

Chapitre 6 de thermodynamique chimique :

Equilibre Chimique et Loi d'action de masse

Chapitre 8 de thermodynamique chimique.
Equilibre chimique et Loi d'action de masse

I. Equilibre Chimique

**II. Affinité chimique, m^onome des activités
et constante d'équilibre**

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

IV. Illustrations et exercices

I. Equilibres chimiques

I.1) Définitions

I.2) Affinité chimique et enthalpie libre de réaction

I.3) Affinité chimique et création d'entropie interne

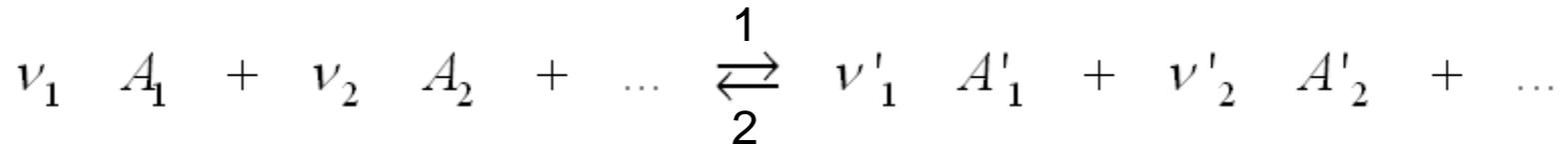
I.4) Condition d'évolution / condition d'équilibre

I.5) Représentation graphique

I. 1) Equilibres chimiques : définitions

Réaction réversible :

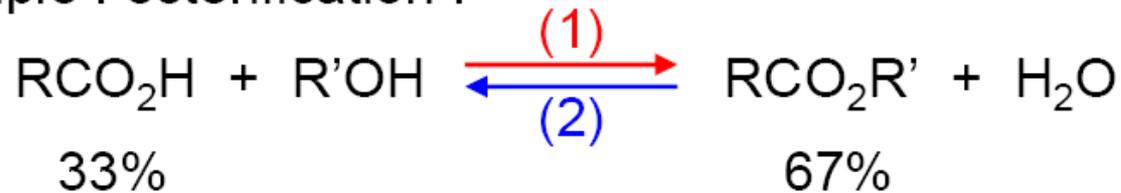
Réaction pouvant être réalisée de “gauche à droite” (sens 1) ou de “droite à gauche” (sens 2) par rapport à l’écriture de son équation-bilan :



L'équilibre chimique est l'aboutissement d'une réaction réversible, tel que la proportion des constituants du mélange réactionnel n'évolue plus. Le mélange final contient des réactifs non consommés en plus des produits formés.

Attention : L'état d'équilibre n'est pas statique, les réactions continuent à se faire dans les deux sens avec $v_1 = v_2$: les deux effets se compensent.

exemple : estérification :

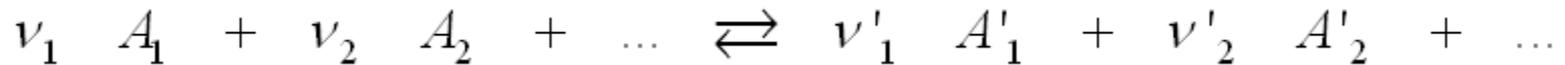


Réaction totale :

On parle d'une réaction totale lorsque celle-ci a lieu pratiquement uniquement dans un sens et quasiment pas dans l'autre.

I.2) Affinité chimique et enthalpie libre de réaction

Système fermé siège de la réaction chimique :



Soit ξ l'avancement de cette réaction.

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

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = -\Delta_r G(T, P, \xi) = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

L'affinité chimique est une **fonction d'état**.

