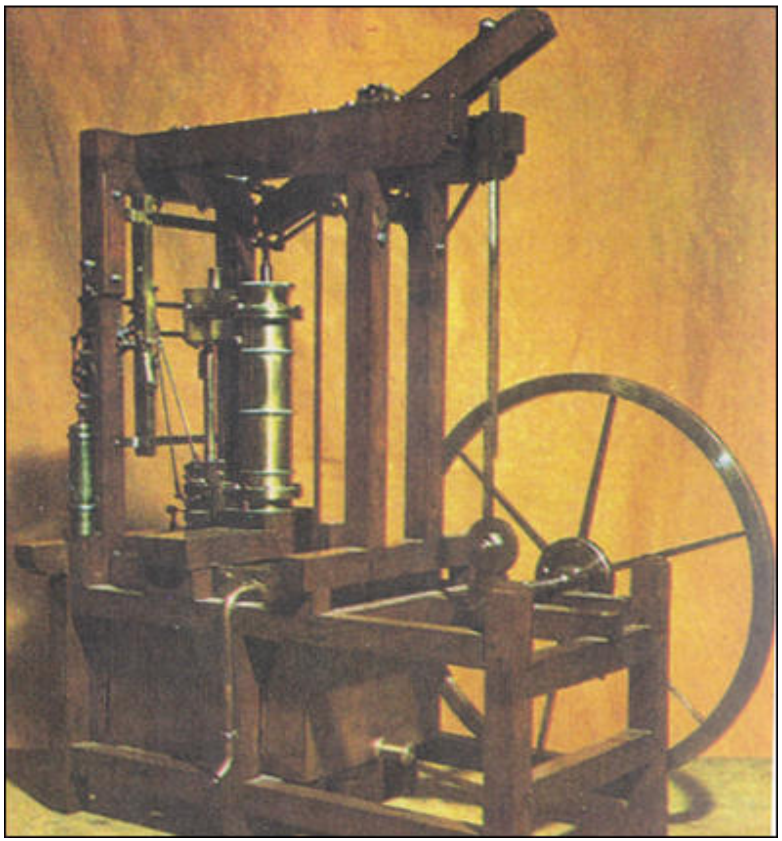
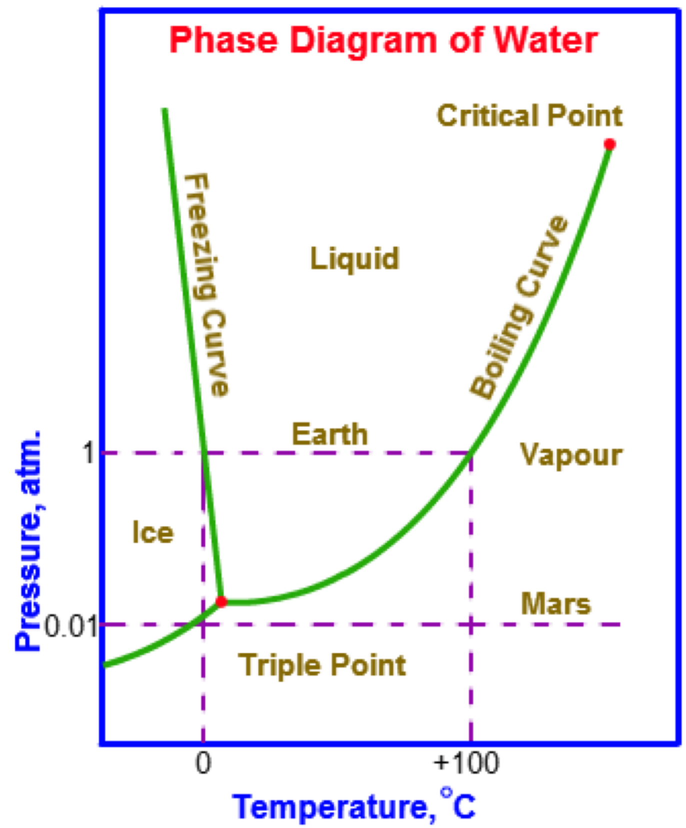
Cours de Chimie Générale Avancée

Mardi, 8:15 – 10:00 et 11:15 – 12:00

Prof. Dr. Andreas ZÜTTEL





Rappel: 3. Thermodynamique

Energie interne

système, environnement, univers est isolé ($\Delta U = 0$)

Fonction d'état $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$

condition standards, p = 1 bar, T = 298K indices ^{0}

1er principe de la thermodyn.

$\Delta U = W + Q$

$\Delta U_{univers} = \Delta U_{système} + \Delta U_{environnement} = 0$

Enthalpie

$H = U + p \cdot V$ (pression externe, volume du système)

$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$ (pour $\Delta p = 0$) à pression constante

$\Delta H^0_r = \Sigma\, \nu_i \cdot \Delta H^0_f(\text{produits}) - \Sigma\, \nu_i \cdot \Delta H^0_f(\text{réactifs})$ (formation)

$\Delta H^0_r = \Sigma\, \nu_i \cdot \Delta H^0_L(\text{réactifs}) - \Sigma\, \nu_i \cdot \Delta H^0_L(\text{produits})$ (liaison)

Entropie

$\Delta S = \Delta Q_{rev}/T$ et $\Delta S = k \cdot \ln(W)$

2ème principe de la thermodyn.

$\Delta S_{uni} > 0 \rightarrow$ spontanée

3ème principe de la thermodyn.

L'entropie d'une substance pure, parfaitement cristalline (ordre parfait) est nulle à zéro K.

Enthalpie libre (énergie de Gibbs)

$\Delta_r G^0 = -T \cdot \Delta S_{uni} = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$

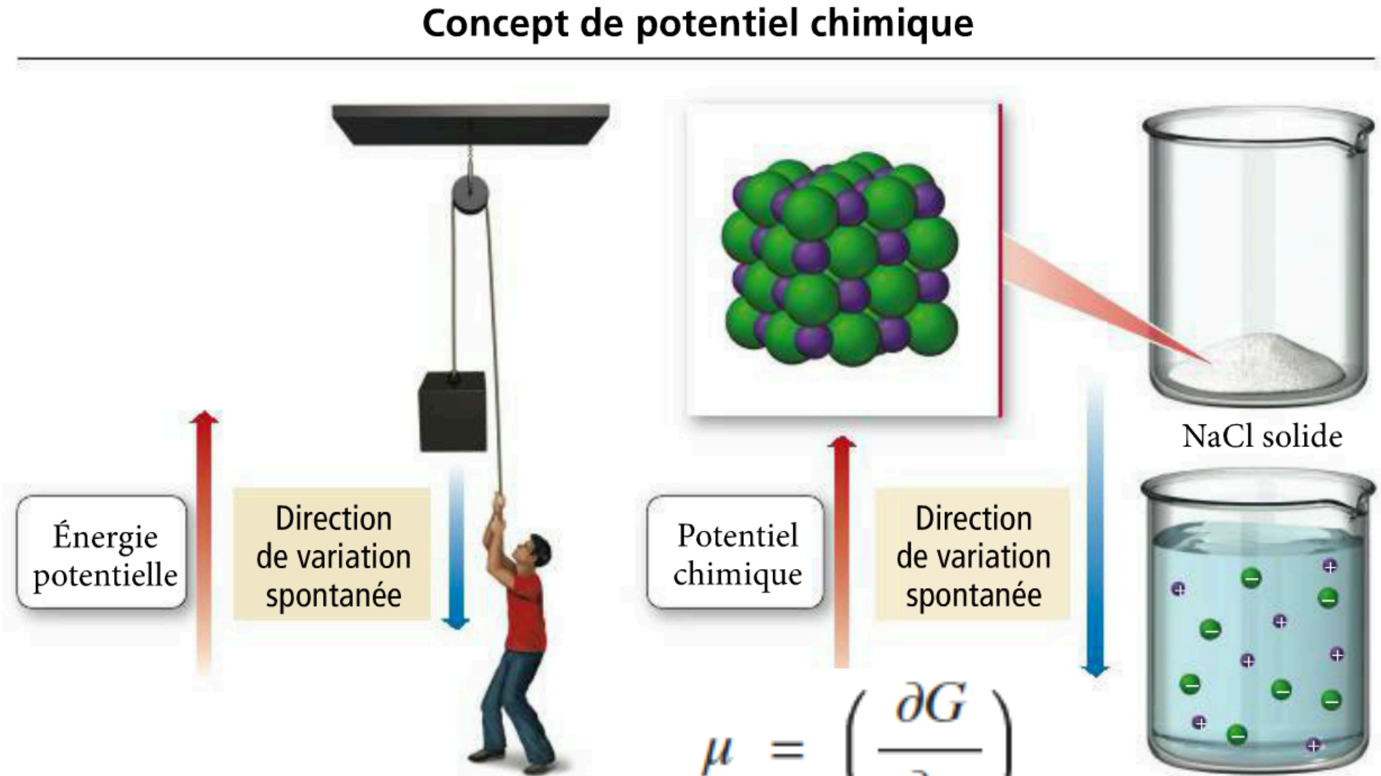
$\Delta G^0_r = \Sigma\, \nu_i \cdot \Delta G^0_r(\text{produits}) - \Sigma\, \nu_i \cdot \Delta G^0_r(\text{réactifs})$

