

Equilibres chimiques

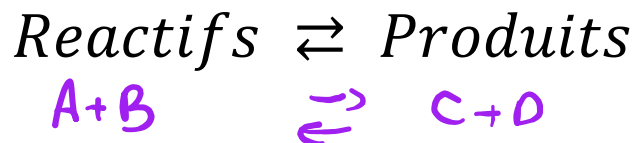
Arianna Marchioro

Référence: Hill2 – chap. 3

Table de matière

- Thermodynamique des mélanges (différence entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^0$),
- Définition de l'équilibre chimique, du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre
- Relation entre $\Delta_r G^0$ et la constante d'équilibre K d'une réaction chimique
- Modification de l'équilibre: Le principe de "Le Chatelier"
- Solution et le produit de solubilité

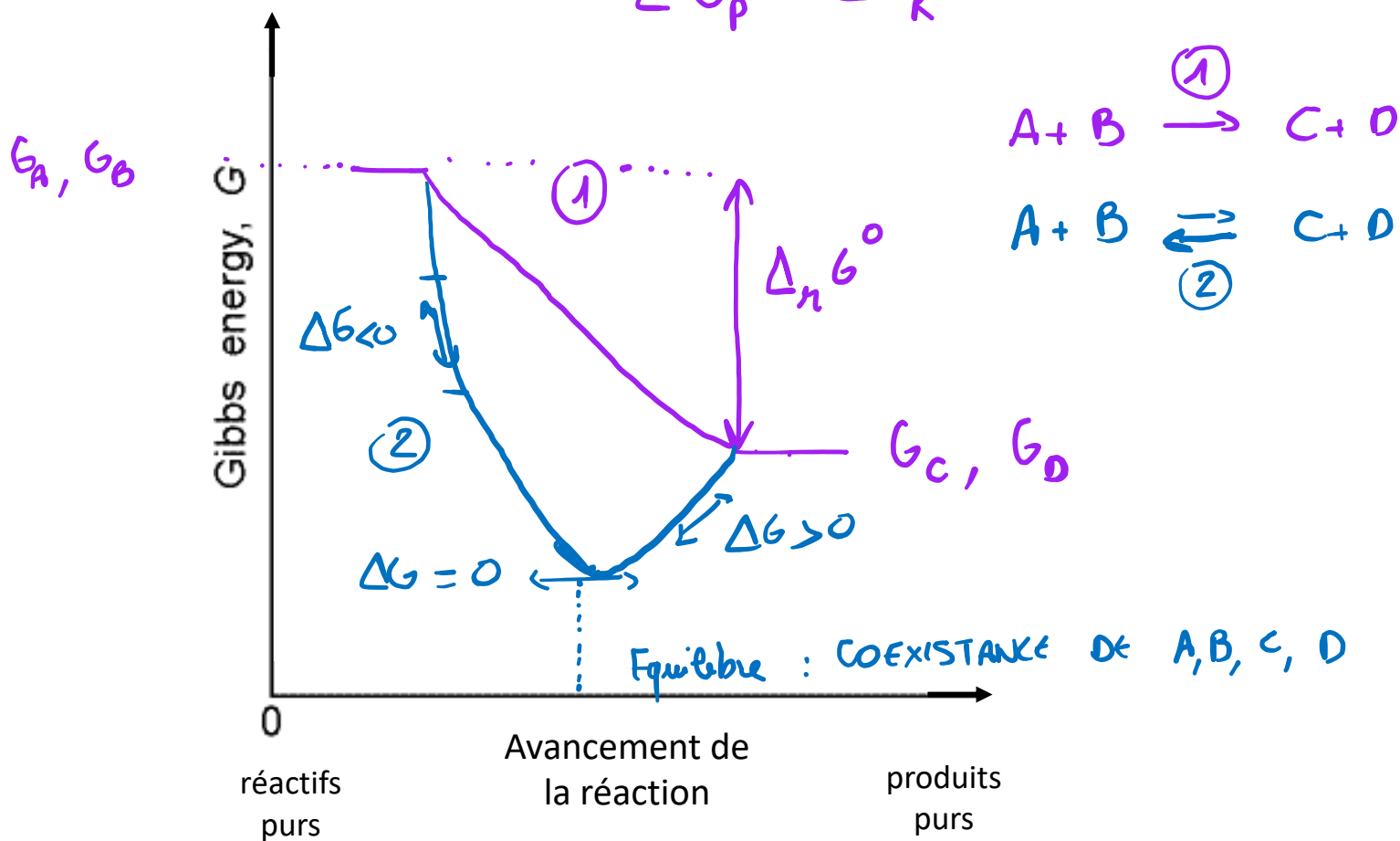
Enthalpie libre $\Delta_r G$ dans des mélanges



