

LC22 – ÉVOLUTION ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE

4 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : PSI/MP

Extraits du programme

Le but de cette partie (Thermodynamique de la transformation chimique) est double : d'une part aborder les transferts thermiques d'un système engagé dans une transformation chimique, et d'autre part établir et utiliser le critère d'évolution spontané d'un système chimique, ce qui nécessite l'introduction de la fonction G et du potentiel chimique.

La notion d'affinité chimique n'est pas utilisée, le sens d'évolution spontanée d'un système hors d'équilibre, à température et pression fixées, est déterminé par le signe de $\Delta_r G$.

Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique. Entropie molaire standard absolue. Entropie standard de réaction

Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r .

État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.

Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à p et T fixées. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de Q_r et K° . Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.

Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Mettre une oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.

Commentaire du Jury :

A l'issu de la leçon, un élève doit être en mesure de répondre aux questions suivantes :

- le système chimique étudié est-il au repos chimique ou évolue-t-il ?
- Dans le cas d'une transformation spontanée, dans quel sens évolue le système ?
- L'état final en fin d'évolution est-il un état d'équilibre chimique ?
- Quelle est la composition du système en fin d'évolution ?

Il ne faut pas parler d'affinité chimique !

Bibliographie

- ♣ *Chimie MP (blanc)*, Grécias
- ♣ *Chimie PSI (bleu et orange)*, Grécias
- ♣ *Florilège de chimie pratique*, Daumarie
- ♣ *BUP 2005, 99, 879(1), 1173-1179, p.111*

Base de la leçon (j'avais pas trouvé celui de PSI)
 Ex pour la partie 2
 Coeff de partage
 Seringue de NO₂

Prérequis

- Premier principe de la thermodynamique
- Différentielle de G
- Enthalpie standard de réaction

Expériences

- ♣ Dépendance en pression et température de l'équilibre NO₂/N₂O₄

Table des matières

1	Second principe de la thermodynamique en Chimie	3
1.1	Choix du potentiel	3
1.2	Application du second principe	4
1.3	Condition d'évolution et d'équilibre	4
2	Évolution d'un système chimique	5
2.1	Calcul de $\Delta_r G$ à partir du potentiel chimique	5
2.2	Influence des paramètres extérieurs	5
2.2.1	Influence de la température sur K^o	6
2.2.2	Influence de la pression et de la quantité sur Q	7
2.2.3	Principe de Le Châtelier	7
2.3	Relation entre constantes d'équilibre	8
3	État final d'un système chimique : exercices résolus	8
3.1	Exercices	8
3.2	Équilibre chimique	10
3.3	Transformation totale	10

Introduction

Le premier principe de la thermodynamique, que nous avons étudié dans une leçon précédente, nous a permis, au cours d'expériences de calorimétrie par exemple, d'étudier la quantité d'énergie dégagée par une réaction chimique. Cependant nous avons toujours considéré que la réaction avait lieu. Existe-t-il un moyen autre que l'expérience de déterminer si une réaction a lieu ? Peut-on exploiter cela pour optimiser des procédés chimiques ?

1 Second principe de la thermodynamique en Chimie

7. Application du second principe à une transformation chimique	
Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.	Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées. Prévoir le sens d'évolution à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction. Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

Pour décrire un système thermodynamique, il existe plusieurs ensembles de variables. Les variables T, P, n_i sont particulièrement adaptées, on les appelle **variables de Gibbs**. Cependant quand le système est le siège d'une réaction chimique, on peut remplacer les n_i par l'avancement ξ , on parle alors de variables de **De Donder**.

On rappelle que l'avancement correspond à la variation des quantités de matières de réactifs et de produits entre l'état i initial et un instant t. L'avancement infinitésimal est défini par : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$

On considère un système monophasé à **T et P constantes**, où se déroule la réaction chimique d'avancement ξ

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (1)$$

1.1 Choix du potentiel

Dans ces conditions l'utilisation de G enthalpie libre est un bon choix. En effet G dépend des variables T, P et ξ comme suit :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (2)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi \quad (3)$$

On nomme **enthalpie libre de réaction** :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (4)$$

1.2 Application du second principe

Rappelons brièvement le second principe :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{creation} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{creation} \quad \text{avec } \delta S_{creation} \geq 0 \quad (5)$$

On repars de la définition de G :

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) \quad (6)$$

Or on a que $dU = TdS - PdV = \delta W + \delta Q$. Ainsi on peut réinjecter dans les équation précédente et trouver :

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_{creation} \quad (7)$$

Du fait du caractère monobare et monotherme de la réaction considérée, on a :

$$dG = \Delta_r G d\xi = -T\delta S_{creation} \leq 0 \quad (8)$$

Cette équation fondamentale nous donne une condition d'évolution du système !

