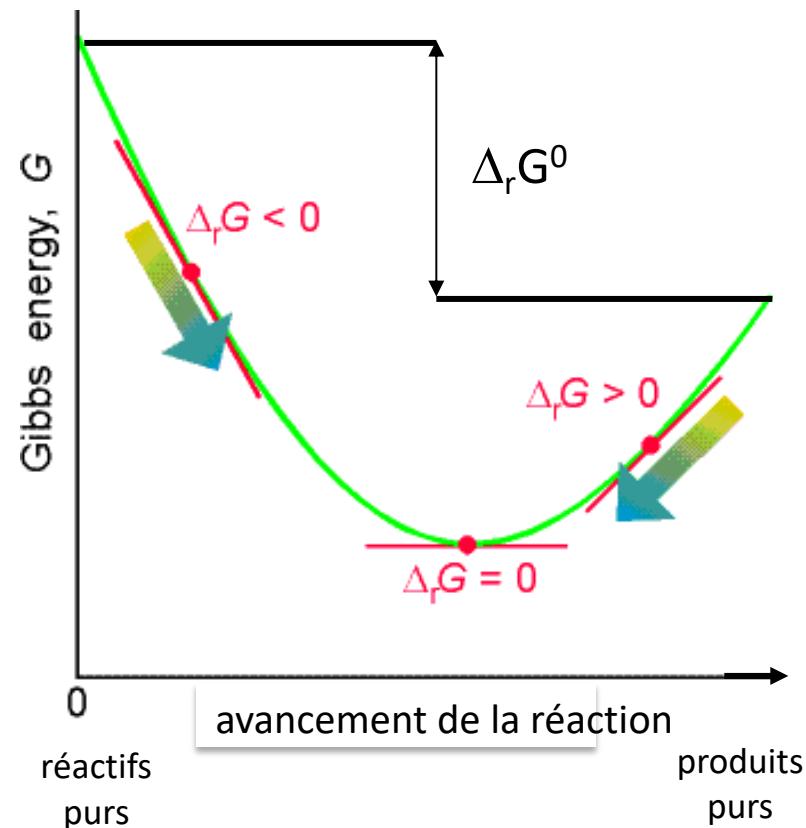
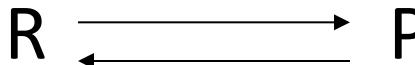


# L' équilibre chimique

1. Thermodynamique des mélanges (différence entre  $\Delta_rG$  et  $\Delta_rG^0$ ),
2. Définition de l'équilibre chimique, du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre
3. Composition d'un mélange à l'équilibre
4. Modification de l'équilibre. Traitement qualitatif: Le principe de "Le Châtelier"
5. Variation de la constante d'équilibre avec la température

