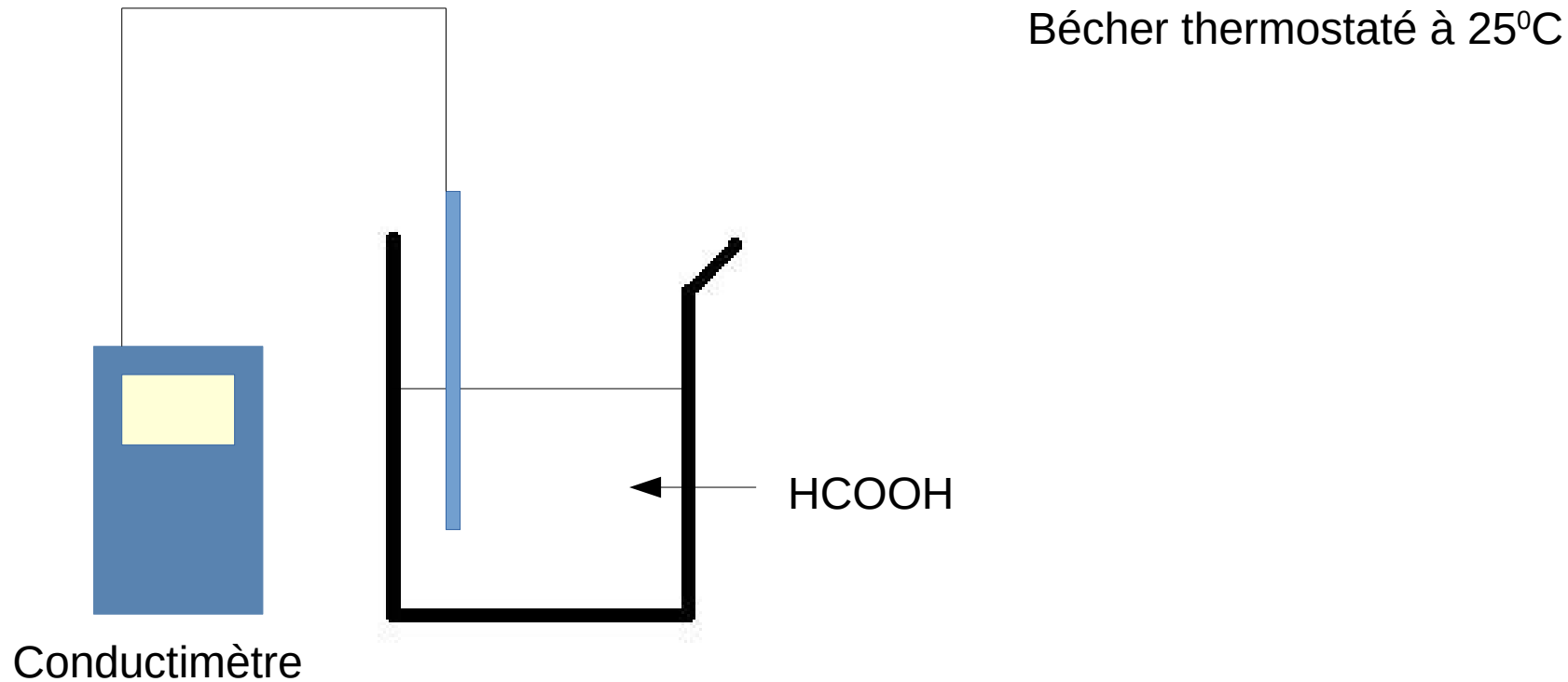




# LC.22 Evolution et équilibre chimique

Maria Ubero Gonzalez

# I.1 Dissociation de l'acide formique dans l'eau

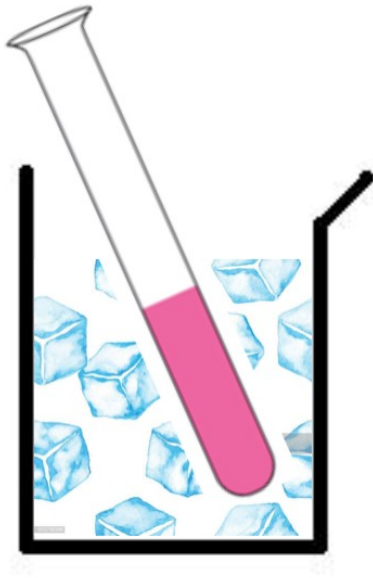


## I.2 Effet thermochrome

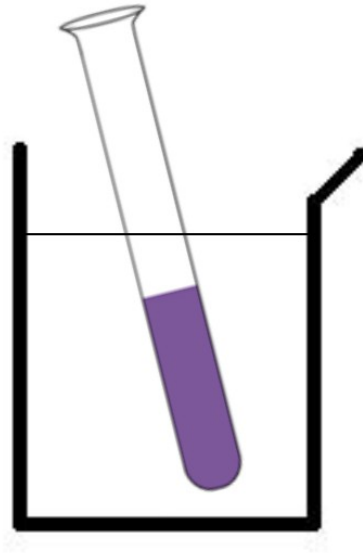
Préparation de deux témoins :



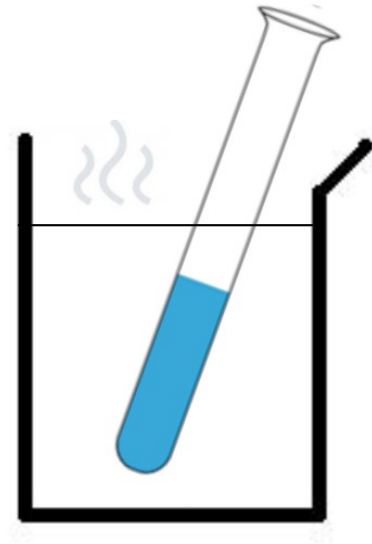
## I.2 Effet thermochrome



Eau froide



Eau à Tamb



Eau chaude

## II.1 Position du problème

On considère une réaction chimique que l'on note :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$$

$A_i$  : les  $N$  espèces en jeu

$\nu_i$  : les coefficients stœchiométriques algébriques

En chimie, on travaille à  $T$  et  $P$  constantes !

la grandeur thermodynamique adaptée est  $G(T, P, n_i)$

## II.1 Position du problème

$$dG = \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} dn_i.$$

On peut écrire le bilan molaire  $\rightarrow n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$

$$dG = \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} d\xi$$

Où l'on fait intervenir le potentiel chimique:  $dG = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i d\xi$

Et l'enthalpie libre de réaction:  $\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i$

$$\boxed{dG = \Delta_r G d\xi}.$$

# II.1 Position du problème

Le potentiel chimique s'exprime :  $\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln a_i$

Avec  $\mu_i^o(T)$  : le potentiel chimique de référence, à l'état standard et à la température T.

