $x_{H_2}^G$ ,  $x_{O_2}^G$  et  $x_{H_2O}^G$
- 2 pour deux paramètres intensifs T et P  
 $\Rightarrow$  Au total, 5 paramètres intensifs en tout.
- 1 équilibre chimique.  
La constante d'équilibre lie les  $x_i^G$ , P et T (car  $K^\circ(T)$ ).
- 1 phase.  
dans la phase gazeuse  $\sum_i x_i^G = 1 \Rightarrow$  Au total, 2 relations de liaison.

Donc  $v=5-2=3$

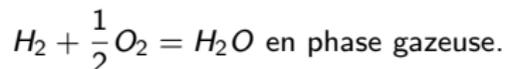
Application : Calcul de la variance.



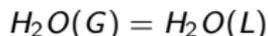
Mais l'eau gazeuse est en équilibre avec l'eau liquide :



Application : Calcul de la variance.



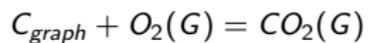
Mais l'eau gazeuse est en équilibre avec l'eau liquide :



- 4 constituants physico-chimiques.  
 $x_{H_2}^G, x_{O_2}^G, x_{H_2O}^G$  et  $x_{H_2O}^L$
- 2 pour deux paramètres intensifs T et P  
⇒ Au total, 6 paramètres intensifs en tout.
- 1 équilibre chimique et 1 équilibre thermodynamique de phase.  
La constante d'équilibre lie les  $x_i^G$ , P et T (car  $K^\circ(T)$ ).
- 2 phases.  
dans la phase gazeuse  $\sum_i x_i^G = 1$  dans la phase liquide  $x_{H_2O}^L = 1$   
⇒ Au total, 4 relations de liaison.

Donc  $v=6-4=2$

Application : Calcul de la variance.



Application : Calcul de la variance.



- 3 constituants physico-chimiques.  
 $x_{C_{graph}}^S$ ,  $x_{O_2}^G$  et  $x_{CO_2}^G$
- 2 pour deux paramètres intensifs T et P  
 $\Rightarrow$  Au total, 5 paramètres intensifs en tout.
- 1 équilibre chimique.  
 La constante d'équilibre lie les  $x_i^G$ , P et T (car  $K^\circ(T)$ ).
- 2 phases.  
 dans la phase gazeuse  $\sum_i x_i^G = 1$   
 dans la phase solide  $x_{C_{graph}}^S = 1$  (que nous aurions pu écrire dès le début...)  
 $\Rightarrow$  Au total, 3 relations de liaison.

Donc  $v=5-3=2$

## Définition de la variance réduite.

La variance  $v'$  réduite est le nombre de paramètres intensifs restant à fixer une fois les contraintes propres à l'expérience fixée.

Exemple de contrainte :

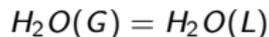
Souvent les expériences s'effectuent à T ou (et) P fixée, ce qui réduit la variance de 1 (2). De plus partant d'un mélange en proportion stoechiométrique **dans une même phase**, une relation apparaît entre les fractions molaires (et donc les fractions massiques.)

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.
  - **Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.**
  - Augmentation de température à pression constante.
  - Augmentation de pression à température constante.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.
  - Ajout de solvant en phase liquide.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.

Pour les systèmes invariants (variance nulle  $\nu = 0$ ) ou monovariants (variance unité  $\nu = 1$ ), la modification d'un paramètre intensif entraîne la rupture de l'équilibre.

Exemple :



Système monovariant. Mais à P fixée,  $\nu' = 0$ . La température est fixée. Modifier la température rompt l'équilibre.

Pour les systèmes divariants (variance  $\nu = 2$ ) ou plus ( $\nu \geq 2$ ), la modification d'un paramètre intensif entraîne la modification de l'équilibre.

Les déplacements d'équilibre correspondent à des lois de modérations.

### Loi de modulation pour les déplacements d'équilibre.

Le phénomène tend par ses conséquences à s'opposer à la cause qui lui donne naissance.