L'affinité chimique standard \mathcal{A}^0 est la valeur de l'affinité chimique lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

Elle ne dépend que de la température et $\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T)$

I.3) Affinité chimique et entropie de création

A T et P constantes,

$$dG = - T \times \delta_i S = \Delta_r G \times d\xi$$

L'affinité chimique est donc liée à l'entropie de création $\delta_i S$ par :

$$\mathbf{T \times \delta_i S = A \times d\xi = - \Delta_r G \times d\xi}$$

où T est la température du système et $d\xi$ est une variation élémentaire d'avancement

I.4) Condition d'évolution / condition d'équilibre

2^{ème} principe de la thermodynamique : $\delta_i S \geq 0$

Conséquence : $\mathcal{A} \times d\xi$ doit être ≥ 0 ($\Delta_r G \times d\xi \leq 0$)

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

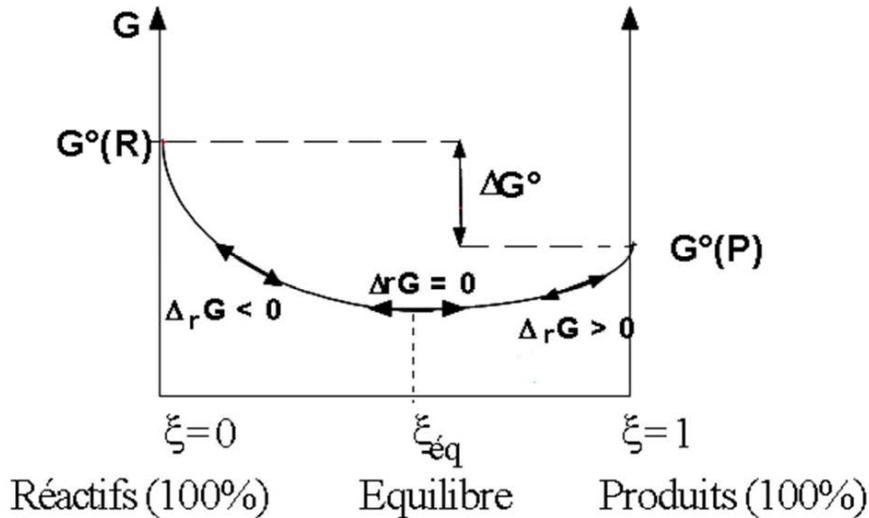
Condition d'équilibre d'un système $\mathcal{A} = 0$ ou $\Delta_r G = 0$

Sens d'évolution d'un système

$\mathcal{A} > 0$ ou $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \rightarrow$ évolution spontanée dans le sens 1 (sens direct)

$\mathcal{A} < 0$ ou $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \rightarrow$ évolution spontanée dans le sens 2 (sens indirect)

I.5) Représentation graphique



$G^\circ(R)$ et $G^\circ(P)$: Σ des G° des réactifs et des produits à l'état standard

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard
 $\Delta G^\circ = G^\circ(P) - G^\circ(R)$

$\Delta_r G$: coefficient directeur de la pente à la courbe $G = f(x)$

Quel que soit le système initial, dans tous les cas **il évoluera vers l'état d'équilibre**

II. Affinité chimique, monôme des activités et constante d'équilibre

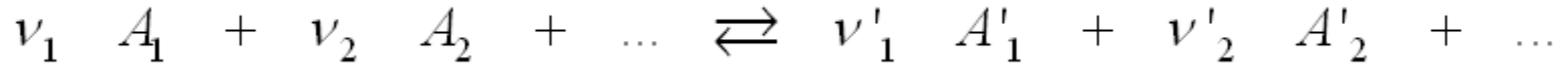
II.1) Expression de l'affinité chimique en fonction du monôme des activités

II.2) Affinité chimique standard et constante d'équilibre – Loi d'action des masses

II.3) Expression de l'affinité chimique en fonction de M (Q_r) et de K^0

III.4) Superposition d'équilibres

II.1) Expression de l'affinité chimique en fonction du quotient de réaction



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

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad dn_i = \bar{\nu}_i d\xi \quad dG = \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i d\xi$$

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

$$\Delta_r \mathbf{G} = \sum_i \bar{\nu}_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i)$$

Enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r \mathbf{G}^0 = \sum_i \pm \nu_i \mu_i^0$

$$\Delta_r \mathbf{G} = \Delta_r \mathbf{G}^0 + RT \ln \underbrace{\prod_i a_i^{\bar{\nu}_i}}_M$$

M

=

**Monôme des
activités**

On définit le **monôme des activités** (ou **quotient de réaction**) selon :

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

← Produits
← Réactifs

M est représentatif du système à un moment quelconque de la réaction.

