

*UE pharmacie - Chimie – Chimie physique*

# Chapitre 3 de thermochimie : **Evolution et équilibre d'un système chimique**

Pierre-Alexis GAUCHARD  
Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Chapitre 3 de thermochimie  
**Evolution et équilibre d'un système  
chimique**

**I. Evolution et équilibre**

**II. Effet de la température sur la constante  
d'équilibre**

**III. Exemples de détermination de l'état  
final d'un système**

# I. Evolution et équilibre

**I.1) Condition d'évolution / condition d'équilibre**

**I.2) Expression de l'enthalpie libre de réaction en  
fonction de  $Q_r$  et de  $K^0$**

**I.3) Sens d'évolution et critère d'équilibre**

**I.4) Affinité chimique**

# I.1) Condition d'évolution / condition d'équilibre

Condition d'évolution d'un système :  $\Delta G < 0$

$$D_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial X} \right)_{T,P} \quad \text{à } (T, P) \text{ cstes, } dG = \Delta_r G \times d\xi$$

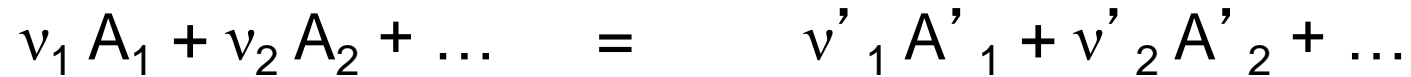
Condition d'évolution d'un système :  $\Delta_r G \times d\xi < 0$

Puisque spontanément  $\Delta G < 0$ , G diminue spontanément pour atteindre une valeur minimale à l'équilibre d'un système.

G minimale  $\rightarrow$  sa dérivée est nulle  $\rightarrow \Delta_r G = 0$

Condition d'équilibre d'un système :  $\Delta_r G = 0$

## I.2) Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de $Q_r$ et $K^0$



$$Q_r = \frac{(a_{A'_1})^{v'_1} \times (a_{A'_2})^{v'_2} \times (\dots)}{(a_{A_1})^{v_1} \times (a_{A_2})^{v_2} \times (\dots)}$$

L'enthalpie libre de réaction s'exprime en fonction de l'enthalpie libre **standard** de réaction par :

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^0(T) + RT \cdot \ln(Q_r)$$

## I.2) Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de $Q_r$ et $K^0$

$$\Delta_r G (T,P,\xi) = \Delta_r G^0(T) + RT.\ln(Q_r)$$

À l'équilibre,  $\Delta_r G (T,P,\xi) = 0$ .

$$\Delta_r G^0(T) = - RT.\ln\left((Q_r)_{\infty}\right) \quad \boxed{(Q_r)_{\infty} = K^0}$$

$$\Delta_r G^0(T) = - RT.\ln(K^0(T))$$

$$K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{R.T}\right)$$

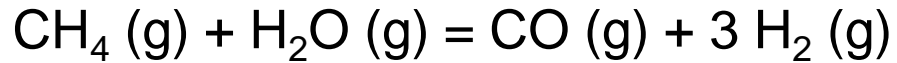
$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G^0$  doit être exprimé en  $\text{J.mol}^{-1}$

$$\Delta_r G (T,P,\xi) = RT.\ln\left(\frac{Q_r}{K^0(T)}\right)$$

## I.2) Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de $Q_r$ et $K^0$

### Illustration



*Cf. calculs § II.4 du chapitre 2*

Température (K)	500	1000	1500
$\Delta_r G^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	+ 98,75	– 8,6	– 115,95

Que vaut la constante de cet équilibre  $K^0$  à 500K ? A 1000K ? A 1500K ?

$$K_{500}^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_{500}^0}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{-98,75.10^3}{8,314 \times 500}\right) \quad K_{500}^0 \approx 5.10^{-11}$$

$$K_{1000}^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_{1000}^0}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{+8,6.10^3}{8,314 \times 1000}\right) \quad K_{1000}^0 \approx 2,8$$

$$K_{1500}^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_{1500}^0}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{+115,95.10^3}{8,314 \times 1500}\right) \quad K_{1500}^0 \approx 1.10^4$$

## I.3) Sens d'évolution

$$\Delta_r G (T,P,\xi) = RT \cdot \ln \left( \frac{Q_r}{K^0(T)} \right)$$

Condition d'évolution d'un système :  $\Delta_r G \times d\xi < 0$

Sens d'évolution d'un système

évolution spontanée dans le sens 1 (sens direct) lorsque  $d\xi > 0$   
c'est-à-dire lorsque  $\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow Q_r < K^0$