Et  $a_i$  : l'activité chimique du constituant  $A_i$

Ce qui permet de redéfinir l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + \sum_{i=1}^N \nu_i RT \ln a_i = \Delta_r G^o + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

Où l'on reconnaît le quotient de réaction,  $Q_r$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln Q_r$$

## II.2 Critère d'évolution spontanée

Pour un système chimique fermé, et considérant une transformation irréversible :

On part de la définition fondamentale de l'enthalpie libre :

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = (T_{\text{ext}} - T)dS + (p - p_{\text{ext}})dV + Vdp - SdT - T_{\text{ext}}\delta_c S.$$

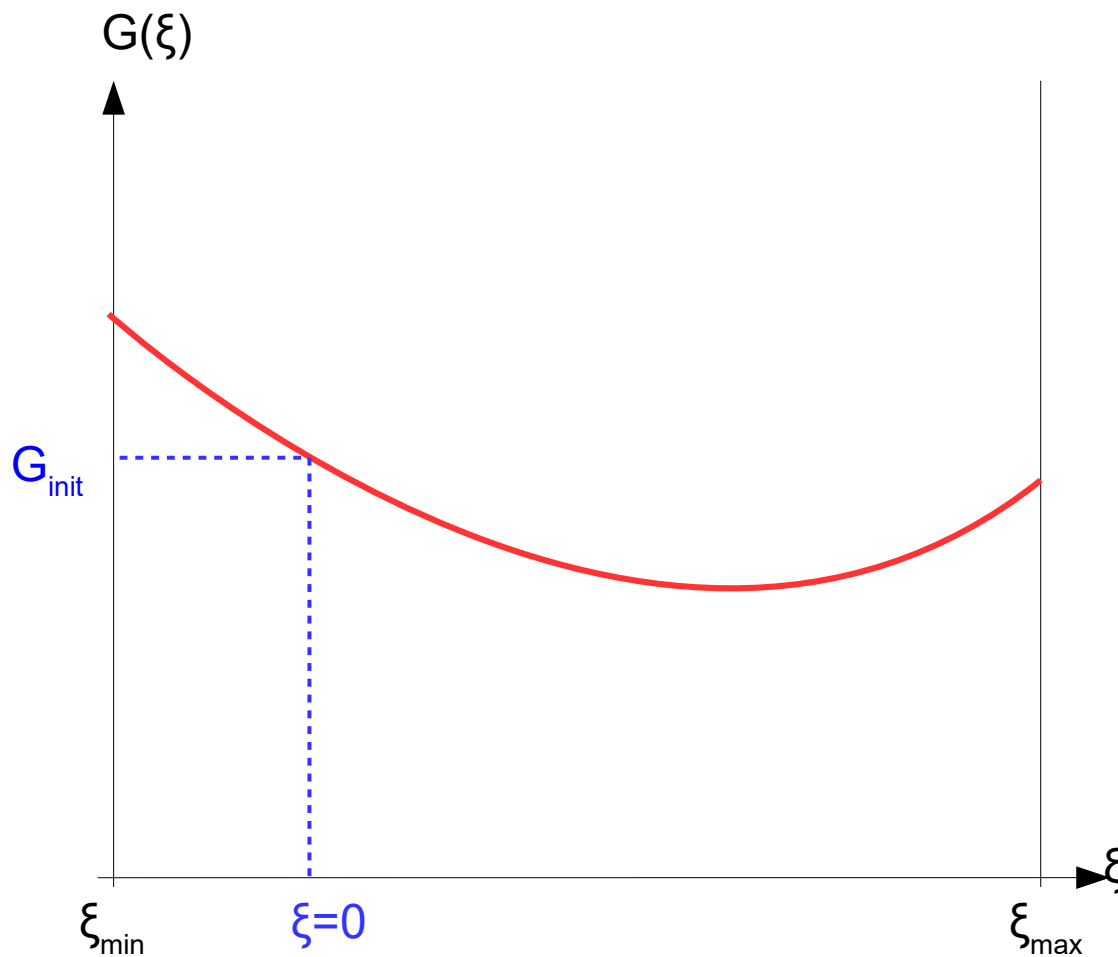
$$dG = -T\delta S_{cr} = \Delta_r G \, d\xi$$

<0

G décroît spontanément !

