



A23 – Équilibre et évolution d'un système, modélisé par une unique réaction chimique



- Calculer et interpréter la valeur d'une grandeur standard de réaction.
- Définir et interpréter la valeur d'une constante d'équilibre.
- Utiliser le critère d'évolution d'un système chimique.

Après l'enthalpie de réaction, ce chapitre vise d'abord à introduire les trois dernières grandeurs de réaction (entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et constante d'équilibre thermodynamique) de manière à établir un critère d'évolution/équilibre pour un système chimique modélisé par une unique réaction.

1. Entropie de réaction $\Delta_r S$ et Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

- Définir l'entropie de réaction et l'entropie standard de réaction.
- Indiquer dans quelle unité ces grandeurs sont exprimées dans le système international.



L'entropie de réaction dépend fortement de la composition du système !

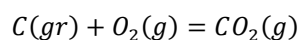
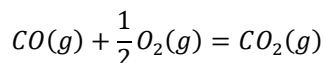
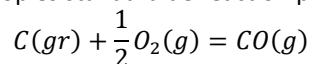
$$\Delta_r S(T, P, \text{compo}) \neq \Delta_r S^\circ(T)$$

- Interpréter le signe d'une entropie de réaction.



Chaîne d'oxydation du carbone

Calculer et commenter les valeurs d'entropies standard de réaction pour les réactions suivantes :



Données à 298 K : Entropies molaires standard $S_{m,i}^\circ$ en $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$C(\text{graph}) : 5,74 \quad ; \quad CO(\text{g}) : 197,7 \quad ; \quad CO_2(\text{g}) : 213,7 \quad ; \quad O_2(\text{g}) : 205,1$$



Grâce au troisième principe de la thermodynamique, l'entropie peut être calculée de façon absolue. C'est pour cette raison que les grandeurs entropiques tabulées sont les entropies molaires standard $S_{m,i}^\circ$ et non les entropies standard de formation $\Delta_f S^\circ$.

Ceci conduit à utiliser la définition de l'entropie de réaction $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$ et non la loi de Hess $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f S_i^\circ$ pour calculer une entropie standard de réaction.

2. Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ et constante d'équilibre $K^\circ(T)$

2.1. DEFINITIONS ET SENS PHYSIQUE

- Définir l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. Indiquer l'unité dans laquelle elle est exprimée dans le SI.
- Définir la constante d'équilibre $K^\circ(T)$.
- Indiquer quel(s) paramètre(s) influencent la valeur de ces deux grandeurs de réaction.
- Proposer une interprétation à la valeur de ces grandeurs.
- Citer l'approximation d'Ellingham. En déduire une conséquence sur la dépendance de $\Delta_r G^\circ$ avec la température.



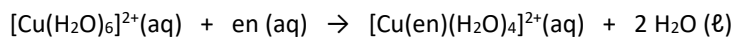
La valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre possède une double composante :

- un *facteur enthalpique* caractérisé par $\Delta_r H^\circ$
- un *facteur entropique* quantifié par $\Delta_r S^\circ$.

Ces deux facteurs sont antagonistes : une transformation très favorable ($K^\circ \gg 1$) peut avoir une enthalpie standard de réaction fortement négative (exothermique) et/ou une entropie standard de réaction fortement positive (forte augmentation du « désordre »).

Rappel sur l'effet chélate

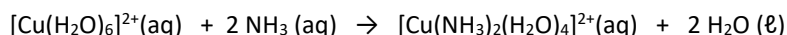
Comparons les constantes de formation de deux complexes, l'un contenant un ligand bidentate (éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), l'autre, un ligand monodentate (ammoniac NH_3), en veillant à maintenir un indice de coordination constant.



$$\Delta_r H_1^\circ = -54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

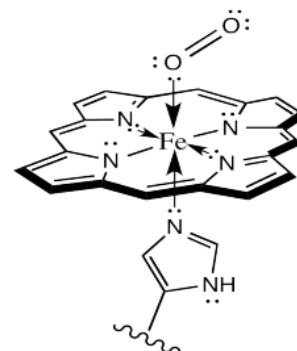
$$K_1^\circ = 4 \cdot 10^{10}$$



$$\Delta_r H_2^\circ = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^\circ = -8,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_2^\circ = 5 \cdot 10^7$$



La comparaison des grandeurs standard de réaction montre que la forte différence entre les constantes d'équilibre trouve essentiellement son origine dans les valeurs différentes des entropies standard de réaction. En effet, en première approximation, le terme enthalpique peut être estimé au moyen des énergies des liaisons rompues et créées. Or, dans les deux cas, deux liaisons $\text{Cu}-\text{O}$ sont rompues et deux liaisons $\text{Cu}-\text{N}$ sont créées.

