

## Équilibres chimiques

Arianna Marchioro

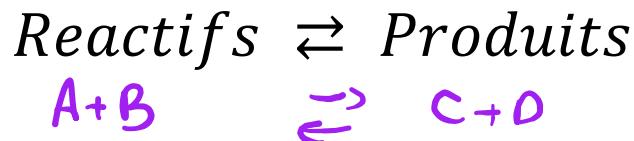
*Référence: Hill2 – chap. 3*

# Table de matière

---

- Thermodynamique des mélanges (différence entre  $\Delta_rG$  et  $\Delta_rG^0$ ),
- Définition de l'équilibre chimique, du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre
- Relation entre  $\Delta_rG^0$  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

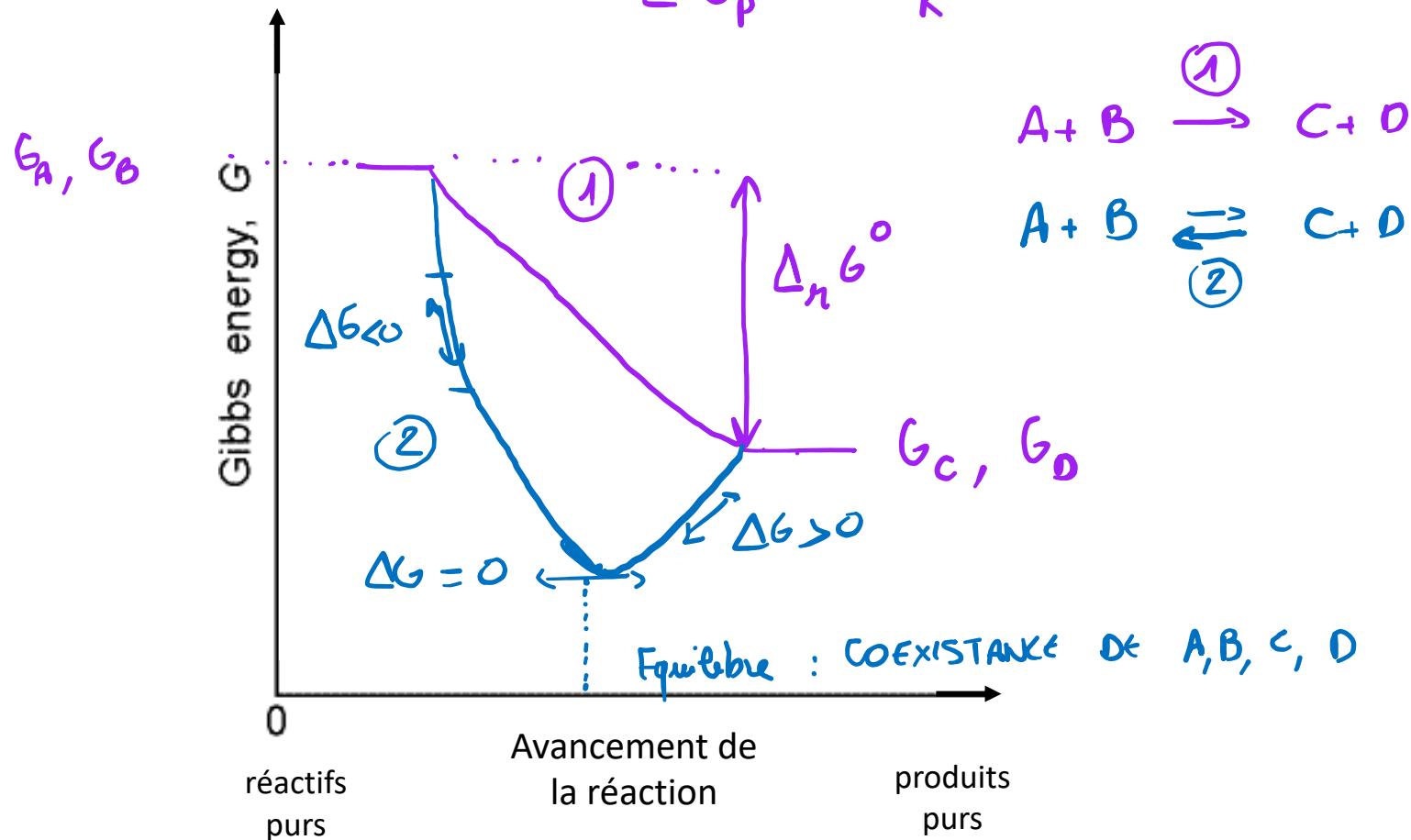
# Enthalpie libre $\Delta_r G$ dans des mélanges