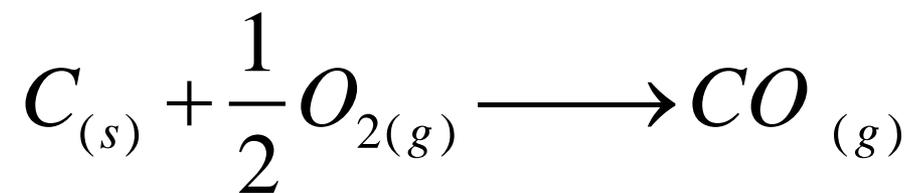
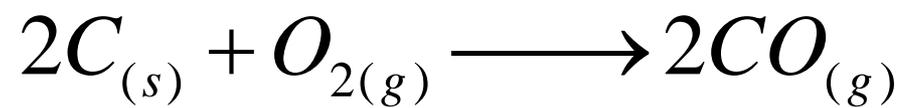
$$\Delta_r G (T, P, \xi) = \Delta_r G^0 (T) + RT \cdot \ln (M)$$

$\Delta_r G^0$ est caractéristique de la réaction concernée et calculable à partir des valeurs des tables.

Par définition, l'affinité chimique s'exprime en fonction de l'affinité chimique standard selon :

$$\mathcal{A} (T, P, \xi) = \mathcal{A}^0 (T) - RT \cdot \ln (M)$$

Illustration



II.3) Affinité chimique standard et constante d'équilibre – Loi d'action des masses

A l'équilibre chimique : $\mathcal{A} = 0$ ou $\Delta_r G = 0$ donc :

$$\Delta_r G^0 = - RT \ln M_{\text{eq}} \quad \mathcal{A}^0 = RT \ln M_{\text{eq}}$$

On pose $M_{\text{eq}} = K^\circ (T)$ **Constante d'équilibre**

$$K^\circ = \prod a_i^{\bar{\nu}_i(\text{éq})} = \text{Loi d'action des masses}$$

K° est sans dimension.

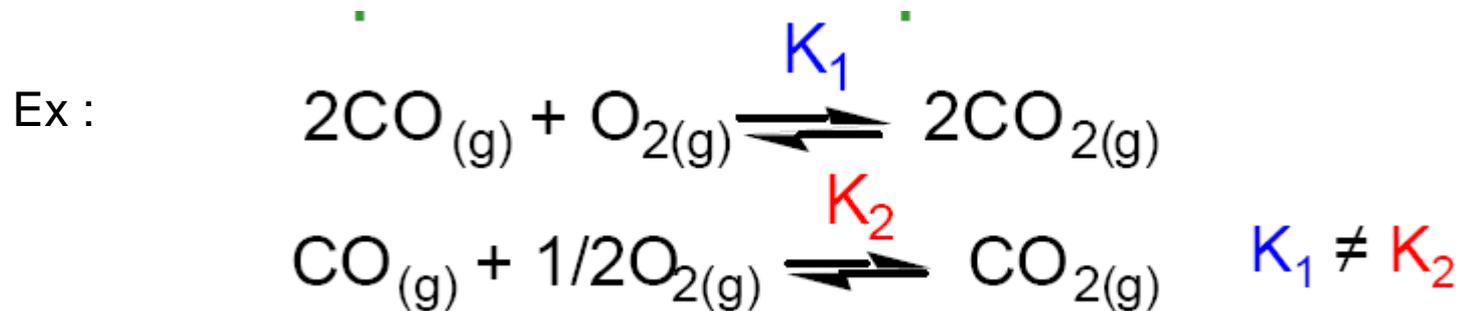
K° est associée à une équation-bilan bien définie :
on gardera toujours la même écriture même si on est amené à considérer l'équilibre dans le sens (2) .

K° dépend uniquement de la **température**

$$\mathcal{A}^0(T) = + RT \cdot \ln [K^0(T)]$$

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

Attention aux coefficients stoechiométriques pour le calcul de K° !