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.
  - Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.
  - **Augmentation de température à pression constante.**
  - Augmentation de pression à température constante.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.
  - Ajout de solvant en phase liquide.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.

## Influence de T ( à P fixée).

Une augmentation de température à pression fixée déplace l'équilibre dans le sens endothermique. Quantitativement, cet aspect est traduit par relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^{\circ}(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}(T)}{T^2}$$

Interprétation par la loi de modération : le système déplace l'équilibre pour absorber l'énergie thermique fournie et minimiser l'élévation de température.

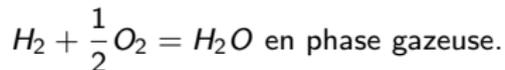
## Influence de T ( à P fixée).

Une augmentation de température à pression fixée déplace l'équilibre dans le sens endothermique. Quantitativement, cet aspect est traduit par relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^{\circ}(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}(T)}{T^2}$$

Interprétation par la loi de modération : le système déplace l'équilibre pour absorber l'énergie thermique fournie et minimiser l'élévation de température.

Exemple :



La réaction est exothermique  $\Delta_r H^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}(H_2O(g)) < 0$ . La réaction est donc favorisée par une diminution de la température.

Remarque :

La température est, rappelons-le, le premier facteur cinétique mais même si une réaction est exothermique, il est parfois nécessaire de chauffer pour accélérer la réaction, ce qui n'apparaît nullement dans cette étude thermodynamique.

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.
  - Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.
  - Augmentation de température à pression constante.
  - **Augmentation de pression à température constante.**
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.
  - Ajout de solvant en phase liquide.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.

## Loi de Le Châtelier, influence de P ( à T fixée).

Une augmentation de pression à température fixée déplace l'équilibre dans le sens d'une réduction de nombre de constituants gazeux.

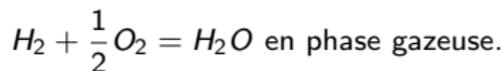
Interprétation par la loi de modération : le système déplace l'équilibre pour diminuer la pression en réduisant les constituants gazeux.

## Loi de Le Châtelier, influence de P (à T fixée).

Une augmentation de pression à température fixée déplace l'équilibre dans le sens d'une réduction de nombre de constituants gazeux.

Interprétation par la loi de modération : le système déplace l'équilibre pour diminuer la pression en réduisant les constituants gazeux.

Exemple :



Qualitativement, comme expliqué ci dessus,  $\sum_i \nu_{igaz} = -\frac{1}{2} < 0$  une augmentation de pression à température fixée déplace l'équilibre dans le sens direct.

Quantitativement :

$$Q = \frac{a_{H_2O(g)}}{a_{H_2(g)} \cdot a_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{P_{H_2O(g)}}{P^\circ}}{\frac{P_{H_2(g)}}{P^\circ} \cdot \frac{P_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}}}{P^\circ^{\frac{1}{2}}}} = \frac{x_{H_2O(g)} \cdot P^{\circ \frac{1}{2}}}{x_{H_2(g)} \cdot x_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}} \cdot P^{\frac{1}{2}}}$$

Partant de l'équilibre,  $Q_{eq} = K^\circ(T)$ , une augmentation de P  $P_{eq} \rightarrow P' > P$  conduit à une diminution du quotient réactionnel  $Q_{eq} = K^\circ(T) \rightarrow Q' < Q_{eq}$ , donc

$\Delta_r G(T) = -RT \cdot \ln \frac{K^\circ(T)}{Q'} < 0$  l'évolution s'effectue dans le sens direct.

# Plan

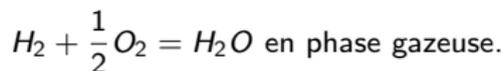
- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.
  - Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.
  - Augmentation de température à pression constante.
  - Augmentation de pression à température constante.
  - **Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.**
  - Ajout de solvant en phase liquide.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.

## Ajout d'un gaz inerte (à T et P fixées).

L'ajout isotherme isobare d'un constituant gazeux inerte déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de constituants gazeux.