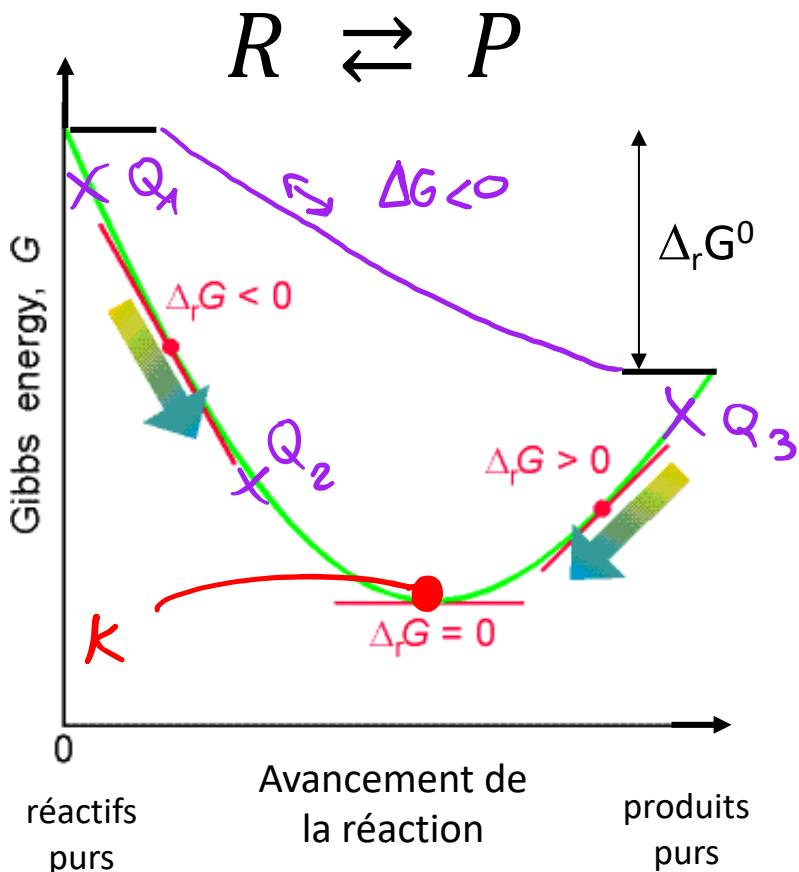
Critère de spontanéité:

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

$$\sum G_p - \sum G_r$$



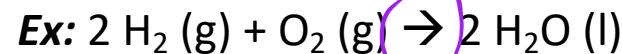
# Réversibilité d'une réaction



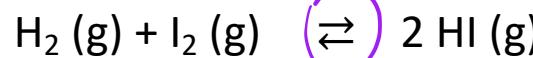
## Réaction totale:

- 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!

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

Liquides et solides purs

$$a_i = 1 (-)$$

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

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

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

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

# 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 →** communément appelée potentiel chimique
- Nous n'allons pas dériver cette relation, mais allons l'utiliser:  $G_{X,m} = \underbrace{G_{X,m}^0 + RT \ln a_i}_{\substack{\text{Activité} [-] \\ \downarrow}}$

$$G_{X,m} = \underbrace{G_{X,m}^0}_{\substack{\text{Enthalpie} \\ \text{libre standard} \\ \text{CORPS PUR}}} + \underbrace{RT \ln a_i}_{\substack{\text{Facteur} \\ \text{de correction}}} = G_{X,m}^0 + RT \ln \left( \frac{c_i}{c_0} \right) \quad \boxed{G_X = m_X G_{X,m}^0 + m_X RT \ln a_X}$$

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

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

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

# 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**:

- 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:

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

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

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

$$Q = \frac{([C]_{eq})^{n_C} ([D]_{eq})^{n_D}}{([A]_{eq})^{n_A} ([B]_{eq})^{n_B}}$$

$[A]_{eq}, [B]_{eq}, [C]_{eq}, [D]_{eq}$  sont les

conc. à

l'équilibre !!