1.3 Condition d'évolution et d'équilibre

En effet le second principe donne une condition d'évolution du système : le système évolue toujours dans le sens de la maximisation (sous contraintes) de l'entropie. C'est exactement ce que l'on a ici ! Le **signe** de $\delta_r G$ prédit le sens d'évolution du système !

- $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$, le système évolue dans le sens direct.
- $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$, le système évolue dans le sens indirect.
- $\Delta_r G = 0 \Rightarrow d\xi = 0$, le système est à l'équilibre.

En un graphique comme en cent :

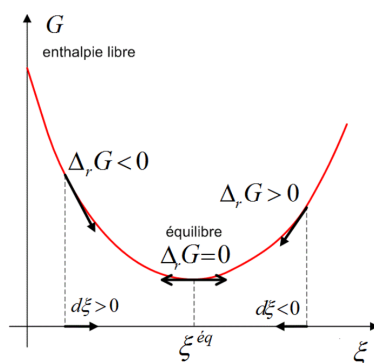


FIGURE 1 – L'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique pour la réaction chimique. Sa valeur à T et P constants va être minimiser selon la seule variable libre : ξ .

2 Évolution d'un système chimique

2.1 Calcul de $\Delta_r G$ à partir du potentiel chimique

On a vu que $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$. On écrit alors

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G &= \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \\
 &= \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \\
 &= \sum_i \nu_i \mu_i \\
 &= \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) \\
 &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)
 \end{aligned} \tag{9}$$

On reconnaît le quotient réactionnel $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$, et on sait que $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ (relation appelée loi d'action de masse ou relation de Guldberg et Waage) donc on a finalement

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ} \right) \tag{10}$$

En comparant Q et K° , on peut prévoir l'évolution du système :

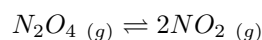
- Si $Q < K^\circ$, alors $\Delta_r G < 0$ donc le système évolue dans le sens direct
- Si $Q = K^\circ$, alors $\Delta_r G = 0$ donc le système est à l'équilibre chimique
- Si $Q > K^\circ$, alors $\Delta_r G > 0$ donc le système évolue dans le sens indirect

Q et K° dépendent des paramètres extérieurs tels que la pression, la concentration ou la température. Il faut donc connaître leur dépendance en ces paramètres.



2.2 Influence des paramètres extérieurs

Pour illustrer l'influence des paramètres extérieurs sur l'évolution d'un équilibre, on va utiliser l'exemple de l'équilibre



	$N_2O_4 (g)$	$2NO_2 (g)$	$n_{\text{tot, gaz}}$
État initial	n_0	n_1	$n_0 + n_1 + n_{\text{inerte}}$
Équilibre	$n_0 - \xi$	$n_1 + 2\xi$	$n_0 + n_1 + n_{\text{inerte}} + \xi$

Le quotient réactionnel de l'équilibre s'écrit

$$Q = \frac{a(\text{NO}_2)^2}{a(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^o} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{tot, gaz}}} P\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{tot, gaz}}} P \cdot P^o}$$

d'où, en utilisant le tableau d'avancement,

$$Q(\xi, P, n_0, n_1) = \frac{(n_1 + 2\xi)^2}{(n_0 - \xi)n_{\text{tot, gaz}}} \frac{P}{P^o} = \frac{(n_1 + 2\xi)^2}{(n_0 - \xi)(n_0 + n_1 + n_{\text{inerte}} + \xi)} \frac{P}{P^o} \quad (11)$$

L'équilibre est défini par $\Delta_r G = 0$, ce qui revient à avoir :

$$\text{Equilibre chimique} \iff K^o(T) = Q(\xi, P, n_0, n_1) = \frac{(n_1 + 2\xi)^2}{(n_0 - \xi)(n_0 + n_1 + n_{\text{inerte}} + \xi)} \frac{P}{P^o} \quad (12)$$