Interprétation par la loi de modération : l'ajout isotherme isobare d'un constituant gazeux inerte à pression constante diminue la pression partielle des composés actifs. Le système déplace l'équilibre pour augmenter la pression en augmentant les constituants gazeux.

Exemple :



Qualitativement, comme expliqué ci dessus,  $\sum_i \nu_{igaz} = -\frac{1}{2} < 0$ , donc l'ajout d'un gaz inerte à pression et température fixées déplace l'équilibre dans le sens indirect.

Quantitativement :

$$Q = \frac{a_{H_2O(g)}}{a_{H_2(g)} \cdot a_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{P_{H_2O(g)}}{P^\circ}}{\frac{P_{H_2(g)}}{P^\circ} \cdot \frac{P_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}}}{P^\circ^{\frac{1}{2}}}} = \frac{x_{H_2O(g)} \cdot P^{\circ \frac{1}{2}}}{x_{H_2(g)} \cdot x_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}} \cdot P^{\frac{1}{2}}} = \frac{n_{H_2O(g)}}{n_{H_2(g)} \cdot n_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{n_{tot(g)}^{\frac{1}{2}} \cdot P^{\circ \frac{1}{2}}}{P^{\frac{1}{2}}}$$

Partant de l'équilibre,  $Q_{eq} = K^\circ(T)$ , une augmentation de  $n_{tot(g)}$   $n_{tot(g)eq} \rightarrow n' > n$  conduit à une augmentation du quotient réactionnel  $Q_{eq} = K^\circ(T) \rightarrow Q' > Q_{eq}$ , donc

$\Delta_r G(T) = -RT \cdot \ln \frac{K^\circ(T)}{Q'} > 0$  l'évolution s'effectue dans le sens indirect.

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.
  - Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.
  - Augmentation de température à pression constante.
  - Augmentation de pression à température constante.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.
  - **Ajout de solvant en phase liquide.**
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.

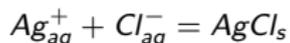
## Loi de dilution d'Ostwald, ajout de solvant.

L'ajout de solvant favorise la dissociation des espèces.

Interprétation par la loi de modération : l'ajout de solvant diminue les concentrations et l'équilibre se déplace pour les réaugmenter .

La probabilité d'un choc efficace qui déclenche la réaction de formation est défavorisée.

Exemple :



à T fixée,  $v' = (3 + 2) - (1 + 2) - 1 = 1$ .

Qualitativement, comme expliqué ci dessus, l'ajout d'eau permet de dissoudre plus de solide.

Quantitativement :

$$Q = \frac{1}{a_{Ag_{aq}^+} \cdot a_{Cl_{aq}^-}} = \frac{C^{\circ 2}}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}$$

Partant de l'équilibre,  $Q_{eq} = K^{\circ}(T)$ , l'ajout de solvant crée une diminution des concentrations donc une augmentation du quotient réactionnel  $Q_{eq} = K^{\circ}(T) \rightarrow Q' > Q_{eq}$ , donc

$\Delta_r G(T) = -RT \cdot \ln \frac{K^{\circ}(T)}{Q'} > 0$  l'évolution s'effectue dans le sens indirect.

Exemple 2 :



# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.
  - Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.
  - Augmentation de température à pression constante.
  - Augmentation de pression à température constante.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.
  - Ajout de solvant en phase liquide.
  - **Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.**
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.

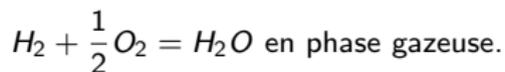
## Absence de règle générale.

L'ajout isotherme isobare d'un constituant gazeux actif ne déplace pas toujours l'équilibre dans le sens d'une consommation du constituant gazeux ajouté.

En effet deux paramètres sont modifiés à la fois :

- 1  $n_{i_0(g)}$  le nombre de mole du constituant gazeux actif  $i_0$ .
- 2  $n_{tot(g)}$  le nombre de mole totale gazeux (donc toutes les pressions partielles).