**Loi d'action de masse**

# Évolution d'une réaction pour atteindre l'équilibre

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

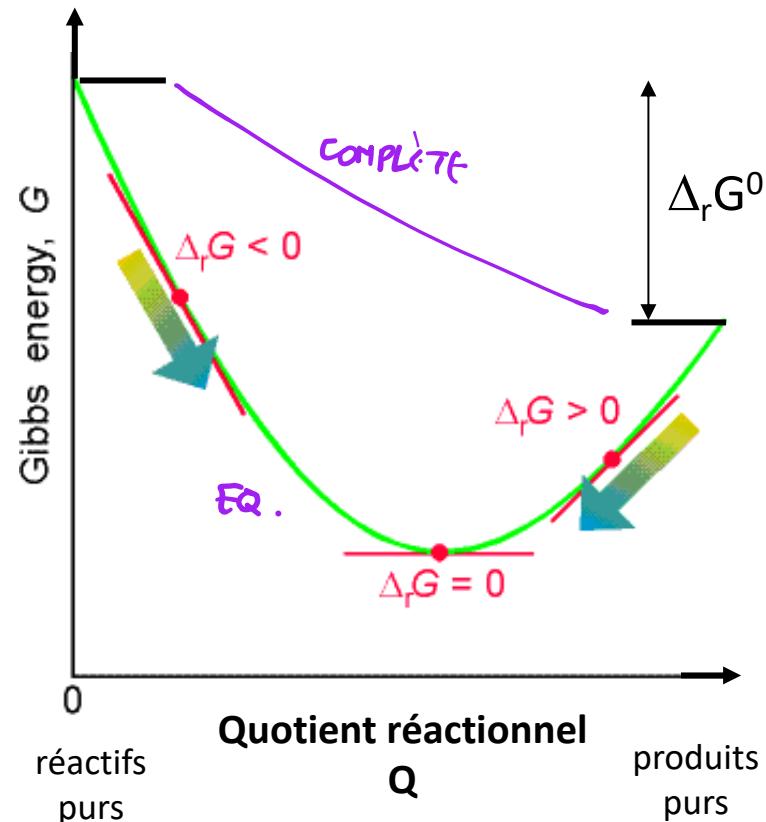
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

**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

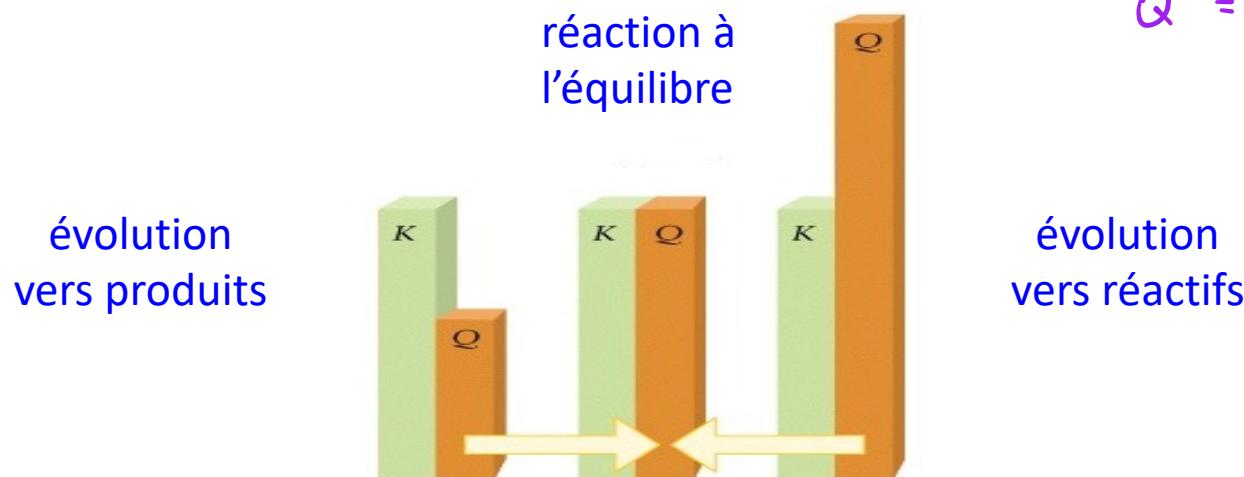
Prévision de l'évolution pour un mélange donné: On compare  $Q$  et  $K$  !