évolution spontanée dans le sens 2 (sens indirect) lorsque  $d\xi < 0$   
c'est-à-dire lorsque  $\Delta_r G > 0 \Leftrightarrow Q_r > K^0$

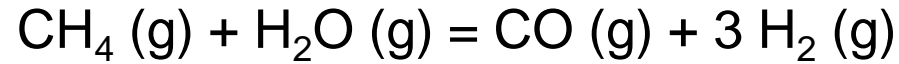
Condition d'équilibre d'un système :  $\Delta_r G = 0$

Système à l'équilibre chimique lorsque :  
 $\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow Q_r = K^0$



### I.3) Sens d'évolution

#### Illustration



$$K^0_{1000} = 2,8 \text{ (cf. calcul § I.2)}$$

A 1000K, quelle est l'évolution d'un mélange des 4 constituants

**cas a** : avec la pression partielle de chaque constituant égale à 1 bar?

**cas b** : avec la pression partielle de chaque constituant égale à 2 bar?

$$Q_r = \frac{a_{\text{CO(g)}} \times \left(a_{\text{H}_2(\text{g})}\right)^3}{a_{\text{CH}_4(\text{g})} \times a_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}} \quad a_{i(\text{g})} = \frac{P_{i(\text{g})}}{P^0} \quad Q_r = \frac{P_{\text{CO(g)}} \cdot \left(P_{\text{H}_2(\text{g})}\right)^3}{P_{\text{CH}_4(\text{g})} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \cdot \left(P^0\right)^2}$$

cas 1 :

$$Q_r = (1 \times 1^3)/(1 \times 1) = 1$$

$$Q_r < K^0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0$$

évolution dans le sens 1

cas 2 :

$$Q_r = (2 \times 2^3)/(2 \times 2) = 4$$

$$Q_r > K^0 \Leftrightarrow \Delta_r G > 0$$

évolution dans le sens 2

## I.4) Affinité chimique

L'affinité chimique  $\mathcal{A}$  de la réaction est par définition l'opposé de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ .

$$\mathcal{A}(T, P, \chi) = - D_r G(T, P, \chi)$$

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left( \frac{K^0(T)}{Q_r} \right)$$

Condition d'évolution d'un système  $\mathcal{A} \times d\xi > 0$  ( $\Delta_r G \times d\xi < 0$ )

✧ évolution spontanée dans le sens 1 lorsque  $\mathcal{A} > 0$  ( $\Delta_r G < 0$ )

✧ évolution spontanée dans le sens 2 lorsque  $\mathcal{A} < 0$  ( $\Delta_r G > 0$ )

Condition d'équilibre d'un système  $\mathcal{A} = 0$  ( $\Delta_r G = 0$ )

## II. Effet de la température sur la constante d'équilibre

### II.1) Relation de Van't Hoff

### II.2) Interprétation de la relation de Van't Hoff

### II.3) Température d'inversion d'une réaction

## II.1) Relation de Van't Hoff

Expression de  $K^0(T)$

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln \left[ K^0(T) \right]$$

$$\ln \left[ K^0(T) \right] = - \left( \frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \right) = - \frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

$$\frac{d \left( \ln \left( K^0(T) \right) \right)}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Relation de Van't Hoff

## II.2) Interprétation de la relation de Van't Hoff

$$\frac{d\left(\ln\left(K^0(T)\right)\right)}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Réaction exothermique

$$\Delta_r H^0 < 0$$

$$d(\ln K^0)/dT < 0$$

$\ln K^0 \searrow$  lorsque  $T \nearrow$

$K^0 \searrow$  lorsque  $T \nearrow$

Réaction endothermique

$$\Delta_r H^0 > 0$$

$$d(\ln K^0)/dT > 0$$

$\ln K^0 \nearrow$  lorsque  $T \nearrow$

$K^0 \nearrow$  lorsque  $T \nearrow$

## II.3) Température d'inversion d'une réaction

Modification de T

Modification de  $\Delta_r G^0(T)$  et  $K^0(T)$

Une réaction favorisée dans le sens 1 peut devenir favorisée dans le sens 2 (et vice-versa).