II.4) Expression de l'affinité chimique en fonction de M et de K^0

En combinant les expressions suivantes...

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(T, P, \xi) &= \mathcal{A}^0(T) - RT \cdot \ln M & \mathcal{A}^0(T) &= + RT \cdot \ln [K^0(T)] \\ \Delta_r G(T, P, \xi) &= \Delta_r G^0(T) + RT \cdot \ln M & \Delta_r G^0(T) &= - RT \cdot \ln [K^0(T)] \end{aligned}$$

...nous obtenons les relations :

$$\boxed{\mathcal{A}(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left(\frac{K^0(T)}{M} \right)} \quad \boxed{\Delta_r G(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left(\frac{M}{K^0(T)} \right)}$$

Et nous pouvons interpréter leur signe pour trouver le sens de l'évolution du système considéré

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

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

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

$$\mathbf{M} < \mathbf{K}^0 \Leftrightarrow \ln(M/K^0) < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \Leftrightarrow \mathcal{A} > 0$$

donc $d\xi > 0$

évolution spontanée dans le **sens 1** (sens direct)

$$\mathbf{M} > \mathbf{K}^0 \Leftrightarrow \ln(M/K^0) > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G > 0 \Leftrightarrow \mathcal{A} < 0$$

donc $d\xi < 0$

évolution spontanée dans le **sens 2** (sens indirect)

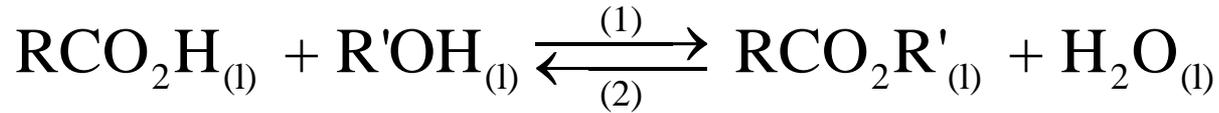
Condition d'équilibre d'un système $\mathcal{A} = 0$ ou $\Delta_r G = 0$

Système à l'**équilibre** chimique lorsque :

$$\mathcal{A} = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \Leftrightarrow \mathbf{M} = \mathbf{K}^0$$

Un système évolue toujours vers sa position d'équilibre telle que $M = K^0$

i) Exemple 1



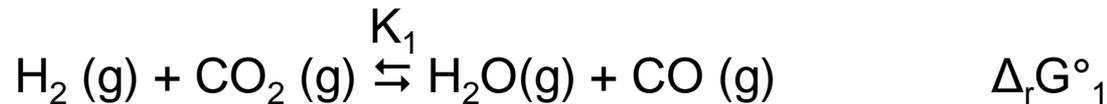
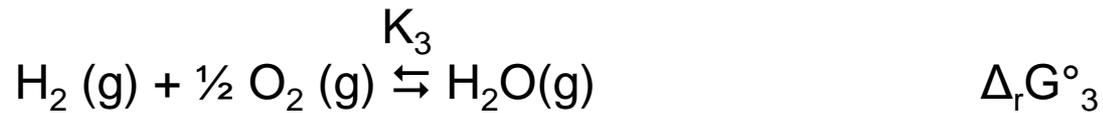
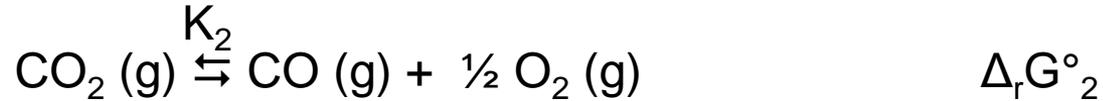
$t_{\text{éq}}$	0,33	0,33	0,67	0,67
$X_{\text{éq}}$				
$t=0$	0,75	0,75	0,25	0,25
X_i				
$t=0$	0,25	0,25	0,75	0,75
X_i				

1) Calcul de K

2) Dans quel sens le système évolue dans (a) et (b) ?