En revanche, sur le plan entropique, l'utilisation d'un ligand polydentate entraîne une augmentation du nombre d'entités (passage de 2 entités de « réactifs » à 3 entités de « produits »), alors qu'avec des ligands monodentate, il n'y a pas d'évolution du nombre d'entités dans le milieu. L'utilisation de ligands polydentate conduit donc à une forte augmentation du nombre de micro-états possibles, ce qui explique la différence d'ordre de grandeur des constantes d'équilibre. Cette situation est connue sous le nom d'**effet chélate**.

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R}\right)$$

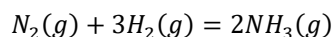
Les complexes à ligands polydentate sont beaucoup plus stables ce qui explique leur abondance remarquable dans les milieux biologiques.

2.2. CALCUL DE LA VALEUR D'UNE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

- Méthode 1 : à partir des valeurs d'enthalpie et d'entropie standard de réaction :



La synthèse industrielle de l'ammoniac a connu un bond au début du 20^{ème} siècle grâce à la mise au point du procédé Haber (1909). Ce procédé a une importance économique considérable car il permet de valoriser le diazote, peu réactif et très abondant, et conduit à la formation d'ammoniac, utilisé notamment dans la formulation des engrais. D'un point de vue opératoire, une catalyse hétérogène est nécessaire pour que la cinétique de la transformation devienne acceptable à l'échelle industrielle. La réaction chimique modélisant cette transformation est :



Calculer la valeur de la constante d'équilibre associée à cette réaction à 298 K.

Données thermodynamiques à 298 K :

	$NH_3(g)$	$H_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-46,0	-	-
$S_m^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	192,77	130,68	191,61



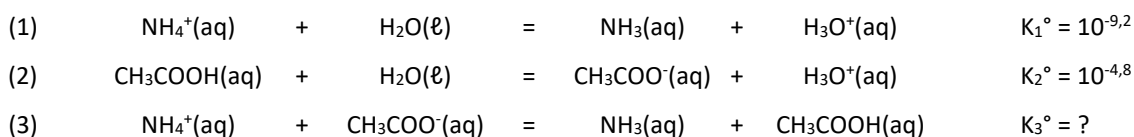
Il faut convertir les kJ en J dans les calculs de K° .

Si la valeur trouvée pour K° est très proche de 1, vérifiez que vous n'avez pas oublié cette conversion.

- Méthode 2 : à partir d'une combinaison linéaire d'équations de réactions



Calculer la constante d'équilibre $K^\circ(298\text{ K})$ de la réaction acido-basique (3) à partir des constantes d'équilibre des réactions d'équations (1) et (2) :



- Méthode 3 (rare) : à partir des enthalpies libres standard de formation

En exploitant la loi de Hess, l'enthalpie libre standard de réaction peut être calculée à partir des enthalpies libres standard de formation.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta_f G_i^\circ(T)$$

Par convention, les enthalpies libres standard de formation sont nulles, quelle que soit la température, pour les constituants physico-chimiques de référence d'éléments chimiques et pour le proton solvaté.

$$\Delta_f G^\circ(ESRE) = 0 \text{ et } \Delta_f G^\circ(H^+(aq)) = 0$$

Exemple : pour la réaction d'équation $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

$$\Delta_r G^\circ(298K) = -1 \times \Delta_f G^\circ(N_2(g), 298K) - 3 \times \Delta_f G^\circ(H_2(g), 298K) + 2 \times \Delta_f G^\circ(NH_3(g), 298K)$$

$$\Delta_r G^\circ(298K) = -1 \times 0 - 3 \times 0 + 2 \times \Delta_f G^\circ(NH_3(g), 298K)$$

$$\Delta_r G^\circ(298K) = 2 \times \Delta_f G^\circ(NH_3(g), 298K)$$

• Méthode 4 (rare) : à partir des potentiels chimiques standard

En exploitant la définition de l'enthalpie libre standard de réaction, et en remarquant que les enthalpies libres molaires partielles s'identifient aux potentiels chimiques, l'enthalpie libre standard de réaction peut être calculée à partir des potentiels chimiques standard.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$$

Par convention, le potentiel chimique standard du proton solvaté est nul quelle que soit la température :

$$\mu(H^+(aq)) = 0$$

Exemple : pour la réaction acide-base d'équation $CH_3COOH(aq) = CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -1 \times \mu^\circ(CH_3COOH(aq), T) + 1 \times \mu^\circ(CH_3COO^-(aq), T) + 1 \times \mu^\circ(H^+(aq), T)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \mu^\circ(CH_3COO^-(aq), T) - \mu^\circ(CH_3COOH(aq), T)$$

$$K_a^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\mu^\circ(CH_3COOH(aq), T) - \mu^\circ(CH_3COO^-(aq), T)}{RT}\right)$$

Ainsi, la valeur d'une constante d'acidité d'un couple acide-base (ou d'un pK_a) peut être interprétée en comparant les stabilités de l'acide et de sa base conjuguée.

