

Les équilibres chimiques

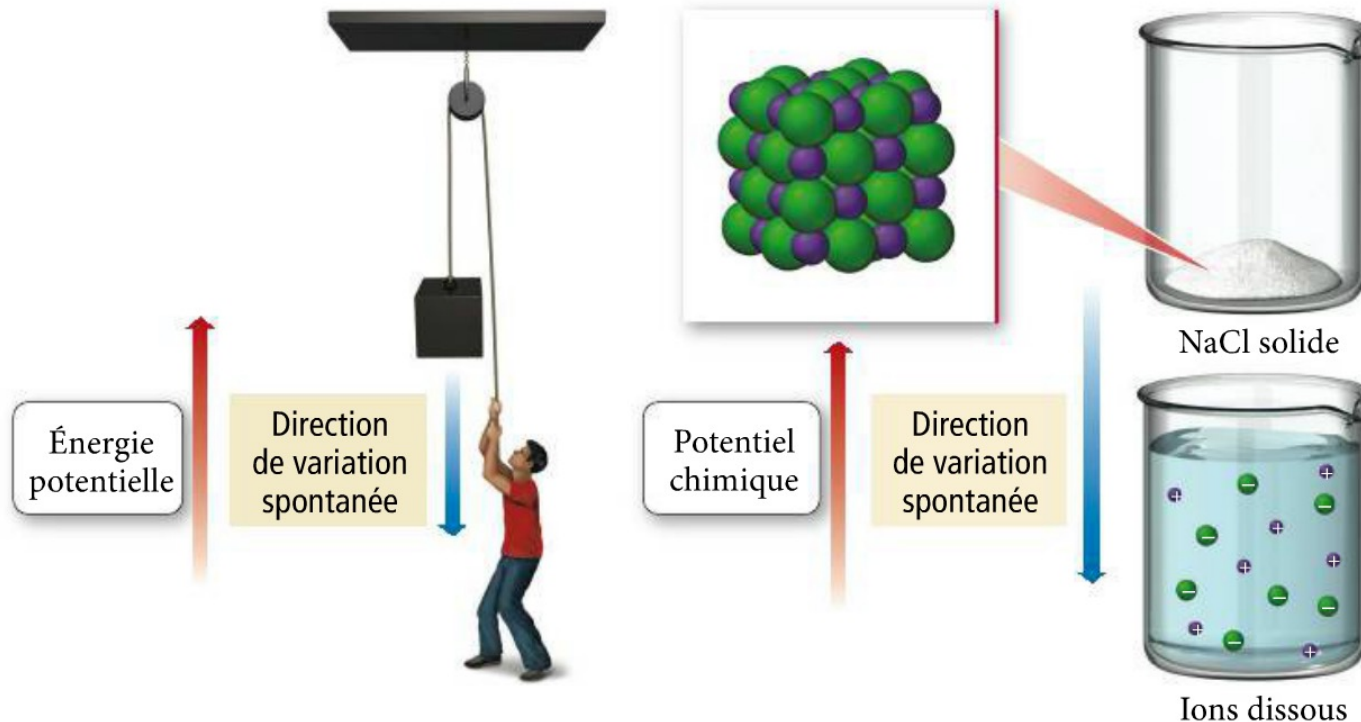
1. Thermodynamique des mélanges (différence entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^0$),
2. Définition de l'équilibre chimique, du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre
RELATION ENTRE $\Delta_r G^0$ ET LA CONSTANTE D'EQUILIBRE K D'UNE REACTION CHIMIQUE
3. Différentes expressions de la constante d'équilibre (K , K_c , K_p)
4. Modification de l'équilibre. Traitement qualitatif: Le principe de "Le Châtelier"
5. Approche thermodynamique quantitative: loi de Van't Hoff

Ce qu'il faut savoir (équilibres chimiques)

- Écrire une constante d'équilibre à partir d'une équation chimique
- Calculer la constante d'équilibre à partir de $\Delta_r G^0$
- Décrire le sens spontané d'une réaction réversible en comparant les valeurs du quotient réactionnel Q et de la constante d'équilibre K
- Utiliser l'avancement de la réaction, la composition du mélange initial et la constante d'équilibre pour décrire le mélange de réactifs et de produits à l'équilibre
- Décrire le sens d'une réaction à l'équilibre en réponse à une contrainte. (Comparaison entre Q et K , principe de Le Châtelier)
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre à une certaine température en connaissant $\Delta_r H^0$ et la constante d'équilibre à une température de référence (loi de Van't Hoff)

Rappel Thermodynamique

Concept de potentiel chimique



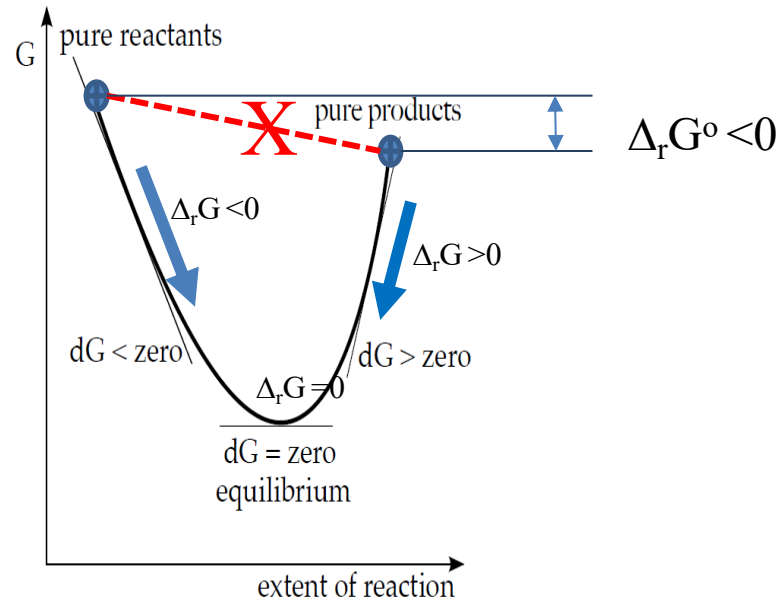
La grandeur d'état qui décrit la spontanéité d'une réaction est l'énergie de Gibbs.