II.5) Superposition d'équilibres

Exemple :



Loi de Hess : $\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r G^\circ_2 + \Delta_r G^\circ_3$

$$-RT \ln K_1 = -RT \ln K_2 - RT \ln K_3$$

$$\ln K_1 = \ln K_2 + \ln K_3 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{K_1 = K_2 \times K_3}$$

Un équilibre correspondant à la somme de deux autres à une constante d'équilibre égale au produit des deux autres constantes d'équilibre.

III. Effet de la température sur la constante d'équilibre

III.1) Relation de Van't Hoff

III.2) Interprétation de la relation de Van't Hoff

III.3) Température d'inversion d'un équilibre

III.1) Loi de Van't Hoff

On sait que : $\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln [K^0(T)]$

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

On suppose $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendantes de T alors :

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

Loi 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 $T \nearrow$

=> Sens 2

Réaction endothermique

$$\Delta_r H^0 > 0$$

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

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

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

=> Sens 1

II.3) Température d'inversion d'un équilibre

Une modification de T entraîne une modification de $K^0(T)$. Ainsi :

Une réaction nulle peut devenir totale.

Une réaction totale peut devenir nulle.

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

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0$$

$$K^0(T_i) = 1$$

IV. Illustrations et exercices

V.1) Mélanges homogènes

V.2) Mélanges hétérogènes

V.3) Cas particulier des réactions d'oxydo-réduction

IV.1) Mélanges homogènes

Une seule phase : soit gazeuse, soit liquide

i) Exercice 1 : synthèse du méthanol



Valeur de K^0 (298K)?

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

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

$$K^0 = \exp \left(\frac{24,5 \cdot 10^3}{8,314 \times 298} \right)$$

ii) Exercice 2



$$\Delta_r H^0_{298} = + 206,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction exothermique ?

$$\Delta_r S^0_{298} = 214,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0_{500} = ?$$

Réaction spontanée ?

$$\Delta_r G^0_{1000} = ?$$

Réaction spontanée ?

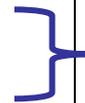
Valeur de K^0 (500K)?

Valeur de K^0 (1000K)?

Température d'inversion?

Etat d'équilibre à 500K?

Etat d'équilibre à 1000K?



En partant de 1 mol de CH_4 et 1 mol de H_2O , sous une pression totale $P_T = 1 \text{ bar}$.

ii) Exercice 2



**Etat d'équilibre à 500K? A 1000K?
A partir de 1 mol de CH₄ (g) et 1 mol de H₂O (g), sous une pression totale de P_T = 1 bar.**

$$Q_r = 0 \text{ au départ} \rightarrow Q_r < K^0 \Leftrightarrow \mathcal{A} > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \rightarrow \text{sens 1}$$

	CH ₄ (g)	+	H ₂ O (g)	⇌	CO (g)	+	3 H ₂ (g)	n _{T,g}
t = 0	1		1		0		0	2
équilibre	1 - ξ		1 - ξ		ξ		3 ξ	2 + 2ξ

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

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

$$K^0 = \frac{\frac{\xi}{2+2\xi} \times P_T \times \left(\frac{3\xi}{2+2\xi} \right)^3 \times (P_T)^3}{\frac{1-\xi}{2+2\xi} \times P_T \times \frac{1-\xi}{2+2\xi} \times P_T} \times \frac{1}{(P^0)^2}$$

ii) Exercise 2

$$K^0 = \frac{\frac{\xi}{2+2\xi} \times P_T \times \left(\frac{3\xi}{2+2\xi} \right)^3 \times (P_T)^3}{\frac{1-\xi}{2+2\xi} \times P_T \times \frac{1-\xi}{2+2\xi} \times P_T} \times \frac{1}{(P^0)^2}$$

$$K^0 = \frac{27 \times \xi^4}{(1-\xi)^2 \times (2+2\xi)^2} \times \frac{(P_T)^2}{(P^0)^2}$$

$$K^0 = \frac{27 \times \xi^4}{4 \times (1-\xi)^2 \times (1+\xi)^2} \times \frac{(P_T)^2}{(P^0)^2}$$

$$K^0 = \frac{27 \times \xi^4}{4 \times (1-\xi)^2 \times (1+\xi)^2}$$

ii) Exercice 2



Etat d'équilibre à 500K? A 1000K?