Retour sur l'interprétation d'une constante d'acidité

La constante d'acidité K_a d'un couple acide-base est associée à l'équation de réaction :



La définition de l'enthalpie libre standard de réaction et la nullité, par convention, du potentiel chimique standard du proton solvaté, impliquent que la valeur de la constante d'acidité est directement liée à la différence de potentiels chimiques standard de l'acide et de sa base conjuguée.

$$\Delta_r G^\circ = \mu^\circ(A^-, aq) + \mu^\circ(H^+, aq) - \mu^\circ(AH, aq)$$

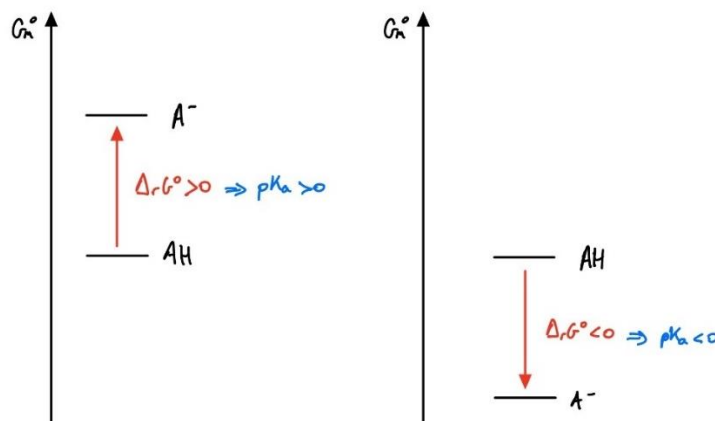
$$\Delta_r G^\circ = \mu^\circ(A^-, aq) - \mu^\circ(AH, aq)$$

$$pK_a = \frac{1}{RT \ln(10)} \cdot (\mu^\circ(A^-, aq) - \mu^\circ(AH, aq))$$

Dès lors, l'acide est d'autant plus fort (i.e le pK_a d'autant plus faible) que la base est stabilisée par rapport à l'acide.

Si on analyse la valeur d'un pK_a par rapport à 0, deux cas se présentent :

- $pK_a > 0 \Rightarrow \mu^\circ(A^-, aq) > \mu^\circ(AH, aq)$: l'acide est plus stable que la base
- $pK_a < 0 \Rightarrow \mu^\circ(A^-, aq) < \mu^\circ(AH, aq)$: la base est plus stable que l'acide

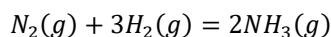


2.3. RELATION DE VAN'T HOFF

- Énoncer la relation de van't Hoff.
- Indiquer le sens de variation de la constante d'équilibre K° avec T :
 - Pour une transformation endothermique,
 - Pour une transformation athermique,
 - Pour une transformation exothermique.



Synthèse de l'ammoniac (suite) :



À la température de 400 K, La valeur de la constante d'équilibre est $K^\circ(400K) = 46,3$.
Calculer la valeur de la constante d'équilibre à 470 K.

Données thermodynamiques à 298 K :

	$NH_3(g)$	$H_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	-46,0	-	-
$S_m^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	192,77	130,68	191,61

2.4. TEMPERATURE D'INVERSION

- Dans l'approximation d'Ellingham, tracer la courbe donnant les variations de $\Delta_r G^\circ(T)$ est une fonction affine de la température. Interpréter les différents domaines.
- Définir la température d'inversion d'un équilibre et en donner une interprétation physique.



Synthèse de l'ammoniac (suite) : $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

Calculer la valeur de la température d'inversion et comparer avec les valeurs obtenues en 2.3.

3. Critère d'évolution d'un système chimique

3.1. RELATION DE DE DONDER

- Par application des deux principes de la thermodynamique, pour un système soumis uniquement aux forces pressantes et tel que $P = P_{ext} = cte$ et $T = T_{ext} = cte$, relier l'enthalpie libre de réaction et l'entropie créée (relation de de Donder).
- En déduire le critère d'évolution d'un système chimique en équilibre thermomécanique avec le milieu extérieur.