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

$Q > K$  : évolution en sens inverse

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

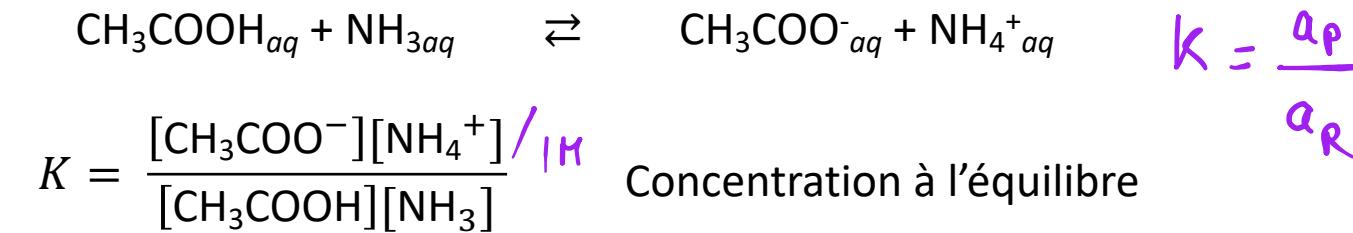
$$Q = \frac{[\text{Produits}]}{[\text{Réactifs}]}$$



# 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:



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  $a_i$

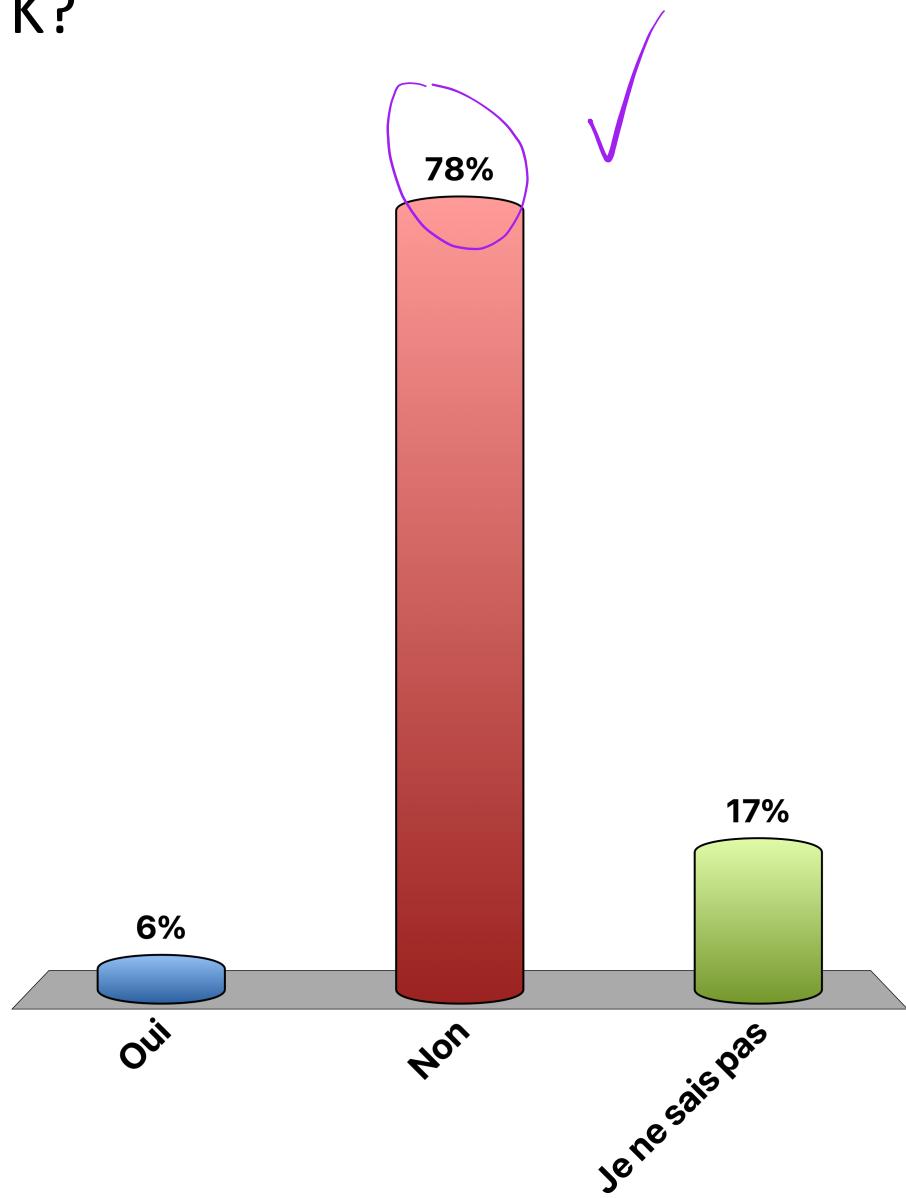


$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ (mol/L)}^{-a-b+c+d}$$

