

Les équilibres chimiques

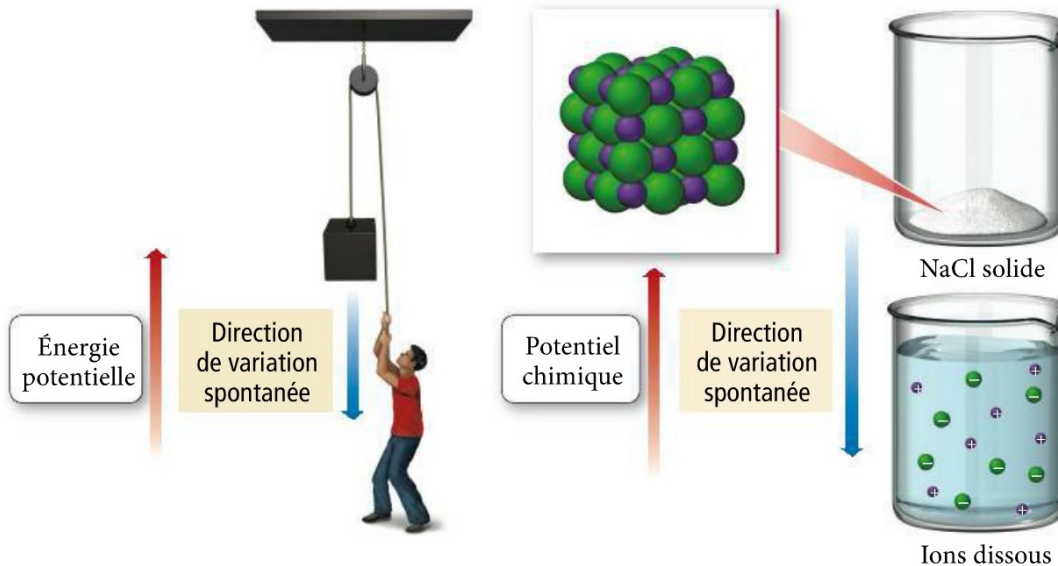
1. Définition de l'équilibre chimique, du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre
2. Détermination de la composition d'équilibre:
conditions initiales, avancement de la réaction et critères d'équilibres
3. Modification de l'équilibre. Traitement qualitatif: Le principe de "Le Châtelier"

Ce qu'il faut savoir (équilibres chimiques)

- Écrire une constante d'équilibre à partir d'une équation chimique
- 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)

Thermodynamique

Concept de potentiel chimique



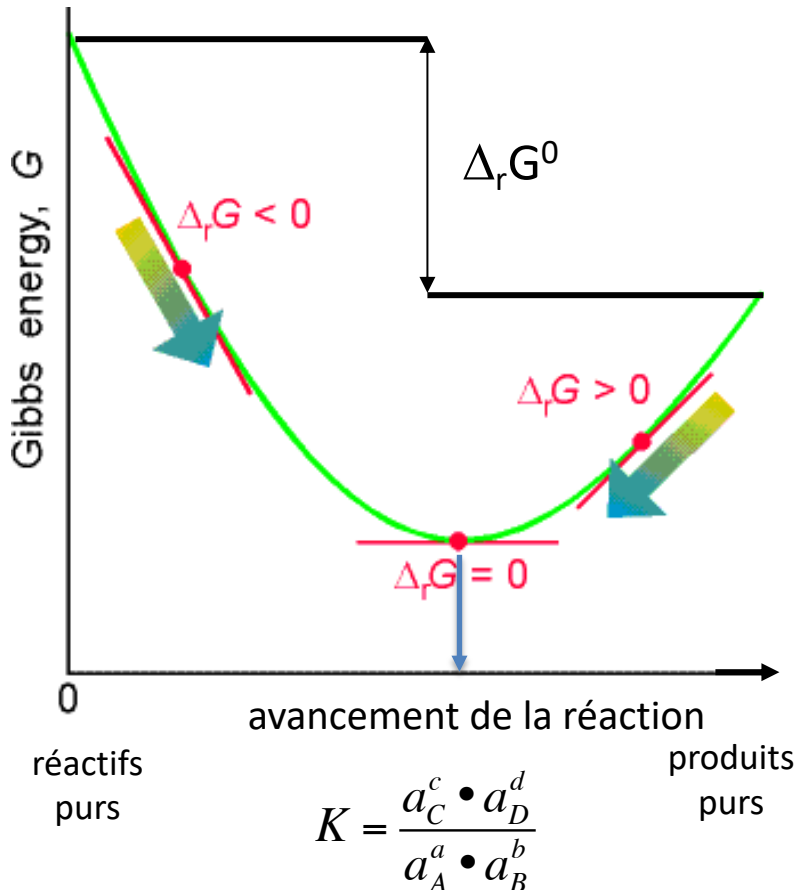
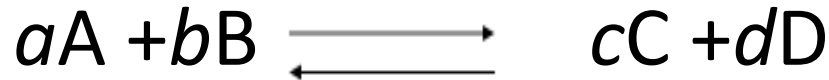
La grandeur d'état qui décrit la spontanéité d'une réaction est l'enthalpie libre (énergie de Gibbs). $\Delta_r G < 0$: réaction spontanée. Une réaction chimique cherche à minimiser G à pression et température constantes

