

# CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

## I/ Introduction

Nous avons vu que l'entropie nous permettait de prédire la nature d'une transformation à travers le second principe. Selon le signe de la variation d'entropie de l'univers (système étudié + milieu extérieur), on en déduit si la transformation est impossible ( $\Delta S' < 0$ ), réversible ( $\Delta S' = 0$ ) ou irréversible ( $\Delta S' > 0$ ). Cependant, la variation d'entropie du milieu extérieur (et donc de l'univers) est souvent difficilement accessible. Nous allons chercher certaines fonctions d'état dont la variation nous renseignera sur la nature de la transformation, mais qui ne nécessitera aucune information sur le milieu extérieur.

## II/ Energie et enthalpie libres

### • Cas des transformations à V et T constantes

Pour une transformation irréversible à V et T constantes le second principe permet d'écrire :  $DU < TDS$  ou  $DU - TDS < 0$  ou encore  $du - Tds < 0$

Cette dernière expression est la différentielle d'une nouvelle fonction d'état (U-TS), pour une température constante, appelée énergie libre et symbolisée par F :

$$F = U - TS \quad [2]$$

*Pour qu'une transformation à volume et température constantes survienne spontanément, il est nécessaire que la variation d'énergie libre qui lui est associée soit négative.*

Considérons une transformation irréversible effectuée **à la température T et à volume constant**.

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

$S_{\text{créée}} \geq 0$  nécessairement, alors que  $\Delta S_{\text{sys}}$  ou  $S_{\text{éch}}$  peuvent avoir n'importe quel signe.

La seconde étape consiste à calculer  $S_{\text{éch}}$ . On sait :

$$S_{\text{éch}} = \int_{\text{début}}^{\text{fin}} \delta S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{éch}}}$$

Le dernière étape consiste à déterminer  $S_{\text{créée}}$ . L'entropie créée ne peut pas être calculée directement mais simplement déduite des deux premières étapes avec

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$$

Deux cas se présentent alors : soit  $S_{\text{créée}}$  est nul et on peut conclure que l'évolution est réversible, soit  $S_{\text{créée}}$  est strictement positive, et on en conclue que l'évolution est irréversible.

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

$$\text{D'où : } S_{créée} = \Delta S_{syst} - \frac{\Delta U_{syst}}{T} > 0$$

Multiplions par  $-T$  :

$$-T \cdot S_{créée} = -T\Delta S_{syst} + \Delta U_{syst} < 0$$

On définit ainsi la fonction **énergie libre** :

$$F = U - TS$$

Pour une transformation effectuée à  $T$  et  $V$  constants, on obtient :

$$(\Delta F_{syst})_{T,V} = \Delta U_{syst} - T\Delta S_{syst} = -T \cdot S_{créée} < 0$$

Si la transformation est **réversible**,  $S_{créée} = 0$  et  $(\Delta F_{syst})_{T,V} = 0$

En revanche, si la transformation est **irréversible**,  $S_{créée} > 0$  et donc  $(\Delta F_{syst})_{T,V} < 0$

La transformation réelle à  $T$  et  $V$  constants ne peut s'effectuer qu'avec une diminution de l'énergie libre du système.

La fonction de Helmholtz ou énergie libre d'expression  $F = U - TS$  représente le travail minimum que présente un système. Les systèmes tendent naturellement vers des états où  $F$  est minimum.

### • Cas des transformations à $p$ et $T$ constantes

Pour une transformation réversible à  $p$  et  $T$  constantes on a vu d'après le second principe que :  $DQ_{rev} = TdS$

On en déduit  $dH < TdS$  ou  $dH - TdS < 0$  ou encore  $dH - TdS < 0$

Cette dernière expression est la différentielle d'une nouvelle fonction d'état ( $H - TS$ ), pour une température constante, appelée enthalpie libre et symbolisée par  $G$  :

$$G = H - TS \quad [1]$$

*Pour qu'une transformation à pression et température constantes survienne spontanément, il est nécessaire que la variation d'enthalpie libre qui lui est associée soit négative.*