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

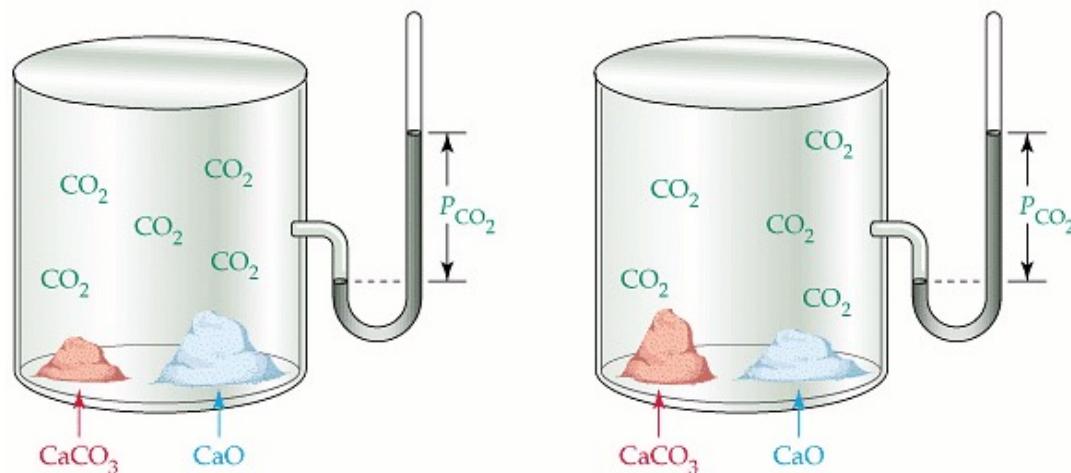
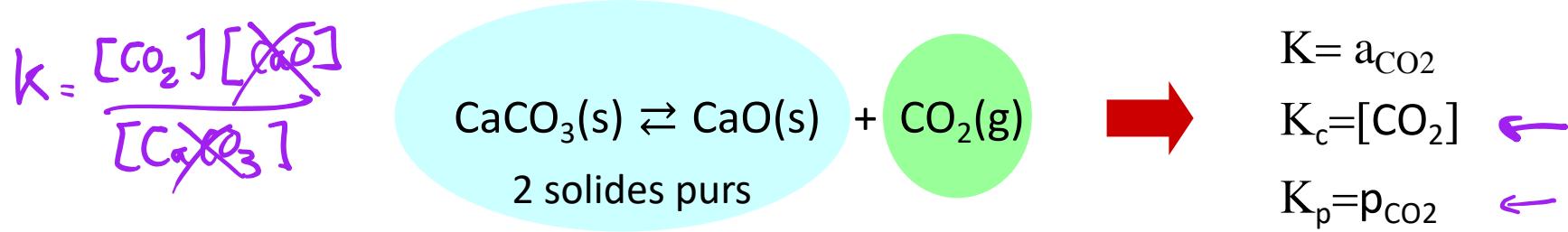
- A. Oui
- B. Non
- C. Je ne sais pas

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)



→ A la même T, la pression de  $\text{CO}_2$  en équilibre avec  $\text{CaO}$  et  $\text{CaCO}_3$  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

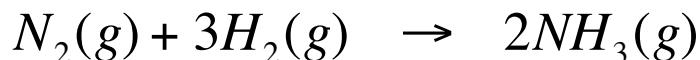
Soit la réaction suivante **à l'équilibre**:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