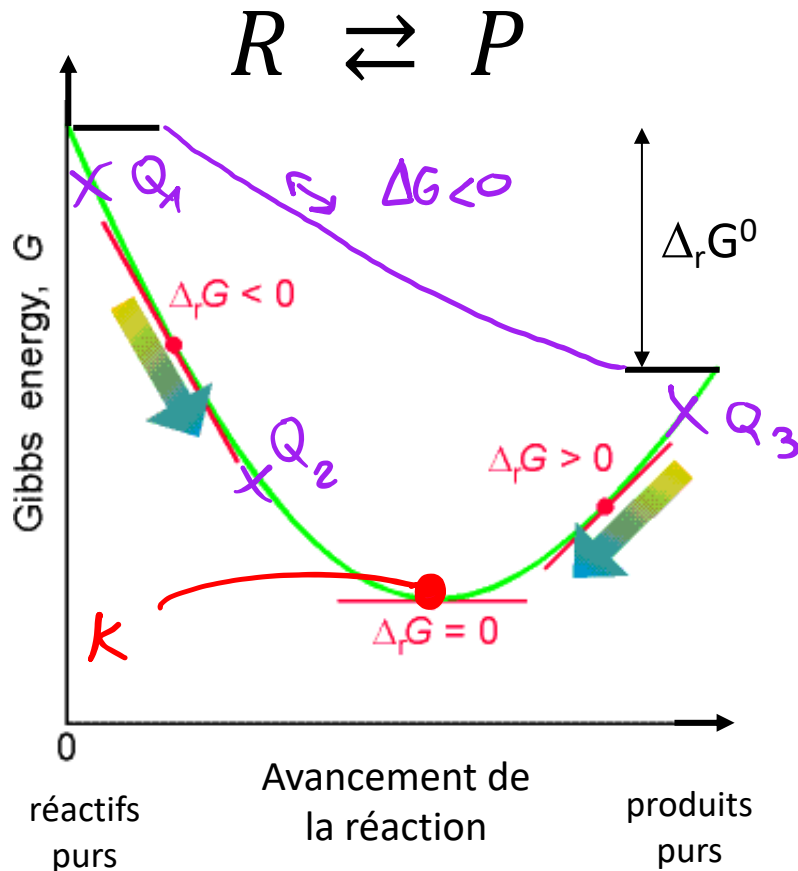
Critère de spontanéité:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$$

$$\sum G_p - \sum G_R$$



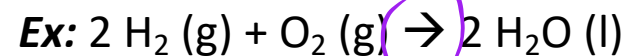
Réversibilité d'une réaction



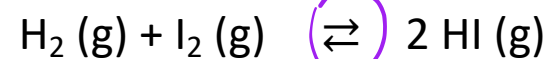
Réaction totale:

- Les réactifs disparaissent entièrement au profit des produits
- Rendement/taux de réaction/degré d'avancement: 100%

COMPLÈTE



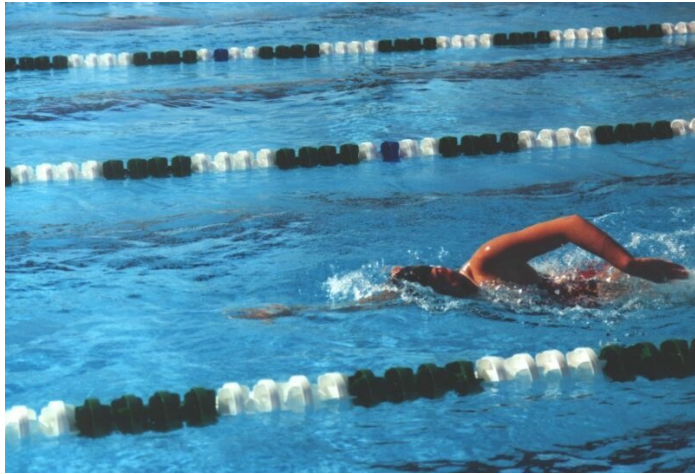
Mais... Un grand nombre de réactions chimiques ne sont pas totales!



Réversible, un équilibre dynamique

A l'équilibre: 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.

Voir annexe: l'activité d'une espèce



Espèce très active!