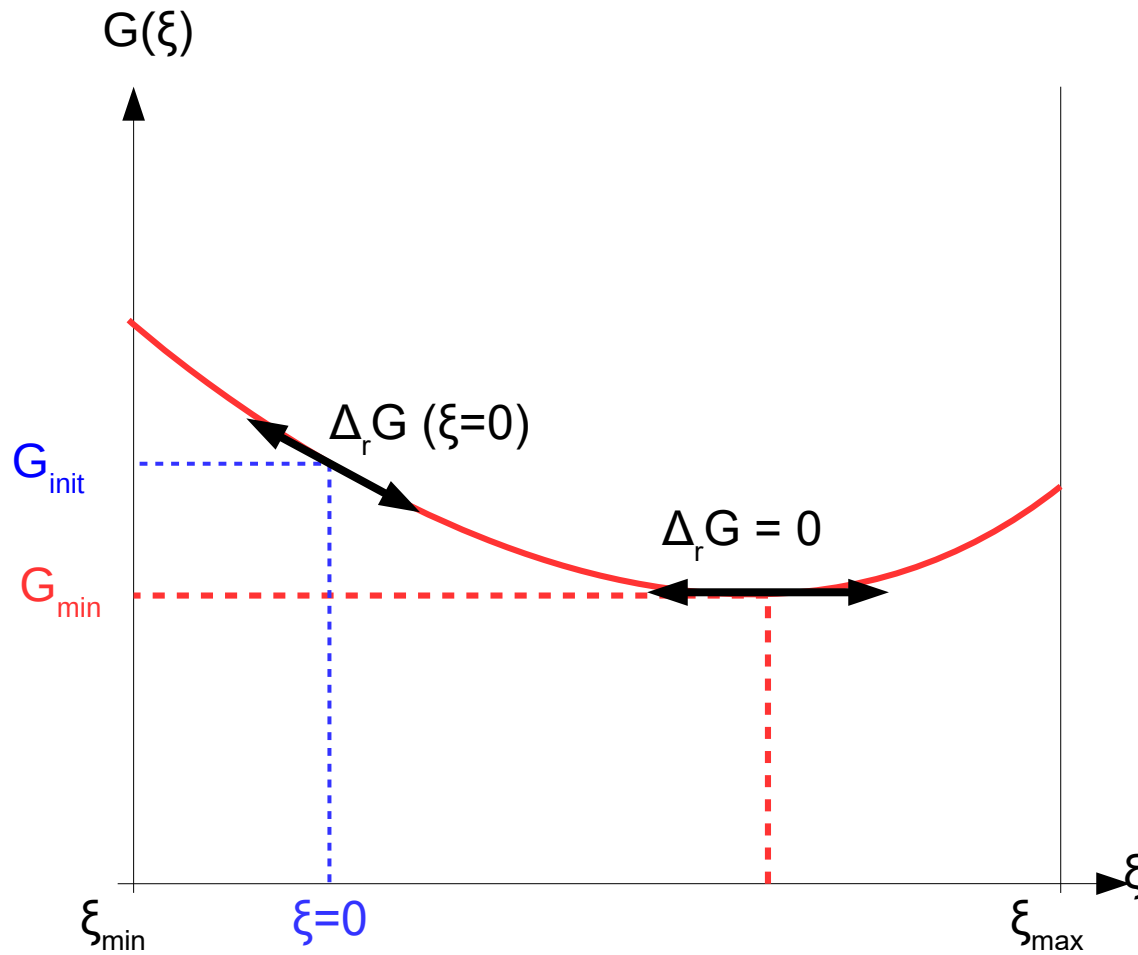


## II.3 Prédiction de l'évolution et équilibre chimique



## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

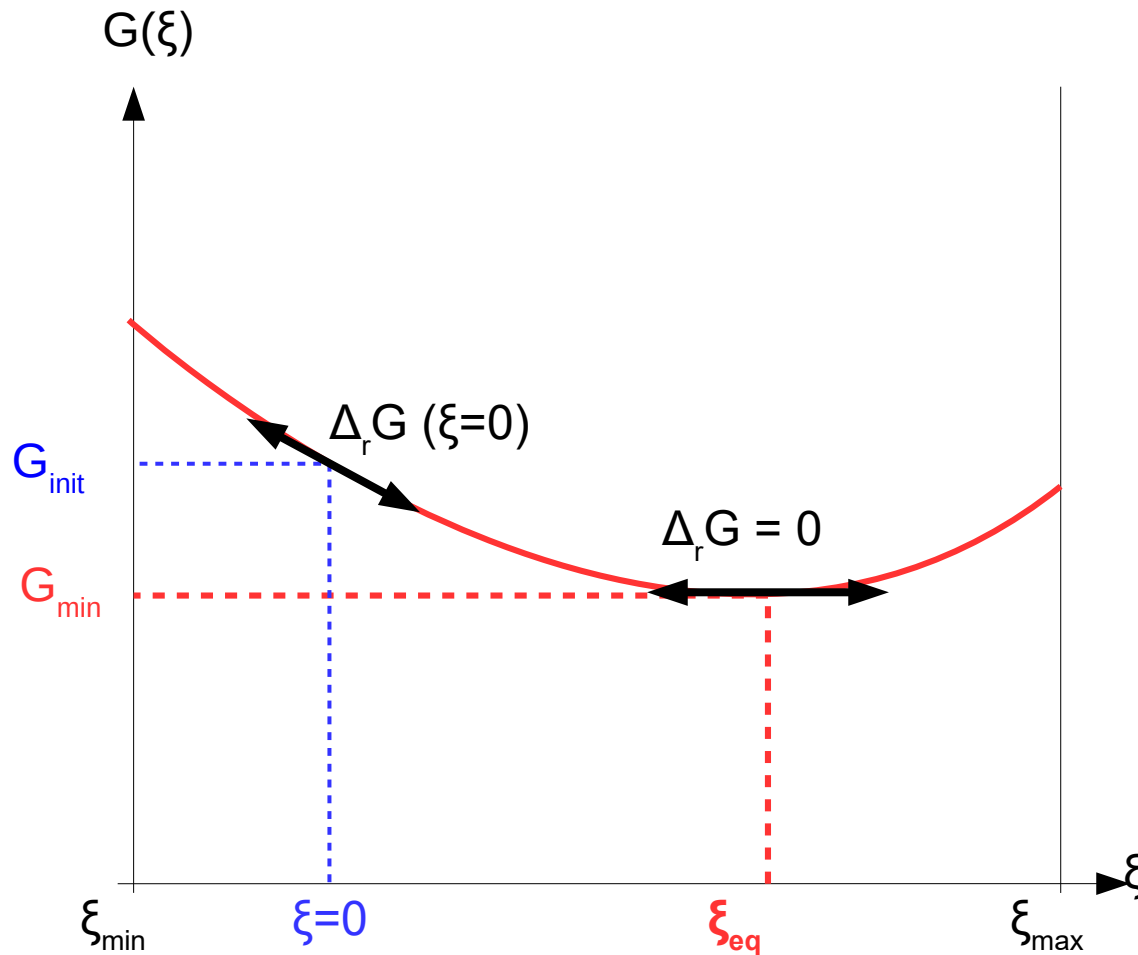
La quantité  $\Delta_r G(\xi)$  est la valeur de la pente de  $G(\xi)$  au point d'abscisse  $\xi$  :



## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

La quantité  $\Delta_r G(\xi)$  est la valeur de la pente de  $G(\xi)$  au point d'abscisse  $\xi$  :

La composition évolue par réaction chimique jusqu'à atteindre un équilibre :

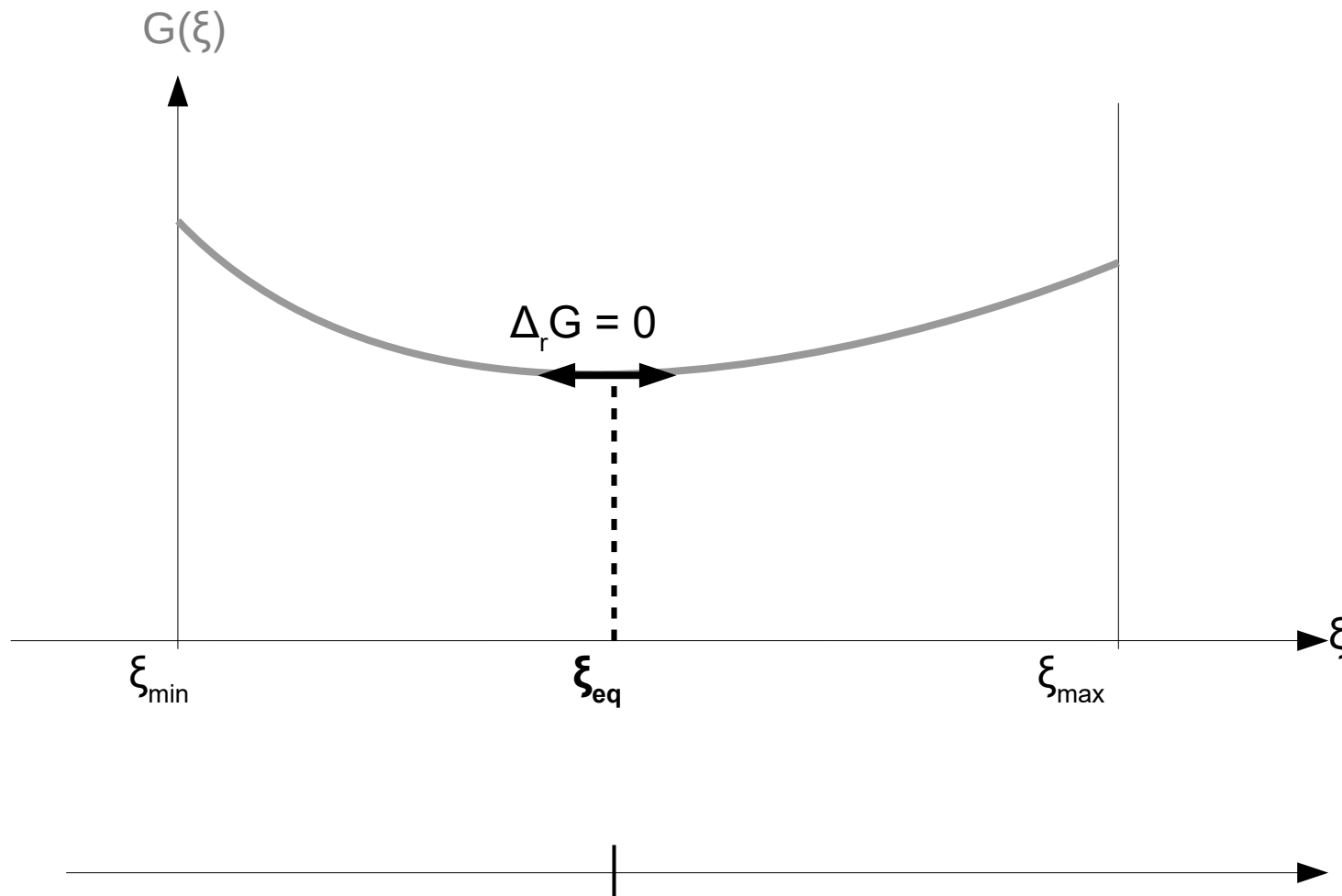


À l'équilibre,  $G$  est minimale, cela correspond à  $\xi = \xi_{eq}$  et :  $\Delta_r G(\xi) = 0$ .

## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

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

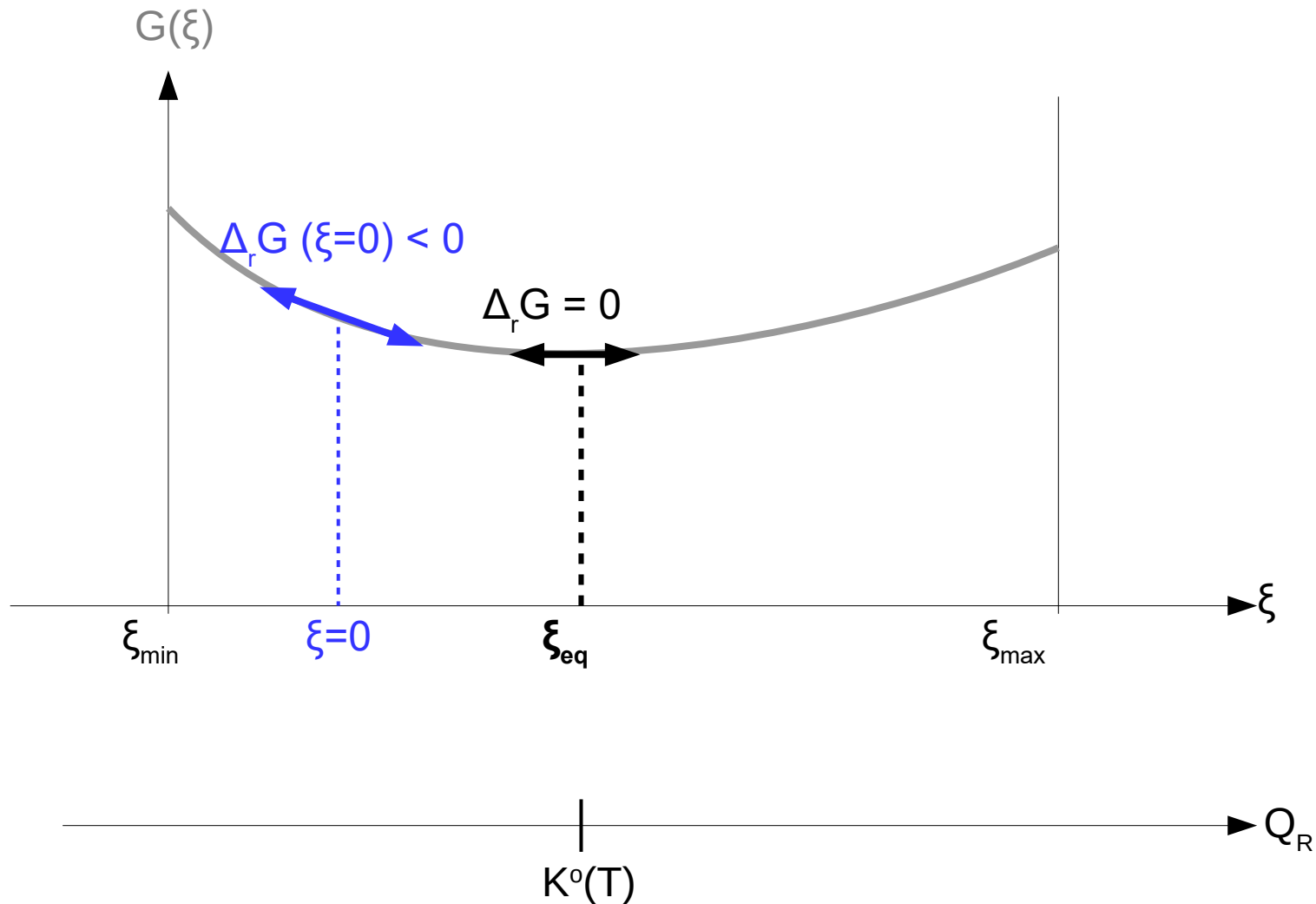
$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_R}{K^o(T)} \right)$$



## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

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

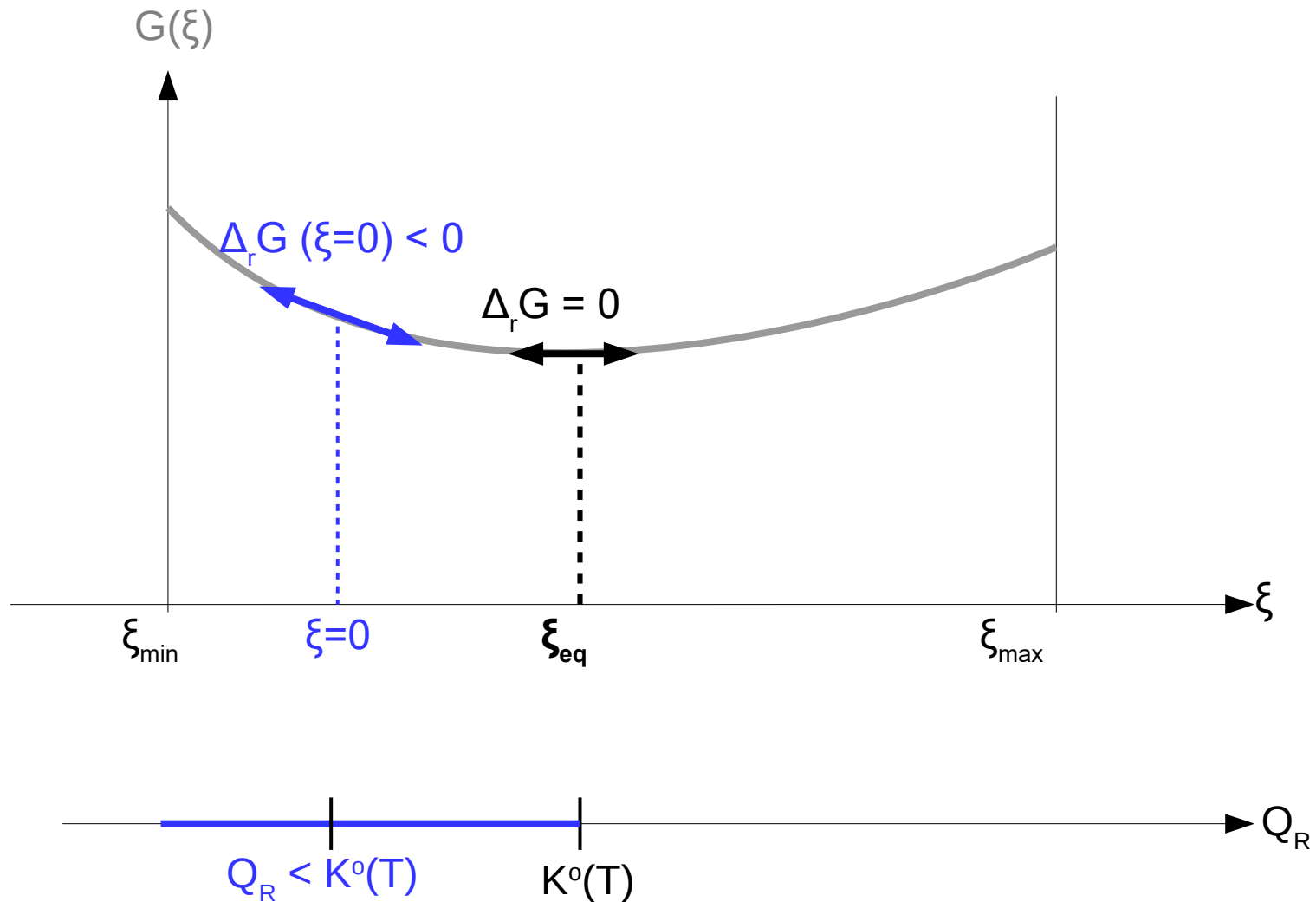
$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_R}{K^\circ(T)} \right)$$



## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

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

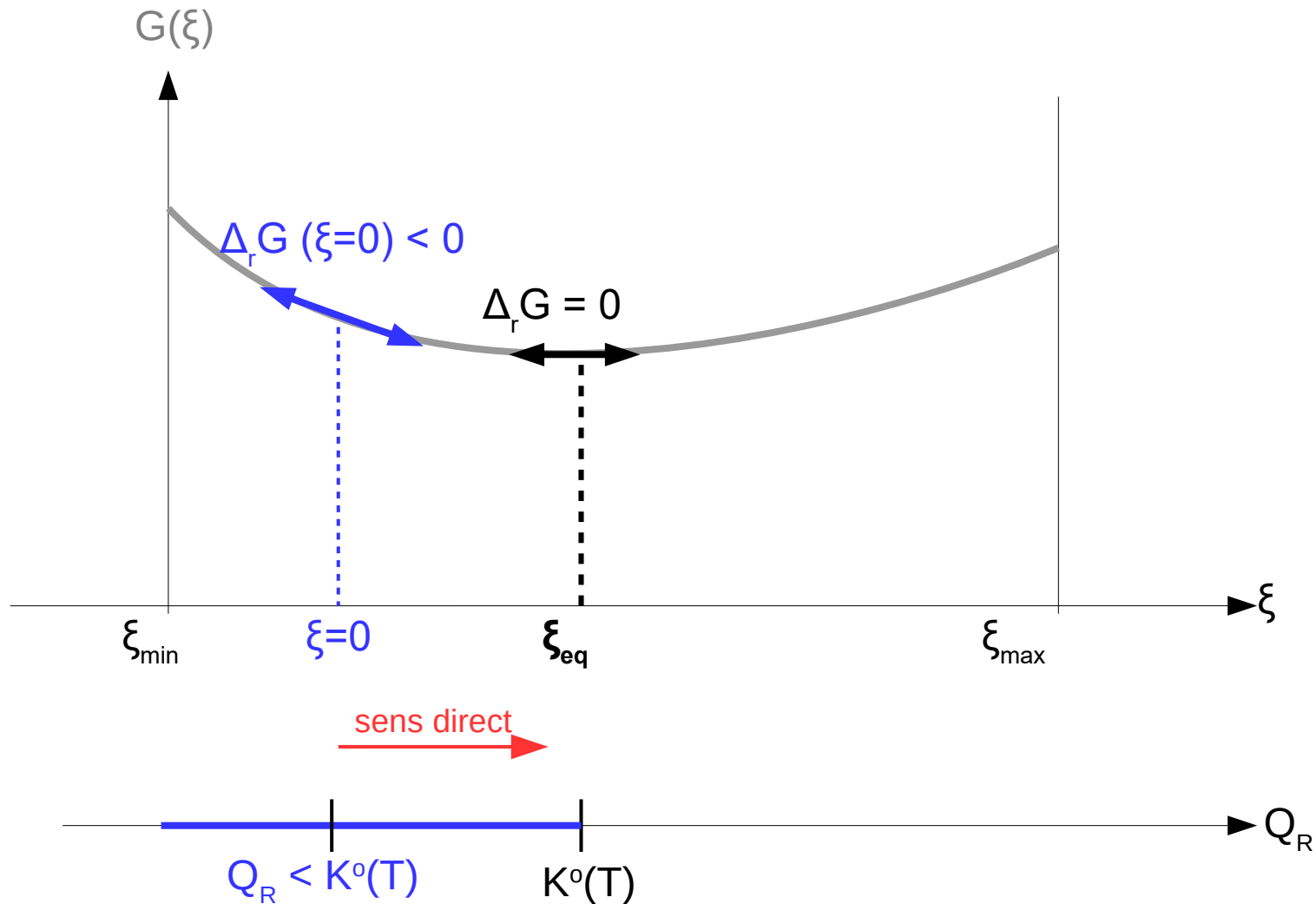
$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_R}{K^\circ(T)} \right)$$



## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

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

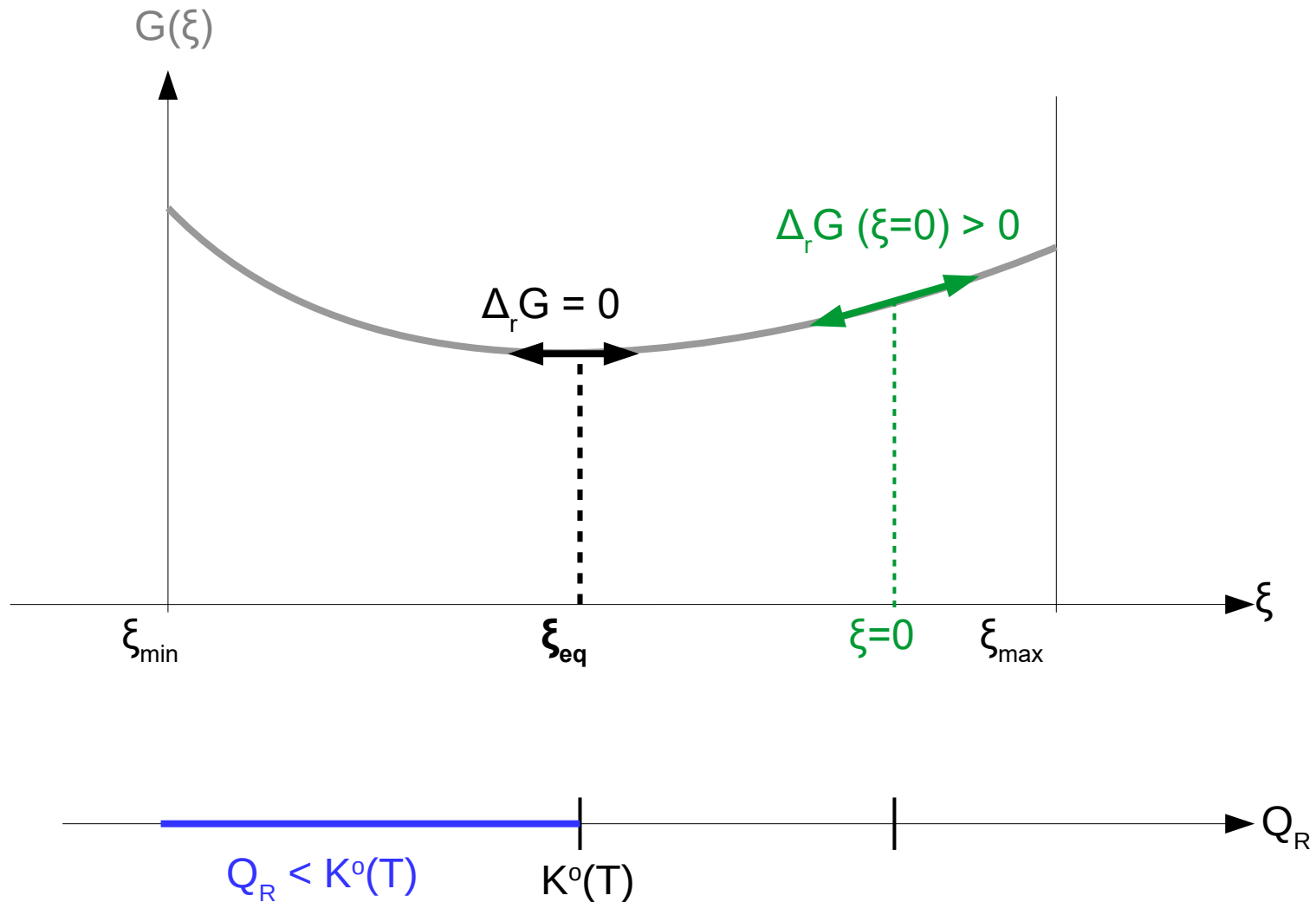
$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_R}{K^\circ(T)} \right)$$



## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

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

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

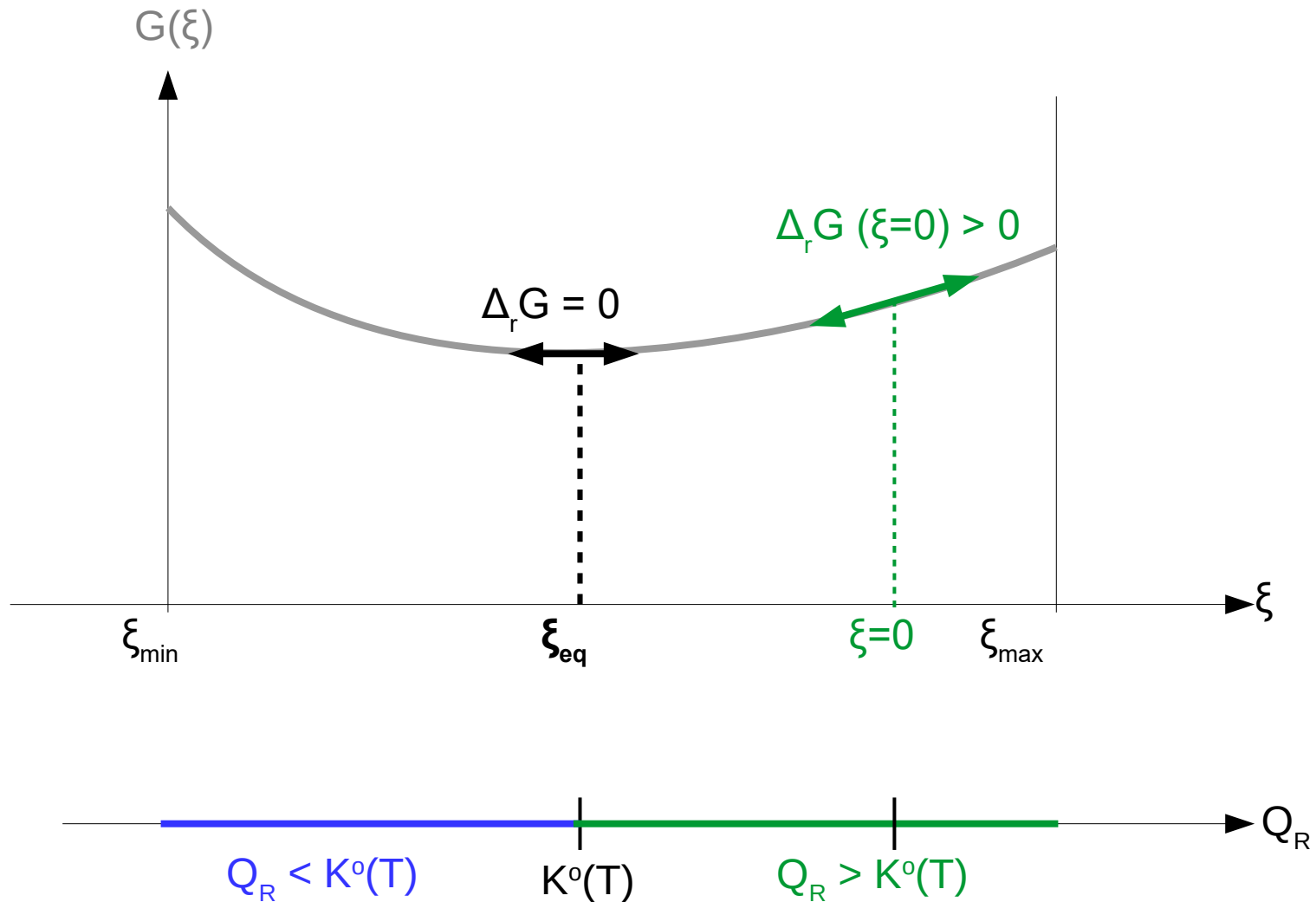




## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

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

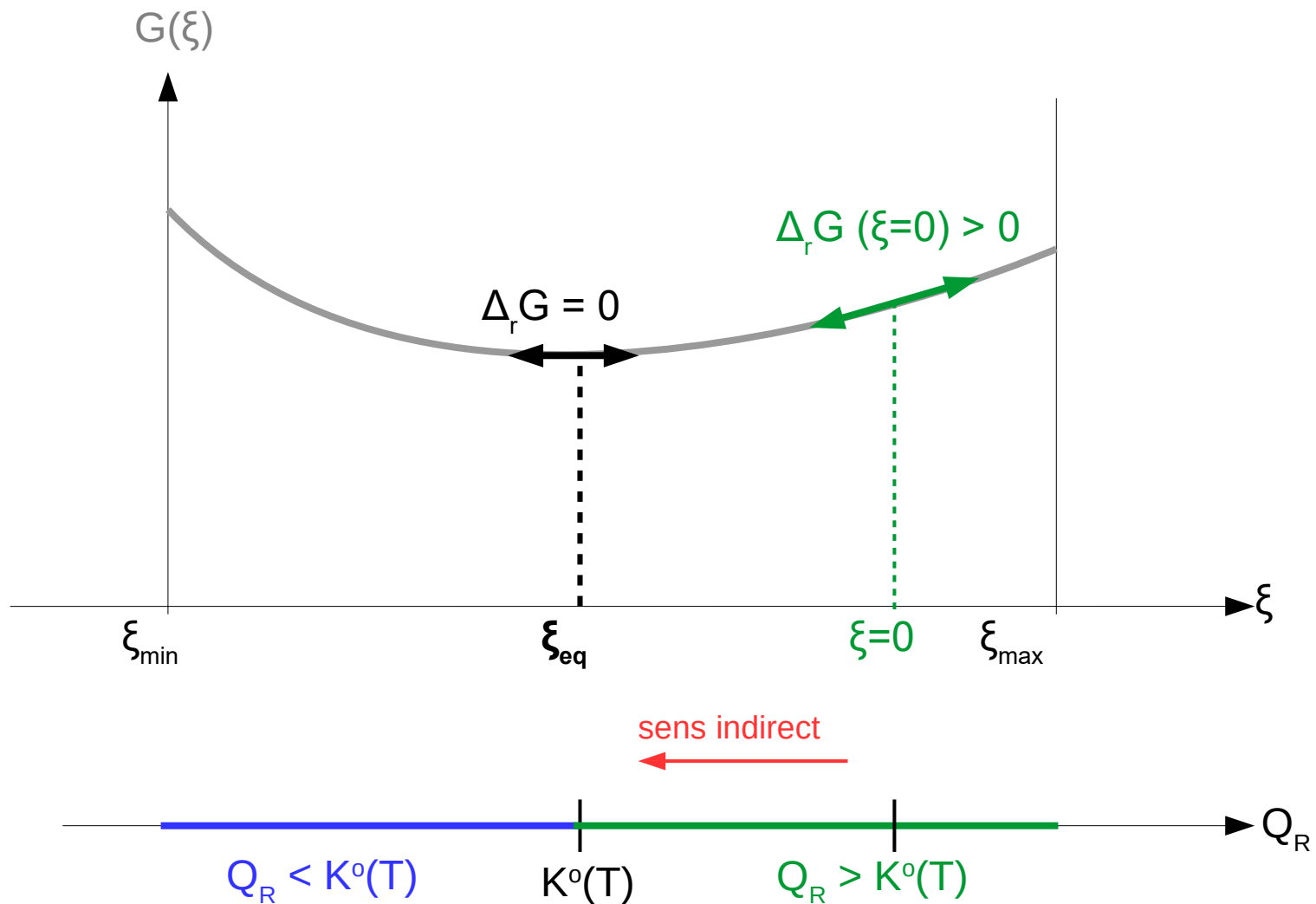
$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_R}{K^\circ(T)} \right)$$



## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

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

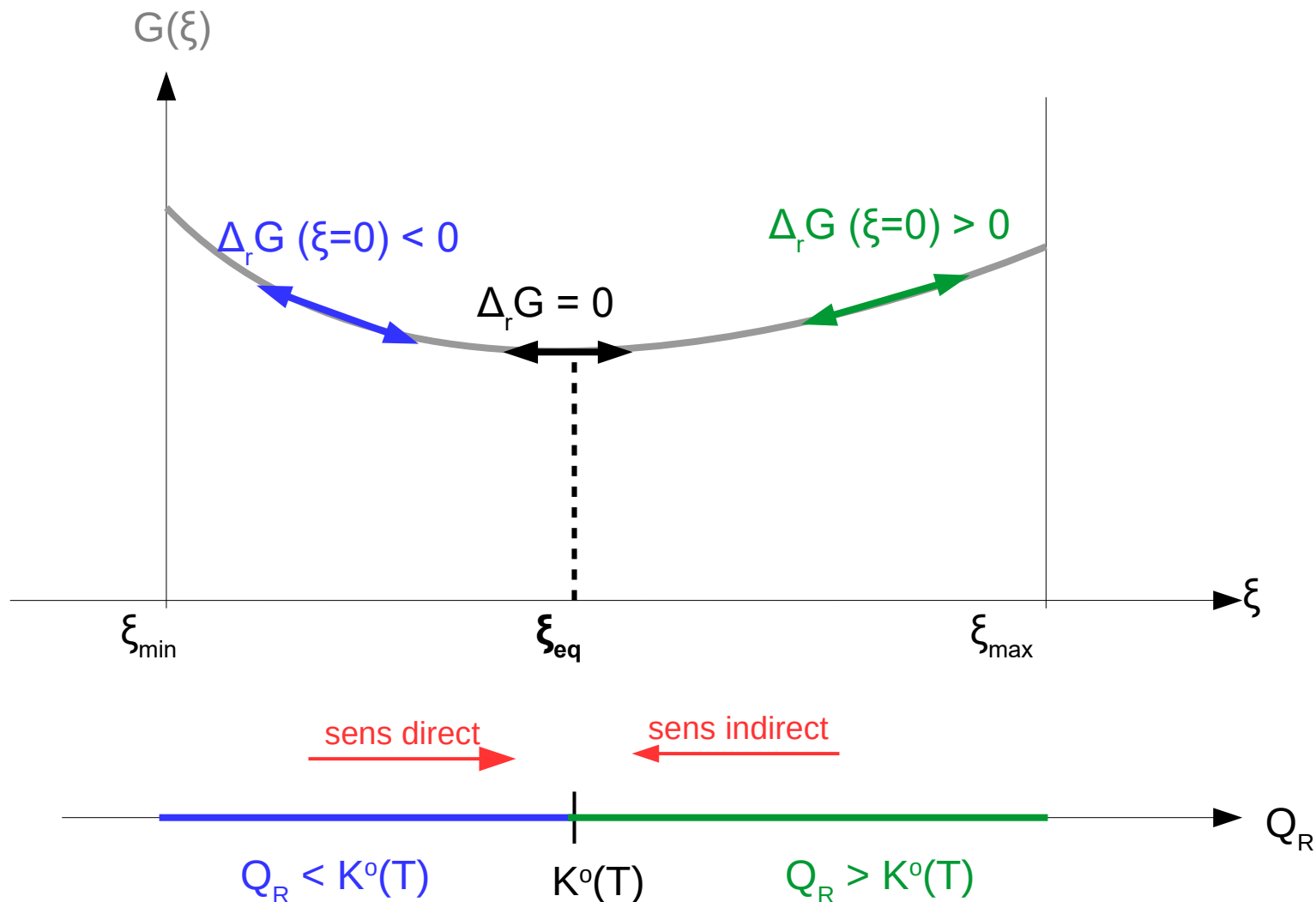
$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_R}{K^\circ(T)} \right)$$