La température d'inversion  $T_i$   
est définie comme la température pour laquelle :

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0 \quad \text{ou encore} \quad K^0(T_i) = 1$$

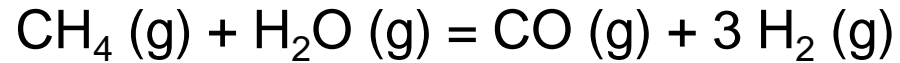
$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$$

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0 \text{ d'où } T_i = \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0$$

$T_i$  est une grandeur nécessairement positive ( $T$  en K)  
donc  $T_i$  n'existe que si  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  sont de même signe.

## II.3) Température d'inversion d'une réaction

### Illustration



Température (K)	500	1000	1500
$\Delta_r G^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	+ 98,75	– 8,6	– 115,95
Réaction favorisée	dans le sens 2	dans le sens 1	dans le sens 1
$K^0$	$5.10^{-11}$	2,8	$1.10^4$

Cf. calculs § II.4 du chapitre 2 :

$$\Delta_r H^0 = + 206,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 214,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Cet réaction admet bien une température d'inversion car  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  sont de même signe.

$$T_i = \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0$$

$$T_i = 206,1.10^3 / 214,7$$

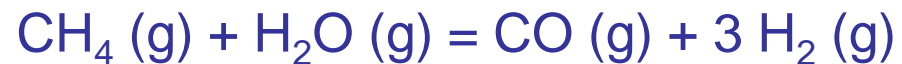
$$T_i = 960 \text{ K}$$

# III. Exemples de détermination de l'état final d'un système

## III.1) Réaction limitée (partielle)

## III.2) Réaction quasi-nulle

## III.3) Réaction quasi-totale



A partir de 1 mol de  $\text{CH}_4 (\text{g})$  et 1 mol de  $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ , sous une pression totale constante  $P_T = 1 \text{ bar}$ , quel est l'état d'équilibre à 500K? A 1000K? A 1500K?

Température (K)	500	1000	1500
$K^0$	$5 \cdot 10^{-11}$	2,8	$1 \cdot 10^4$
réaction	quasi-nulle	limitée	quasi-totale



## III.1) Réaction limitée (partielle)

A 1000 K :  $K^0_{1000} \approx 2,8$

	CH <sub>4</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> O (g)	=	CO (g)	+	3 H <sub>2</sub> (g)	n <sub>T,g</sub>
t = 0	1		1		0		0	2
équilibre	1 - ξ <sub>∞</sub>		1 - ξ <sub>∞</sub>		ξ <sub>∞</sub>		3 ξ <sub>∞</sub>	2 + 2ξ <sub>∞</sub>

$$K^0 = \frac{\left(a_{\text{CO(g)}}\right)_{\infty} \cdot \left(a_{\text{H}_2\text{(g)}}\right)_{\infty}^3}{\left(a_{\text{CH}_4\text{(g)}}\right)_{\infty} \cdot \left(a_{\text{H}_2\text{O(g)}}\right)_{\infty}}$$

$$K^0 = \frac{(P_{\text{CO}})_{\infty} \times (P_{\text{H}_2})_{\infty}^3}{(P_{\text{CH}_4})_{\infty} \times (P_{\text{H}_2\text{O}})_{\infty}} \times \frac{1}{(P^0)^2}$$

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{T,g}}} \times P_{\text{T}}$$

$$K^0 = \frac{(n_{\text{CO}})_{\infty} \times (n_{\text{H}_2})_{\infty}^3}{(n_{\text{CH}_4})_{\infty} \times (n_{\text{H}_2\text{O}})_{\infty}} \times \frac{1}{(n_{\text{T,g}})_{\infty}^2} \times \left(\frac{P_{\text{T}}}{P^0}\right)^2$$

### III.1) Réaction limitée (partielle)

	CH <sub>4</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> O (g)	=	CO (g)	+	3 H <sub>2</sub> (g)	n <sub>T,g</sub>
équilibre	1 - ξ <sub>∞</sub>		1 - ξ <sub>∞</sub>		ξ <sub>∞</sub>		3 ξ <sub>∞</sub>	2 + 2ξ <sub>∞</sub>

$$K^0 = \frac{(n_{\text{CO}})_\infty \times (n_{\text{H}_2})_\infty^3}{(n_{\text{CH}_4})_\infty \times (n_{\text{H}_2\text{O}})_\infty} \times \frac{1}{(n_{\text{T,g}})^2} \times \left( \frac{P_{\text{T}}}{P^0} \right)^2$$

$$K^0 = \frac{(\xi_\infty) \times (3\xi_\infty)^3}{(1-\xi_\infty)_\infty \times (1-\xi_\infty)_\infty} \times \frac{1}{(2+2.\xi_\infty)^2} \times \left( \frac{1}{1} \right)^2$$

(...)