Espèce peu active!

$$M = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Liquides et solides purs $a_i = 1 (-)$

Solutés à **faible** concentration $a_i = \frac{c_i}{c_0}$

$c_0 =$ CONCENTRATION
STANDARD
 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

~~Haute
concent : $a_i \neq \gamma \frac{c_i}{c_0}$~~

Adimensionnel
 \uparrow
 $a_i = \frac{c_i}{c_0}$
 \uparrow
 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Lien entre $\Delta_r G$ et les concentrations de P, R

- On définit $G_{X,m}$ l'enthalpie libre molaire partielle du constituant **dans le mélange**
- $G_{X,m}$ renseigne sur la potentialité d'un corps à être chimiquement actif** \rightarrow communément appelée potentiel chimique

- Nous n'allons pas dériver cette relation, mais allons l'utiliser: $G_{X,m} = G_{X,m}^0 + RT \ln a_i$

$$G_{X,m} = \underbrace{G_{X,m}^0}_{\substack{\downarrow \\ \text{Enthalpie} \\ \text{libre standard} \\ \text{CORPS PUR}}} + \underbrace{RT \ln a_i}_{\substack{\text{"Facteur de correction"}}} = G_{X,m}^0 + RT \ln \left(\frac{C_i}{C_0} \right)$$

Activité $[-]$
 \downarrow

$G_X = m_X G_{X,m}^0 + m_X RT \ln a_X$

$$= G_{X,m}^0 + RT \ln \left(C_i / 1M \right)$$

- On peut utiliser cette expression pour exprimer $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \underbrace{m_C G_{C,m}^0 + m_D G_{D,m}^0 - m_A G_{A,m}^0 - m_B G_{B,m}^0}_{\Delta_r G^0} + \cancel{m_C RT \ln ([C]/1M)^{m_C}} + \cancel{m_D RT \ln ([D]/1M)^{m_D}} - \cancel{m_A RT \ln ([A]/1M)^{m_A}} - \cancel{m_B RT \ln ([B]/1M)^{m_B}}$$

$A + B \rightleftharpoons C + D$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left[\frac{([C]/1M)^{m_C} ([D]/1M)^{m_D}}{[A/1M]^{m_A} \cdot ([B]/1M)^{m_B}} \right]$$

Quotient réactionnel Q et constante d'équilibre

- Si on considère une réaction chimique: $n_A A + n_B B \rightleftharpoons n_C C + n_D D$

- On peut définir un **quotient réactionnel** Q:
$$Q = \frac{([C]/1M)^{n_C} ([D]/1M)^{n_D}}{([A]/1M)^{n_A} ([B]/1M)^{n_B}}$$
- À t=0 (début de la réaction): $[C] = 0, [D] = 0 \Rightarrow Q = 0$

- Quand on est à **un état d'équilibre**, alors on peut écrire une constante d'équilibre K en fonction des concentrations, telle que:

$$K = \frac{([C]/1M)^{n_C} ([D]/1M)^{n_D}}{([A]/1M)^{n_A} ([B]/1M)^{n_B}}$$

$[A], [B], [C], [D]$ sont les
conc. à l'équilibre !!

Loi d'action de masse

Où $[X]_{eq}$ est la concentration en espèce X dans le milieu dans une situation d'équilibre!!

- Division par $c^0 = 1 \text{ M} \rightarrow$ Cela vient du fait que Q et K sont définies pour l'activité (voir annexes à la fin) et non pour la concentration!

Évolution d'une réaction pour atteindre l'équilibre

Hors équilibre: Q et $\Delta_r G \neq 0$

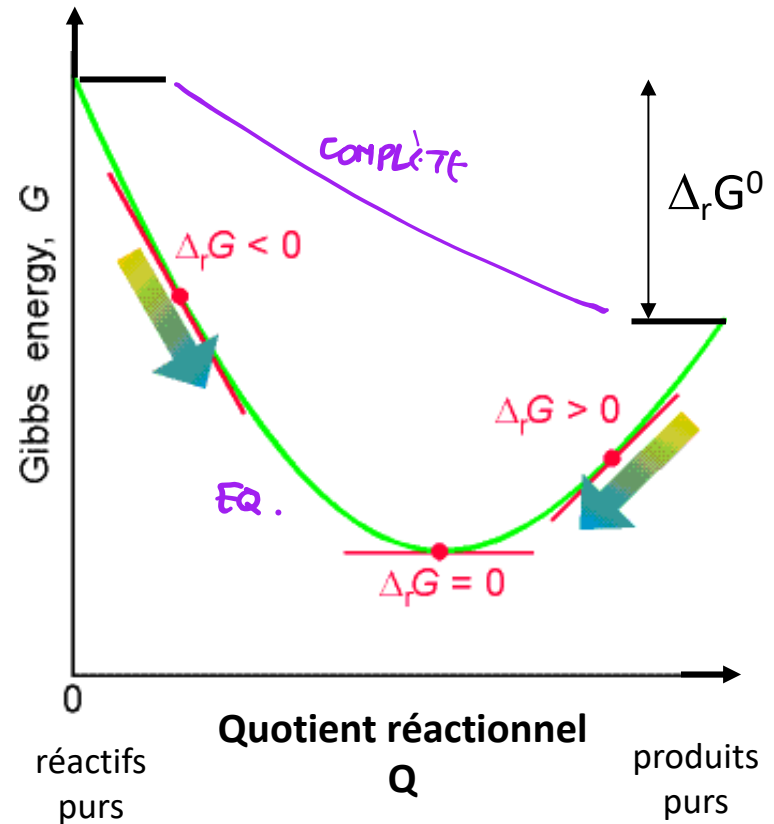
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