L'énergie de Gibbs contient une composante liée à l'énergie interne, l'enthalpie H et une composante liée aux nombres d'états microscopique (désordre), l'entropie S .

On ne traitera pas de la thermodynamique cette année!

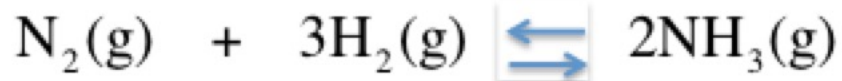
Description thermodynamique de l'équilibre

Une réaction chimique a tendance à évoluer vers le **point d'enthalpie libre minimum** : la composition à l'équilibre est caractérisée par la constante d'équilibre K

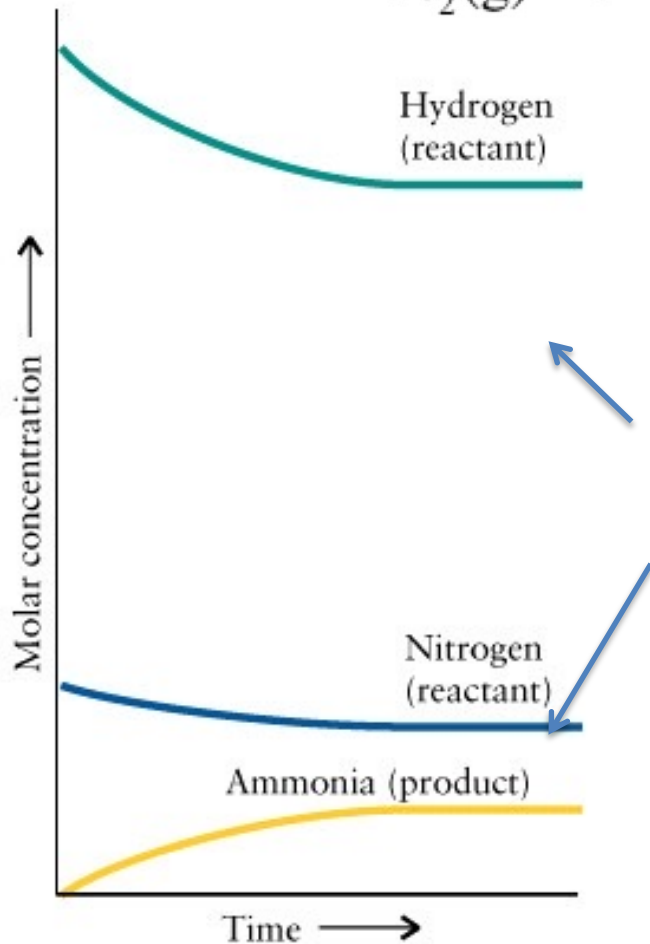


- $\Delta_r G^0$: Variation de G pour passer des réactifs purs aux produits purs dans des conditions standards. Cette valeur est accessible à partir des tables de thermodynamique.
- L'entropie du mélange explique la baisse de G lors d'une réaction chimique et la présence à l'équilibre d'un mélange de réactifs et de produits.
- La constante d'équilibre décrit le rapport des produits sur les réactifs (en considérant les coefficients stoechiométriques): Elle peut être calculée à partir de la température et de $\Delta_r G^0$