$\Delta_r G^0 < 0$ spontané

Sommaire 3. Thermodynamique

Sommaire 3. Thermodynamique

3.8. Enthalpie libre, potentiel chimique et l'équilibre



$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$$

La grandeur d'état qui décrit la spontanéité d'une réaction est l'énergie de Gibbs.
$\Delta_r G$ (ΔG^o) < 0: réaction spontanée

Une réaction chimique cherche à minimiser G

3.8.1. Relation entre ΔG, μ et Q, K

Relation entre potentiel chimique (μ) et quotient réactionnel (Q, K)

$$n_1 A + n_2 B \rightleftarrows n_3 C$$

$$\Delta_r G = n_3 \cdot (\mu_C^0 + R \cdot T \cdot ln(a_C)) - n_1 \cdot (\mu_A^0 + R \cdot T \cdot ln(a_A)) - n_2 \cdot (\mu_B^0 + R \cdot T \cdot ln(a_B))$$

$$\Delta_r G^0 = n_3 \cdot \mu_C^0 - n_1 \cdot \mu_A^0 - n_2 \cdot \mu_B^0$$

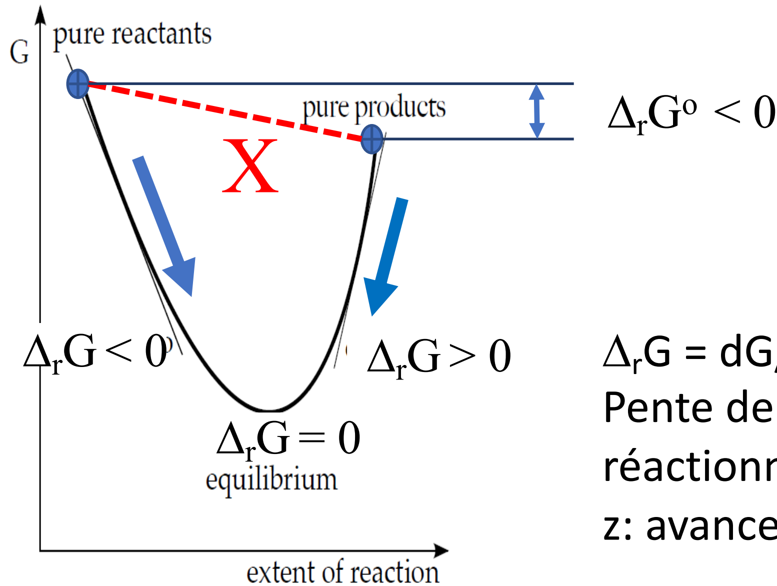
$$R \cdot T \cdot (n_3 \cdot ln(a_C) - n_1 \cdot ln(a_A) - n_2 \cdot ln(a_B)) = R \cdot T \cdot ln\left(\frac{a_C{}^{n_3}}{a_A{}^{n_1} \cdot a_B{}^{n_2}}\right) = R \cdot T \cdot ln(Q)$$

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

A l'équilibre $\Delta_r G = 0$ *et* $Q = K$ $\Rightarrow$ $\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot ln(K)$

3.8.2. Relation entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^o$

Le chemin entre les réactifs et les produits dépend de ΔG^0 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)

$\Delta_r G = dG/dz$
Pente de G pour un mélange réactionnel donné
z: avancement de la réaction

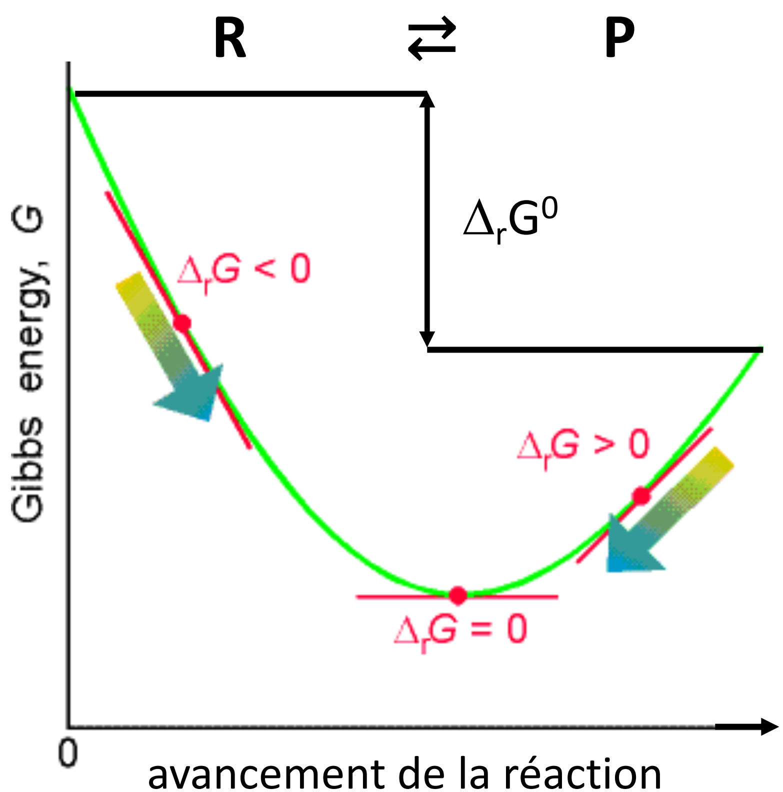
$\Delta_r G^o$: liée à un type de transformation des réactifs purs en produits purs à l' état standard.

- Si $\Delta_r G^0 > 0$ non spontanée (réaction définie de gauche à droite)
- Si $\Delta_r G^0 < 0$ spontanée

$\Delta_r G$: liée à un mélange de composition déterminée.

- Si $\Delta_r G < 0$ les réactifs tendront spontanément à former davantage de produits.
- Si $\Delta_r G > 0$ la réaction inverse est spontanée
- Si $\Delta_r G = 0$. Le système sera à l'équilibre.