L'utilisation du deuxième principe se fait essentiellement à l'aide d'une nouvelle fonction : l'enthalpie libre. Son emploi est particulièrement commode pour les transformations isothermes isobares ( $T$  et  $p$  constants), ce qui est très souvent le cas des réactions chimiques.

$$\Delta S_{syt} = \Delta S_{créée} + \Delta S_{ext}$$

$$\Delta S_{créée} = \Delta S_{syt} - \Delta S_{ext}$$

$$-T\Delta S_{créée} = -T\Delta S_{syt} + T\Delta S_{ext}$$

$$-T\Delta S_{créée} = -T\Delta S_{syt} + T \frac{Q_P}{T}$$

$$-T\Delta S_{créée} = -T\Delta S_{syt} + Q_P (= \Delta H)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{syt}$$

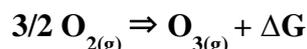
À  $P$  et  $T$  constantes, le sens de l'évolution spontanée est le sens qui correspond à une diminution de l'enthalpie libre  $\Delta G < 0$ .

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

$$\begin{aligned} \delta Q &= \delta Q_{\text{rev}} \Rightarrow dG = 0 \\ \text{si } \delta Q &< \delta Q_{\text{rev}}, \quad dG < 0, \text{ le processus est irréversible} \\ \delta Q &> \delta Q_{\text{rev}}, \quad dG > 0, \text{ le processus est réversible} \end{aligned}$$

### Exemples :

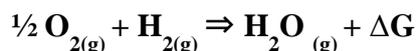
1) l'ozone se forme dans les hautes couches de l'atmosphère terrestre à partir de l'oxygène sous l'action du rayonnement ultraviolet :



à pression atmosphérique et 298°K, c'est à dire dans les conditions standard, on trouve :  $\Delta G^\circ_{298} = + 164 \text{ kJ/mol}$

Cela signifie que la réaction de formation de l'ozone n'est pas spontanée et qu'elle nécessite de l'énergie venant de l'extérieur : le rayonnement ultraviolet

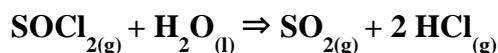
2) l'eau se forme à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux selon :



dans les conditions standard on trouve :  $\Delta G^\circ_{298} = - 229 \text{ kJ/mol}$ , ce qui signifie que cette réaction peut se produire spontanément sans apport d'énergie de l'extérieur et en fournissant une importante quantité d'énergie; en réalité sa **vitesse** est infiniment lente dans les conditions standard et apparemment rien ne se passe : il s'agit d'un faux équilibre.

L'expression :  $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$  montre que, à haute température l'entropie décide du sens de l'évolution du système alors qu'à basse température c'est l'enthalpie qui l'emporte.

Considérons la réaction chimique suivante :



La variation d'enthalpie libre standard est donnée par :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 298.\Delta S^\circ = - 49,9 \text{ kJ/mol}.$$

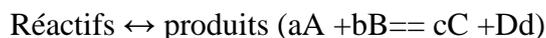
La spontanéité de cette réaction, de la gauche vers la droite, réside essentiellement dans le fait qu'il se forme une grande quantité de gaz et que par conséquent le désordre moléculaire s'accroît (augmentation de l'entropie).

### **V.2. Enthalpie libre standard de formation.**

L'enthalpie libre standard de formation d'un composé est définie comme étant la variation d'enthalpie libre accompagnant la réaction de formation de ce composé à partir de ses

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

éléments, les produits et les réactifs étant pris dans l'état standard (1 atm et 298 K), physiquement séparés. Pour n'importe quelle réaction, on a :



$$\text{et } \Delta G_r = \Sigma G_{fPr}() - \Sigma G_{fRea}() \quad [\Delta G_r = cG_fC + dG_fD - (aG_fA + bG_fB)] ;$$

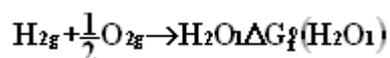
On peut écrire, d'après la définition de l'enthalpie libre :

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$$

D'après cette définition, l'enthalpie libre standard de formation des éléments pris sous leur forme la plus stable est nulle.