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 (100 kPa), 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**

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

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, il est plus pratique d'exprimer l'activité par rapport au liquide pur (x_a)

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

- **Solide et liquide purs**

$$a_i = 1$$

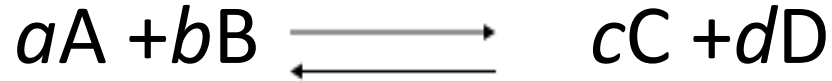
Activité: discussion

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

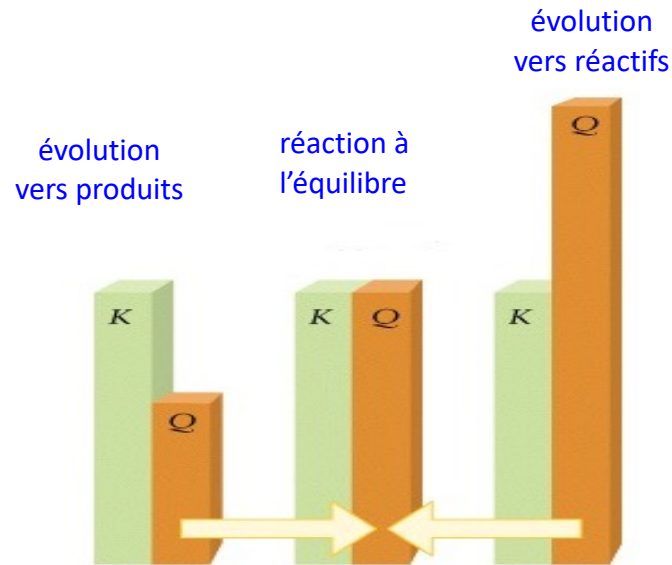
$$Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

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)

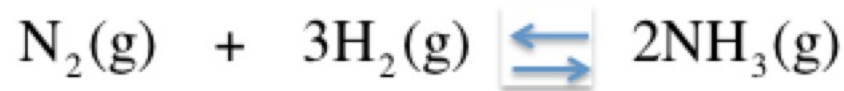


Prévision de l'évolution (sens spontané pour un mélange donné):

- | | |
|-----------|--|
| $Q < K :$ | évolution vers la formation de produits |
| $Q > K :$ | évolution en sens inverse |
| $Q = K :$ | composition à l'équilibre, pas d'évolution |

QUESTION

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



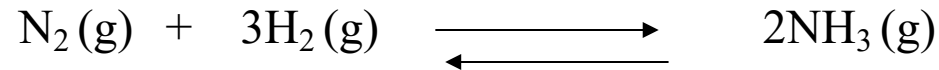
A un temps donné nous avons les activités suivantes ($\gamma=1$) :

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

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

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

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

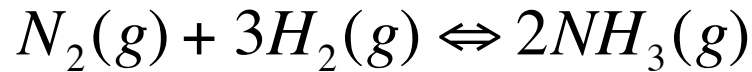
$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{H}_2})^3} \quad (\text{bar})^{-2}$$

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

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

R: constante des gaz parfaits

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

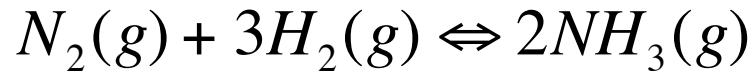
0.8 bar de H_2

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.