3.8.3. Enthalpie libre (énergie de Gibbs) et équilibre



réactifs purs

produits purs

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

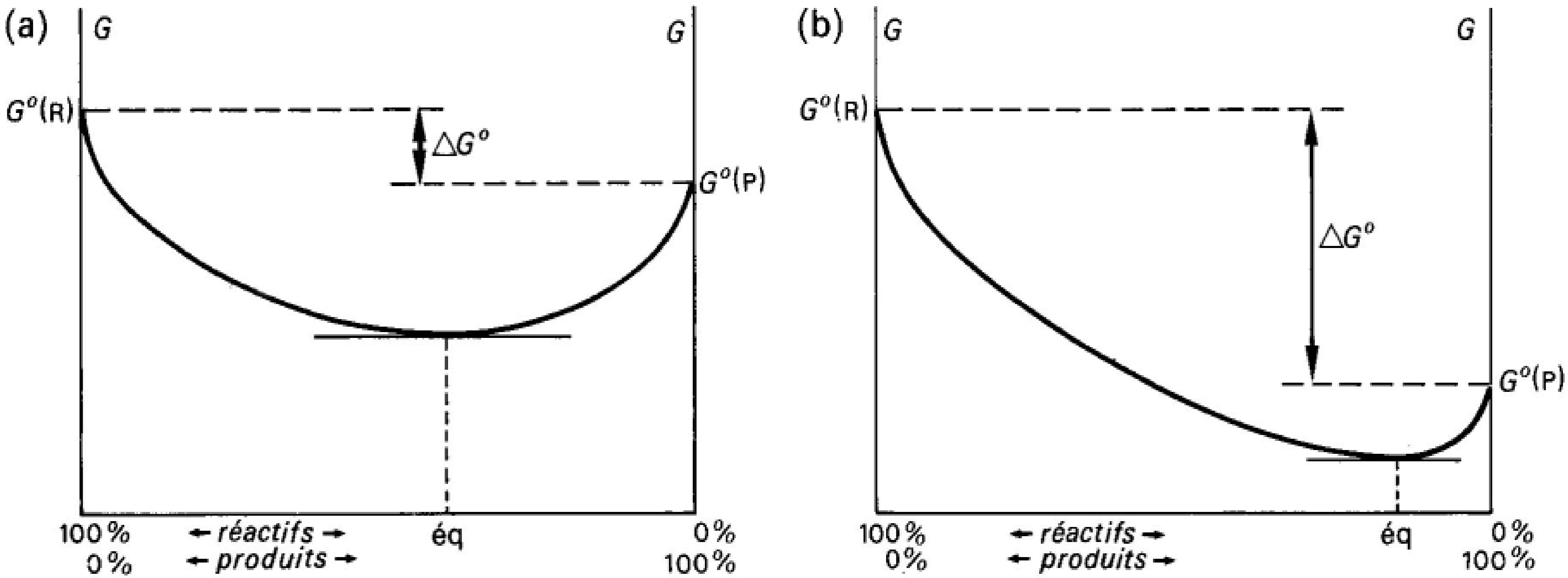
Au cours de la réaction, nous avons un mélange de réactifs et de produits qui change au cours du temps. $\Delta_r G$ varie au cours de la réaction.
L'entropie du mélange explique la baisse de $\Delta_r G$ et la présence d'un équilibre

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

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

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

3.8.4. 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

ΔG^0 positif, peu de produits,

3.8.5. $\Delta_r G$ pour des concentrations arbitraires

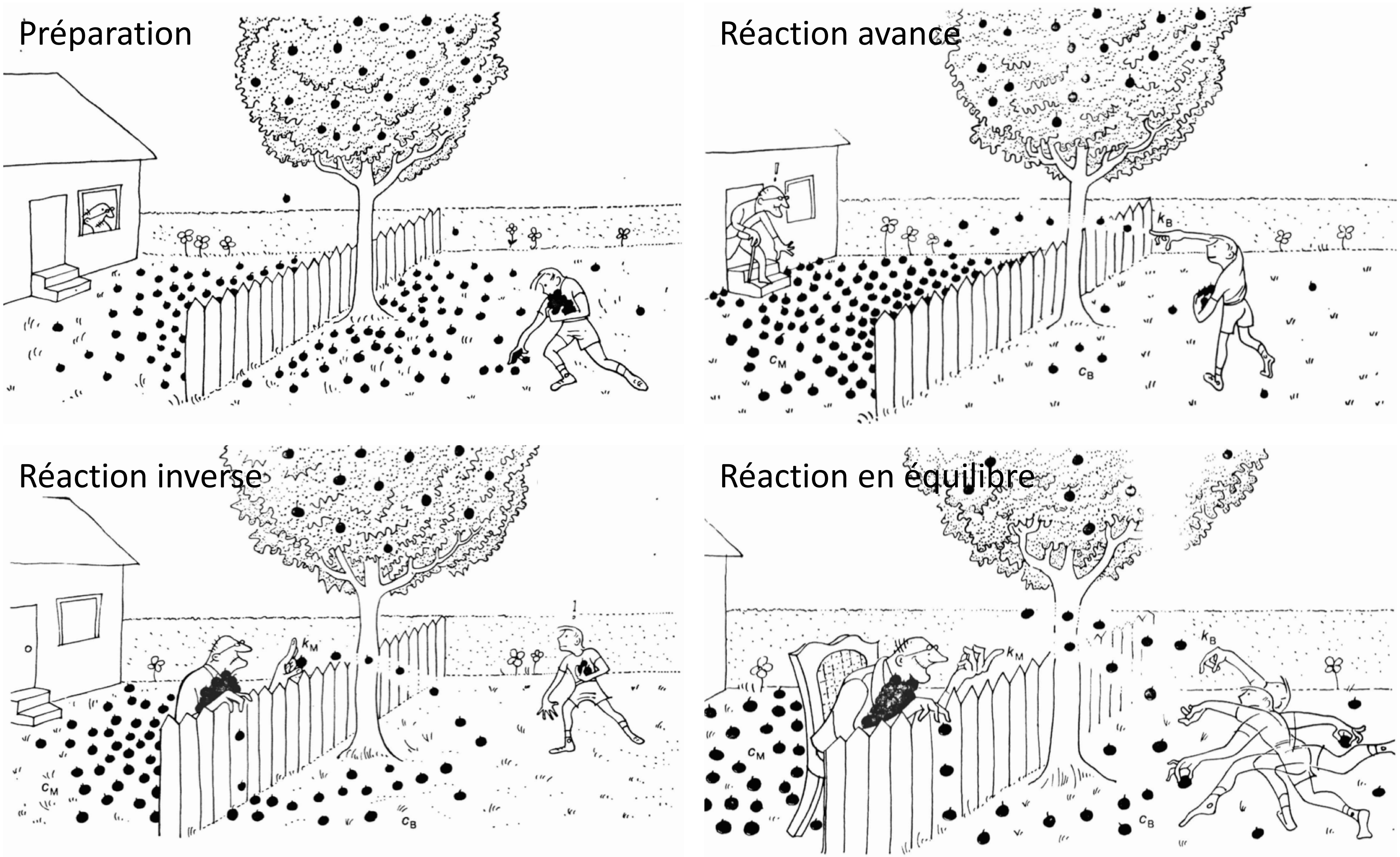
L'énergie de Gibbs standard de réaction (**$\Delta_r G^o$**) étant définie en termes de réactifs et de produits purs, elle est liée à un type de transformation des réactifs purs en produits purs, non mélangés, chaque espèce étant dans son état standard.

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.

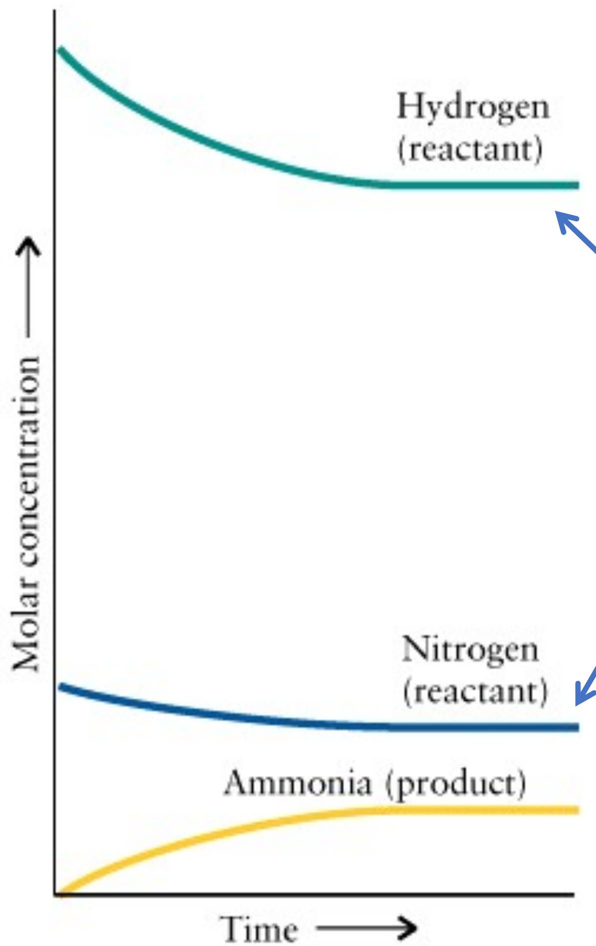
Comme un processus tend à se déplacer dans le sens d'une diminution de $\Delta_r G$:
- Si $\Delta_r G < 0$ pour une certaine composition, les réactifs tendront spontanément à former davantage de produits.
- Si $\Delta_r G > 0$ pour une certaine composition, la réaction inverse est spontanée et la composition 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: $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$ reste valable pour l'énergie de Gibbs de réaction

EXAMPLE Équilibre dynamique (Dickerson/Geis)



3.9. Description (cinétique) de l'équilibre chimique



$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ 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.