3.2. FORME PRATIQUE DU CRITERE D'ÉVOLUTION

- Rappeler la forme générale du potentiel chimique d'un constituant dans l'approximation des mélanges idéaux.
- Montrer que $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln(Q_r)$.
- Montrer que la comparaison de Q_r et K° permet de déterminer si un système doit évoluer ou non.
- Justifier que l'on n'observe pas toujours d'évolution alors qu'elle est prévue par la thermodynamique.

4. Systèmes homogènes vs systèmes hétérogènes : approche graphique

4.1. POSITION DU PROBLEME

Soit un système fermé, évoluant à T, P constantes, modélisé par une unique réaction chimique d'équation $0 = \sum_i \nu_i B_i$.

L'enthalpie libre du système, a priori dépendante de T, P et ξ , ne dépend ici que de ξ puisque T et P sont fixées.

L'enthalpie libre du système s'exprime de la façon suivante :

$$G(T, P, \xi) = G(\xi) = \sum_i n_i(\xi) \cdot \mu_i(\xi)$$

Le critère d'évolution d'un système chimique en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur est tel que :

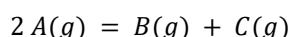
$$\Delta_r G \cdot d\xi < 0$$

Par définition, $\Delta_r G(\xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$: $\Delta_r G$ s'identifie au coefficient directeur de la tangente à la courbe $G = f(\xi)$ au point d'abscisse ξ .

L'objectif de cette partie est d'illustrer par une **approche graphique**, le lien entre le caractère de potentiel thermodynamique de l'enthalpie libre pour une transformation isotherme isobare et le critère d'évolution/équilibre tel que présenté dans les classes précédentes (comparaison de K^o et Q_r).

4.2. EXEMPLE 1 : SYSTEME HOMOGENE GAZEUX

Soit un système homogène gazeux siège d'une transformation isotherme isobare ($T = 298 \text{ K}, P = P^o = 1 \text{ bar}$) modélisée par la réaction d'équation :



À la température considérée, la constante d'équilibre a pour valeur : $K^o = 4$.

Pour un état quelconque, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{P_B P_C}{P_A^2} = \frac{x_B^g x_C^g P^2}{(x_A^g)^2 P^2} = \frac{n_B n_C}{n_A^2}$$

Tableau d'avancement :

	2 A(g)	=	B(g)	+	C(g)	
État initial	n		-		-	$\xi_{\min} = 0 \quad \xi_{\max} = n/2$
État qq	$n - 2\xi$		ξ		ξ	$n_{\text{tg}} = n$

Expression de l'enthalpie libre :

$$G(\xi) = \sum_i n_i(\xi) \cdot \mu_i(\xi)$$

$$G(\xi) = (n - 2\xi) \cdot \mu_{A(g)}(\xi) + \xi \cdot \mu_{B(g)}(\xi) + \xi \cdot \mu_{C(g)}(\xi)$$

$$G(\xi) = n \cdot \mu_{A(g)}(\xi) + \xi \cdot \underbrace{(\mu_{B(g)}(\xi) + \mu_{C(g)}(\xi) - 2\mu_{A(g)}(\xi))}_{\Delta_r G(\xi)}$$

$$G(\xi) = n \cdot \left(\mu_{A(g)}^o + RT \ln \frac{P_A}{P^o} \right) + \xi \cdot \Delta_r G(\xi)$$

Accès à la dérivée de cette fonction :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G(\xi) = RT \ln\left(\frac{Q_r(\xi)}{K^o}\right) = RT \ln\left(\frac{\xi^2}{4 \cdot (n - 2\xi)^2}\right)$$

La dérivée s'annule pour :

$$\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow \xi^2 = 4 \cdot (n - 2\xi)^2 \Rightarrow \xi = \pm 2 \cdot (n - 2\xi) \Rightarrow \begin{cases} \xi = \frac{2n}{5} \\ \xi = \frac{2n}{3} \end{cases}$$