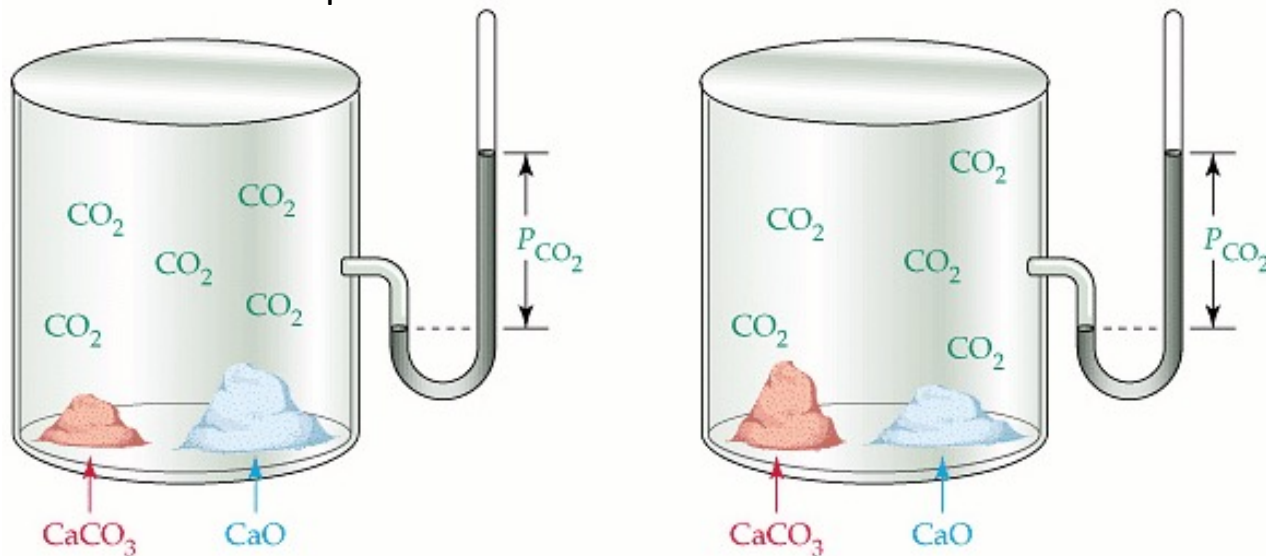
2 solides purs



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

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

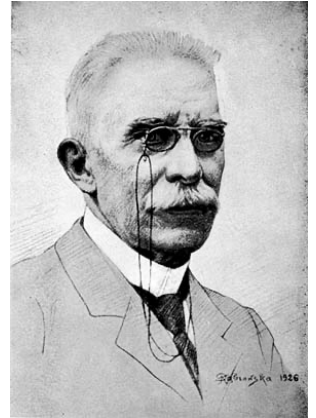
$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$



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:

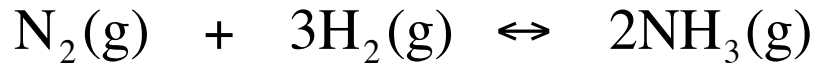
changement de la **concentration**
d'un produit ou d'un réactif