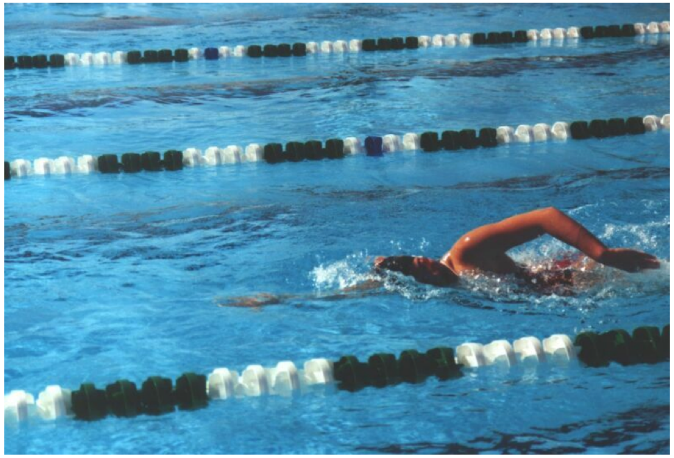
$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3}$$

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

sans unité

Cas où seulement réactifs au départ

3.9.1. Le coefficient d'activité d'une espèce i (γ_i)



L'activité d'une espèce chimique i (a_i) correspond à la concentration (ou pression partielle) active de cette espèce. En effet lorsqu'une espèce chimique est en solution, des interactions d'ordre électrostatique entre les différentes espèces ont lieu. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration dans la solution. Ceci est d'autant plus vrai que la concentration dans la solution est élevée.
Il faut donc corriger le terme de concentration par un coefficient inférieur à 1, appelé coefficient d'activité γ_i. Ce coefficient d'activité γ_i rend compte du caractère non idéal d'une solution ou d'un mélange de gaz

γ_i = 1 pour les solutions idéales et gaz parfait

3.9.2. Activité (a_i) d'un constituant i

- Gaz parfaits (coefficient d'activité γ_i = 1)

$$a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p^0} = \frac{p_i}{p^0}$$

Pour un gaz, le coefficient d'activité g_i est aussi appelé fugacité

p^o : pression standard = 1 bar = 100 kPa

- Solutés a faible conc. (coefficient d'activité γ_i = 1)

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0} = \frac{c_i}{c^0}$$

c^o: concentration standard = 1 mol/l

- Liquides et solides purs a_i = 1 [-]

3.9.3. Le quotient réactionnel Q

$$a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$$

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

3.9.4. Evolution d'une réaction (traitement quantitatif)

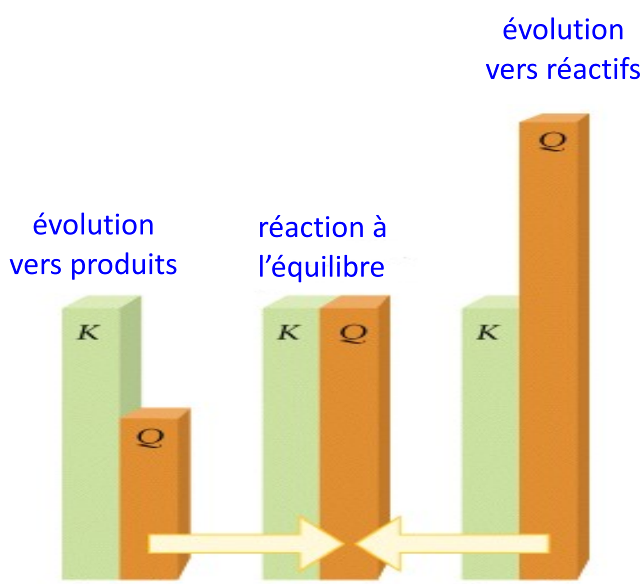
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot ln(Q)$$

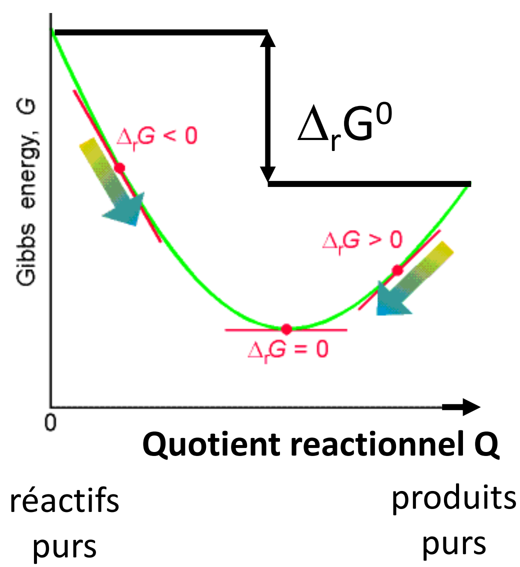
A l'équilibre Q = K et $\Delta_r G = 0$ $\Rightarrow$ $\Delta_r G = R \cdot T \cdot ln\left(\frac{Q}{K}\right)$

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

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 T = 400°C, K = $1.9 \cdot 10^{-4}$

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

A un temps donné nous avons les activités suivantes (γ = 1) :

$a_{N2} = p_{N2}/p^0 = 2$	$p_{N2} = 2$ bar
$a_{H2} = p_{H2}/p^0 = 1$	$p_{H2} = 1$ bar
$a_{NH3} = p_{NH3}/p^0 = 2$	$p_{NH3} = 2$ bar

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

Solution:

Soit la réaction suivante à T = 400°C, K = $1.9\cdot10^{-4}$

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

A un temps donné nous avons les activités suivantes (γ = 1) :

$a_{N2} = p_{N2}/p^0 = 2$ p_{N2} = 2 bar
$a_{H2} = p_{H2}/p^0 = 1$ p_{H2} = 1 bar
$a_{NH3} = p_{NH3}/p^0 = 2$ p_{NH3} = 2 bar

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

SOLUTION:

$$Q = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2}\cdot a_{H_2}^3} = \frac{2^2}{2\cdot 1^3} = 2$$

$$\Delta_r G = R\cdot T\cdot ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

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

3.10. La constante d'équilibre (K)

3.10.1. K en concentration et pression pour système homogène

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

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

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad (mol/L)^{-2}$$

$$K_p = \frac{\left(p_{NH_3}\right)^2}{\left(p_{N_2}\right)\left(p_{H_2}\right)^3} \quad (bar)^{-2}$$

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

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{RT}\right)\left(\frac{p_{H_2}}{RT}\right)^3} = K_p (RT)^2$$

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

3.10.2. Relations entre les différentes expressions de la constante d'équilibre

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \frac{\left(\gamma_{NH_3} P_{NH_3} / P^0\right)^2}{(\gamma_{N_2} P_{N_2} / P^0)(\gamma_{H_2} P_{H_2} / P^0)^3}$$

Pour $\gamma_{NH3} = \gamma_{N2} = \gamma_{H2} = 1$ (simplification utilisée dans ce cours: GAZ PARFAITS)

$$K = \frac{\left(P_{NH_3} / P^0\right)^2}{(P_{N_2} / P^0)(P_{H_2} / P^0)^3} = K_p \left(P^0\right)^2$$

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):

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

Avec Δn = moles produits – moles réactifs

3.10.3. Combinaison de constantes d'équilibre: somme des réactions

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

$$C(s) + H_2O(g) \Leftrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad K_1$$

$$CO_2(g) + 2H_2(g) \Leftrightarrow 2H_2O(g) + C(s) \qquad K_2$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \Leftrightarrow CO(g) + H_2O(g) \qquad K = K_1 \cdot K_2$$

$$a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$$ Constante d'équilibre: K_1

$$c\,C + d\,D \rightleftarrows e\,E + f\,F$$ Constante d'équilibre: K_2

$$a\,A + b\,B \rightleftarrows e\,E + f\,F$$ $K = K_1 \cdot K_2$

$$K_1 = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \qquad K_2 = \frac{(a_E)^e \cdot (a_F)^f}{(a_C)^c \cdot (a_D)^d} \qquad K = K_1 \cdot K_2 = \frac{(a_E)^e \cdot (a_F)^f}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}$$

3.10.4. Combinaison de constantes d'équilibre: Réaction inverse

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

$$\mathrm{a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D}$$ Constante d'équilibre: K_1

$$\mathrm{c\,C + d\,D \rightleftarrows a\,A + b\,B}$$ Constante d'équilibre: K_2

$$K_1 = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}$$

$$K_2 = K_1^{-1}$$

$$K_2 = \frac{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}$$

Exercice:

calcul de la constante d'équilibre

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

Mélange initial

0.5 mol/l de N_2

0.8 mol/l de H_2

0 mol/L de NH_3

A T donnée, il y a 0.150 mol/l de NH_3 à l'équilibre.