$$K^0 = \frac{27 \times \xi^4}{4 \times (1 - \xi)^2 \times (1 + \xi)^2}$$

$$K^0 = \frac{27}{4} \times \frac{\xi^4}{(1 - \xi^2)^2}$$

$$\frac{\xi^2}{(1 - \xi^2)} = \sqrt{\frac{4 \times K^0}{27}} = \alpha$$

$$\xi = \sqrt{\frac{\alpha}{1 + \alpha}}$$

iii) Exercice 3

Données à 298K	H ₂ O (l)	OH ⁻ (aq)	H ₃ O ⁺ (aq)
$\Delta_f G^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 237,0	- 157,1	- 237,0

Retrouver la valeur du pK_e de l'eau à 298K.



$$\Delta_r G^0_{298} = - 157,1 - 237,0 - 2 \times (- 237,0)$$

$$\Delta_r G^0_{298} = + 79,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K_e = K^0_{298}$$

$$K_e = \exp\left(\frac{-79,9 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right)$$

$$K_e = 9,87 \cdot 10^{-15}$$

$$\text{pK}_e = - \log K_e = 14,0$$

iv) Exercice 4

Données à 298K	NH ₄ ⁺ (aq)	NH ₃ (aq)	H ⁺ (aq)
Δ _f H ⁰ (kJ.mol ⁻¹)	- 132,5	- 80,3	0
S ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	113,4	111,3	0

Déterminer la valeur du pK_a du couple NH₄⁺/NH₃ à 298K.



$$\Delta_r H^0_{298} = - 80,3 + 132,5 = + 52,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 111,3 - 113,4 = -2,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0_{298} = 52,2 \cdot 10^3 - 298 \times (-2,1) = 52,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K_a = K^0_{298}$$

$$K_a = \exp\left(\frac{-52,8 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right)$$

$$K_a = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{p}K_a = - \log K_a = 9,25$$

iv) Exercice 4

Etat d'équilibre et pH d'une solution de NH_4^+ à 10^{-3} M ?



$$K_a = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = 9,25$$

$Q_r = 0$ au départ $\rightarrow Q_r < K^0 \Leftrightarrow \mathcal{A} > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \rightarrow$ sens 1

mais réaction \approx nulle

Etat d'équilibre final :

$$[\text{NH}_4^+] \approx 10^{-3} \text{ M et } [\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \varepsilon$$

$$K_a = 10^{-9,25} = [\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] = \varepsilon^2 / 10^{-3}$$

$$\text{d'où } \varepsilon^2 = 10^{-12,25} \text{ d'où } \varepsilon = 10^{-6,125} \text{ (soit } \varepsilon = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ M)}$$

$$\text{et } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (10^{-6,125}) = + 6,125 \text{ soit } \text{pH} = 6,1$$

$$\text{(ou } \text{pH} = 9,25 + \log (10^{-6,125} / 10^{-3}) = 6,125 \text{ soit } \text{pH} = 6,1 \text{)}$$

Rq : Sans faire d'approximation, si x est l'avancement volumique,

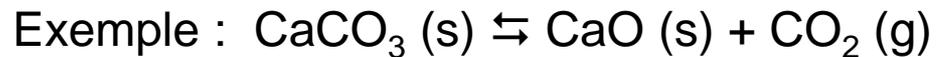
$$[\text{NH}_4^+] \approx 10^{-3} - x, [\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

La résolution complète de $K^0 = x^2 / (10^{-3} - x)$ conduit à $x = 7,4 \cdot 10^{-7}$ mol/L

Le pH obtenu finalement est le même.

IV.2) Mélanges hétérogènes

Au moins deux phases: gazeuse et liquide, gazeuse et solide, liquide et solide, plusieurs phases solides, etc.