Exemple :

L'enthalpie libre standard de formation de l'eau liquide correspond à la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :



Les tables de données thermodynamiques donnent :

$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_l) = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad S_o(\text{H}_2\text{O}_l) = 70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

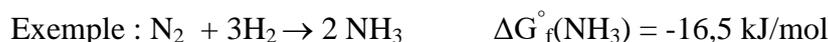
$$S_o(\text{H}_{2g}) = 130 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad S_o(\text{O}_{2g}) = 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit selon la loi de HESS :

$$\Delta G_f(\text{H}_2\text{O}_l) = \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_l) - T \left[ S_o(\text{H}_2\text{O}_l) - S_o(\text{H}_{2g}) - \frac{1}{2} S_o(\text{O}_{2g}) \right] = -237,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta G_f^\circ$  d'un composé est une mesure de sa stabilité par rapport aux corps simples :

\* Si  $\Delta G_f^\circ < 0$ , à T donnée, les corps simples forment spontanément le composé à cette température



\* Si  $\Delta G_f^\circ > 0$ , c'est la réaction inverse, c'est-à-dire la décomposition du composé qui est instantanée.



Il est inutile d'essayer de préparer HI à partir de  $\text{H}_2$  et de  $\text{I}_2$  à cette température dans les conditions standard. Mais pour la réaction inverse :  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$   $\Delta G_f^\circ(\text{HI}) = -1,69 \text{ kJ/mol}$ , la réaction est spontanée.

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

Cas où on la température de la réaction est différente à la température des données de la réaction :  
 exemple réaction est à 400 K , les données sont à 298 K. ;  $\Delta G_r(400) = \Delta H_r(400) + 400 \Delta S_r(400)$

$$\Delta G_{r(400K)} = \Delta H_{r(298)} + \int_{298}^{400} \sum v_i * C_p dT - 400[(\Delta S_{298}) + \int_{298}^{400} \sum v_i * C_p \frac{dT}{T}]$$

### V.3. Enthalpie libre standard de réaction

L'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta G_r^\circ$  est définie par :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

Mais il existe un moyen plus simple de trouver  $\Delta G_r^\circ$  , pour de nombreuses réactions. L'enthalpie libre étant fonction d'état il est aisé de calculer sa variation standard liée à une réaction chimique :



$$\Delta G^\circ = \sum v_{\text{produits}} \Delta G_{\text{produits}}^\circ - \sum v_{\text{réactifs}} \Delta G_{\text{réactifs}}^\circ$$

**Le critère  $\Delta G^\circ < 0$  signifie que, lorsque tous les produits et réactifs sont à l'état standard, la réaction tend à se produire spontanément de gauche à droite. Cela ne veut pas dire qu'elle est totale car, au fur et à mesure de son évolution, les conditions se modifient et ne correspondent plus à l'état standard.**

Exemple :

Déterminer à 25 °C le sens de la réaction suivante :  $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$  à partir des données suivantes :

Composé	CO <sub>2(g)</sub>	CaO <sub>(s)</sub>	CaCO <sub>3(s)</sub>
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-395	-604	-1129
$S_{298}^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	214	40	93
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-393,51	-635,09	-1206,9

Il faut calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3) = 130 \text{ kJ}$$

**Cette valeur étant positive, la réaction ne peut évoluer que de la droite vers la gauche. On ne verra jamais dans la condition standard du calcaire se transformer en chaux vive avec dégagement de gaz carbonique sinon toutes les carrières de calcaire et de marbre disparaîtraient !**

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

La condition  $\Delta G_0 < 0$  est une condition de spontanéité nécessaire mais non suffisante. En effet, une réaction thermodynamiquement possible peut être infiniment lente.

Une réaction pour laquelle  $\Delta G_0 < 0$  est dite **exergonique** ; elle est **endergonique** dans le cas contraire.