$\Delta_r G$ (ΔG°) < 0 : réaction spontanée

Une réaction chimique cherche à minimiser G

Relation entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$

Le chemin entre les réactifs et les produits dépend de ΔG° et de l'entropie du mélange

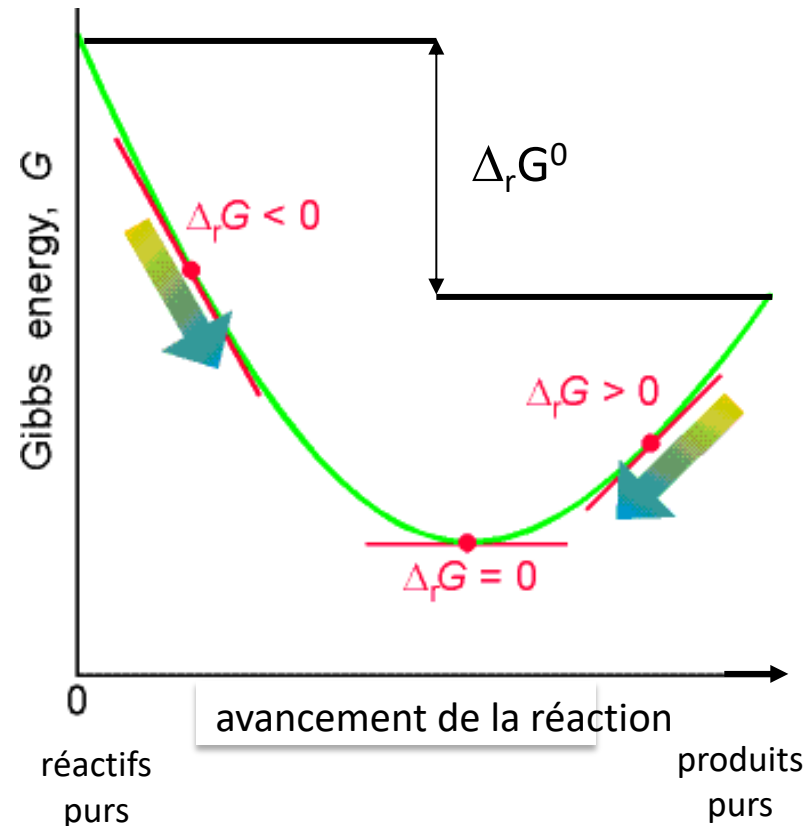
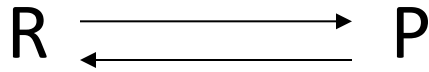


À cause de l'entropie (positive) du mélange, on obtient un G minimum ($\Delta_r G = 0$), plus petit que G (Réactifs) et G (produits)

$\Delta_r G = dG/dn$ Pente de la fonction $G(n)$

où dn décrit une augmentation infinitésimale du produit et une diminution infinitésimale de réactif

Enthalpie libre (énergie de Gibbs) et équilibre



$\Delta_r G^0$: Variation de G pour passer des réactifs purs aux produits purs dans des conditions standards

Au cours de la réaction, nous avons un mélange de réactifs et de produits qui change au cours du temps. $\Delta_r G$ varie au cours de la réaction.

L'entropie du mélange explique la baisse de $\Delta_r G$ et la présence d'un équilibre

A pression et température constante,
 $\Delta_r G < 0$, le processus R vers P est spontané
 $\Delta_r G > 0$, le processus inverse (P vers R) est spontané
 $\Delta_r G = 0$, équilibre R, P

La réaction a tendance à évoluer vers le **point d'enthalpie libre minimum** : composition à l'équilibre

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

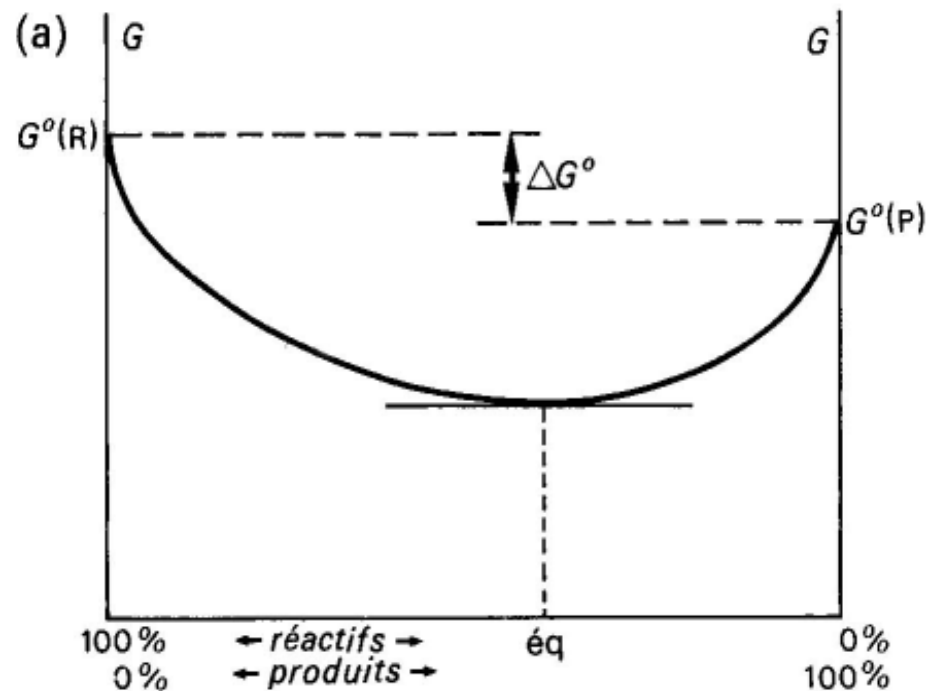
La composition du mélange à l'équilibre dépend de $\Delta_r G^0$