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

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

En substituant on obtient également:

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



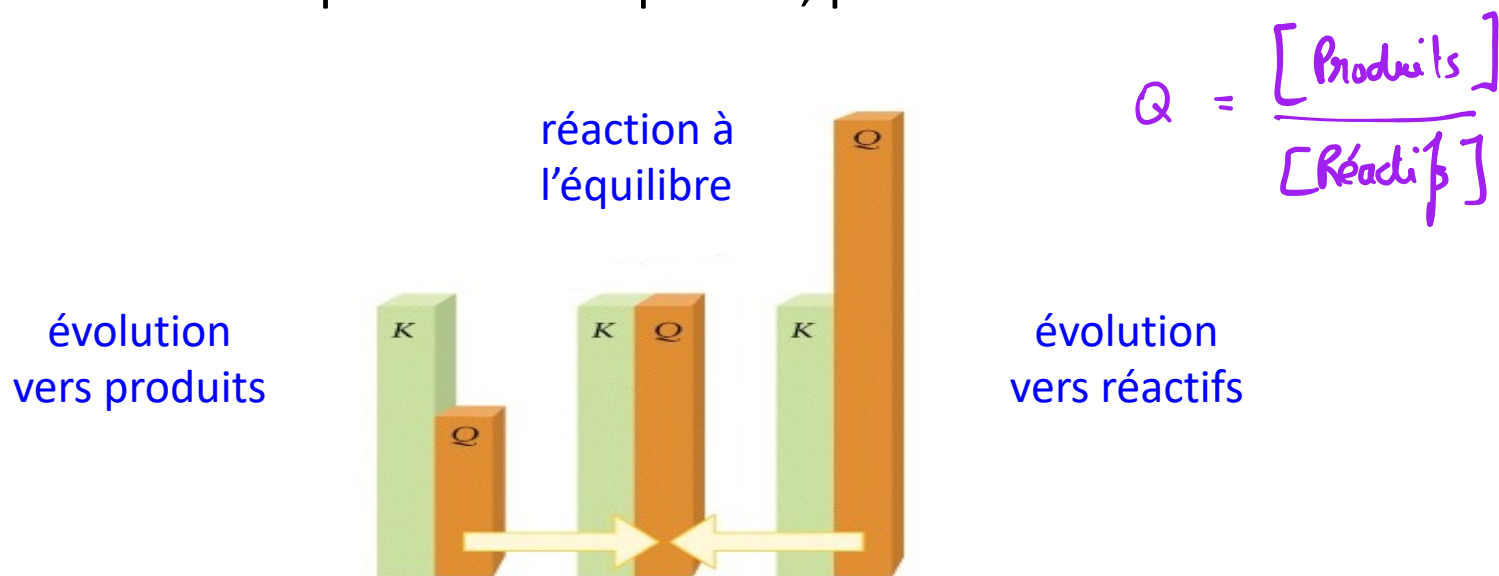
Évolution de la réaction

Prévision de l'évolution pour un mélange donné: On compare Q et K !

$Q < K$: évolution vers la formation de produits

$Q > K$: évolution en sens inverse

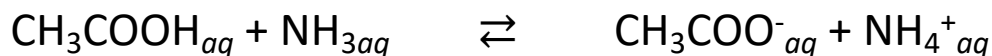
$Q = K$: composition à l'équilibre, pas d'évolution



Equilibre homogène – solution diluée

- Un équilibre est dit **homogène** lorsque les différents constituants du système (réactifs et produits) sont dans une **même phase** (solide, liquide ou gaz)
- Equilibre en solution diluée: En solution diluée, l'activité s'identifie à la concentration (c'est pour ça que nous avons pu faire l'approximation de la concentration)

Exemple:



$$K = \frac{a_p}{a_R}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}$$

Concentration à l'équilibre

Remarque: Si la réaction est inversée, la constante d'équilibre doit l'être aussi