### III/ Les équilibres chimiques

#### Etat d'équilibre

Plusieurs réactions ne sont pas complètes. Pour certaines, les réactifs se transforment en produits mais, après un certain temps, les produits commencent à réagir ensemble pour redonner les réactifs de départ. Ces réactions sont dites **réactions réversibles**.

Pour celles-ci, on observe que les concentrations des réactifs et des produits deviennent constantes après un certain temps. On dit alors que l'équilibre est atteint.

Pour la réaction suivante:



l'équilibre est atteint lorsque les concentrations des réactifs et des produits sont constantes. Un équilibre chimique est **dynamique**. À l'équilibre, les vitesses directe et indirecte sont égales mais non nulles.

Pour une réaction générale :



$K_c = \prod [a_i]^{n_i}$  avec  $\prod$  est l'opérateur produit.

$$K_c = [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d / [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$$

$K_c$  est constant pour une réaction donnée et une température donnée.

Les [ ] indiquent une concentration en mol/L.

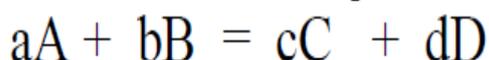
Les exposants pour chaque substance sont les coefficients stœchiométriques.

Selon les coefficients stœchiométriques ou exposants,  $K$  peut avoir des unités. Dans les tables de constante d'équilibre ("Handbook") on ne donne pas les unités. Certains volumes utilisent  $K_c$  comme constante d'équilibre. L'indice "c" réfère à une concentration en mol/L.

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

### Enthalpie libre et la constante d'équilibre

Soit une réaction chimique de la forme :



$\Delta G = 0$ , le système est en équilibre

$\Delta G < 0$ , le système évolue dans le sens direct (vers les produits, les corps C et D). la réaction est dite à ce moment-là **spontanée**

$\Delta G > 0$ , le système évolue dans le sens inverse (vers les réactifs, les corps A et B)

la variation de  $\Delta G$  suit la relation de Hess pour une température constante et donc le potentiel thermodynamique des différents composants donné par l'expression ci-dessous conduit à :

$$G_i = G_i^0 + nRT \ln P_i$$

$$\Delta G = (cG_c^0 + cRT \ln P_c + dG_d^0 + dRT \ln P_d) - (aG_a^0 + aRT \ln P_a + bG_b^0 + bRT \ln P_b)$$

$$\Delta G = [(cG_c^0 + dG_d^0) - (aG_a^0 + bG_b^0)] - [(cRT \ln P_c + dRT \ln P_d) - (aRT \ln P_a + bRT \ln P_b)]$$

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT [(c \ln P_c + d \ln P_d) - (a \ln P_a + b \ln P_b)]$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_c^c P_d^d}{P_a^a P_b^b}$$

Soit

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

Où

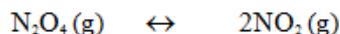
$$K_p = \frac{P_c^c P_d^d}{P_a^a P_b^b}, \text{ la constante d'équilibre}$$

A l'équilibre,  $\Delta G = 0$  et par conséquent,

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

Exemple

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système



Pour évaluer la valeur de K, on écrit d'abord l'expression d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

on utilise ensuite les concentrations à l'équilibre (voir tableau ci-dessous) :

$$K = \frac{[0,0547]^2}{[0,643]} = 4,65 \times 10^{-3}$$

Concentrations initiales		Concentrations à l'équilibre			
$[\text{NO}_2]_0$	$[\text{N}_2\text{O}_4]_0$	$[\text{NO}_2]_{\text{eq}}$	$[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	$4,65 \times 10^{-3}$
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	$4,63 \times 10^{-3}$
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	$4,60 \times 10^{-3}$

### Relation entre la constante d'équilibre $K_c$ et $K_p$ , $K_x$ , $K_n$ et degré de dissociation

#### • Relation entre $K_p$ et $K_c$

La constante d'équilibre d'une réaction chimique en fonction des pressions des différents composants donnée par la relation,

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

La pression du constituant peut être exprimé en terme de pression partielle et qui est traduite par l'équation des gaz parfaits en l'expression,

$$P = \frac{n}{V} RT, \quad P = c RT \quad (n/V \text{ est une concentration})$$

Alors,

$$K_p = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} (RT)^{\Delta n} \quad \text{avec } \Delta n = c+d-a-b$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

#### • Relation entre $K_p$ et $K_x$

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

X est la fraction molaire du constituant i dans le mélange réactionnel.