# Energie 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

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

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

R: constante des gaz parfaits  
T: température  
K: constante d'équilibre

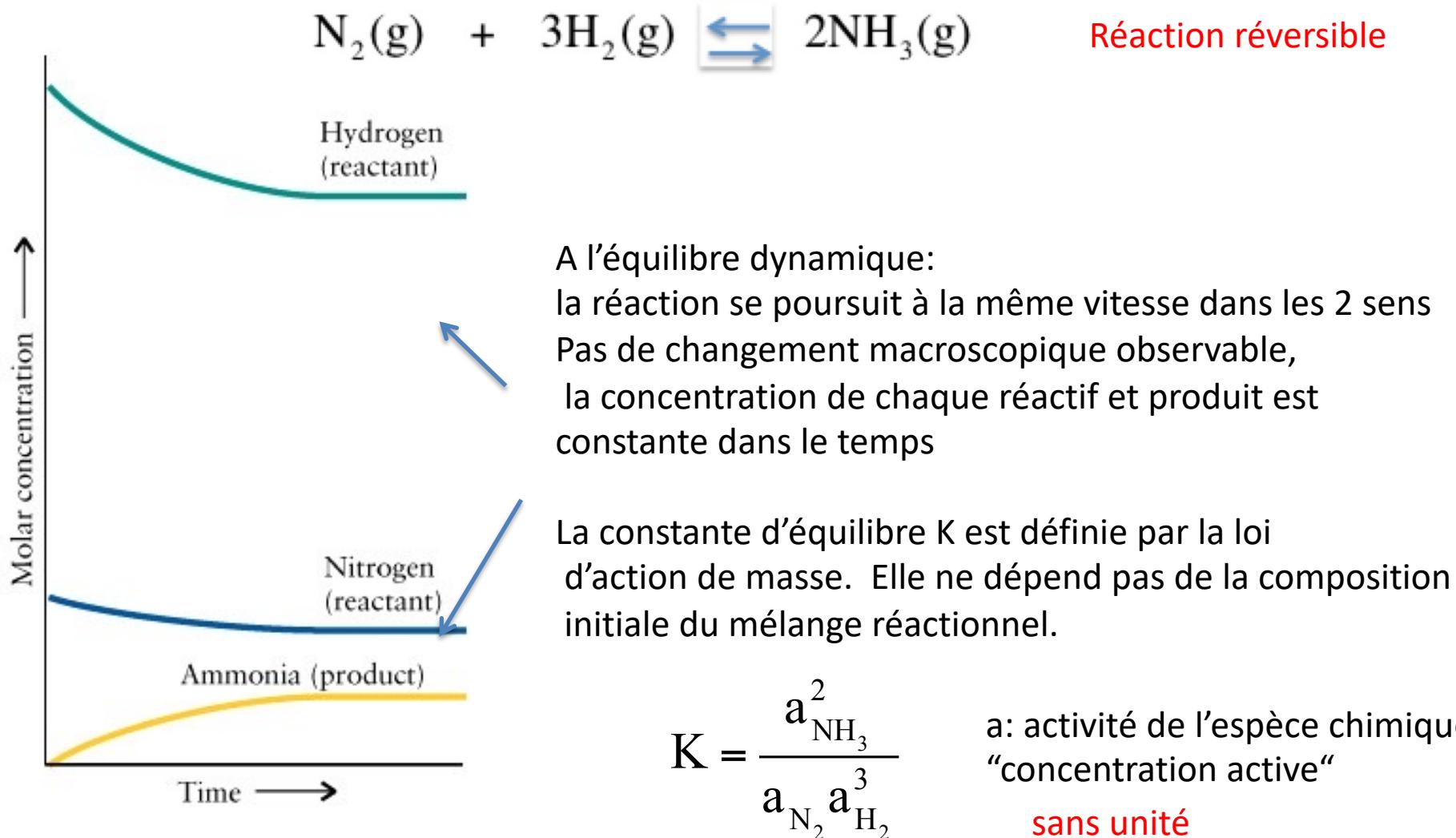
# La composition du mélange à l'équilibre dépend de $\Delta_rG^0$

$$\Delta_rG^0 = -RT \ln K$$

Pour la réaction: Réactifs  $\rightleftharpoons$  Produits à 298 K

$\Delta_rG^0 \text{ kJmol}^{-1}$	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	$6.4 \times 10^{-2}$	6/94
9.2	$4 \times 10^{-4}$	0.04/99.96

# Description cinétique de l'équilibre chimique



# Activité $a_i$ d'une espèce chimique i

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

où  $\gamma_i$  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  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité,  $C_i$  est la concentration de l'espèce i en mol/L,  
 $C^0$  est une concentration de référence (1mol/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**

$$a_i = 1$$

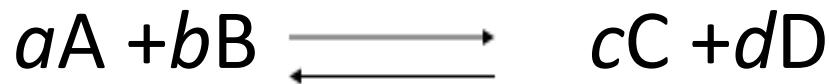
## Activité: discussion

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.  
( $\gamma_i$  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

$$Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \text{avec les activités } a_A, a_B, a_C \text{ et } a_D \text{ prises hors équilibre}$$

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \text{avec les activités } a_A, a_B, a_C \text{ et } a_D \text{ prises à l'équilibre}$$