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

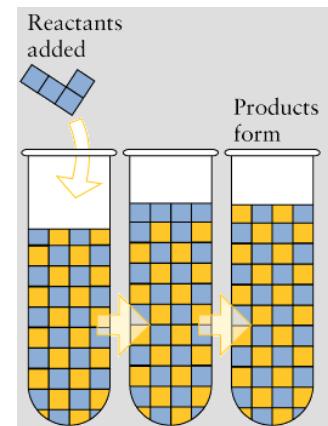
**Addition d'un réactif**: on ajoute  $H_2(g)$ , le système est hors équilibre:

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

La réaction va évoluer dans le sens:



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



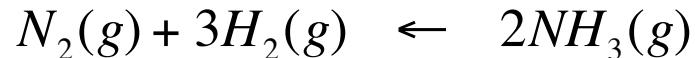
# Changement de concentration

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

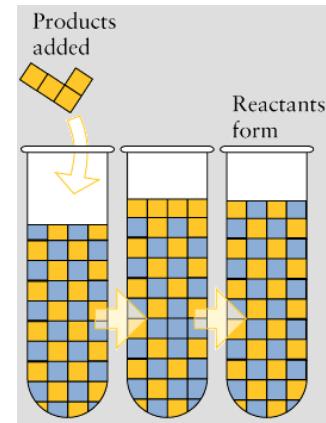
$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

**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.**

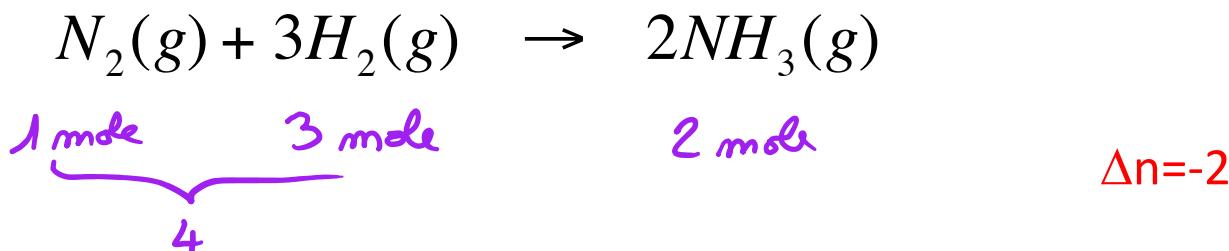
# Influence da la pression

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

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

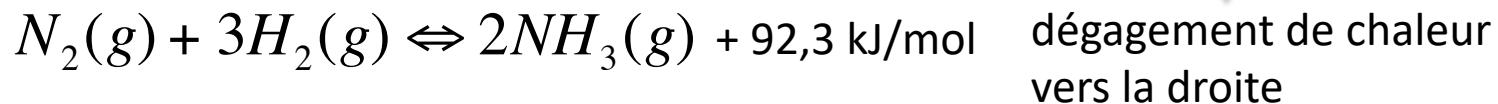
**Compression du système ( diminution du volume):**

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**  $\Delta_rH^0 < 0$

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

réactifs  $\leftarrow$  produits + *chaleur*

**Réaction endothermique**  $\Delta_rH^0 > 0$

Si augmentation de T :