Remarque unités: On peut trouver K_c avec des unités, $\neq K$ défini avec a_i



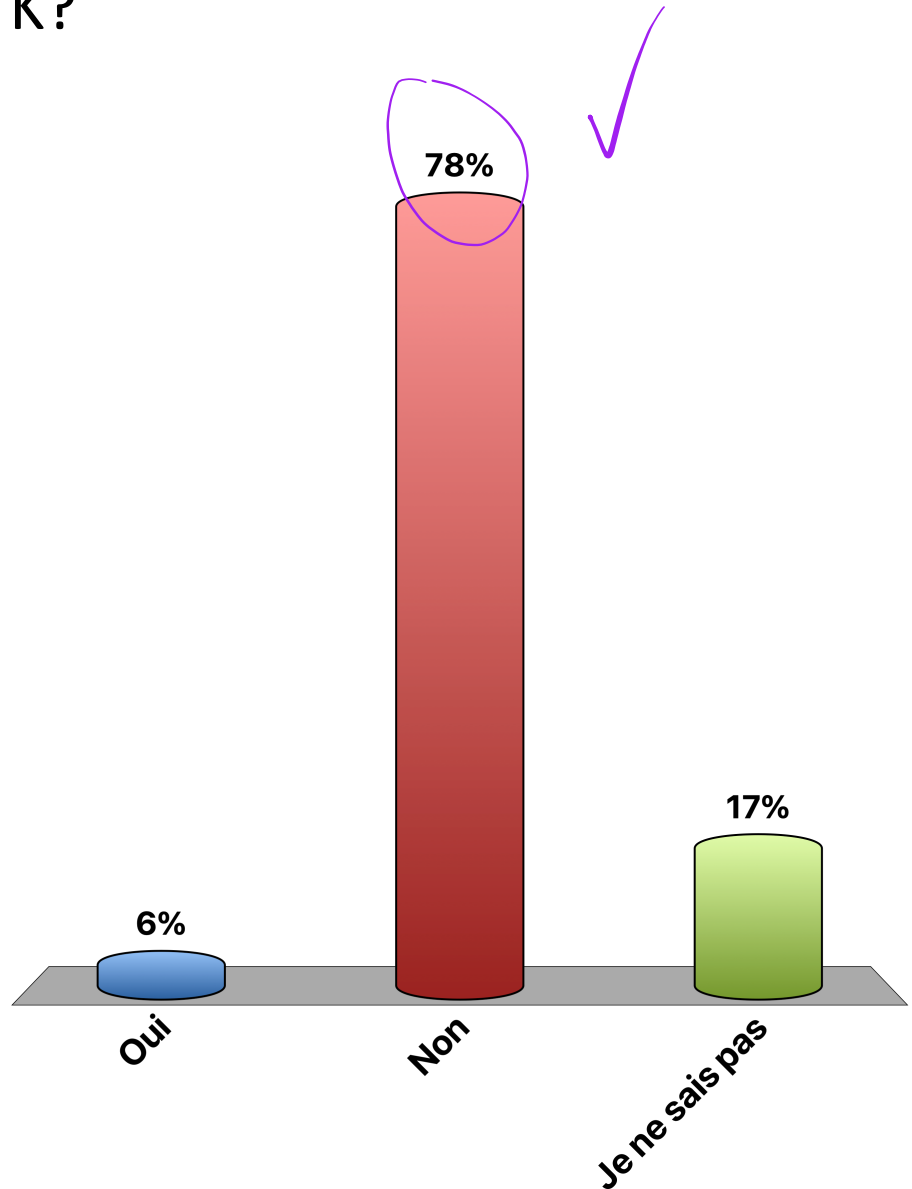
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{mol/L})^{-a-b+c+d}$$

Est-ce que un solide ou un liquide pur va modifier la valeur de K?

- A. Oui
- B. Non
- C. Je ne sais pas

MSE101b

responseware.eu

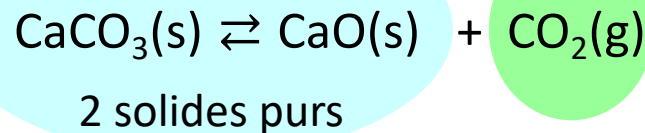


Equilibre hétérogène

- 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 (activité = 1)