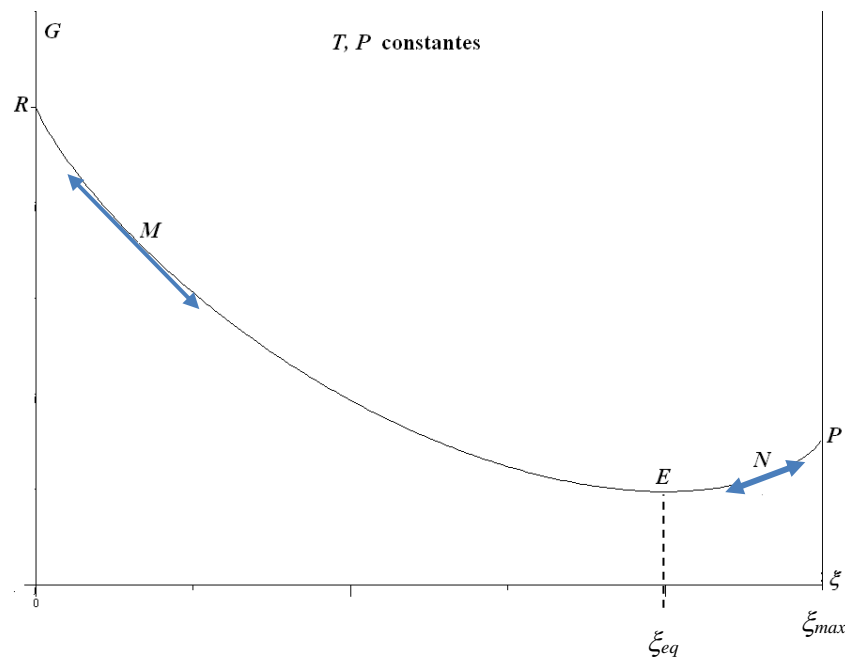
La seule solution physiquement acceptable est $\xi = \frac{2n}{5}$ puisque l'avancement est borné : $\xi \in [\xi_{min} ; \xi_{max}] = \left[0 ; \frac{n}{2}\right]$

Finalement, la valeur de l'avancement à l'équilibre est : $\xi_{eq} = \frac{2n}{5}$

Tableau de variations de $G(\xi)$:

ξ	0		$\frac{2n}{5}$		$\frac{n}{2}$
$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$	$-\infty$	-	0	+	$+\infty$
$G(\xi)$	↘			↗	

Tracé de la courbe $G(\xi)$:



Évolution du système selon sa composition à l'état initial :

- Si les réactifs sont seuls présents à l'état initial (point représentatif de l'état initial = R) :
 - L'enthalpie libre de réaction initiale est négative $\Delta_r G_{El} < 0 \Rightarrow d\xi > 0$ en vertu du critère d'évolution. Le système évolue dans le sens direct, consomme le réactif A et produit les espèces B et C ;
 - Lors de son évolution, l'enthalpie libre de réaction reste négative jusqu'à s'annuler au point E.
 - Arrivé en E, la composition du système cesse d'évoluer : l'équilibre chimique est atteint, les réactifs et produits coexistent. La composition du système n'évolue plus car les réactions de sens direct et sens inverse compensent leurs effets.

- De façon symétrique, si seuls les produits sont initialement introduits (et en même quantité puisque le calcul littéral a été mené avec $n_B = n_C$), l'enthalpie libre de réaction initiale est positive $\Delta_r G_{\text{El}} > 0 \Rightarrow d\xi < 0$: le système évolue dans le sens inverse jusqu'à atteindre la composition associée au point E .
- Dans les deux cas, l'état final est un équilibre chimique : aucune espèce chimique n'a disparu du milieu. En effet, cette situation aurait entraîné une divergence de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$:
 - Dans le premier exemple (mélange initial ne contenant que le réactif $Q_{r,\text{init}} = 0$, évolution dans le sens direct puisque $Q_{r,\text{init}} < K^o$), la disparition du réactif aurait fait tendre le quotient réactionnel Q_r vers l'infini ce qui aurait entraîné une évolution dans le sens inverse puisqu'alors $Q_r > K^o$. En pratique, l'évolution du système est arrêtée avant la disparition totale du réactif.
 - Dans le second exemple (mélange initial ne contenant que les produits $Q_{r,\text{init}} = \infty$, évolution dans le sens inverse puisque $Q_{r,\text{init}} > K^o$), la disparition d'un produit aurait entraîné la nullité du quotient réactionnel Q_r ce qui aurait induit une évolution dans le sens direct puisqu'alors $Q_r < K^o$. En réalité, l'évolution du système est arrêtée avant la disparition totale du produit.



1. Le calcul mené ici pour un système gazeux à pression constante se transpose sans aucune modification au cas des mélanges idéaux en phase liquide : l'activité est telle que $a_i = x_i$ au lieu de $a_i = x_i P/P^o$ avec $P = cte$.
2. De manière générale, pour des systèmes homogènes, l'état final d'évolution correspond toujours à l'état d'équilibre chimique caractérisé par la relation de Guldberg-Waage $Q_{r,f} = K^o$.



Capacité numérique : Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.