Activités des solides = 1

$$Q_r = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \quad K^\circ(T) = \frac{(P_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}}{P^\circ} \xrightarrow{\text{1 seul gaz (CO}_2\text{)}} Q_r = \frac{P}{P^\circ} \quad K^\circ(T) = \frac{P_{\text{eq}}}{P^\circ}$$

Données thermodynamiques
tabulées

→ $\Delta_r G^\circ(T)$

→ $K^\circ(T)$

→ Pression du système

Si on fixe la pression P du système, le système ne pourra être à l'équilibre que si on fixe également la température de manière à ce que $K^\circ = P/P^\circ$

IV.3) Cas particulier des réactions d'oxydo-réduction



Equation de Nernst

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

$$-n.F.E = -n.F.E_{\text{Ox/Red}}^0 - RT \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

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

$$Q_r^* = \frac{(a(\text{Red}))^\beta}{(a(\text{Ox}))^\alpha}$$

$$\Delta_r G^* (T, P, \xi) = \Delta_r G^{0*} (T) - RT \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

$$\Delta_r G^* = -n.F.E$$

$$\Delta_r G^{0*} = -n.F.E^0$$

E^0 ne dépend que de la température

Application au calcul de constantes d'équilibre d'oxydo-réduction

Pile Ag-Zn : espèces concernées \rightarrow Ag^+ (aq), Ag (s), Zn^{2+} (aq), Zn (s)

Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit lorsque la pile débite et calculer sa constante d'équilibre à 25°C .

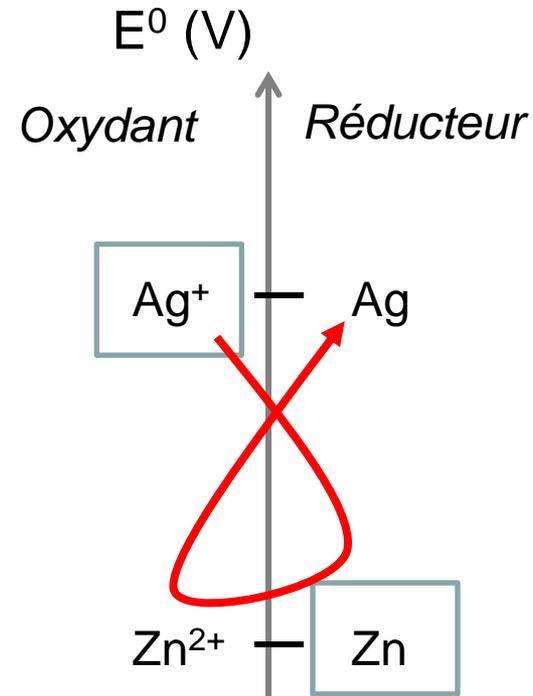
$$E^0_1 = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$$

$$E^0_2 = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = -0,76 \text{ V}$$

Evolution spontanée (ou non) liée à la différence de potentiel ΔE

$\rightarrow Q_r$ lié à ΔE

En fait K° est liée à ΔE^0



Application au calcul de constantes d'équilibre d'oxydo-réduction



$$\Delta_r G_1^* = -F.E_1$$

$$\Delta_r G_2^* = -2.F.E_2$$

$$\Delta_r G_1^{0*} = -F.E_1^0$$

$$\Delta_r G_2^{0*} = -2.F.E_2^0$$



$$= 2 \times (R1) - (R2)$$

Sens évolution? K^0 ?

$$\Delta_r G = 2 \times \Delta_r G_1^* - \Delta_r G_2^*$$

$$\Delta_r G = -2.F.E_1 - (-2.F.E_2) = -2.F.(E_1 - E_2)$$

Si $E_1 > E_2$, $\Delta_r G < 0$ ($\mathcal{A} > 0$) \rightarrow évolution spontanée dans le sens direct (oxydation du zinc, réduction des ions Ag^+).

Application au calcul de constantes d'équilibre d'oxydo-réduction



$$\Delta_r G^0 = - 2.F.(E_1^0 - E_2^0) = -RT.\ln K^0$$

$$\ln K^0 = \frac{2.F.(E_1^0 - E_2^0)}{RT}$$

$$K^0 = \exp\left(\frac{2.F.(E_1^0 - E_2^0)}{RT}\right)$$

$$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$K^0_{298} \approx 6.10^{52}$$

$$\Delta_r G^0 = - 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$$