$$K = \frac{[CO_2][CaO]}{[CaCO_3]}$$

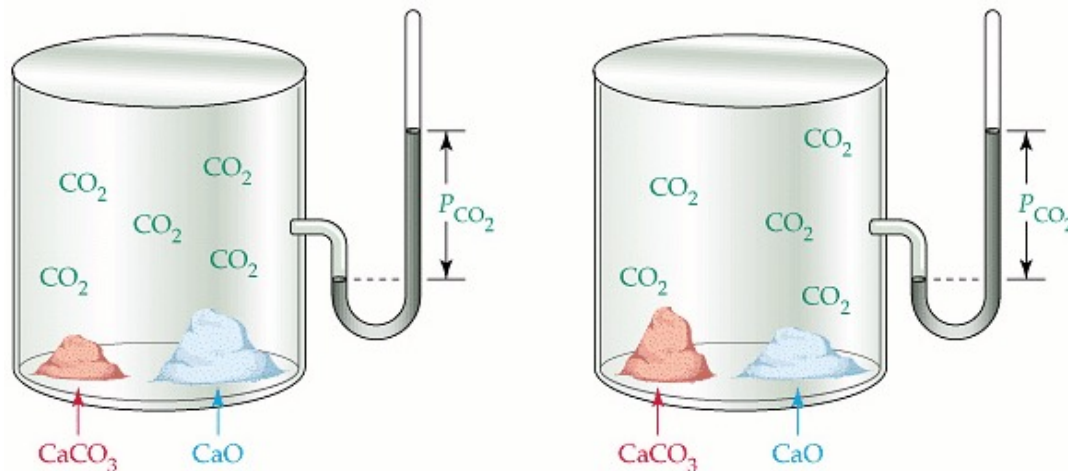
(Note: The original image has handwritten purple marks crossing out [CaO] and [CaCO3] in the above equation, indicating they are not included in the final equilibrium expression.)



$$K = a_{CO_2}$$

$$K_c = [CO_2]$$

$$K_p = p_{CO_2}$$



→ A la même T, la pression de CO_2 en équilibre avec CaO et $CaCO_3$ n'est pas modifiée par les quantités des 2 solides présents

Déplacement de l'équilibre - Le principe de Le Chatelier

- Trois facteurs influencent l'équilibre chimique:
 - Concentration d'un produit ou d'un réactif
 - Température
 - Volume/pression, dans le cas des gaz
- 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**, pour atteindre un nouvel équilibre
- Le principe de Le Chatelier donne une réponse **qualitative** indiquant comment l'équilibre va se déplacer

Changement de concentration

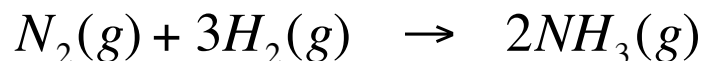
Soit la réaction suivante **à l'équilibre**: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

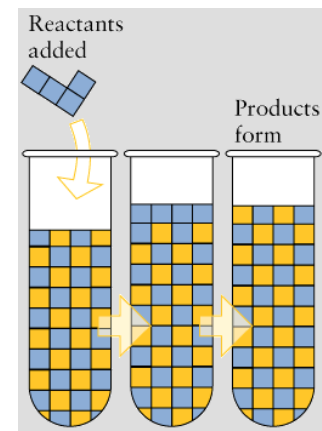
Addition d'un réactif: on ajoute $H_2(g)$, le système est hors équilibre:

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} < K_c$$

La réaction va évoluer dans le sens:



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



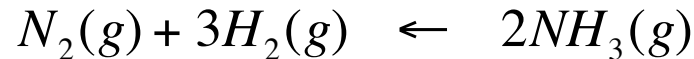
Changement de concentration

Soit la réaction suivante **à l'équilibre**: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

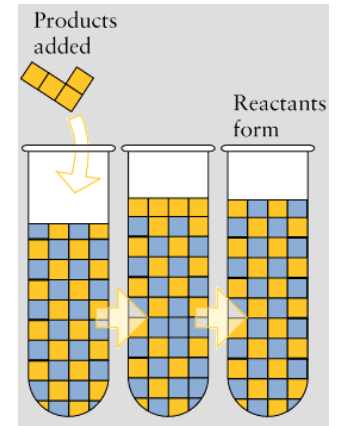
$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Addition d'un produit: on ajoute $NH_3(g)$, le système est hors équilibre: $Q > K_c$

La réaction va évoluer dans le sens:



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



L'augmentation de la concentration (ou de la pression partielle) de l'un des participants à la réaction déplace l'équilibre dans le sens d'une consommation de cet excédent.