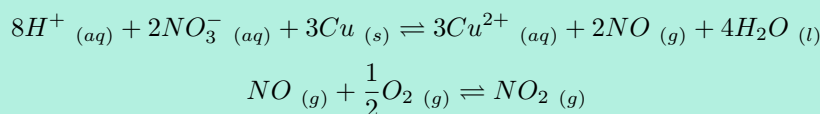


Seringue de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$

➤ BUP 2005, 99, 879(1), 1173-1179, p.111

🕒 ➤ <https://youtu.be/L6GfhqoCz8Y>

Sous hotte dans un cristallisoir contenant un peu d'eau, déposer des copeaux de cuivre ($\simeq 5\text{g}$). Placer un entonnoir à l'envers au-dessus pour confiner le cuivre. À l'aide d'une pipette Pasteur, introduire (par la tubulure de l'entonnoir) de l'acide nitrique concentré (16mol/L).



On remplit 3-4 seringues de $\text{NO}_2_{(g)}$. On atteint alors un équilibre entre $\text{NO}_2_{(g)}$ (gaz roux) et $\text{N}_2\text{O}_4_{(g)}$ (gaz incolore).

• Influence de la température :

On trempe la seringue dans de l'eau froide, puis dans de l'eau chaude. La seringue "froide" s'éclaircit (mais pas énormément), la seringue "chaude" est visiblement plus foncée. Comme la réaction de dismutation est exothermique, l'équilibre va se déplacer vers le réactif quand la température croît, d'où l'augmentation de la pression partielle en N_2O_4 dans la seringue.

• Influence de la pression :

On enfonce rapidement le piston pour augmenter la pression du gaz à T constante. On observe tout d'abord une coloration plus foncée car la concentration en dioxyde d'azote augmente rapidement. En attendant un peu on atteint un nouvel équilibre et le gaz est moins coloré.

2.2.1 Influence de la température sur K^o

L'évolution de $K^o(T)$ est donnée par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d\ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} \quad (13)$$

On peut interpréter cette relation de la façon suivante :

- Si la réaction est exothermique : $\Delta_r H^\circ < 0$ donc $\frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0 : \ln(K^\circ)$ et donc K° diminue si T augmente.
Une augmentation de T fait diminuer K° . Si était à l'équilibre, on avait $Q = K^\circ$. Puisque K° a diminué, on se retrouve avec $Q > K^\circ$ donc on a **évolution dans le sens indirect de l'équilibre**.
- Si la réaction est endothermique : $\Delta_r H^\circ > 0$ donc $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0 : \ln(K^\circ)$ et donc K° augmente si T augmente.
Une augmentation de T fait augmenter K° . Si était à l'équilibre, on avait $Q = K^\circ$. Puisque K° a augmenté, on se retrouve avec $Q < K^\circ$ donc on a **évolution dans le sens direct de l'équilibre**.

Pour l'équilibre $N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2NO_2 (g)$, la réaction est endothermique donc $\Delta_r H^\circ > 0$. Une augmentation de température déplace donc l'équilibre dans le sens direct *i.e.* dans le sens de formation de NO_2 . C'est bien ce qu'on observe lorsque la seringue chaude est plus foncée que la seringue froide.

Démonstration de Van't Hoff

Voir https://fr.wikipedia.org/wiki/Relation_de_van_'t_Hoff. La démonstration utilise la relation de Gibbs-Helmoltz https://fr.wikipedia.org/wiki/Relation_de_Gibbs-Helmholtz.

2.2.2 Influence de la pression et de la quantité sur Q

On a vu que la température changeait la valeur de K° et rendait invalide la relation $Q = K^\circ$. Cependant, il est aussi possible de changer la valeur de Q pour invalider cette relation. Q ne dépend pas de la température contrairement à K° , mais on a vu qu'il dépendait de la pression P et des quantités initiales n_0 et n_1 d'espèce chimique.

Remarque

Q peut aussi dépendre de la quantité d'une espèce **gazeuse** qui n'intervient pas dans l'équilibre car on doit prendre en compte cette quantité quand on calcule $n_{\text{tot, gaz}}$.