D'après la loi de Dalton  $x_i = \frac{P_i}{P}$  où P est la pression totale.

$$\begin{cases} n_i = \frac{P_i V}{RT} \\ n = \frac{PV}{RT} \end{cases}$$

Le rapport de  $n_i/n$  est égal à  $P_i/P$  et donc à  $x_i$ .

$$P_i = x_i P$$

Alors,

$$K_p = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x P^{\Delta n}$$

### • Relation entre $K_p$ et $K_n$

n est le nombre de moles et par suite,  $P_i = (n_i/V) RT$

en remplaçant l'expression de la pression partielle de chaque constituant dans celle de  $K_p$ , on par une relation le rapport du nombre de mole ( $K_n$ ) et celui des pressions partielles  $K_p$

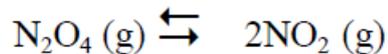
$$K_p = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} (RT)^{\Delta n} V^{-\Delta n}$$

$$K_p = K_n (RT)^{\Delta n} V^{-\Delta n}$$

### • Relation entre $K_p$ et degré de dissociation $\alpha$

Soit la réaction de formation du dioxyde d'azote

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système



A t=0      1mole            0 mole  
A t= téq   (1- $\alpha$ )mole      2 $\alpha$  mole

La constante d'équilibre exprimée par la relation,

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Qui peut être donnée en fonction du degré de dissociation  $\alpha$  représentant la fraction du nombre de molécules dissociées.

La fraction molaire  $x_i = n_i/n$  est le rapport entre le nombre de molécules du constituant  $i$  par rapport au nombre total de molécules présentes à l'équilibre ( $n = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$ ).

Alors,

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad \text{et} \quad x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 P^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P} \quad \text{avec } (P_i = X_i P)$$

$$K_p = \frac{(2\alpha)^2 P}{(1+\alpha)(1-\alpha)}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha^2)}$$

Pour un  $K_p$  de 0,14 et une pression donnée on détermine  $\alpha$ .

**Constante d'équilibre et quotient réactionnel**

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

Le quotient de réaction permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction, et ainsi de prévoir son évolution. C'est la valeur prise par l'expression de la constante d'équilibre lorsque le système réactionnel est hors équilibre.

$$Q_R = \prod (a_i)^{n_i}$$

en fait, la formule est quasiment identique à celle de la constante d'équilibre, mais ici les activités sont prises au moment où la réaction n'est pas terminée et non pas à l'équilibre.

Pour prévoir le sens d'évolution du système, on compare constante d'équilibre et quotient de réaction de la réaction étudiée ; le système devant évoluer vers  $Q_R = K(T)$  :

- si  $Q_R = K(T)$ , le système est à l'équilibre ;
- si  $Q_R < K(T)$ , le système va évoluer dans le sens qui fait augmenter la valeur de la fonction des concentrations (ou encore dans le sens qui fait diminuer les quantités des réactifs et augmenter les quantités des produits) pour atteindre  $K$ , c'est-à-dire la réaction spontanée est celle qui évolue dans le sens direct ;
- si  $Q_R > K(T)$ , le système va évoluer dans le sens qui fait diminuer la valeur de la fonction des concentrations (ou encore dans le sens qui fait augmenter les quantités des réactifs et diminuer les quantités des produits) pour atteindre  $K$ , c'est-à-dire la réaction spontanée est celle qui évolue dans le sens inverse.