Calculer la constante d'équilibre à cette T.

Solution:

calcul de la constante d'équilibre

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

Mélange initial
0.5 mol/l de N_2
0.8 mol/l de H_2
0 mol/L de NH_3

A T donnée, il y a 0.150 mol/l de NH_3 à l'équilibre.
Calculer la constante d'équilibre à cette T.

Tableau des concentrations

	N_2	H_2	NH_3
Concentration initiale	0.5	0.8	0
Variation des concentrations	-0.075	-0.225	+0.150
Concentration finale	0.425	0.575	0.150

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0.150)^2}{0.425 \cdot (0.575)^3} \frac{(mol/l)^2}{(mol/l)^4} = 0.278 \quad (l/mol)^2$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^{-2}$$

3.10.5. Equilibre hétérogène

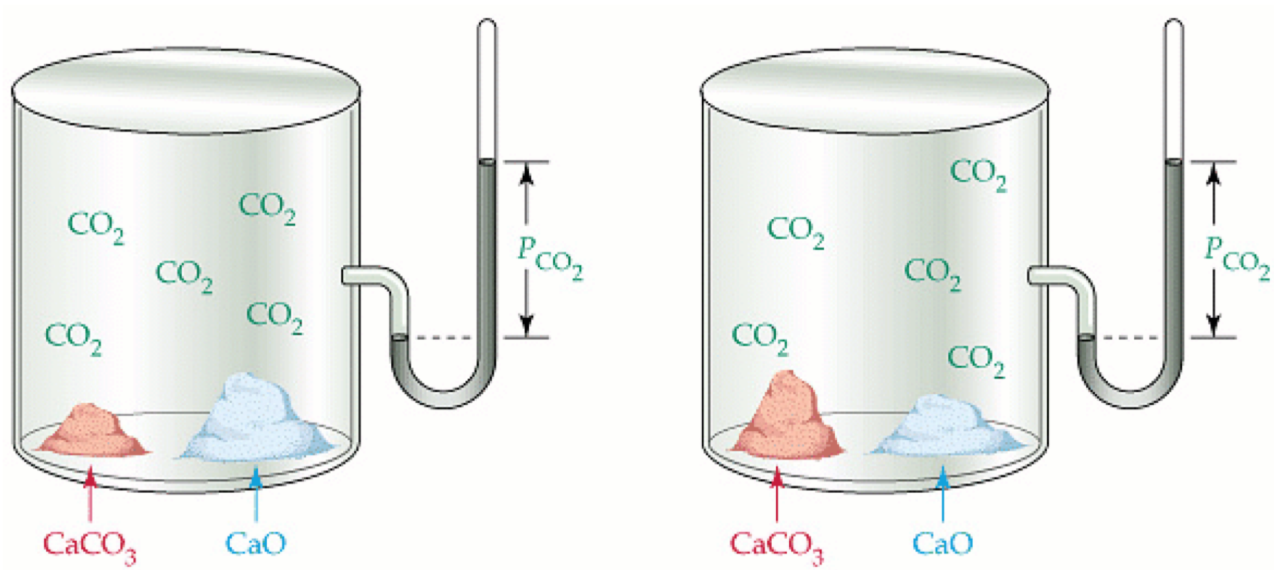
Equilibre homogène: Equilibre chimique dans lequel tous les réactifs et les produits sont dans la même phase.

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.

$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$

2 solides purs

$K = a_{CO2}$
$K_c = [CO_2]$
$K_p = p_{CO2}$



3.11. L'Equilibre Chimique
Recapitulativ

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 $\Delta_r G^o$ (valeurs tabulées)

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

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

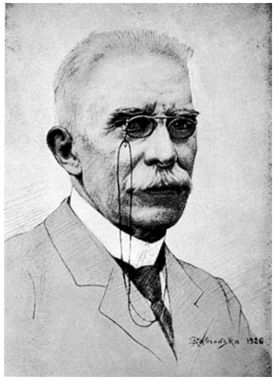
$$\Delta_r G = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

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

3.11.1. Traitement qualitatif de l'équilibre

Principe de Le Châtelier

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



Henry Louis Le Châtelier
1850 - 1936

$$a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$$

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (\text{mol/L})^{-a-b+c+d}$$

Contraintes possibles:

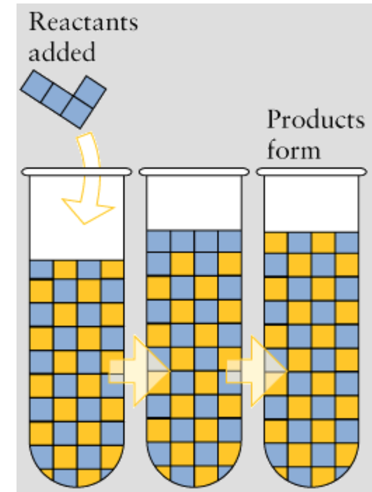
- changement de la concentration d'un produit ou d'un réactif
- changement de volume ou de pression
- changement de température

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

3.11.2. Déplacement de l'équilibre par addition ou soustraction de réactif

Soit la réaction suivante **à l'équilibre:**

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g) \qquad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$



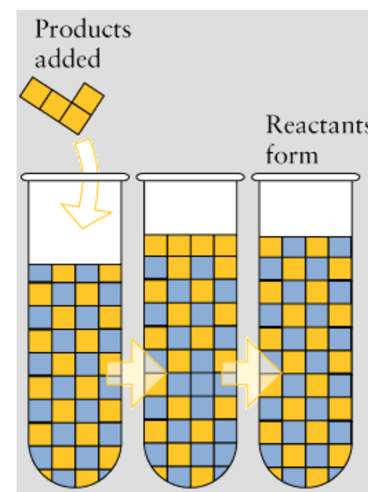
➡ Si on ajoute de l'hydrogène gazeux

Le système est hors équilibre $Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} < K_c$

La réaction va évoluer dans le sens:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

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



➡ Si on ajoute de l'ammoniac gazeux
le système est hors équilibre $Q > K_c$
La réaction va évoluer dans le sens