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

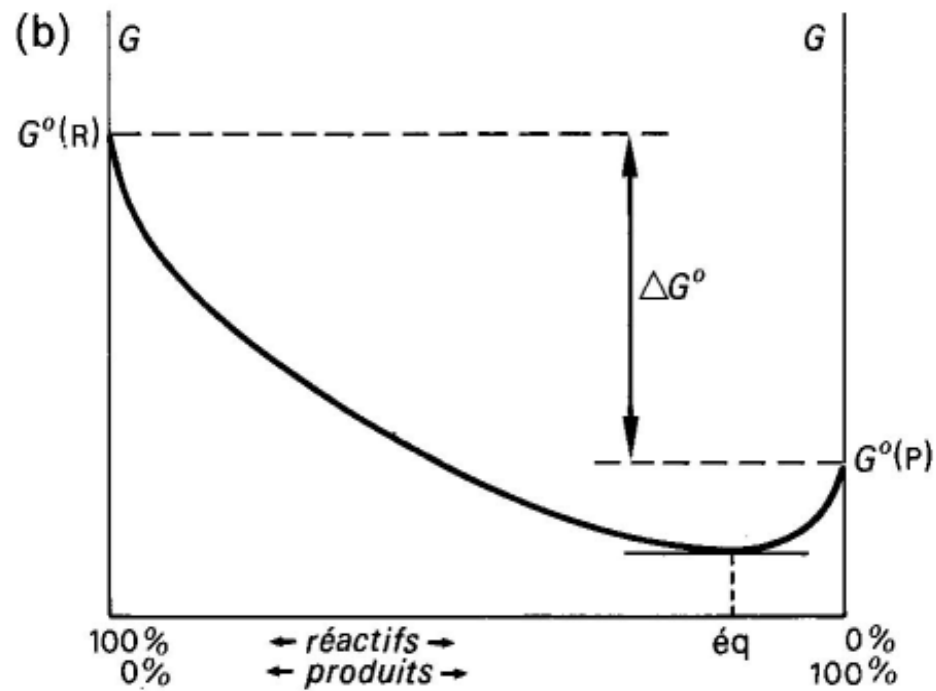
Pour la réaction: $R \rightleftharpoons P$ à 298 K

$\Delta_r G^0 \text{ kJmol}^{-1}$	K	Rapport P/R
-9.2	2499	99.96/0.04
-3.2	16	94/6
-2.1	2.3	70/30
0	1	50/50
2.1	0.43	30/70
3.2	6.4×10^{-2}	6/94
9.2	4×10^{-4}	0.04/99.96

La composition du mélange à l'équilibre dépend de $\Delta_r G^0$



ΔG^0 petit



ΔG^0 grand (négatif)
beaucoup de produits, peu de réactifs

si ΔG^0 positif, peu de produits,

Energie de Gibbs de réaction ($\Delta_r G$) pour des concentrations arbitraires

L'énergie de Gibbs standard de réaction ($\Delta_r G^\circ$) étant définie en termes de réactifs et de produits purs, elle est liée à un type de transformation des réactifs purs en produits purs, non mélangés, chaque espèce étant dans son état standard.

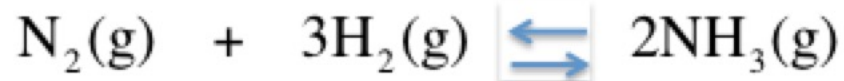
Toutefois, en chimie, on veut savoir si un mélange arbitraire de réactifs et de produits a tendance à former davantage de produits. Pour identifier la direction de la réaction (vers les réactifs ou vers les produits), nous introduisons l'énergie de Gibbs de réaction ($\Delta_r G$). Cette grandeur se définit de la même façon que l'énergie de Gibbs standard de la réaction, mais en se rapportant à un mélange de composition déterminée.

Comme un processus tend à se déplacer dans le sens d'une diminution de $\Delta_r G$:

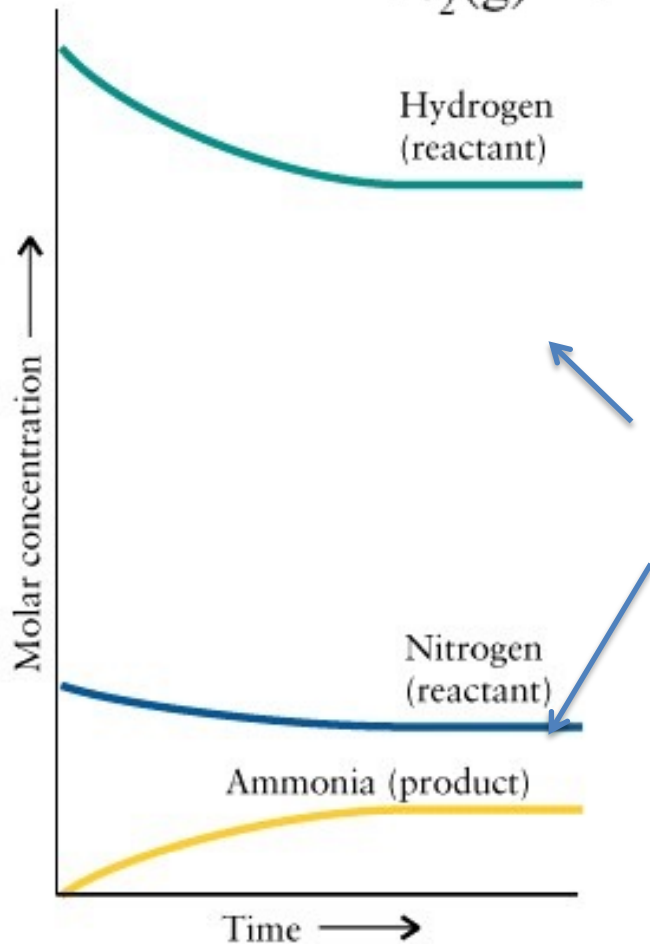
- Si $\Delta_r G < 0$ pour une certaine composition, les réactifs tendront spontanément à former davantage de produits.
- Si $\Delta_r G > 0$ pour une certaine composition, la réaction inverse est spontanée et la composition tendra à se réajuster et les produits déjà présents tendront à se décomposer en réactifs
- Si $\Delta_r G = 0$ pour une certaine composition, le système n'aura pas tendance à former des produits ou des réactifs. Le système sera à l'équilibre.