# Evolution d'une réaction

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

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

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  $K$

$Q < K : \Delta_r G < 0$

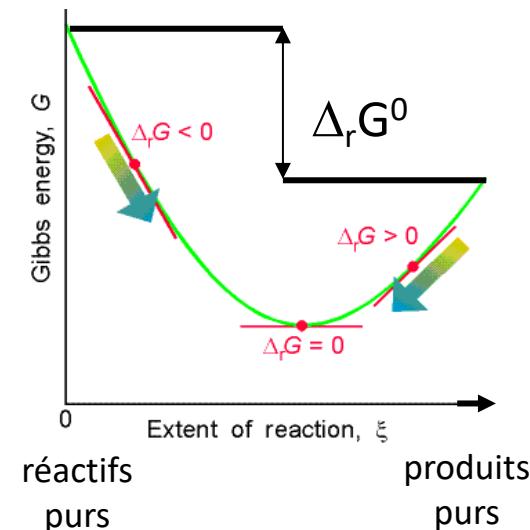
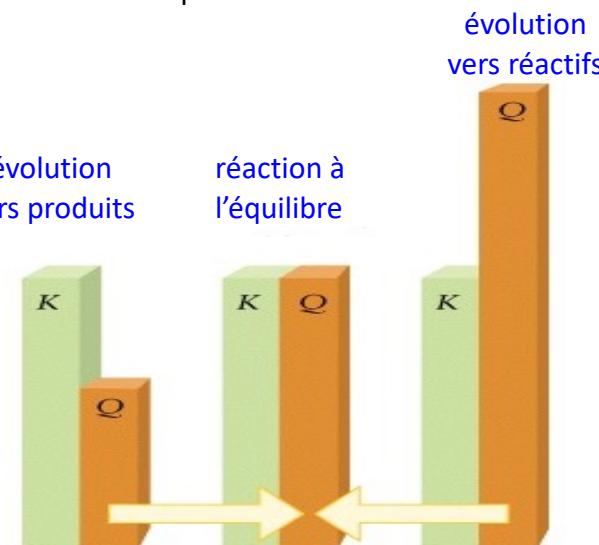
évolution vers la formation de produits

$Q > K : \Delta_r G > 0$

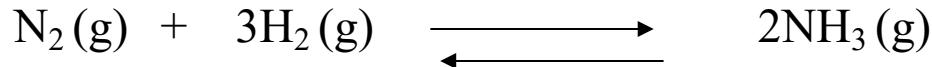
évolution en sens inverse

$Q = K : \Delta_r G = 0$

composition à l'équilibre, pas d'évolution



# 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

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

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

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

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

# Relations entre les différentes expressions de la constante d'équilibre



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

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

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

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)

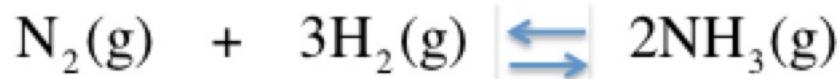
De manière générale (pour un gaz):

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

Avec  $\Delta n$ =moles produits –moles réactifs

# QUESTION

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



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

$$a_{N_2} = P_{N_2}/P^0 = 2 \quad P_{N_2} = 2 \text{ bar}$$

$$a_{H_2} = P_{H_2}/P^0 = 1 \quad P_{H_2} = 1 \text{ bar}$$

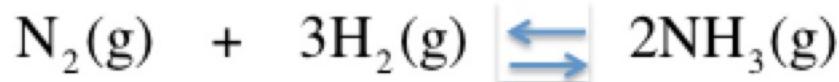
$$a_{NH_3} = P_{NH_3}/P^0 = 2 \quad P_{NH_3} = 2 \text{ bar}$$

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

# QUESTION

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



A un temps donné nous avons les activités 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?

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

$$P_0 = 1 \text{ bar}$$

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

La réaction se déroule  
du produit ( $\text{NH}_3$ ) vers les réactifs  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$

# 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) n'apparaît donc pas dans l'**expression de la constante d'équilibre** de la réaction. L'activité est égale à 1.