changement de
volume ou de **pression**

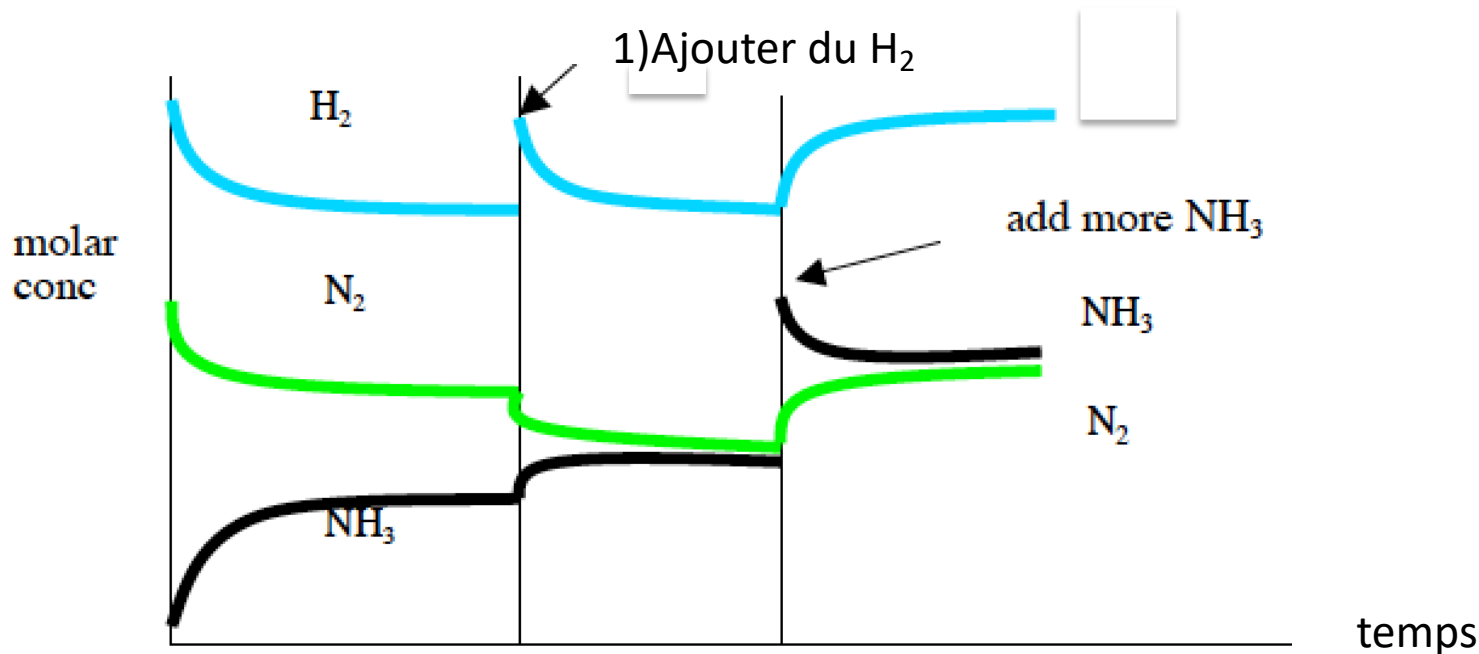
changement de **température**

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

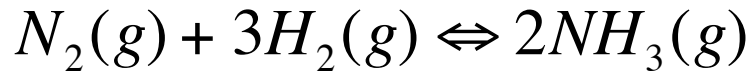


Pendant un instant après la perturbation, le système n'est plus à l'équilibre, Q différent de K . Le système tend vers un nouvel équilibre (la constante d'équilibre est inchangée)

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:



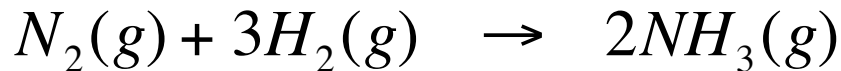
$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3}$$

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

Le système est hors équilibre

$$Q < K$$

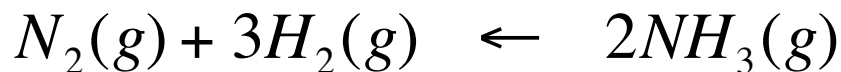
La réaction va évoluer dans le sens:



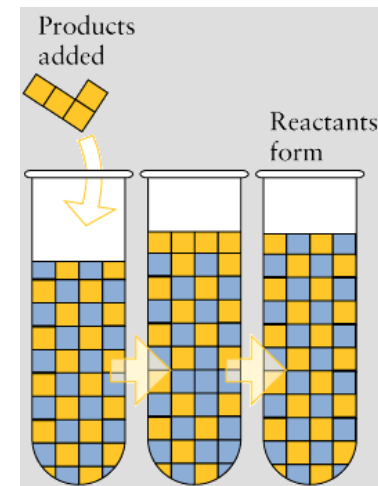
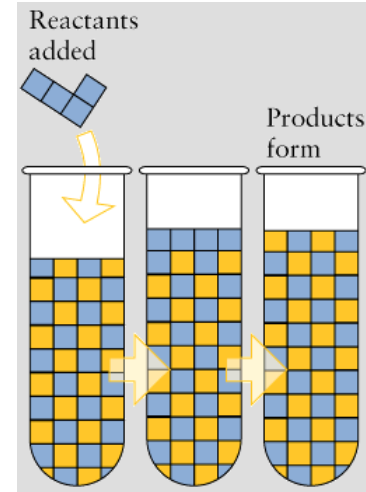
jusqu'à atteindre un nouvel équilibre répondant à la valeur de K