Pour l'équilibre $N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2NO_2 (g)$, on a $Q(\xi, P, n_0, n_1) = \frac{(n_1 + 2\xi)^2}{(n_0 - \xi)(n_0 + n_1 + n_{\text{inerte}} + \xi)} \frac{P}{P^\circ}$. En partant d'un équilibre établi ($Q = K^\circ$), on en déduit que :

- Si la pression P augmente, Q augmente aussi et donc $Q > K^\circ$. Ainsi, $\Delta_r G > 0$ donc l'équilibre évolue dans le sens indirect, *i.e.* dans le sens de consommation de NO_2 . C'est bien ce qu'on observe lorsque le gaz devient moins coloré qu'on appuie sur le piston.
- Si on ajoute du réactif N_2O_4 , n_0 augmente donc Q diminue. Alors $Q < K^\circ$ donc on a évolution dans le sens direct *i.e.* dans le sens de consommation de N_2O_4 .
- Si on ajoute du produit NO_2 , n_1 augmente donc Q augmente. Alors $Q > K^\circ$ donc on a évolution dans le sens indirect *i.e.* dans le sens de consommation de NO_2 .
- Si on ajoute un gaz inerte, n_{inerte} augmente donc Q diminue. Alors $Q < K^\circ$: on a évolution dans le sens direct.

2.2.3 Principe de Le Châtelier

Le principe de le Chatelier correspond à un principe dit *de modération*. Si l'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 l'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.

Si l'on comprime un mélange qui dégaze plus de gaz qu'il n'en consomme, la réaction va également se passer en sens inverse, de façon à contrecarrer la modification.

2.3 Relation entre constantes d'équilibre

Comme on l'a vu au cours des leçons précédentes sur le premier principe, il est possible de déterminer des $\Delta_r H^\circ$ par le calcul à l'aide de chemins fictifs et de valeurs tabulées, et bien il est également tout à fait possible de le faire pour $\delta_r G$.

Ainsi les cycles de Heiss et les combinaisons linéaires sont toujours d'actualité. Cependant, les valeurs les plus souvent tabulées sont les $\Delta_r H^\circ$ et les S° . Il existe cependant un lien direct entre ces deux valeurs et $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T) \quad (14)$$

Mais dans le cadre de l'approximation d'Ellingham on pose que la dépendance en T de $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$ est nulle, et donc que :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (15)$$

3 État final d'un système chimique : exercices résolus

3.1 Exercices

✦ Les nouveaux précis, Chimie MP-PT, Mesplède

Application 1 Synthèse de l'ammoniac

Soit l'équation bilan de la réaction de synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\frac{1}{2}} 2\text{NH}_3(\text{g})$.

a) Quelle est l'expression générale de l'affinité chimique de la réaction en fonction des μ_B^0 et des p_B ?

b) Dans un réacteur maintenu à 300 bar, on mélange à 450 °C, 2 moles d'ammoniac, 1 mole de diazote et 5 moles de dihydrogène.

Quelle est l'affinité chimique du système sachant que $\mathcal{A}^0(723 \text{ K}) = -65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$?

c) Dans quel sens va se produire la réaction chimique ?

Solution

a) Il faut revenir à la définition de l'affinité.

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(T, p, \xi) &= -\sum_B \nu_B \mu_B = \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} - 2\mu_{\text{NH}_3} \\ &= \mu_{\text{N}_2}^0 + 3\mu_{\text{H}_2}^0 - 2\mu_{\text{NH}_3}^0 + RT \ln \frac{p_{\text{N}_2}}{p^0} + 3RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} - 2RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}}{p^0}. \end{aligned}$$

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \times (p^0)^2}{p_{\text{N}_2} \times p_{\text{H}_2}^3}, \text{ avec } \mathcal{A}^0(T) = \mu_{\text{N}_2}^0 + 3\mu_{\text{H}_2}^0 - 2\mu_{\text{NH}_3}^0.$$

$$\text{b) } p_{\text{N}_2} = \frac{1}{1+2+5} \times 300 = 37,5 \text{ bar ; } p_{\text{H}_2} = \frac{5}{1+2+5} \times 300 = 187,5 \text{ bar ;}$$

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{2}{1+2+5} \times 300 = 75 \text{ bar.}$$

Toutes ces pressions partielles sont calculées dans l'état initial du système.

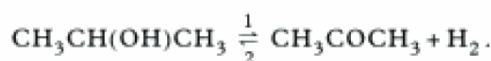
$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -65\,000 - 8,314 \times 723 \ln \frac{75^2 \times 1^2}{37,5 \times 187,5^3} = -738 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) La réaction chimique évolue dans le sens où $\mathcal{A} d\xi > 0$, or $\mathcal{A} < 0$: la réaction va donc se produire dans le sens 2, avec dissociation de l'ammoniac.