Exemple :



$$Q = \frac{a_{H_2O(g)}}{a_{H_2(g)} \cdot a_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{P_{H_2O(g)}}{P^\circ}}{\frac{P_{H_2(g)}}{P^\circ} \cdot \frac{P_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}}}{P^\circ \cdot \frac{1}{2}}} = \frac{x_{H_2O(g)} \cdot \frac{P^\circ \cdot \frac{1}{2}}{P^{\frac{1}{2}}}}{x_{H_2(g)} \cdot x_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}}} = \frac{n_{H_2O(g)} \cdot \frac{n_{tot(g)}^{\frac{1}{2}} \cdot P^\circ \cdot \frac{1}{2}}{P^{\frac{1}{2}}}}{n_{H_2(g)} \cdot n_{O_2(g)}^{\frac{1}{2}}}$$

Partant de l'équilibre,  $Q_{eq} = K^\circ(T)$ , l'ajout isotherme isobare de  $H_2(G)$  conduit à une diminution du quotient réactionnel  $Q_{eq} = K^\circ(T) \rightarrow Q' < Q_{eq}$  car l'augmentation de  $n_{H_2(g)}$  est plus importante que celle de  $n_{tot(g)}$ , donc  $\Delta_r G(T) = -RT \cdot \ln \frac{K^\circ(T)}{Q'} < 0$  l'évolution s'effectue dans le sens direct.

# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.
  - Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.
  - Augmentation de température à pression constante.
  - Augmentation de pression à température constante.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.
  - Ajout de solvant en phase liquide.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
  - **Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).**
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.

## Ajout isotherme d'un soluté.

L'ajout isotherme d'un soluté déplace toujours l'équilibre dans le sens d'une consommation de ce soluté.

Il s'agit d'un cas d'application direct de la loi de modération.

Exemple :



$$Q = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq}} \cdot a_{\text{H}^+_{aq}}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq}] \cdot [\text{H}^+_{aq}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}] \cdot C^\circ}$$

Partant de l'équilibre,  $Q_{eq} = K^\circ(T)$ , l'ajout isotherme d'acide éthanoïque conduit à une diminution du quotient réactionnel  $Q_{eq} = K^\circ(T) \rightarrow Q' < Q_{eq}$ , donc

$\Delta_r G(T) = -RT \cdot \ln \frac{K^\circ(T)}{Q'} < 0$  l'évolution s'effectue dans le sens direct.

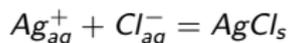
# Plan

- 1 Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.
- 2 Equilibre chimique et évolution spontanée.
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.
  - Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.
  - Augmentation de température à pression constante.
  - Augmentation de pression à température constante.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.
  - Ajout de solvant en phase liquide.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.

## Ajout isotherme d'une phase solide.

L'ajout isotherme d'une phase solide est sans effet sur le déplacement d'équilibre.

Exemple :



à T fixée,  $\nu' = (3 + 2) - (1 + 2) - 1 = 1$ .

L'ajout de précipité (phase solide) ne modifie en rien l'équilibre car  $x_{\text{AgCl}_s} = 1$ . Une autre manière de le dire est que  $x_{\text{AgCl}_s}$  n'est pas un facteur d'équilibre.

- 1 **Grandeur standard de réaction : entropie et enthalpie libre.**
  - Entropie standard de réaction.
  - Enthalpie libre standard de réaction.
  
- 2 **Equilibre chimique et évolution spontanée.**
  - Evolution spontanée d'une réaction chimique et enthalpie libre de réaction.
  - Quotient réactionnel et constante d'équilibre.
  - Prévion du sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique.
  - Évolution de la constante d'équilibre avec la température.
  
- 3 **Déplacement d'équilibre chimique.**
  - Variance et variance réduite d'un système chimique sous  $\varphi$  phases.
  - Déplacement d'équilibre ou rupture d'équilibre.
  - Augmentation de température à pression constante.
  - Augmentation de pression à température constante.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse.
  - Ajout de solvant en phase liquide.
  - Ajout isotherme isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase liquide (soluté).
  - Ajout isotherme (isobare) d'un constituant actif en phase solide.