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

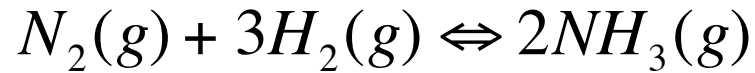
La réaction va évoluer dans le sens



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,





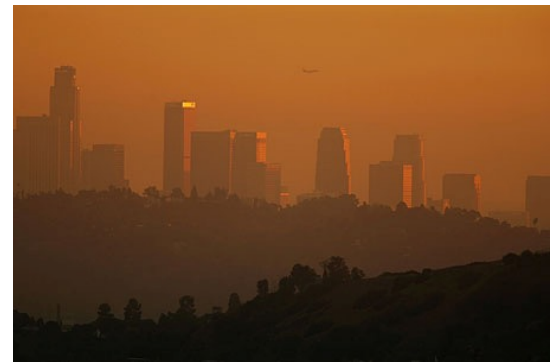
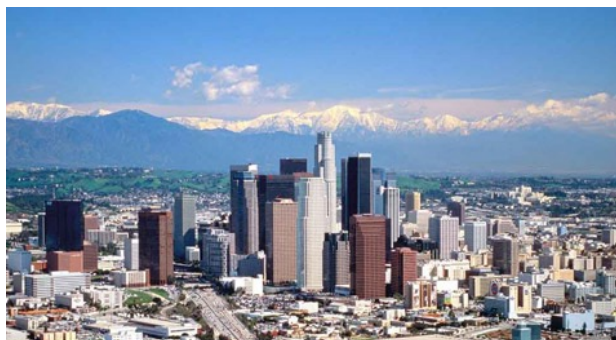
NO_2 (= smog)

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)

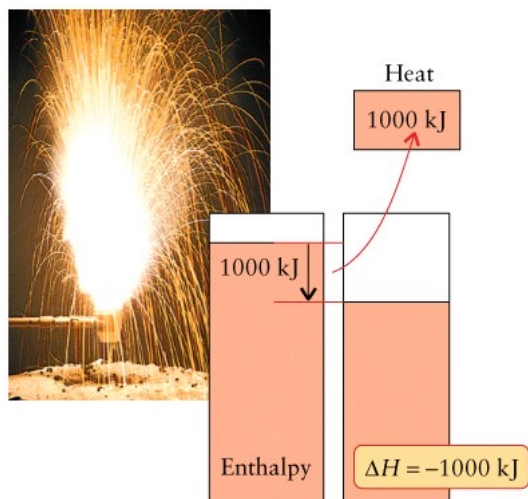
- 1) Augmentation des réactifs
- 2) augmentation des produits
- 3) Aucune variation

Déplacement de l'équilibre par variation de température

Processus exothermique

- ➡ Processus qui libère de la chaleur
- ➡ A pression constante,
Processus exothermique : $\Delta_r H < 0$

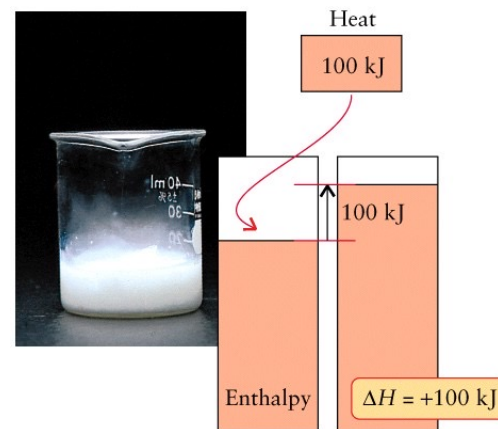
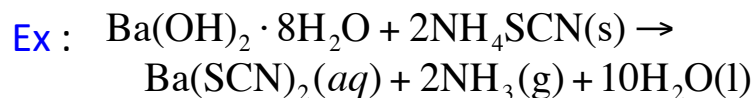
Enthalpie de réaction : $\Delta_r H$ est égale à l'enthalpie des produits moins celle des réactifs



Le dégagement de chaleur fait fondre le métal qui est produit dans la réaction

Processus endothermique

- ➡ Processus qui absorbe de la chaleur
- ➡ A pression constante,
Processus endothermique : $\Delta_r H > 0$



La vapeur d'eau atmosphérique est condensée en givre sur la paroi extérieure du bécher

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

Une meilleure explication repose sur la thermodynamique, la constante d'équilibre varie avec la température selon l'équation de Van't Hoff

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

K_2 : constante d'équilibre à la température T_2

K_1 : constante d'équilibre à la température T_1

$\Delta_r H^0$: enthalpie de réaction aux conditions standard

R: constante des gaz parfaits



NO_2 (= smog)

Soit la réaction de dimérisation du NO_2

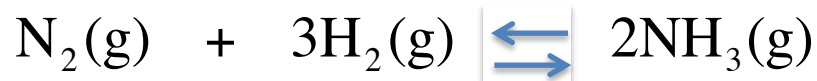


$\Delta_r H^0 > 0$ (dans le sens direct)

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