Lien capytale : <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/a5f2-630657/mln>

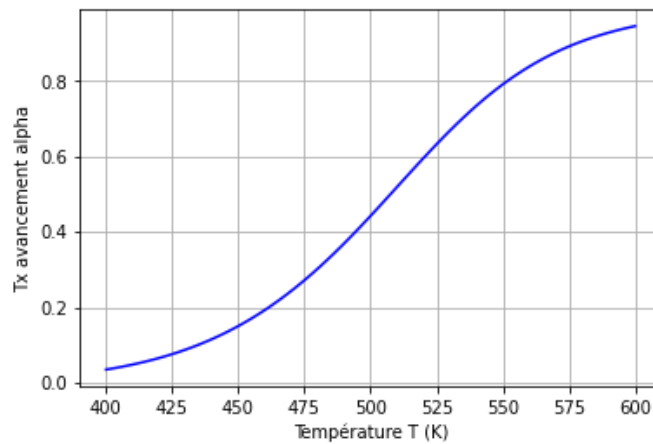
On considère l'équilibre en phase gaz entre le pentachlorure de phosphore et le trichlorure de phosphore, modélisé par la réaction d'équation : $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$.

Une quantité de matière n_0 de PCl_5 est introduite dans une enceinte au sein de laquelle la pression totale est maintenue constante et égale à $P = 2,0 \text{ bar}$.

Compléter le script python reproduit ci-dessous dans le but de calculer le taux d'avancement α de la dissociation en fonction de la température imposée et d'obtenir le graphique $\alpha = f(T)$.

	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-375	-287	0
$S_m^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	365	312	223

Graphique généré par le script :



Notice :

`scipy.optimize.newton(f, x0)`

Find a zero of a real or complex function using the Newton-Raphson method.

f : *callable*

The function whose zero is wanted. It must be a function of a single variable of the form $f(x, a, b, c, \dots)$, where a, b, c, \dots are extra arguments that can be passed in the *args* parameter.

x0 : *float, sequence, or ndarray*

An initial estimate of the zero that should be somewhere near the actual zero.

Code :

```
##IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import newton

##CONSTANTES/PARAMETRES DIVERS
R = 8.31      #constante des gaz parfaits en J/K/mol
P = 2        #pression totale en bar
Pstd = 1     #pression standard en bar

##DONNEES THERMODYNAMIQUES
DrHo = (375-287)*1E3      #enthalpie standard de réaction en J/mol
DrSo = (-365+312+223)    #entropie standard de réaction en J/K/mol

#CREATION D'UN TABLEAU DE VALEURS DE TEMPERATURES
Temp = np.linspace(400,600,100)

#CALCUL DU TAUX D'AVANCEMENT POUR CHAQUE TEMPERATURE
alpha = []      #liste des valeurs du taux d'avancement

for T in Temp :
    DrGo = DrHo - T*DrSo
    K=np.exp(-DrGo/(R*T))

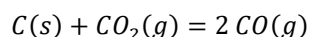
    def GW(a) :
        #fonction dont la racine est le taux d'avancement
        return ***à compléter***

    alpha.append(newton(GW, .5))

#CREATION D'UN GRAPHIQUE
plt.figure()
plt.plot(Temp,alpha,'b-')
plt.xlabel('Température T (K)')
plt.ylabel('Tx avancement alpha')
plt.grid(True)
plt.show()
```

4.3. EXEMPLE 2 : SYSTEME HETEROGENE

Soit un système dans lequel du carbone graphite et du dioxyde de carbone sont mis en présence à pression et température constantes ($T = 298\text{ K}$, $P = P^o = 1\text{ bar}$). La transformation qui se déroule est modélisée par la réaction d'équation :



Pour un état quelconque, le quotient de réaction s'écrit, puis se simplifie ($P = P^o$) :

$$Q_r = \frac{(a_{CO})^2}{a_C \cdot a_{CO_2}} = \frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2} \cdot P^o} = \frac{(n_{CO})^2}{n_{CO_2} \cdot n_{gaz}} \cdot \frac{P}{P^o} \Rightarrow Q_r = \frac{(n_{CO})^2}{n_{CO_2} \cdot n_{gaz}}$$

Le bilan de matière se met sous la forme d'un tableau d'avancement :

	C(s)	+	CO ₂ (g)	=	2 CO(g)	
État initial	n_1		n_2		0	$\xi_{\min} = 0$ $\xi_{\max} = \min(n_1, n_2)$
État qq	$n_1 - \xi$		$n_2 - \xi$		2ξ	$n_{gaz} = n_2 + \xi$

$$Q_r = \frac{4 \xi^2}{(n_2 - \xi)(n_2 + \xi)}$$

Expression de l'enthalpie libre :

$$G(\xi) = \sum_i n_i(\xi) \cdot \mu_i(\xi)$$

$$G(\xi) = (n_1 - \xi) \cdot \mu_{C(s)}(\xi) + (n_2 - \xi) \cdot \mu_{CO_2(g)}(\xi) + 2\xi \cdot \mu_{CO(g)}(\xi)$$

$$G(\xi) = n_1 \cdot \mu_{C(s)}(\xi) + n_2 \cdot \mu_{CO_2(g)}(\xi) + \xi \cdot \underbrace{(2\mu_{CO(g)}(\xi) - \mu_{C(s)}(\xi) - \mu_{CO_2(g)}(\xi))}_{\Delta_r G(\xi)}$$

$$G(\xi) = n_1 \cdot \mu_{C(s)}(\xi) + n_2 \cdot \mu_{CO_2(g)}(\xi) + \xi \cdot \Delta_r G(\xi)$$