La relation: $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$ reste valable pour l'énergie de Gibbs de réaction

Description cinétique de l'équilibre chimique



Réaction réversible



A l'équilibre dynamique:

la réaction se poursuit à la même vitesse dans les 2 sens
Pas de changement macroscopique observable,
la concentration de chaque réactif et produit est
constante dans le temps

La constante d'équilibre K est définie par la loi
d'action de masse. Elle ne dépend pas de la composition
initiale du mélange réactionnel.

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}$$

a : activité de l'espèce chimique
"concentration active"

sans unité

Cas où seulement réactifs au départ

Activité a_i d'une espèce chimique i

- **Gaz**

$$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^0}$$

où γ_i est le coefficient d'activité, P_i est la pression partielle de l'espèce i

P^0 est une pression de référence (généralement 1 bar , quelquefois 1 atm, cela doit être spécifié)

P_i et P^0 sont exprimés dans la même unité de pression.

Pour un gaz parfait : $\gamma_i = 1$ (approximation valable à basse pression)

- **Solution diluée**

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0}$$

➤ Pour le soluté:

où γ_i est le coefficient d'activité, C_i est la concentration de l'espèce i en mol/L,

C^0 est une concentration de référence (1 mol/L))

➤ Pour le solvant, on exprime l'activité par rapport au liquide pur (fraction molaire)

Pour le solvant d'une solution très diluée: $a_{\text{solvant}} = 1$ $a_i = \gamma_i X_i$

- **Solide et liquide purs**

$$a_i = 1$$

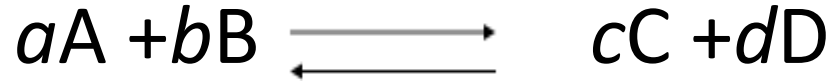
Activité: discussion

L'activité mesure essentiellement la différence entre un système réel et un système idéal. Dans le cadre de ce cours, nous nous intéressons uniquement aux systèmes idéaux. Le concept d'activité n'est donc pas crucial pour nous. (γ_i sera toujours égal à 1 dans nos calculs).

Néanmoins, le concept d'activité permet :

- d'écrire correctement les constantes d'équilibre des réactions hétérogènes (en omettant les solides et les liquides purs ($a_i = 1$))
- de travailler avec des expressions sans unités (possibilité d'utiliser les logarithmes; permet la comparaison de réactions hétérogènes mélangeant pressions et concentrations...)

Le quotient réactionnel Q



on définit le quotient réactionnel Q et la constante d'équilibre K en considérant le rapport des Produits sur réactifs en tenant compte des coefficients stoechiométriques à un moment quelconque ou à l'équilibre. Dans cette expression, Q et K sont décrits sans unité

$$Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

avec les activités a_A , a_B , a_C et a_D prises **hors équilibre**

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

avec les activités a_A , a_B , a_C et a_D prises **à l'équilibre**

Evolution d'une réaction (traitement quantitatif)

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$$

A l'équilibre $Q = K$ et $\Delta_r G = 0$

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

Prévision de l'évolution (pour un mélange donné):

- On compare Q et K

$Q < K$: $\Delta_r G < 0$

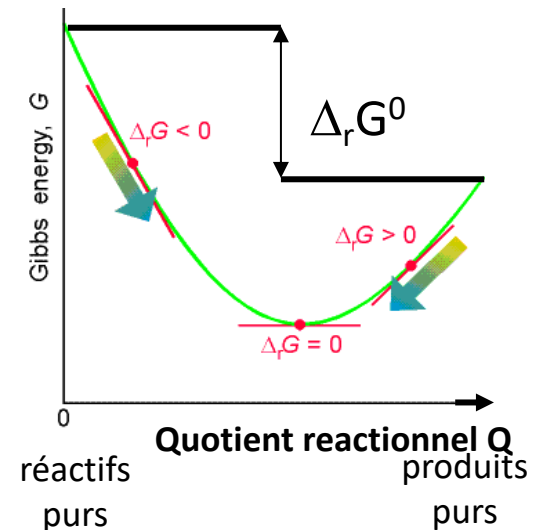
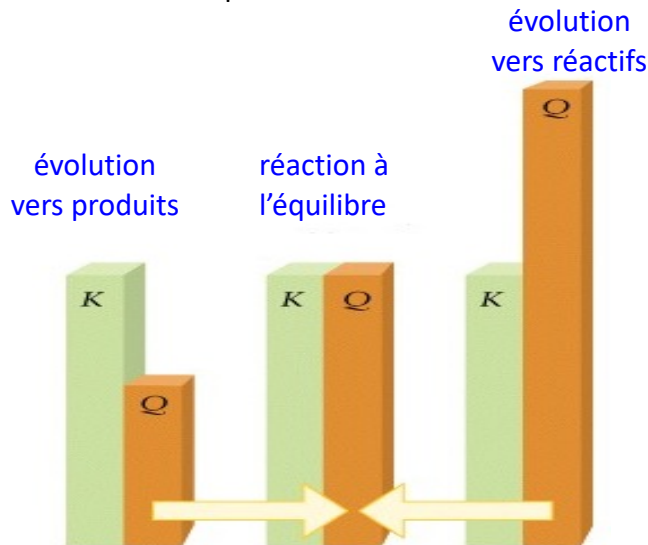
évolution vers la formation de produits

$Q > K$: $\Delta_r G > 0$

évolution en sens inverse

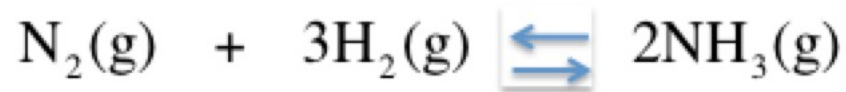
$Q = K$: $\Delta_r G = 0$

composition à l'équilibre, pas d'évolution



QUESTION

Soit la réaction suivante à 400°C, $K = 1.9 \cdot 10^{-4}$ ($P^0 = 1 \text{ bar}$)