## Équilibre chimique : minimisation de $G(\xi)$

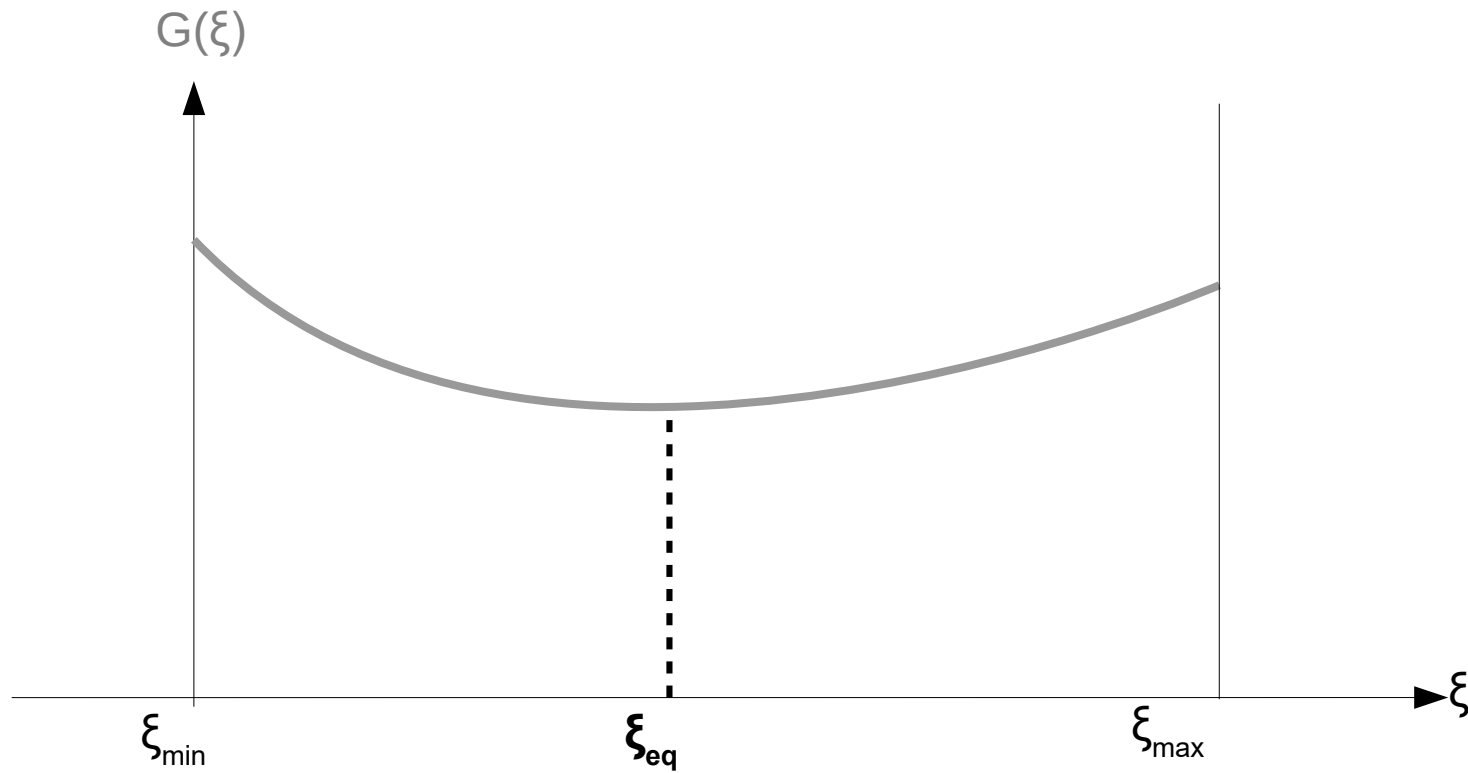
$$dG = \Delta_r G d\xi \leq 0$$

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



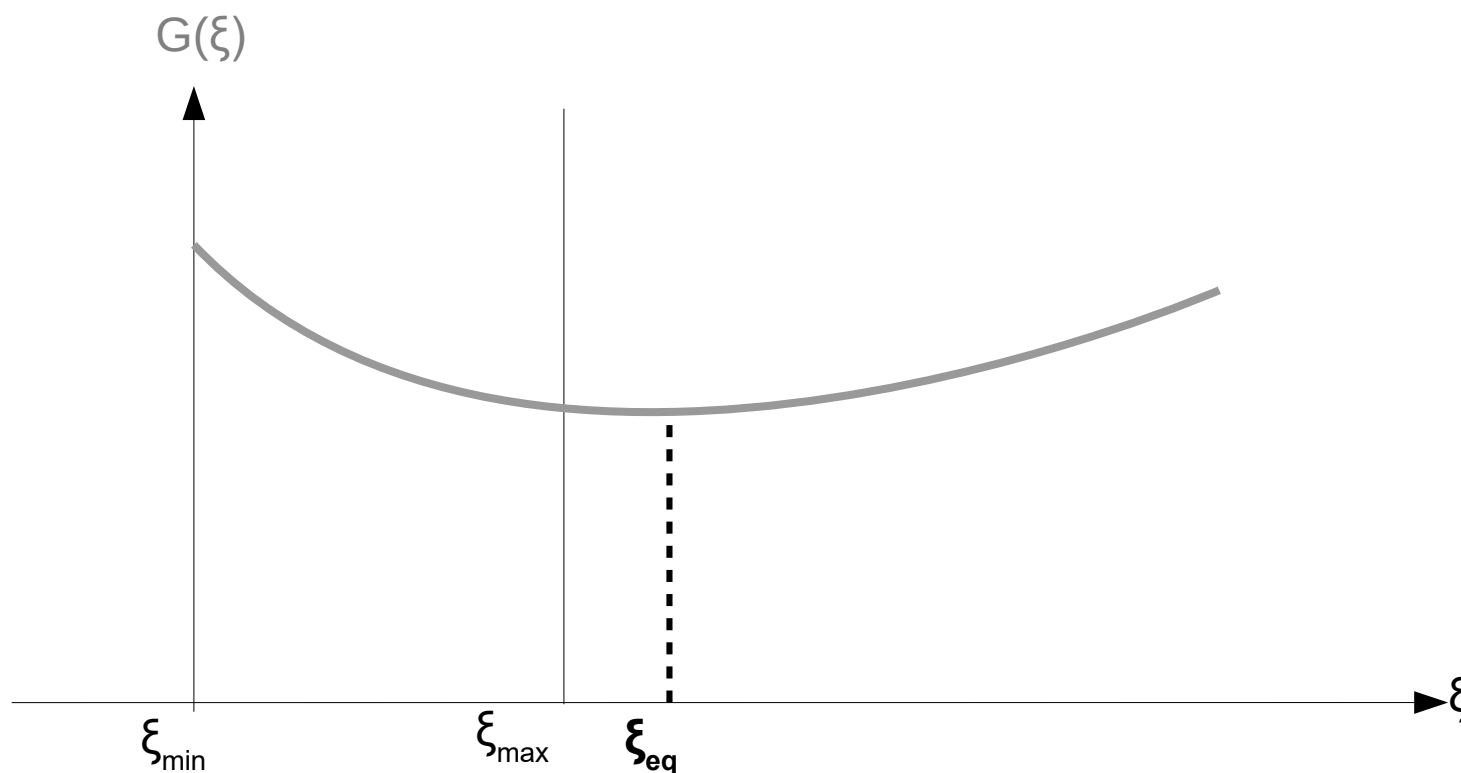
## Sens d'évolution spontanée

Les bornes  $\xi_{\min}$  et  $\xi_{\max}$  sont fonction des quantités de matière initiales.



## Sens d'évolution spontanée

Les bornes  $\xi_{\min}$  et  $\xi_{\max}$  sont fonction des quantités de matière initiales.



Même si une réaction admet un équilibre en théorie,

il ne peut être atteint que s'il y a suffisamment de réactifs.

## Resumé

- Le signe de  $\Delta_r G$  nous informe sur le sens d'évolution de la réaction.
- Le signe de  $\Delta_r G^\circ$  nous informe sur son caractère favorable ( $K^\circ > 1$ ) ou non ( $K^\circ < 1$ ).
- La valeur de  $\Delta_r G^\circ$  nous informe sur la « position » de l'équilibre ...  
... mais ne suffit pas pour dire si cet équilibre peut être atteint.

# III.1 Réponse à un changement de température

Loi de Van't Hoff

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

Toute augmentation (diminution) de température, à composition et p constantes, déplace l'équilibre dans le sens endothermique (exothermique)

## III.2 Réponse à un changement de concentration (réactif actif)

L'addition (élimination) d'un soluté actif à T et V constants, déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation (formation)



## III.2 Loi de dilution d'Ostwald

L'addition de solvant (dilution) à  $T$  et  $p$  et  $n$  constants, déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre total de moles de solutés.