Accès à la dérivée de cette fonction :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G(\xi) = RT \ln\left(\frac{Q_r(\xi)}{K^o}\right) = RT \ln\left(\frac{4 \xi^2}{K^o(n_2^2 - \xi^2)}\right)$$

La dérivée s'annule pour :

$$\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow 4\xi^2 = K^o \cdot (n_2^2 - \xi^2) \Rightarrow \xi^2 \cdot (4 + K^o) = K^o \cdot n_2^2 \Rightarrow \xi = \pm n_2 \cdot \sqrt{\frac{K^o}{4 + K^o}}$$

L'avancement est borné : il appartient à l'intervalle $[\xi_{\min}; \xi_{\max}] = [0; \min(n_1, n_2)]$.

La seule solution physiquement acceptable est ici :

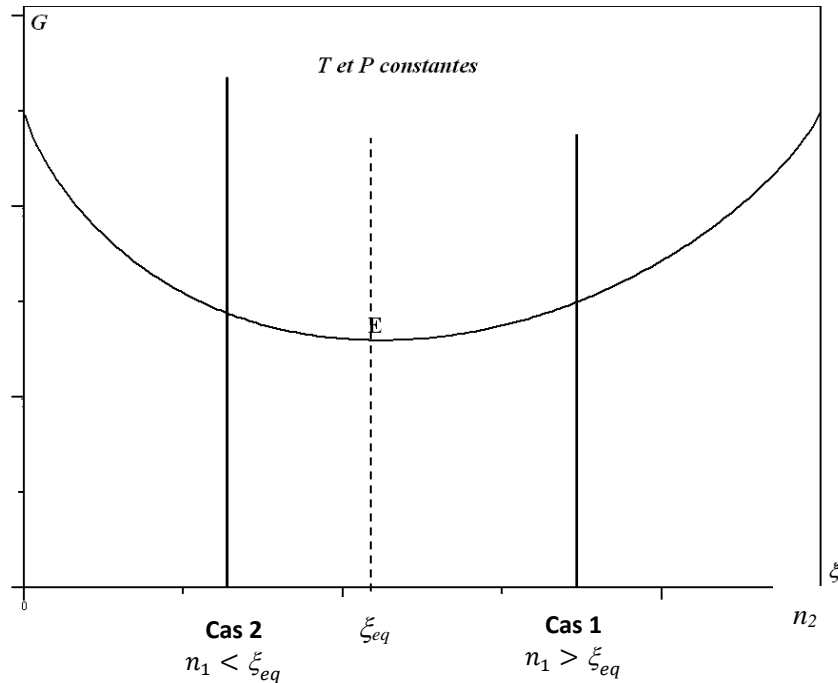
$$\xi_{eq} = n_2 \cdot \sqrt{\frac{K^o}{4 + K^o}} < n_2$$



La valeur de ξ_{eq} dépend de la valeur de n_2 (qt de matière initiale du réactif gazeux) mais pas de n_1 (qt de matière initiale du réactif solide)

Tableau de variations de $G(\xi)$:

ξ	0	ξ_{eq}	n_2
$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$	$-\infty$	-	0 + $+\infty$
$G(\xi)$			



Évolution du système selon la composition à l'état initial :

- **Cas 1 : le mélange initial contient suffisamment de carbone solide pour que l'équilibre chimique soit atteint** $n_1 > \xi_{eq} \Leftrightarrow \xi_{max} = \min(n_1, n_2) > \xi_{eq}$: l'évolution s'effectue dans le sens direct jusqu'à ce que l'avancement ξ atteigne l'avancement ξ_{eq} .

L'enthalpie libre de réaction est nulle à l'état final :

$$\text{Système à l'équilibre chimique à l'état final : } \Delta_r G_{final} = 0 \Leftrightarrow Q_{r,f} = K^o$$

- **Cas 2 : le mélange initial ne contient pas assez de carbone solide pour que l'équilibre chimique soit atteint** $n_1 < \xi_{eq} \Leftrightarrow \xi_{max} < \xi_{eq}$ (avec $\xi_{max} = \min(n_1, n_2) = n_1$) : l'évolution s'effectue dans le sens direct jusqu'à ce que l'avancement ξ atteigne la valeur $\xi = n_1 = \xi_{max}$.