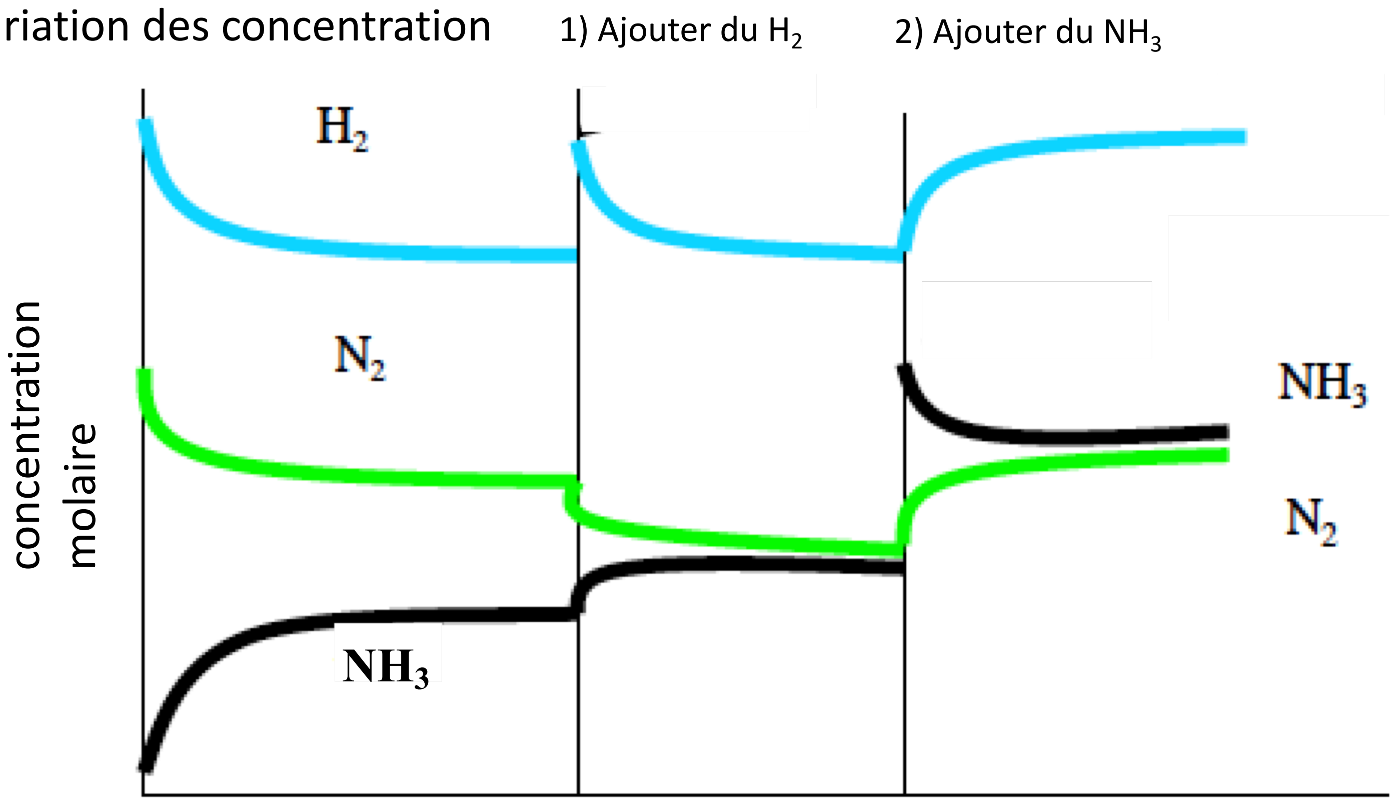
$$N_2(g) + 3H_2(g) \longleftarrow 2NH_3(g)$$

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

EXAMPLE: Synthèse de l'ammoniac

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

1) Variation des concentration



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?

3.11.3. Déplacement de l'équilibre par pression

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g) \qquad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$ **à l'équilibre**

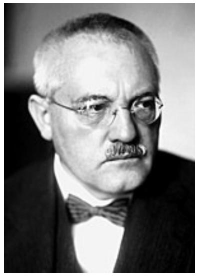
➡ Compression du système (diminution du volume)

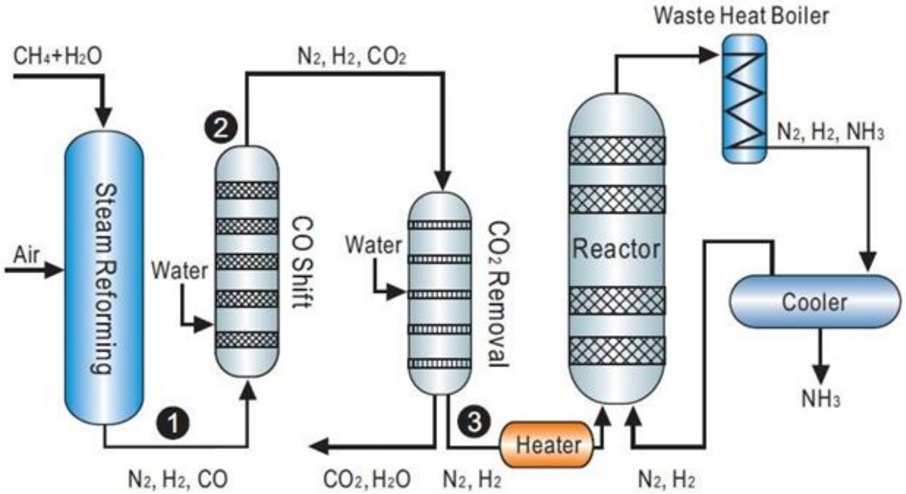
Pour minimiser l'effet de la compression, l'évolution de la réaction vers la formation de NH_3 permet de diminuer le nombre de molécules en phase gazeuse pour atteindre un nouvel équilibre répondant à la valeur de K_c.

4 mol $\quad N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g) \quad$ 2 mol $\qquad \Delta n = -2$

Synthèse NH_3 de Haber-Bosch:
p > 130 bar, T = 500°C


Fritz Haber, 1918


Carl Bosch, 1931



Exercice: Dimérisation du NO_2

NO_2 (= smog)

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

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

Comment varie la composition de la réaction à l'équilibre
si on ajoute de l'argon à volume constant? (la pression totale augmente)

Solution: Dimérisation du NO_2

NO_2 (= smog)

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

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

Comment varie la composition de la réaction à l'équilibre
si on ajoute de l'argon à volume constant? (la pression totale augmente)

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

L'argon n'intervient pas dans la constante d'équilibre

$$K = \frac{a_{NO2}^2}{a_{N2O4}}$$

3.11.4. Déplacement de l'équilibre par variation de température

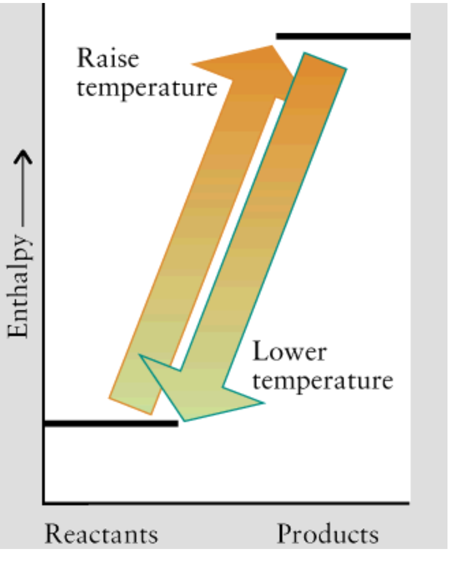
Ajout de la chaleur provoque une évolution de l'équilibre dans le sens qui absorbe cette chaleur -> dans le sens endothermique de la réaction.

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



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

Exercice: Dimérisation du NO_2

NO_2 (= smog)

Soit la réaction de dimérisation du NO_2

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

$\Delta_r H^0 > 0$ (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

Solution: Dimérisation du NO_2

NO_2 (= smog)

Soit la réaction de dimérisation du NO_2

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

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

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

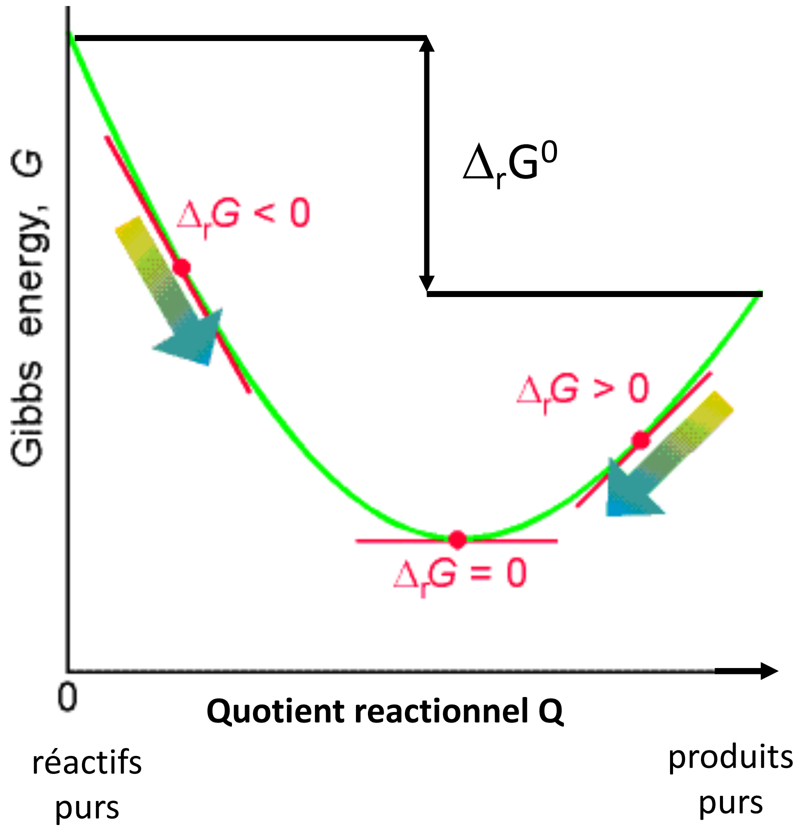
1) Augmentation des réactifs
2) augmentation des produits
3) Aucune variation

reaction endotherm

3.11.5. Traitement quantitative de l'équilibre

Principe de le Châtelier: pronostic qualitatif

Calcul quantitatif de la constante d'équilibre K avec l'énergie de Gibbs ΔG_r



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

Au point d'équilibre:

$Q = K$

$\Delta_r G = 0$

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

3.11.6. Variation de K avec la température

Equation Van't Hoff

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

A l'équilibre, à la température T

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

$$\frac{dln(K(T))}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2}$$

Equation de Van't Hoff
version différentielle (p = const.)

Pour 2 températures T_1 et T_2 :

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

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

$$-ln(K(T_1)) + ln(K(T_2)) = \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T_1} - \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T_2}$$

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

Equation de Van't Hoff
version intégrale (p = const.)

Jacobius H Van't Hoff
1852 -1911
Premier prix Nobel en chimie (1901)

EXAMPLE: Synthèse d'Haber-Bosch

Soit la réaction: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ $\Delta_r H$ = -92.22 kJ/mole de N_2 T=298k

Estimer la valeur de K à 500° C, sachant qu'aux conditions standards K = $6.12 \cdot 10^5$

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

equation de Van't Hoff

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

Réaction exothermique
K diminue lorsque température augmente

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

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

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

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

3.11.7. L’équation de Clausius-Clapeyron

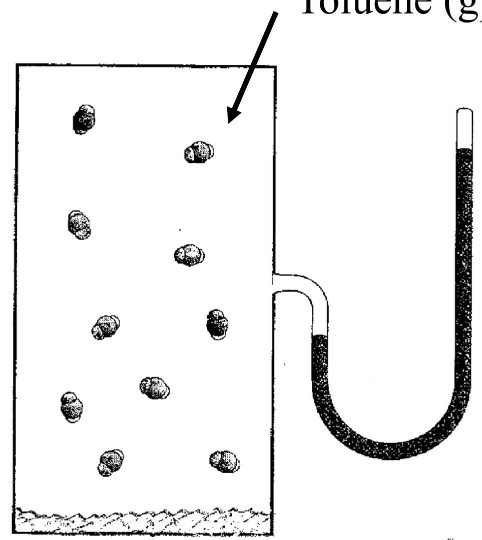
L'équation de Clausius-Clapeyron est une relation permettant de définir l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre au cours d'un changement d'état physique d'un corps pur.

Toluène (l) $\rightleftarrows$ Toluène (g)

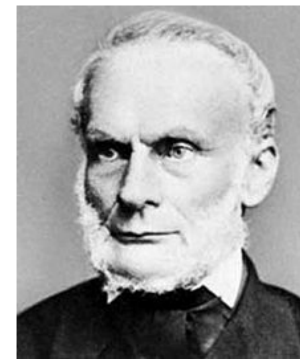
$$K = \frac{a_{tolu(g)}}{a_{tolu(l)}} = a_{tolu(g)}$$

$$a_{tolu(g)} = \frac{P_{tolu}}{P^{o}}$$

Avec p^0 = 1bar ou 1 atm



à T= constant



Rudolf Clausius
1822 - 1888

Benoit Clapeyron
1799 - 1864

3.11.8. L'équation Van't Hoff et de Clausius-Clapeyron

Pour deux températures T_1 et T_2

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

Eq. Van 't-Hoff

$$K(T_1) = \frac{p_1}{p_0} \quad et \quad K(T_2) = \frac{p_2}{p_0}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H^0_{vap}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Eq. de Clausius-Clapeyron

Exercice:

Calculer le point d'ébullition de l'eau au sommet du Mt. Blanc avec l'équation de Clausius Clapeyron. Donnée: h = 4808 m, pression barométrique a 4808m = 0.55 bar.

$$ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H^0_{vap}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Eq. de Clausius-Clapeyron

P_1 = 1 bar, T_1 = 373 K
P_2 = 0.55 bar, T_2 = ?
$\Delta_{vap}H^0$ = 40.7 kJ/mol

Solution:

Calculer le point d'ébullition de l'eau au sommet du Mt. Blanc avec l'équation de Clausius Clapeyron. Donnée: h = 4808 m, pression barométrique a 4808 m = 0.55 bar.

$$ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H^0_{vap}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Eq. de Clausius-Clapeyron

P_1 = 1 bar, T_1 = 373 K
P_2 = 0.55 bar, T_2 = ?
$\Delta_{vap}H^0$ = 40.7 kJ/mol

Niveau de la mer
T_1= 373 K, P_1 = 1 bar

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{373} - \frac{\ln(0.547)\cdot R}{\Delta_{vap}H^0} = \frac{1}{373K} + \frac{0.603 \cdot 8.314 J/(Kmol)}{40700\ J/mol}$$

T_2(4808 m) = 356 K = 83 °C

Exercice:

Qu'est-ce qui peut faire changer la constante d'équilibre d'une réaction chimique?

1. La pression, la température, la concentration des réactifs et des produits
2. La pression
3. La température
4. Aucun de ces paramètres car c'est une constante

Solution:

Qu'est-ce qui peut faire changer la constante d'équilibre d'une réaction chimique?

1. La pression, la température, la concentration des réactifs et des produits

2. La pression

3. La température

4. Aucun de ces paramètres car c'est une constante

Pour une réaction donnée ($\Delta_r G^0$ = -R·T·ln K c.à.d. lnK = $\Delta_r G^0$/RT);
la composition du mélange réactionnel à l'équilibre ne peut pas dépendre des concentrations des réactifs/produits, de la pression (gaz avec stœchiométrie différente produits/réactifs). La constante de l'équilibre dépende que de la température)

3.12. Déterminer de l'équilibre d'une réaction en fonction de la température (T) à pression constante

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2\ H_2O$$

3.12.1. La constante d'équilibre (K) en fonction de la pression partielle

$$\ln(K) = \ln\left(\frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}\right)$$

à **pression constant (p = 1 bar)**:

$$p_{CH_4} + p_{H_2O} + p_{CO_2} + p_{H_2} = p$$

$$p_{H_2O} = 2p_{CH_4} \quad and \quad p_{H_2} = 4p_{CO_2}$$

x := p(CH_4) on trouve:

$$p_{CH_4} + 2p_{CH_4} + p_{CO_2} + 4p_{CO_2} = p$$

$$p_{CO_2} = \frac{1}{5}\left(p - 3p_{CH_4}\right)$$

$$\ln(K) = \ln\left(\frac{x \cdot (2x)^2}{\left(\frac{1}{5}(p-3x)\right) \cdot \left(\frac{4}{5}(p-3x)\right)^4}\right) = \ln\left(\frac{4x^3}{\frac{4^4}{5^5}(p-3x)^5}\right)$$

3.12.2. La constante d'équilibre (K) en fonction de la température

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2\ H_2O$$

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

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

$$\Delta H(T) = \Delta H^0 + \int_{T_0}^{T} c_p(T)\, dT = \Delta H^0 + (T - T_0)\, c_p(T)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S^0 + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p(T)}{T}\, dT = \Delta S^0 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) c_p(T)$$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T \cdot \Delta_r S(T) = -R \cdot T \cdot ln(K(T))$$

$$-ln(K(T)) = \frac{\Delta_r H(T)}{R \cdot T} - \frac{\Delta_r S(T)}{R}$$

3.12.3. Calcul numérique ΔH(T) et ΔS(T)

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2\ H_2O$$

$$\Delta H(T) = \Delta H^0 + \int_{T_0}^{T} c_p(T)\, dT = \Delta H^0 + (T - T_0)\, c_p(T)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S^0 + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p(T)}{T}\, dT = \Delta S^0 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) c_p(T)$$