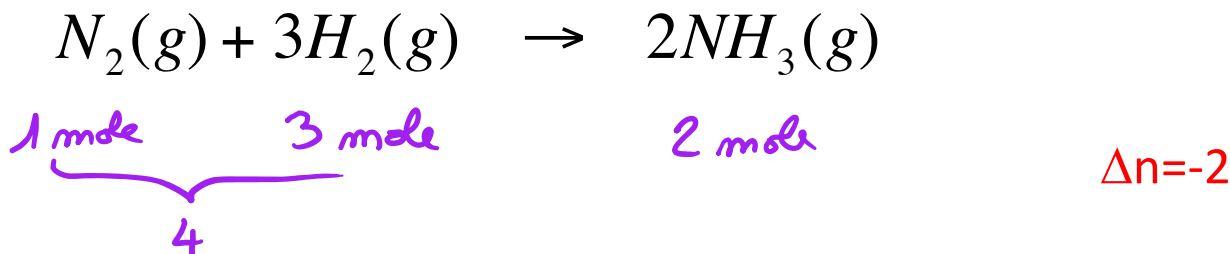
Influence de la pression

Soit la réaction suivante **à l'équilibre**: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

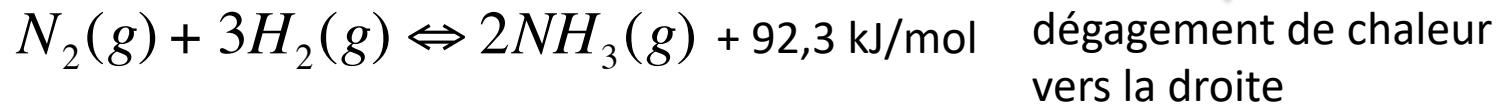
Compression du système (diminution du volume):

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



Quand on comprime un système à l'équilibre, la composition à l'équilibre se modifie de sorte à réduire le nombre de molécules de la phase gazeuse.

Influence de la température



Réaction exothermique $\Delta_r H^0 < 0$

Si augmentation de T :
(= addition de la chaleur)

réactifs \leftarrow produits + *chaleur*

Réaction endothermique $\Delta_r H^0 > 0$

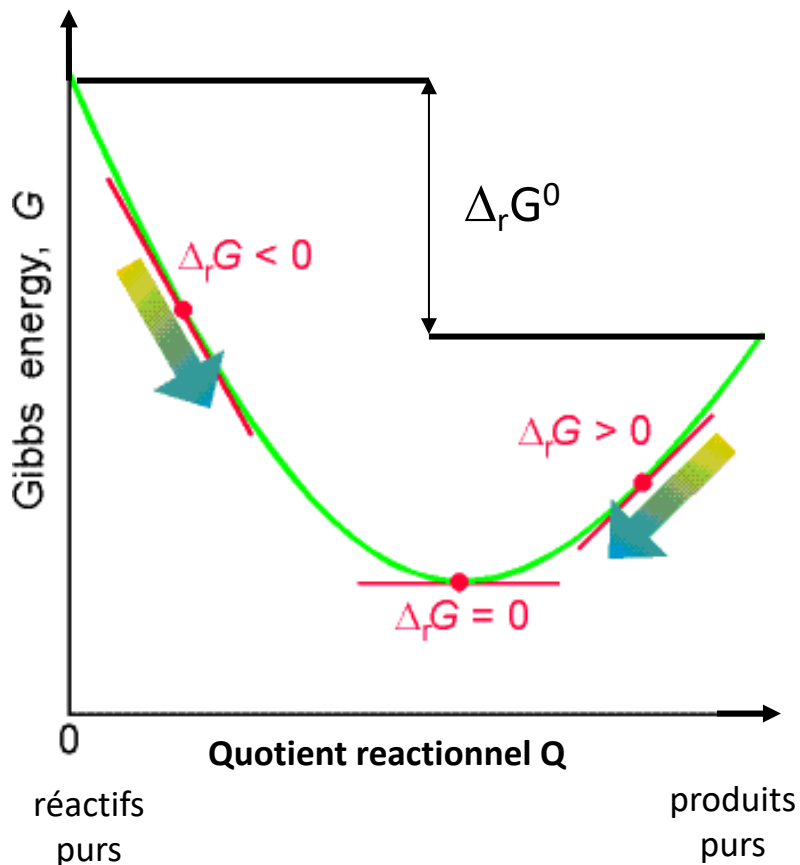
Si augmentation de T : *chaleur* + réactifs \rightarrow produits

Une augmentation de température favorise toujours la réaction qui consomme de la chaleur (endothermique), tandis qu'une diminution de température favorise toujours celle qui en produit (exothermique).

Calcul quantitatif de l'équilibre

Principe de le Chatelier: pronostic **qualitatif**

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



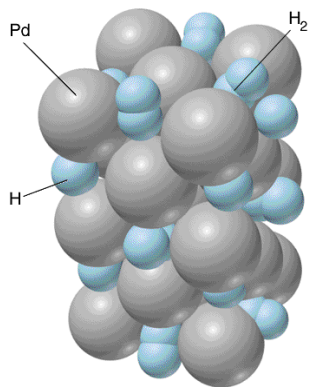
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Au point d'équilibre:
 $Q = K, \Delta_r G = 0$

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

Les solutions

Définition: Mélange homogène à l'échelle moléculaire d'au moins deux composés.