**Influence de la température sur les constantes d'équilibre : relation de VANT'HOFF**

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

Pour chaque température, la réaction chimique possède un état d'équilibre :  
A la température  $T_1$  on a un équilibre défini par  $K_1$   
A la température  $T_2$  on a un équilibre défini par  $K_2$

$$\begin{cases} \Delta G^0 = -RT \ln K \\ \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \end{cases}$$
$$\Rightarrow \quad \text{Ln}K = \frac{-\Delta H^0 + T\Delta S^0}{RT}$$

$$\text{Ln}K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Si le système est pris à deux températures différentes on aura bien entendu deux états d'équilibres définis respectueusement par  $K_1$  et  $K_2$ .

$$\text{Ln}K_1 = \frac{-\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\text{Ln}K_2 = \frac{-\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Par une simple opération de soustraction entre les deux équations terme à terme on aboutit à, une expression qui lie la constante d'équilibre à la température.

$$\text{Ln} \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^0}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad , \text{ relation de Vant Hoff}$$

### iv-Lois de déplacement de l'équilibre

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système



### I. Principe de Le Chatelier

Si on impose une modification (concentration, température, pression) à un système chimique en équilibre, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre de manière à contrecarrer la modification introduite.

Si on chauffe un mélange dont la réaction directe est exothermique, le système en trop grande quantité de chaleur l'évacuera en réalisant une réaction endothermique, soit la réaction inverse.



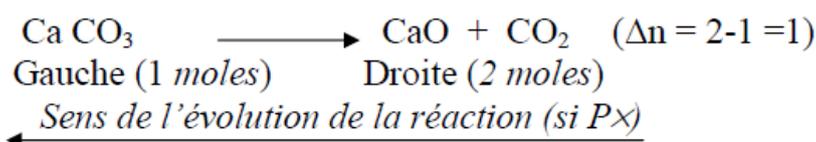
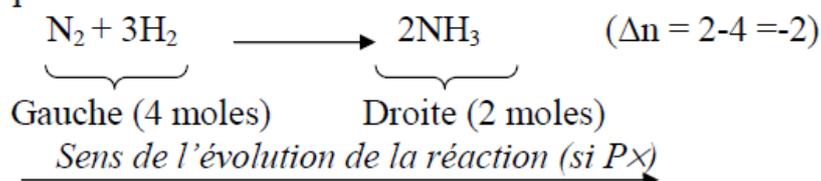
### II. Différentes modifications

**Principe de Lechatelier :** *Pour un équilibre donné, toute modification de l'un des facteurs de l'équilibre le conduit vers un nouvel équilibre en s'opposant à la variation du paramètre modifié.*

a) influence de la pression

L'augmentation de la pression sur un système en équilibre conduit cet équilibre vers le sens de la diminution du nombre de moles.

Exemples :



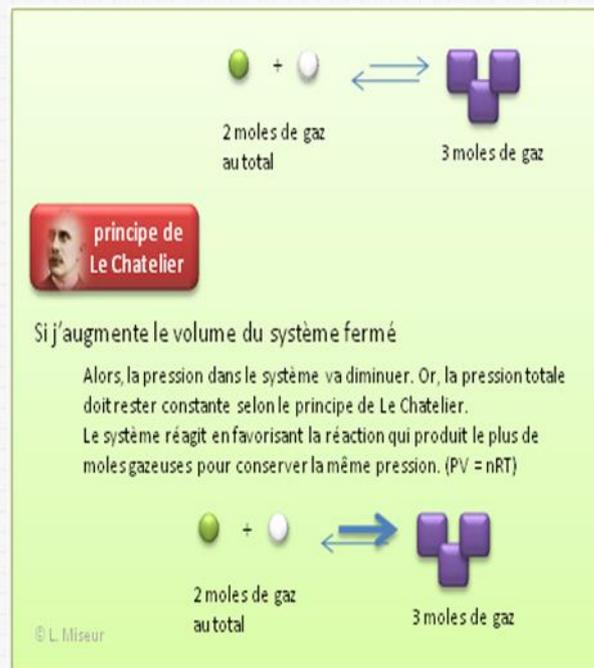
## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

 Influence de la pression (uniquement si des composés gazeux sont présents dans la réaction) <



, soit le cas d'une bouteille d'eau gazeuse.