A un temps donné nous avons les activités suivantes ($\gamma=1$) :

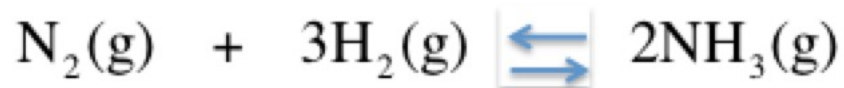
$$\begin{array}{ll} a_{\text{N}_2} = P_{\text{N}_2}/P^0 = 2 & P_{\text{N}_2} = 2 \text{ bar} \\ a_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2}/P^0 = 1 & P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} \\ a_{\text{NH}_3} = P_{\text{NH}_3}/P^0 = 2 & P_{\text{NH}_3} = 2 \text{ bar} \end{array}$$

Dans quelle direction, la réaction va-t-elle se produire?

- A) Des produits vers les réactifs
- B) Des réactifs vers les produits
- C) On est à l'équilibre

QUESTION

Soit la réaction suivante à 400°C, $K = 1.9 \cdot 10^{-4}$



A un temps donné nous avons les pressions partielles suivantes:

$$a_{\text{N}_2} = 2$$

$$a_{\text{H}_2} = 1$$

$$a_{\text{NH}_3} = 2$$

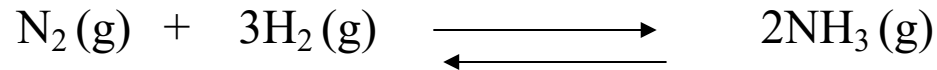
Dans quelle direction, la réaction va-t-elle se produire?

$$Q = \frac{(a_{\text{NH}_3})^2}{(a_{\text{N}_2})(a_{\text{H}_2})^3} = \frac{(2)^2}{(2)(1)^3} = 2 > K \quad P_0 = 1\text{bar}$$

$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K) > 0$$

La réaction se déroule
du produit (NH_3) vers les réactifs N_2 et H_2

Différentes expressions de la constante d'équilibre pour système homogène



La constante d'équilibre peut aussi s'écrire en termes de concentration (solution) ou de pressions partielles (gaz). Ces expressions des constantes d'équilibre ont

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad (\text{mol/L})^{-2}$$

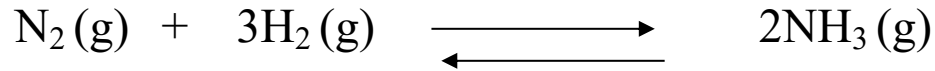
$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{H}_2})^3} \quad (\text{bar})^{-2}$$

$$[\text{mol/L}] = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{RT}\right)\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{RT}\right)^3} = K_p (RT)^2$$

$$R = 8.31 \cdot 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Relations entre les différentes expressions de la constante d'équilibre



$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = \frac{\left(\gamma_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} / P^0 \right)^2}{(\gamma_{\text{N}_2} P_{\text{N}_2} / P^0)(\gamma_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} / P^0)^3}$$

Pour $\gamma_{\text{NH}_3} = \gamma_{\text{N}_2} = \gamma_{\text{H}_2} = 1$ (simplification utilisée dans ce cours: GAZ PARFAITS)

$$K = \frac{\left(P_{\text{NH}_3} / P^0 \right)^2}{(P_{\text{N}_2} / P^0)(P_{\text{H}_2} / P^0)^3} = K_p (P^0)^2$$

La constante d'équilibre thermodynamique s'écrit sans unité. Toutefois, sa valeur numérique dépend de la pression de référence utilisée pour la calculer (généralement 1 bar)

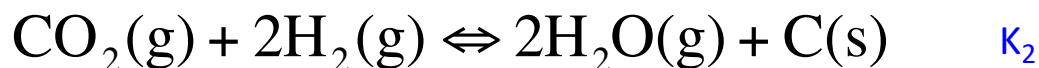
De manière générale (pour un gaz):

$$K = K_p (P^0)^{-\Delta n} \quad K = K_c (P^0 / RT)^{-\Delta n} \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

Avec Δn = moles produits – moles réactifs

Combinaison de constantes d'équilibre

➡ Les constantes de 2 ou plusieurs équilibres peuvent être combinées pour déterminer la constante d'un autre équilibre

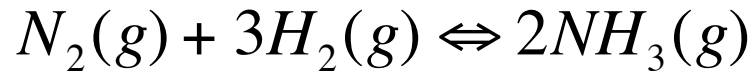


➡ Lorsqu'un équilibre est inversé, on inverse également la constante d'équilibre



Combinaison de constantes d'équilibre

Exercice: calcul de la constante d'équilibre



A T donnée, il y a une pression partielle de NH_3 $p_{NH_3} = 0.150$ bar à l'équilibre. Calculer la constante d'équilibre à cette T. (le volume V est constant)

Mélange initial

0.5 bar de N_2

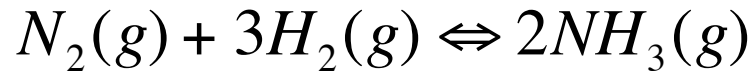
0.8 bar de H_2

0 bar de NH_3

AVANCEMENT DE LA REACTION

- Variation du nombre de mol des réactifs et des produits fixée par la stoechiométrie de la réaction
- Si le volume du réacteur est constant, l'avancement de la réaction peut être suivi par la variation de concentration ($c = n/V$)
- Si le volume et la température sont constants, l'avancement de la réaction peut être suivi par la variation de pression ($p = nRT/V$)

Exercice: calcul de la constante d'équilibre



A T donnée, il y a une pression partielle de NH_3 $p_{NH_3} = 0.150$ bar à l'équilibre. Calculer la constante d'équilibre à cette T. (Le volume V est constant)

Mélange initial

0.5 bar de N_2

0.8 bar de H_2

0 bar de NH_3

Tableau des pressions

	N_2	H_2	NH_3
Pression initiale	0.5	0.8	0
Variation des pressions	-0.075	-0.225	+0.150
pression finale	0.425	0.575	0.150

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} \frac{(0.150)^2}{0.425 \cdot (0.575)^3} = 0.278$$

Equilibre hétérogène

Equilibre homogène

Equilibre chimique dans lequel tous les réactifs et les produits sont dans la **même phase**

Equilibre hétérogène

Equilibre chimique dans lequel **plusieurs phases** sont présentes.