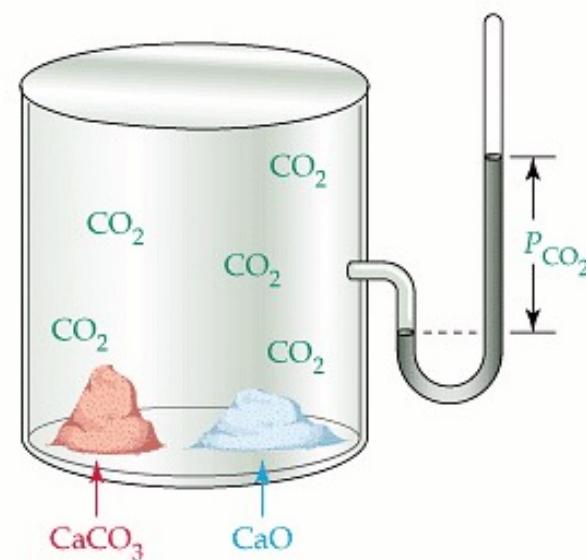
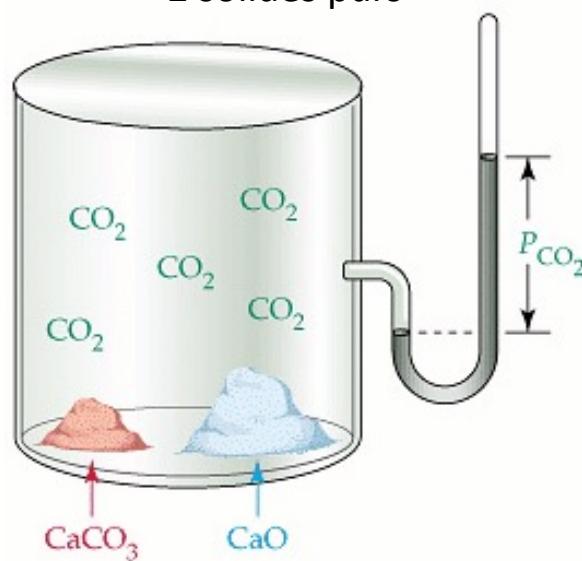
$$K = a_{CO_2}$$



$$\rightarrow K_c = [CO_2]$$

$$K_p = p_{CO_2}$$

2 solides purs



# Exercice: utilisation de l'avancement de réaction



Mélange initial

0.5 bar de N<sub>2</sub>

0.8 bar de H<sub>2</sub>

0 bar de NH<sub>3</sub>

A T donnée, il y a une pression partielle de NH<sub>3</sub> p<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 0.150 bar à l'équilibre.  
Calculer la constante d'équilibre à cette T.

## 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: utilisation de l'avancement de réaction



A T donnée, il y a une pression partielle de NH<sub>3</sub> p<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 0.150 bar à l'équilibre.  
Calculer la constante d'équilibre à cette T.

Mélange initial  
0.5 bar de N<sub>2</sub>  
0.8 bar de H<sub>2</sub>  
0 bar de NH<sub>3</sub>

Tableau des pressions

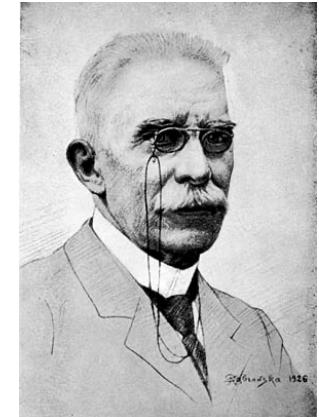
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Pression initiale	0.5	0.8	0
Variation des pressions	-0.075	-0.225	+0.150
pression finale	0.425	0.575	0.150