Si on ouvre la bouteille, la pression diminue  $\Leftrightarrow$  le système tendra à augmenter la pression, c'est-à-dire: augmenter le nombre de molécules gazeuses, soit effectuer la réaction directe.



2 moles de gaz au total  $\rightleftharpoons$  3 moles de gaz

**principe de Le Chatelier**

Si j'augmente le volume du système fermé

Alors, la pression dans le système va diminuer. Or, la pression totale doit rester constante selon le principe de Le Chatelier.

Le système réagit en favorisant la réaction qui produit le plus de moles gazeuses pour conserver la même pression. ( $PV = nRT$ )

2 moles de gaz au total  $\rightleftharpoons$  3 moles de gaz

© L. Miseur

## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

b) influence de la température

la modification de ce paramètre entraîne l'équilibre vers un nouvel état d'équilibre en maintenant la pression constante. Le sens est déterminé par la relation de Van't Hoff.

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + Cte, \text{ à la température } T_1$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + Cte, \text{ à la température } T_2$$

- Pour une réaction exothermique,  $\Delta H < 0$ , l'augmentation de T déplace l'équilibre dans le sens inverse (sens où  $\Delta H$  est positive).
- Pour une réaction endothermique,  $\Delta H > 0$ , l'augmentation de T déplace l'équilibre dans le sens directe.

Le déplacement se fait donc toujours vers le sens d'une variation de  $\Delta H$  positive.

---

**Exemple :**

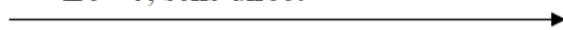


$$K_{2000} = 4,1 \cdot 10^{-4} \quad K_{2500} = 36 \cdot 10^{-4}$$

c) action d'un constituant inactif

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\Delta v = c+d-a-b)$$

$\Delta v > 0$ , sens direct

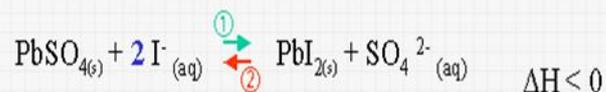


$\Delta v < 0$ , sens inverse



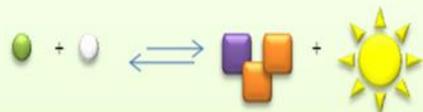
## CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

 Influence de la température (chaleur / apport ou retrait d'énergie)



$\Delta H < 0$  = réaction exothermique dans le sens direct et endothermique dans le sens inverse.

Si on chauffe le système  $\Leftrightarrow$  le système tend à diminuer la température, le système fera la réaction inverse (endothermique),  $K_c$  devient plus petit.

Réaction exothermique 

 principe de Le Chatelier

Si j'apporte de la chaleur (énergie) au système fermé

Alors, le système va réagir de façon à maintenir l'énergie à son niveau initial en favorisant la consommation de l'excès énergétique fourni en favorisant la réaction endothermique



Chaleur (énergie)

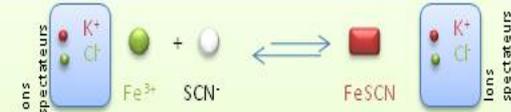
# CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

## Influence de la concentration



1. réaction directe | 2. réaction inverse

Si on augmente la concentration en  $\text{I}^- \Leftrightarrow$  le système diminue la concentration en  $\text{I}^-$  en faisant la réaction directe :  $K_c$  devient plus grand.

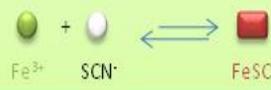


**principe de Le Chatelier**

Si j'ajoute :   $\text{Fe}^{3+}$  Le système réagit en favorisant la réaction de formation de  $\text{FeSCN}$  (afin de maintenir sa concentration constante)



Si j'ajoute :   $\text{FeSCN}$  Le système réagit en favorisant la réaction de formation de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{SCN}^-$



© L. Miseur