## III.2) Réaction quasi-nulle

A 500 K :  $K^0_{500} \approx 5.10^{-11}$

Réaction quasi-nulle

$$K^0 = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{T,g}}}\right)^3}{\left(\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{T,g}}}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{T,g}}}\right)} \times \frac{1}{\left(\frac{n_{\text{T,g}}}{P^0}\right)^2} = \frac{P_{\text{T}}^0}{P^0}$$

	CH <sub>4</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> O (g)	=	CO (g)	+	3 H <sub>2</sub> (g)	n <sub>T,g</sub>
t = 0	1		1		0		0	2
équilibre	1 - ξ <sub>∞</sub>		1 - ξ <sub>∞</sub>		ξ <sub>∞</sub>		3 ξ <sub>∞</sub>	2 + 2ξ <sub>∞</sub>
équilibre	1 - ξ <sub>∞</sub> ≈ 1		1 - ξ <sub>∞</sub> ≈ 1		ξ <sub>∞</sub> ≈ ε		3ξ <sub>∞</sub> ≈ 3ε	2+2ξ <sub>∞</sub> ≈ 2

$$K^0 = \frac{\varepsilon \times (3\varepsilon)^3}{1 \times 1} \times \frac{1}{(2)^2} \times \left(\frac{1}{1}\right)^2 = \frac{27\varepsilon^4}{4}$$

$$\xi_{\infty} \approx \varepsilon = \left(\frac{4 \times K^0}{27}\right)^{1/4}$$

$$K^0 = 5.10^{-11} \rightarrow \xi_{\infty} \approx \varepsilon \approx 1,6.10^{-3} \text{ mol}$$

### III.3) Réaction quasi-totale

A 1500 K :  $K^0_{1500} \approx 10^4$

Réaction quasi-totale

$$K^0 = \frac{\left(n_{\text{CO}}\right)_{\text{eq}}^3}{\left(n_{\text{CH}_4}\right)_{\text{eq}} \left(n_{\text{H}_2\text{O}}\right)_{\text{eq}}} \times \frac{1}{\left(n_{\text{T,g}}\right)_{\text{eq}}^2} \times \frac{P^0}{P_{\text{T}}}$$

	CH <sub>4</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> O (g)	=	CO (g)	+	3 H <sub>2</sub> (g)	n <sub>T,g</sub>
t = 0	1		1		0		0	2
équilibre	1 - ξ <sub>∞</sub>		1 - ξ <sub>∞</sub>		ξ <sub>∞</sub>		3 ξ <sub>∞</sub>	2 + 2ξ <sub>∞</sub>
équilibre	≈ ε		≈ ε		ξ <sub>∞</sub> ≈ 1		3ξ <sub>∞</sub> ≈ 3	2+2ξ <sub>∞</sub> ≈ 4

$$K^0 = \frac{1 \times (3)^3}{\varepsilon \times \varepsilon} \times \frac{1}{(4)^2} \times \left(\frac{1}{1}\right)^2 = \frac{27}{16 \cdot \varepsilon^2}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{27}{16 \cdot K^0}}$$

$$K^0 = 10^4 \rightarrow \varepsilon \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

# Formulaire

$$D_r G^0(T) = - RT \cdot \ln(K^0(T)) \quad K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{R \cdot T}\right)$$

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = RT \cdot \ln\left(\frac{Q_r}{K^0(T)}\right) \quad \frac{d(\ln(K^0(T)))}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

## CQFR

Interprétation de la loi de Van't Hoff

Température d'inversion,  $T_i = \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0$

**SAVOIR FAIRE :**

✧ Cf. exemples d'illustration des § I et II

✧ Cf. § III (exemples de détermination de l'état final d'un système : écrire l'expression de  $Q_r$  (ou  $(Q_r)_\infty$ ), résolution pour les cas où la réaction peut-être considérée comme totale / nulle)

✧ Cf. exercices des chapitres 6 et 7

# Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.