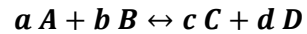


Critère d'évolution d'une réaction chimique

Soit un équilibre entre des espèces chimiques :



L'équilibre est écrit a priori dans un sens, avec des espèces à gauche, ici A et B et des espèces à droite, ici C et D et ne suppose pas que les espèces écrites à droite sont des réactifs et celles à gauche des produits de réaction. D'autre part, nous n'avons fait apparaître que quatre espèces, il peut y en avoir plus ou moins, les principes que nous allons définir seront les mêmes :

Objectif :

L'objectif est de savoir, partant d'une situation initiale où les activités des différentes espèces (en solution aqueuse, les activités sont les concentrations molaires) sont connues, de déterminer la valeur de ces activités lorsque l'équilibre chimique est atteint après une évolution spontanée de la réaction se faisant soit de la gauche vers la droite, on dira dans le sens direct (noté schématiquement $\vec{1}$) soit de la droite vers la gauche, on dira dans le sens indirect (noté schématiquement $\vec{2}$)

Méthode :

1. On détermine la **constante de réaction** pour la température et la pression considérée, généralement la pression atmosphérique standard, auquel cas on la note $K^0(T)$. Cela s'obtient expérimentalement en mesurant l'activité d'une des espèces à l'équilibre par une des techniques suivantes : spectrophotométrie par absorbance, dosage, conductimétrie. Un tableau d'avancement permet alors de d'en déduire l'avancement final et donc les activités de toutes les espèces à l'équilibre et donc la constante d'équilibre par la formule :

$$K^0(T) = \frac{a_{C,eq}^c \times a_{D,eq}^d}{a_{A,eq}^a \times a_{B,eq}^b}$$

où les activités sont définies :

pour un soluté de concentration inférieure ou égale à 1 mole par litre par la concentration molaire

pour le solvant, l'activité est égale à 1

pour un corps pur à l'état solide, l'activité est égale à 1

pour un constituant gazeux par sa pression partielle.

Dans le cas d'une solution idéale, par exemple une solution aqueuse (l'eau est alors le solvant), c'est-à-dire pour laquelle les solutés sont tous de concentration inférieure ou égale à 1 (le solvant étant donc l'espèce ultra-majoritaire) :

$$K^0(T) = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}$$

2. On détermine le **quotient de réaction** dans l'état initial considéré, défini comme :

$$Q(T)_{(t=0)} = \frac{a_{C,0}^c \times a_{D,0}^d}{a_{A,0}^a \times a_{B,0}^b}$$

où les activités des différentes espèces sont évaluées à cet instant initial

ce qui donne dans le cas d'une solution idéale :

$$Q(T)_{(t=0)} = \frac{[C]_0^c \times [D]_0^d}{[A]_0^a \times [B]_0^b}$$

3. On **compare** la valeur de ce quotient de réaction initial à la constante de réaction :

Si $Q(T)_{(t=0)} < K^0(T)$ alors la réaction évolue spontanément dans le sens direct, celui qui fait apparaître des espèces dans le membre de droite, en fait disparaître dans le membre de gauche et donc remonter la valeur du quotient de réaction jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur $K^0(T)$.

Si $Q(T)_{(t=0)} = K^0(T)$ alors la réaction n'évolue pas, elle est à l'équilibre thermodynamique.

Si $Q(T)_{(t=0)} > K^0(T)$ alors la réaction évolue spontanément dans le sens indirect, celui qui fait apparaître des espèces dans le membre de gauche, en fait disparaître dans le membre de droite et donc diminuer la valeur du quotient de réaction jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur $K^0(T)$.

Remarque 1 :

L'analyse du sens d'évolution décrite précédemment traduit d'un point de vue mathématique la loi expérimentale de **Le Châtelier** énoncée en 1888 :

« Lorsque la modification d'un facteur d'équilibre provoque une évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère les effets »

En effet, si par exemple, dans un système chimique à l'équilibre, on augmente la concentration d'une des espèces du membre de droite, alors le quotient de réaction associé à ce nouvel état initial est supérieur à la constante de réaction et donc le système évolue dans le sens inverse, celui qui fait disparaître l'espèce dont on a augmenté la concentration (ce qui modère ainsi la perturbation introduite)

Remarque 2 :

L'analyse du sens d'évolution est corroborée par le calcul de **l'enthalpie libre de réaction** appelée encore **énergie libre de Gibbs** et définie par :

$$\Delta_r G(T) = \frac{dG}{d\xi}$$

Où G est la fonction d'état appelée enthalpie libre du système chimique à l'instant considéré, laquelle est, à pression et température fixées, fonction su seul **degré d'avancement** ξ du système.

Rappelons le théorème de Gibbs sur l'évolution spontanée d'un système d'un état initial 1 d'enthalpie libre G_1 à un état final 2 d'enthalpie libre G_2 , température et pression étant considérées constantes pendant cette transformation :

$$\Delta G = G_2 - G_1 \leq 0$$

Donc au cours d'une transformation spontanée, l'enthalpie libre ne peut que décroître et ainsi sa dérivée est négative ou nulle. Ainsi, si on a, à un instant initial :

$\Delta_r G(T)_{(t=0)} < 0$ la réaction évolue spontanément dans le sens direct

$\Delta_r G(T)_{(t=0)} = 0$ la réaction n'évolue pas, elle est à l'équilibre

$\Delta_r G(T)_{(t=0)} > 0$ la réaction évolue spontanément dans le sens indirect

Or, on démontre par calcul théorique mathématique :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^0(T) + R T \ln(Q(T))$$

où $Q(T)$ est le quotient de réaction à l'instant considéré et $\Delta_r G^0(T)$ est appelée enthalpie libre standard et correspond à la valeur de $\Delta_r G(T)$ lorsque les activités de tous les constituants sont égales à 1, dont $Q(T) = 1$.

Exemple : à l'instant initial :

$$\Delta_r G(T)_{(t=0)} = \Delta_r G^0(T) + R T \ln(Q(T)_{(t=0)})$$

Si après une évolution spontanée, un équilibre apparaît à partir du temps t_1 alors :

$$\Delta_r G(T)_{(t=t_1)} = 0, \quad Q(T)_{(t=t_1)} = K^0(T)$$

Ainsi :

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

ou encore :

$$K^0(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T)}{R T}}$$

Donc :

$$\Delta_r G(T)_{(t=0)} = R T \ln\left(\frac{Q(T)_{(t=0)}}{K^0(T)}\right)$$

Cette formule permet de retrouver le critère d'évolution spontanée cité précédemment en comparant $Q(T)_{(t=0)}$ à $K^0(T)$.

4) Déplacement d'un équilibre par modification de la température :

Si, partant d'un système chimique à l'équilibre, on augmente sa température, alors le système va évoluer dans le sens endothermique de la réaction. C'est la **loi expérimentale de VAN'T HOFF** :

« Toute augmentation de température d'un système fermé isobare le fait évoluer dans le sens où la réaction est endothermique »

Cette loi a une expression mathématique :

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

Ainsi, si la température augmente, et $\Delta_r H^0(T) > 0$ (réaction donc endothermique dans le sens direct considéré), alors la constante de réaction augmente et donc le quotient de réaction n'est plus égale mais devient strictement inférieur à sa valeur. La réaction évolue donc dans le sens direct.