Si des solides ou des liquides purs sont impliqués dans un équilibre, leur concentration (pression) est constante et **n'apparaît donc pas dans l'expression de la constante d'équilibre** de la réaction.



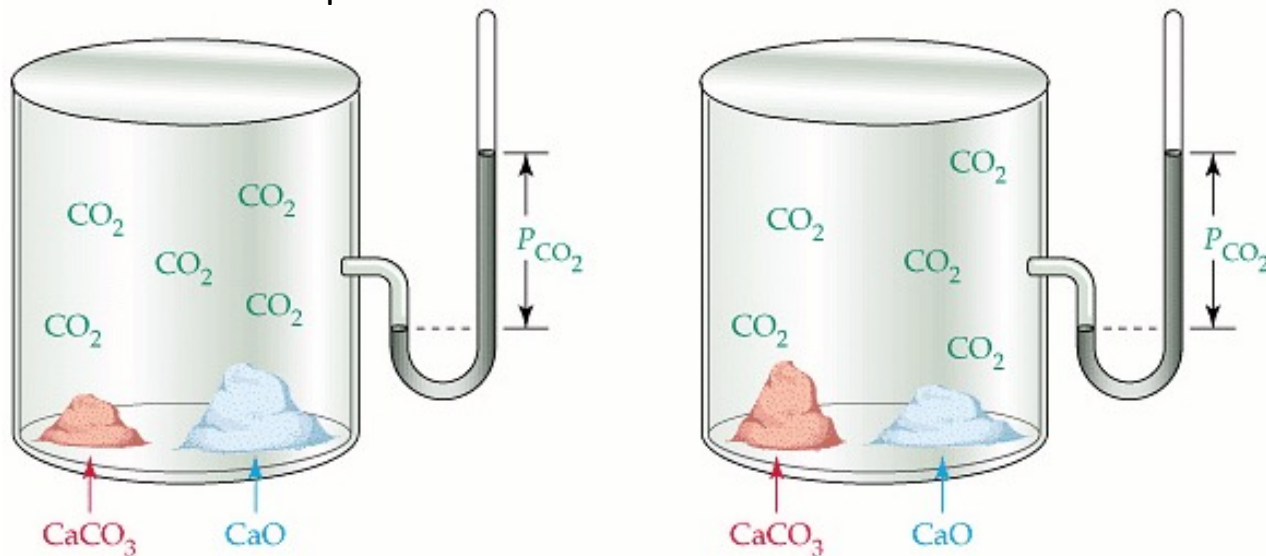
2 solides purs



$$K = a_{\text{CO}_2}$$

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$



EQUILIBRE CHIMIQUE récapitulatif

1. A cause de L'augmentation de l'entropie d'un mélange par rapport aux produits purs, une réaction chimique tend vers un équilibre où coexistent réactifs et produits
2. La constante d'équilibre à une température donnée se calcule à partir de $\Delta_r G^\circ$ (valeurs tabulées)

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

3. La comparaison entre le quotient réactionnel Q et la constante d'équilibre K nous indique le sens d'une réaction chimique

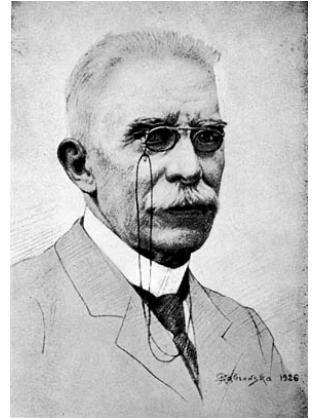
$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$$

$Q < K :$	$\Delta_r G < 0$	évolution vers la formation de produits
$Q > K :$	$\Delta_r G > 0$	évolution en sens inverse
$Q = K :$	$\Delta_r G = 0$	composition à l'équilibre,

Traitement qualitatif de l'équilibre

Principe de Le Châtelier

Si on applique une contrainte (qui perturbe l'équilibre) à un système en équilibre dynamique, l'équilibre tend à se déplacer dans le sens qui **minimise l'effet de cette contrainte**.



Henri Le Châtelier



$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Contraintes possibles:

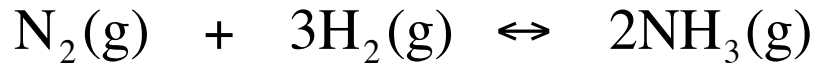
changement de la **concentration**
d'un produit ou d'un réactif