	CH4		H20		CO2		H2	
T [K]:	H [kJ/mol]	S [J/molK]	H [kJ/mol]	S [J/molK]	H [kJ/mol]	S [J/molK]	H [kJ/mol]	S [J/molK]
300	-74.81	186.48	-285.69	70.42	-393.46	214.02	0.05	130.86
400	-71.01	197.35	-238.37	198.79	-389.52	225.31	2.96	139.22
500	-66.67	207.01	-234.90	206.53	-385.22	234.90	5.88	145.74
600	-61.74	215.99	-231.33	213.05	-380.62	243.28	8.81	151.08
700	-56.24	224.46	-227.64	218.74	-375.77	250.75	11.75	155.61
800	-50.20	232.52	-223.82	223.83	-370.72	257.50	14.70	159.55
900	-43.67	240.20	-219.89	228.46	-365.49	263.65	17.68	163.05
1000	-36.69	247.55	-215.82	232.74	-360.12	269.30	20.68	166.22
1100	-29.32	254.57	-211.63	236.73	-354.64	274.53	23.72	169.11
1200	-21.60	261.29	-207.32	240.49	-349.05	279.39	26.80	171.79
1300	-13.57	267.71	-202.89	244.03	-343.37	283.94	29.92	174.29
1400	-5.27	273.87	-198.34	247.41	-337.61	288.20	33.08	176.63
1500	3.27	279.76	-193.68	250.62	-331.78	292.23	36.29	178.85

3.12.4. Déterminer la pression partielle d'équilibre à la température (T)

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2\,H_2O$$

à la temperature T:

$\Delta_r H(T) = 2\cdot\Delta H(H_2O) + \Delta H(CH_4) - \Delta H(CO_2) - 4\cdot\Delta H(H_2)$

$\Delta_r S(T) = 2\cdot S(H_2O) + S(CH_4) - S(CO_2) - 4\cdot S(H_2)$

$$-ln(K(T)) = \frac{\Delta_r H(T)}{R\cdot T} - \frac{\Delta_r S(T)}{R}$$

avec K(T) on determine le x numeriqment (Newton):

$$\ln(K) = \ln\left(\frac{x\cdot(2x)^2}{\left(\frac{1}{5}(p-3x)\right)\cdot\left(\frac{4}{5}(p-3x)\right)^4}\right) = \ln\left(\frac{4x^3}{\frac{4^4}{5^5}(p-3x)^5}\right)$$

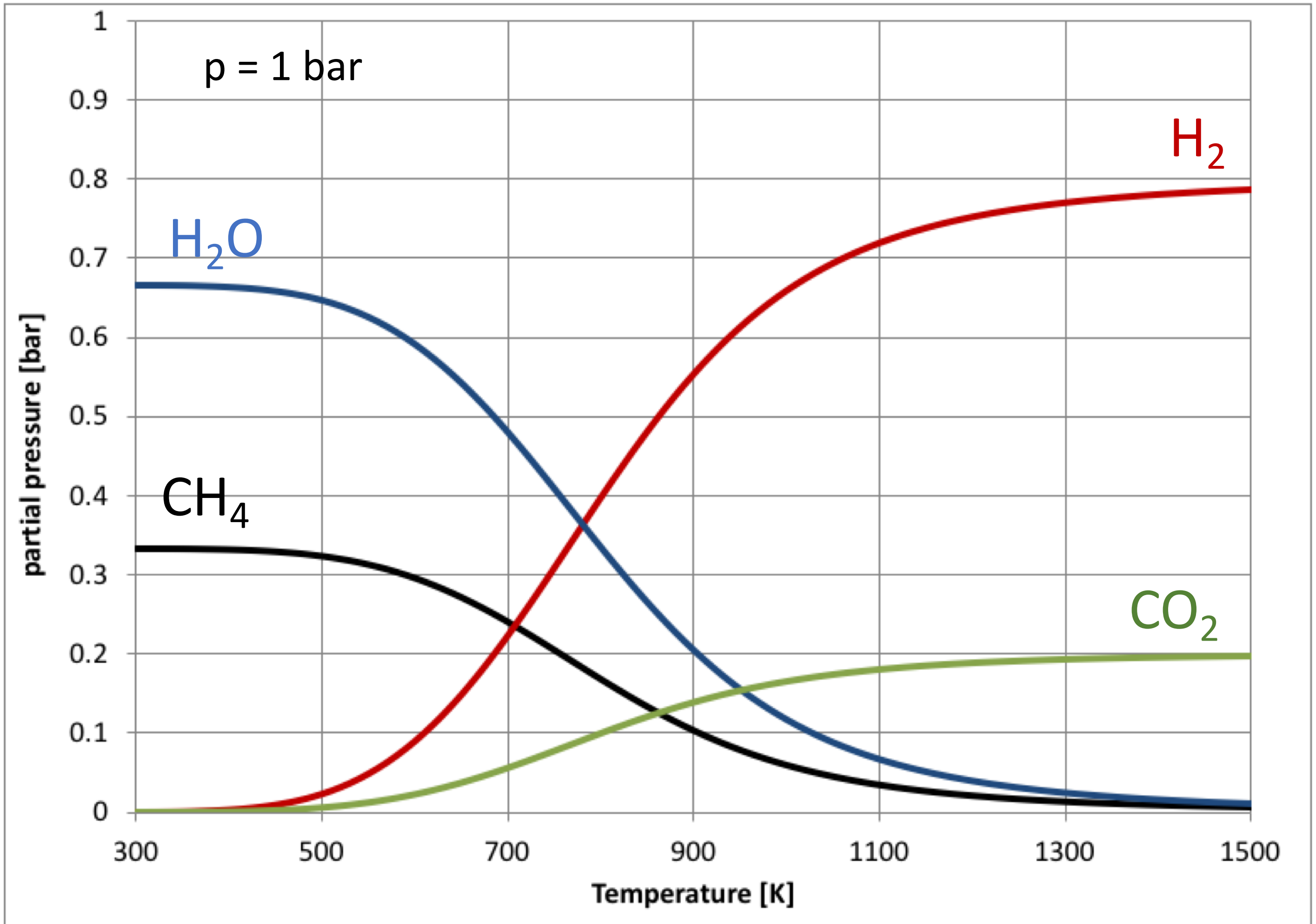
$$p_{CH_4} = x$$

$$p_{CO_2} = \frac{1}{5}\left(p - 3p_{CH_4}\right)$$

$$p_{H_2O} = 2p_{CH_4} \quad and \quad p_{H_2} = 4p_{CO_2}$$

3.12.5. Équilibre en fonction de la température (T)

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2\ H_2O$$



Exercice:

Déterminer de l'équilibre d'une réaction a volume constante (T = const.)

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2\ H_2O$$

$$\ln(K) = \ln\left(\frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}\right)$$

Solution:

Déterminer de l'équilibre d'une réaction a volume constante (T = const.)

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2\,H_2O$$

$$\ln(K) = \ln\left(\frac{p_{CH_4}\cdot p_{H_2O}^2}{p_{CO_2}\cdot p_{H_2}^4}\right)$$

a **volume constant ($p_{ini} = p^0_{CO2} + p^0_{H2}$, $p^0_{CH4} = p^0_{H2O} = 0$)**:

$$p_{CH_4} + p_{H_2O} + p_{CO_2} + p_{H_2} = p$$

$$p_{CH_4} = (p^0_{CO_2} - p_{CO_2})$$

$$p_{H_2O} = 2\cdot(p^0_{CO_2} - p_{CO_2})$$

$$p_{H_2} = p^0_{H_2} - 4\cdot(p^0_{CO_2} - p_{CO_2})$$

$$p = 2p_{CO_2} + p^0_{H_2} - p^0_{CO_2}$$

$$ln(K) = \left(\frac{(p^0_{CO_2} - p_{CO_2})\cdot(2\cdot(p^0_{CO_2} - p_{CO_2}))^2}{p_{CO_2}\cdot(p^0_{H_2} - 4\cdot(p^0_{CO_2} - p_{CO_2}))^4}\right)$$