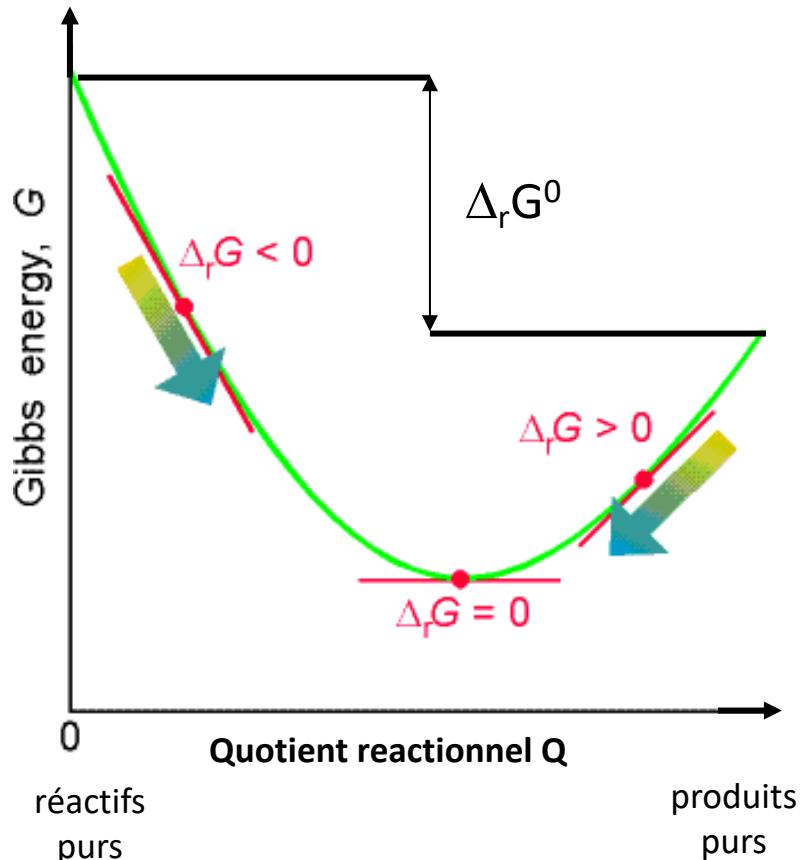
*chaleur*  $\rightarrow$  réactifs  $\rightarrow$  produits

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:



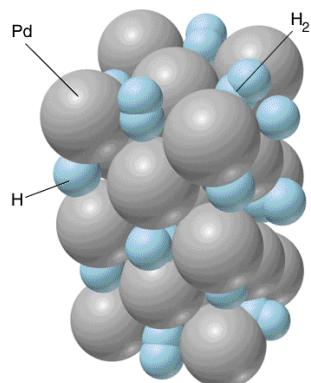
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

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( $\text{l}$ )
Eau de mer	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NaCl}(\text{s})$ , ...
Pd "éponge"	Pd( $\text{s}$ )	$\text{H}_2(\text{g})$
Bronze	Cuivre, Cu( $\text{s}$ )	Étain, Sn( $\text{s}$ )

↑  
Alliage



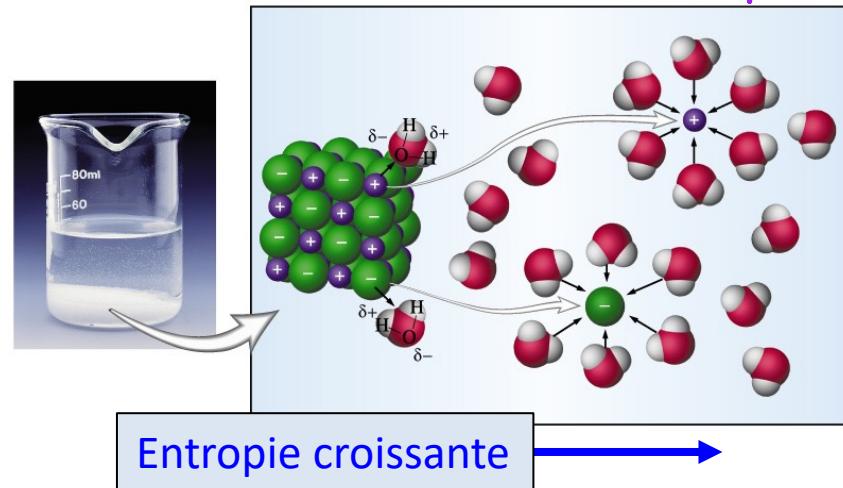
# Dissolution d'un solide (soluté) dans un solvant

Solide (soluté)  Solvant Particules (molécules ou ions) séparées du solide (soluté) et attirées par des molécules de solvant

*Ion · dipôle*

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  $\Delta_rG^\circ$  (valeurs tabulées) :  $\Delta_rG^\circ = -RT\ln K$
- La comparaison entre le quotient réactionnel  $Q$  et la constante d'équilibre  $K$  nous indique le sens d'une réaction chimique:  $\Delta_rG = RT\ln(Q/K)$
- 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**  $\gamma_i$ . Ce coefficient d'activité  $\gamma_i$  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  
 $= 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$

Pour un gaz, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  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 $\chi$	--	$n(\text{soluté})/[n(\text{soluté})+n(\text{solvant})]$
% 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