changement de
volume ou de **pression**

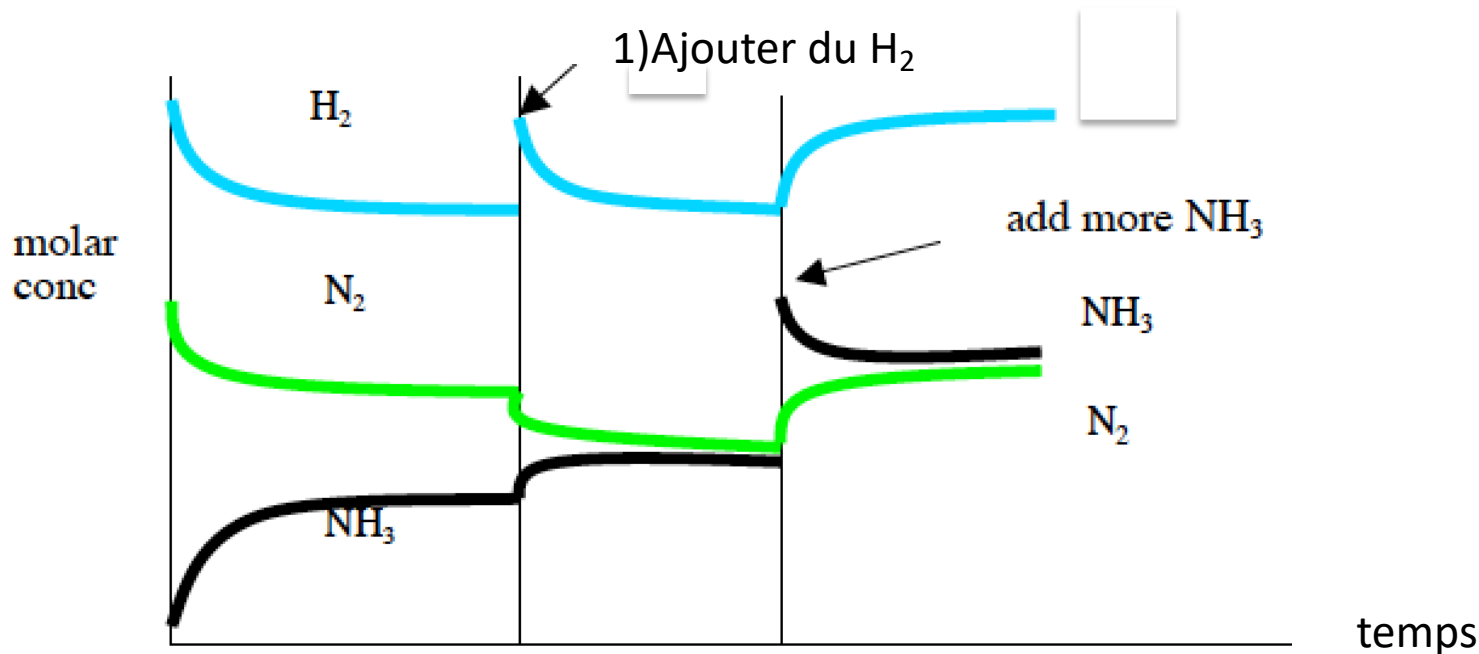
changement de **température**

Le principe de le Châtelier donne
une réponse **qualitative** indiquant
comment l'équilibre va se déplacer.

Modification de l'équilibre



1) Ajout ou retrait de réactifs ou de produits

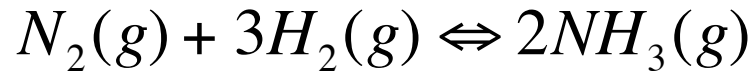


Pendant un instant après la perturbation, le système n'est plus à l'équilibre, Q différent de K . Le système tend vers un nouvel équilibre (la constante d'équilibre est inchangée)

Que se passe-t-il si on enlève du NH_3 ?

Déplacement de l'équilibre par addition ou soustraction de réactifs ou produits

Soit la réaction suivante à l'équilibre:



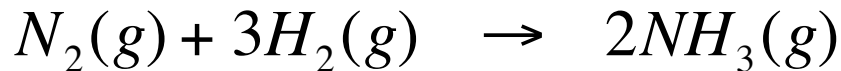
$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3}$$

➡ Si on **ajoute de l'hydrogène** gazeux

Le système est hors équilibre

$$Q < K$$

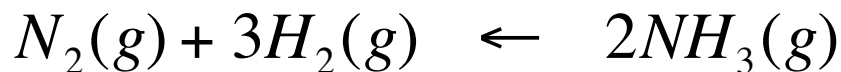
La réaction va évoluer dans le sens:



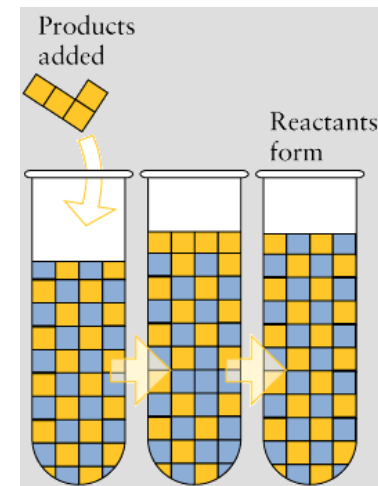
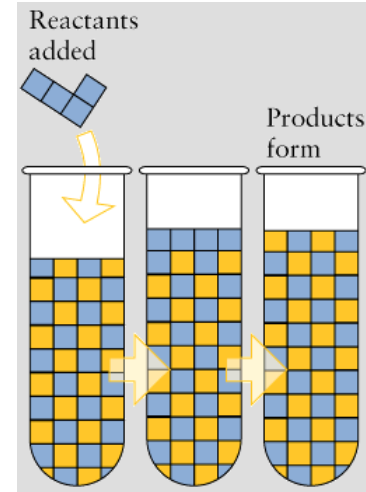
jusqu'à atteindre un nouvel équilibre répondant à la valeur de K

➡ Si on **ajoute de l'ammoniac** gazeux
le système est hors équilibre $Q > K$

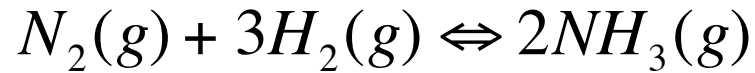
La réaction va évoluer dans le sens



jusqu'à atteindre un nouvel équilibre répondant à la valeur de K



Compression d'un mélange réactionnel



à l'équilibre

➔ **Compression** du système (diminution du volume)

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3}$$

Pour minimiser l'effet de la compression, l'évolution de la réaction vers la formation de NH_3 permet de diminuer le nombre de molécules en phase gazeuse pour atteindre un nouvel équilibre répondant à la valeur de K.