Attention : remplacer \mathcal{A} par $-\Delta_r G$

Application 2 Synthèse de la propanone

La propanone est obtenue par déshydrogénation du propan-2-ol sur un catalyseur à base de cuivre selon l'équation bilan :



Les constantes d'équilibre $K^0(T)$ suivantes ont été déterminées :

T/K	416,7	455,7	491,6
$K^0(T)$	0,124	0,525	1,57

- a) Déterminer les grandeurs $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ pour cette réaction.
 b) En déduire $K^0(440 \text{ K})$.
 c) On mélange à 440 K, 1 mole de propanone, 1 mole de dihydrogène et 1 mole de propan-2-ol sous la pression constante de 3 bar.
 Dans quel sens la réaction évolue-t-elle ?

Solution

a) Relions $\ln K^0(T)$ aux grandeurs standard de réaction :

$$\ln K^0(T) = \frac{\mathcal{A}^0(T)}{RT} = -\frac{(\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}.$$

$\ln K^0(T)$ est donc une fonction affine de $\frac{1}{T}$ de pente $-\frac{\Delta_r H^0}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta_r S^0}{R}$.

T/K	416,7	455,7	491,6
10^3 K/T	2,40	2,19	2,03
$K^0(T)$	0,124	0,525	1,57
$\ln K^0(T)$	-2,087	-0,644	0,451

$$\text{Pente : } -\frac{\Delta_r H^0}{R} = \frac{0,451 - (-2,087)}{(2,03 - 2,40) \cdot 10^{-3}}.$$

$$\Delta_r H^0 \approx 57,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

À 491,6 K :

$$\ln K^0(491,6 \text{ K}) = -\frac{(\Delta_r H^0 - 491,6\Delta_r S^0)}{8,314 \times 491,6}$$

d'où : $\Delta_r S^0 \approx 120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{b) } \ln K^0(T) = \frac{-\Delta_r H^0 + T\Delta_r S^0}{RT}.$$

À 440 K :

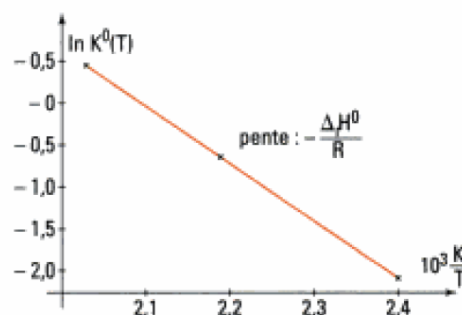
$$K^0(440 \text{ K}) = \exp\left(\frac{-57\,000 + 440 \times 120}{8,314 \times 440}\right) = 0,317.$$

c) Par définition : $Q(440 \text{ K}) = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}{p_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} p^0}$, ces pressions étant calculées dans l'état initial.

Or : $p_{\text{H}_2} = p_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = p_{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3} = 1 \text{ bar}$, d'où $Q(440 \text{ K}) = 1$.

$$\mathcal{A}(440 \text{ K}) = RT \ln \frac{K^0(440 \text{ K})}{Q(440 \text{ K})} = 8,314 \times 440 \ln \frac{0,317}{1} = -4\,200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'affinité du système initial étant négative, son évolution spontanée se fait dans le **sens 2**.



3.2 Équilibre chimique

✦ Grecias MP-PT p102 Exo4

Équilibre homogène, on fait l'exercice (synthèse industrielle du dihydrogène).

3.3 Transformation totale

✦ Grecias blanc et rouge-orange, MP-PT p95 résolution-type A-3 "Dismutation de FeO"

On montre le cas de transformation totale si $T \neq T_e$.

On parle de rupture d'équilibre lorsque l'une des phases condensées disparaît. On est pas dans un état d'équilibre, mais dans une situation de rupture, parce que l'un des composants est absent. Cela ne peut arriver qu'avec des composants solides.

Conclusion

Nous avons au cours de cette leçon introduit tous les outils théoriques pour comprendre les critères d'un équilibre chimique et voir comment se servir de ces connaissances pour déplacer un équilibre.

La thermodynamique est donc un bon outil pour appréhender l'équilibre d'une réaction, mais ne doit pas être considérée seule quand on veut faire une synthèse, en laboratoire ou dans une usine. La prise en compte des autres facteurs (cinétique, économique, énergétique, écologique...) pour optimiser une réaction sera d'ailleurs l'objet d'une future leçon.