L'évolution du système vers l'équilibre chimique est interrompue : le système est en **repos chimique**. L'introduction de carbone supplémentaire entraînerait une reprise de l'évolution.

L'enthalpie libre de réaction à l'état final n'est pas nulle :

$$\text{Système en repos chimique à l'état final : } \Delta_r G_{final} > 0 \Leftrightarrow Q_{r,f} < K^o$$



L'étude des systèmes hétérogènes doit être menée avec précaution car l'évolution du système chimique peut être stoppée par consommation totale d'une espèce chimique en phase condensée pure.

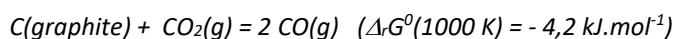
Dans un tel cas, pour déterminer la valeur finale de l'avancement, il convient de comparer :

- la valeur maximale de l'avancement ξ_{max} (grâce au tableau d'avancement)
- et la valeur de l'avancement à l'équilibre chimique ξ_{eq} (obtenue par résolution de la relation de Guldberg-Waage $Q_{r,f} = K^o$).

La valeur finale de l'avancement est la première valeur atteinte à partir de l'avancement initial.



Soit la transformation chimique modélisée par l'équation de réaction :

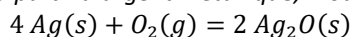


T et P sont maintenues constantes tout au long de la transformation : $T = 1000 \text{ K}$ et $P = 1,0 \text{ bar}$.

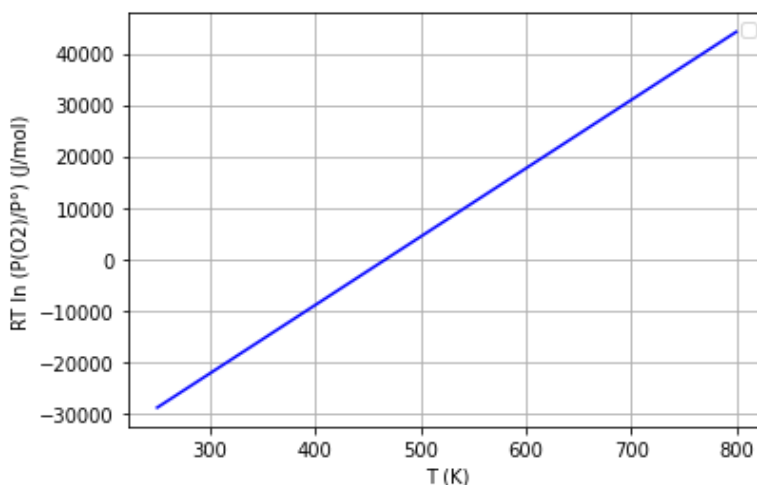
- Le mélange initial contient : $n(\text{CO})_{init} = 0,80 \text{ mol}$, $n(\text{CO}_2)_{init} = 0,20 \text{ mol}$ et $n(\text{C})_{init} = 0,20 \text{ mol}$. Y a-t-il équilibre chimique à l'état initial ? Si non, dans quel sens le système évolue-t-il ? Déterminer la composition du système à l'état final.
- Mêmes questions avec le mélange initial : $n(\text{CO})_{init} = 0,20 \text{ mol}$, $n(\text{CO}_2)_{init} = 0,80 \text{ mol}$ et $n(\text{C})_{init} = 0,20 \text{ mol}$.



Soit la formation de l'oxyde d'argent à partir d'argent métallique, modélisée par la réaction d'équation :



- À $T = 371 \text{ K}$, on mesure $P(\text{O}_2)_{eq} = 23,5 \text{ mbar}$. Évaluer $K^o(371 \text{ K})$.
- Dans un récipient de $V = 2 \text{ L}$, maintenu à 371 K , est introduit 10 mmol d'oxyde d'argent Ag_2O . Déterminer la composition du système à l'état final.
- Partant de cet équilibre chimique, le volume de l'enceinte est progressivement augmenté. Tracer l'allure de la courbe représentant l'évolution de la pression en fonction du volume de l'enceinte.
- D'après les tables thermodynamiques pour $T < 1235 \text{ K}$, l'enthalpie libre standard de réaction s'exprime en fonction de la température selon : $\Delta_r G^o(T) = -62,2 \cdot 10^3 + 133 \cdot T$ (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 - Montrer qu'il est possible d'attribuer des domaines d'existence à l'argent métallique et à l'oxyde d'argent sur le diagramme suivant :



- En déduire que dans l'air ambiant, l'argent métallique s'oxyde.