Exemple	Solvant	Soluté
air	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$.
Eau gazeuse	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
Eau de vie	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Ethanol(l)
Eau de mer	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NaCl}(\text{s})$, ...
Pd "éponge"	$\text{Pd}(\text{s})$	$\text{H}_2(\text{g})$
Bronze	Cuivre, $\text{Cu}(\text{s})$	Étain, $\text{Sn}(\text{s})$

↑
Alliage

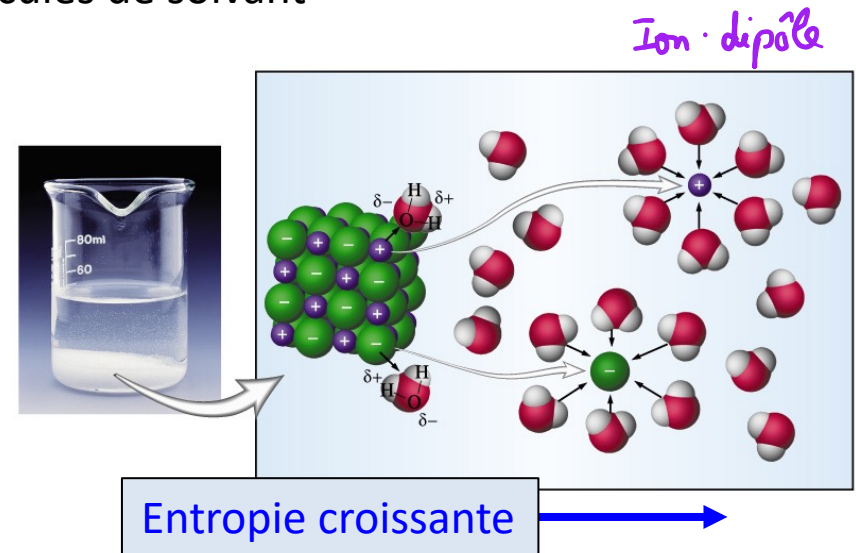


Dissolution d'un solide (soluté) dans un solvant

Solide (soluté) $\xrightarrow{\text{Solvant}}$ Particules (molécules ou ions) séparées du solide (soluté) et attirées par des molécules de solvant

Processus en **deux étapes** imaginaires:

- 1) Séparation des molécules ou ions du solide
- 2) Solvatation des molécules ou ions séparés



Enthalpie de dissolution:

- Chaleur échangée (libérée ou absorbée) par mole de substance qui se dissout (pour former une solution diluée) à pression constante.
- L'enthalpie de dissolution peut être négative (**dissolution exothermique**) ou positive (**dissolution endothermique**).

Résumé

- 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: la réaction est réversible.
- Seule une faible proportion des réactions chimiques sont en fait irréversibles!
- La loi de l'action de masse nous permet de faire un pronostic quantitatif sur la position de tels équilibres en calculant les constantes d'équilibre.
- La constante d'équilibre à une température donnée se calcule à partir de $\Delta_r G^\circ$ (valeurs tabulées) : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
- La comparaison entre le quotient réactionnel Q et la constante d'équilibre K nous indique le sens d'une réaction chimique: $\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$
- Selon le principe de Le Chatelier, les équilibres peuvent être déplacés en modifiant les paramètres suivants: les concentrations des réactifs/produits, le volume et la pression ainsi que la température.

Annexe: l'activité d'une espèce



Espèce très active!



Espèce peu active!

L'activité d'une espèce chimique i (a_i) correspond à la concentration (ou pression partielle) **active** de cette espèce. 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. **$\gamma_i = 1$ pour les solutions idéales et gaz parfaits!**

Annexe: activité (a) d'un constituant i

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

- **Gaz parfaits** (coefficient d'activité $\gamma_i = 1$)

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

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

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

- **Solutés à faible concentration** (coefficient d'activité $\gamma_i = 1$)

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

c^o : concentration standard = 1 mol/L

- **Liquides et solides purs** $a_i = 1$ (-)

Annexe: Unités de concentrations

Concentration	Unités	Définition
Molarité, M	mol/litre	nombre de moles de soluté par litre de solution
Molalité, m	mol/kg	nombre de moles de soluté par kg de solvant
Fraction molaire χ	--	$n(\text{soluté})/[n(\text{soluté})+n(\text{solvant})]$
% volumique		$V(\text{soluté}) / V(\text{solution}) \times 100$
% masse		$m(\text{soluté})/m(\text{solution}) \times 100$

Molarité (M) est l'unité de concentration la plus fréquemment utilisée en chimie

M : dépend de la température

m : indépendant de la température