Synthèse NH_3 de Haber-Bosch:
P= 300-500 bar,





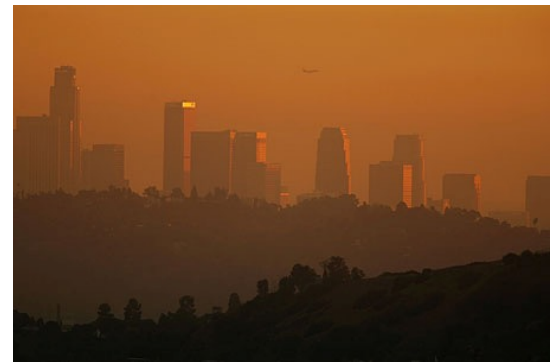
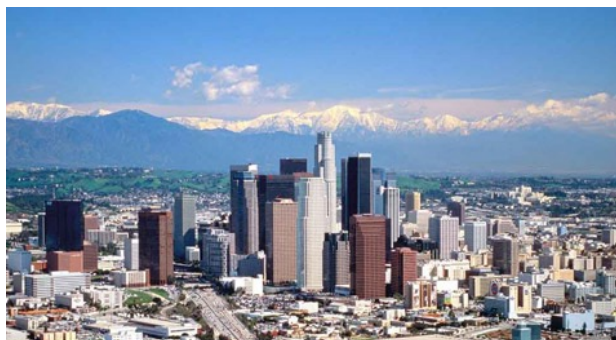
NO_2 (= smog)

Soit la réaction de dimérisation du NO_2 à une température T constante



Comment varie la composition de la réaction à l'équilibre
si on ajoute de l'argon à **volume constant**? (la pression totale augmente)
Considérer que les gaz sont parfaits.

- 1) Augmentation des réactifs
- 2) augmentation des produits
- 3) Aucune variation



Soit la réaction de dimérisation du NO_2 à une température T constante



Comment varie la composition de la réaction à l'équilibre
si on ajoute de l'argon à pression totale constante (augmentation du volume)

- 1) Augmentation des réactifs
- 2) augmentation des produits
- 3) Aucune variation

Mathématiquement si la quantité d'argon ajoutée entraîne un doublement du volume, les pressions partielles à l'équilibre de NO_2 et N_2O_4 vont être divisées par 2



$$Q = \frac{(a_{\text{NO}_2\text{-eq}} / 2)^2}{(a_{\text{N}_2\text{O}_4\text{-eq}} / 2)} = \frac{1}{2} K$$

$Q < K$, réaction des réactifs vers les produits

$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K) = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298 \text{ K} \ln(0.5) = -1.7 \text{ kJ/mol}$$

Déplacement de l'équilibre par variation de température

Ajout de la chaleur provoque une évolution de l'équilibre dans le sens qui absorbe cette chaleur -> dans le sens endothermique de la réaction.

Réaction endothermique

$$\Delta_r H^0 > 0$$

Augmentation de T : réactifs + chaleur \rightarrow produits

Réaction exothermique

$$\Delta_r H^0 < 0$$

Augmentation de T : réactifs \leftarrow produits + chaleur



NO_2 (= smog)

Soit la réaction de dimérisation du NO_2

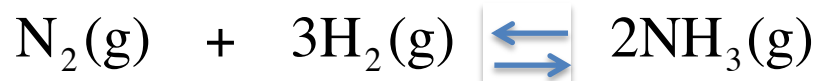


$\Delta_r H^0 > 0$ (dans le sens direct)

Comment varie la composition de la réaction à l'équilibre si on augmente la température?

- 1) Augmentation des réactifs
- 2) augmentation des produits
- 3) Aucune variation

Haber -Bosch process



Equilibre en faveur de l'ammoniac à température ambiante
mais la vitesse de réaction est très lente.

A haute température, l'équilibre est en faveur des réactifs

Thermodynamique: influencer l'équilibre de la réaction

Enlever l'ammoniac

Pression élevée (300 -500 bar)

Basse température (compromis nécessaire avec la cinétique)

Cinétique: augmenter la vitesse de la réaction

difficile de casser une molécule de diazote ,

Catalyseur (Schrock, prix Nobel 2005)

Génie chimique: application industrielle

chimie à haute pression (140 to 340 bar)

Température: compromis nécessaire (thermodynamique et cinétique):

400 à 600°C

Refroidissement pour condenser ammoniac sur les murs du réacteur



Fritz Haber
Prix Nobel 1918



Carl Bosch
Prix Nobel 1931

Variation de K avec la température: Equation Van't Hoff

A l'équilibre, à la température T :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -RT \ln(K(T))$$

Pour 2 températures T_1 et T_2 :

$$\frac{\Delta_r H^0}{T_1} - \Delta_r S^0 = -R \ln(K(T_1))$$

$$- \frac{\Delta_r H^0}{T_2} - \Delta_r S^0 = -R \ln(K(T_2))$$

$$\Delta_r H^0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = R [\ln(K(T_2)) - \ln(K(T_1))]$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \begin{array}{l} \text{version} \\ \text{intégrale} \end{array}$$

Equation de Van't Hoff



Jacobus H Van't Hoff

Premier prix Nobel en chimie

Exemple: synthèse d'Haber-Bosch

Soit la réaction: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

$\Delta_r H^\circ = -92,22 \text{ kJ/mole de N}_2$

Estimer la valeur de K à 500°C , sachant que $K = 6,12 \cdot 10^5$ $T = 298 \text{K}$

$$\Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = R [\ln(K(T_2)) - \ln(K(T_1))]$$

equation de Van't Hoff

$$\ln(K(T_2)) = \ln(K(T_1)) + \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Réaction exothermique
 K diminue
lorsque température augmente

$$\ln(K(500^\circ \text{C})) = \ln(K^0) + \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{773 - 298}{298 \cdot 773} \right)$$

$$\ln(K(500^\circ \text{C})) = \ln(6,12 \cdot 10^5) + \left(\frac{-92220}{8.314} \frac{(773 - 298)}{298 \cdot 773} \right) = 13,32 - 22,87 = -9.55$$

$$K(500^\circ \text{C}) = \exp(-9.55) = 7 \cdot 10^{-5}$$

Equilibre déplacé à gauche (réactifs)
d'un facteur 10^{10} !