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

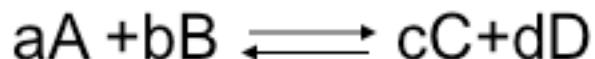
# Traitement qualitatif de l'équilibre

## 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:

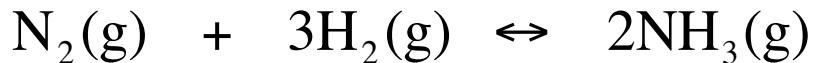
changement de la **concentration**  
d'un produit ou d'un réactif

changement de **pression** et/ou **volume**

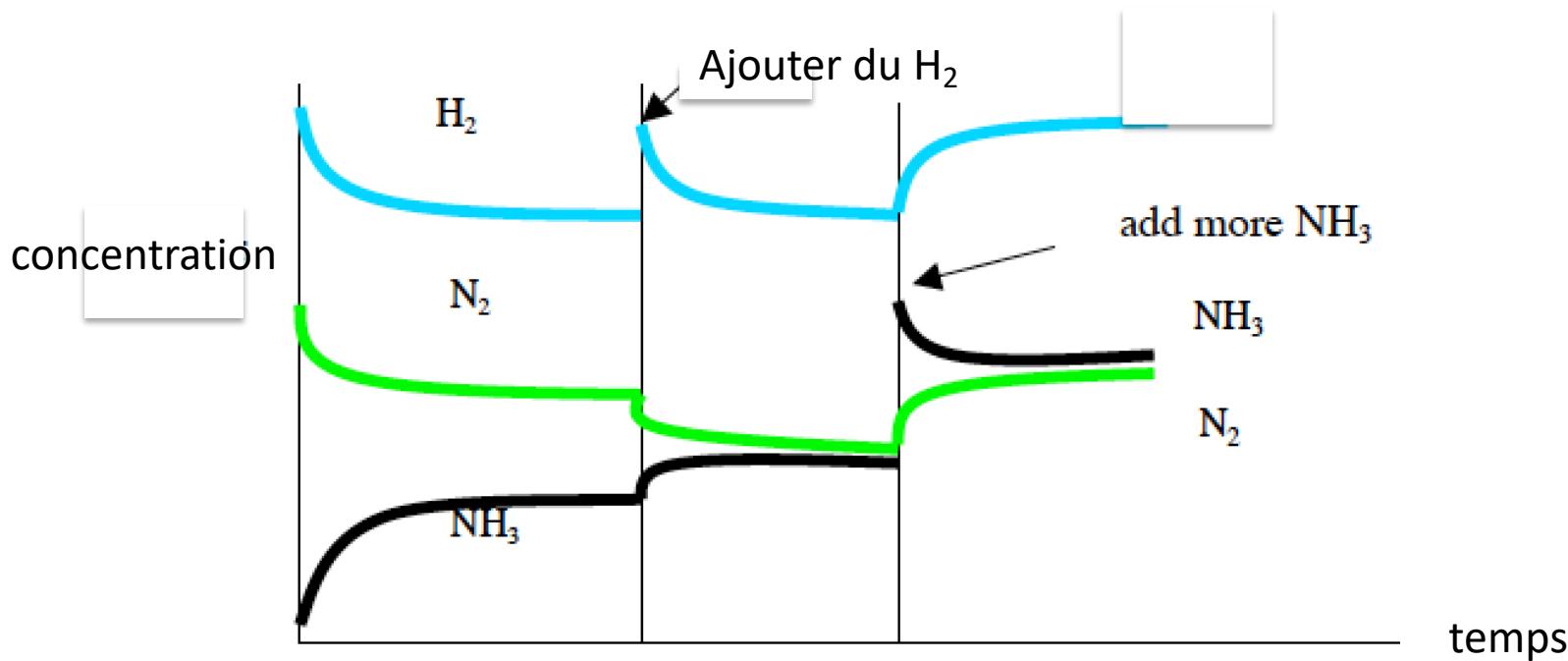
changement de **température**

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

# Modification de l'équilibre



1) Ajout (retrait) de réactifs et/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  $\text{NH}_3$ ?

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

Soit la réaction suivante à l'équilibre:



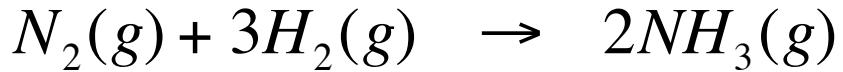
$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3}$$

→ Si on ajoute de l'hydrogène gazeux

Le système est hors équilibre

$$Q < K$$

La réaction va évoluer dans le sens:



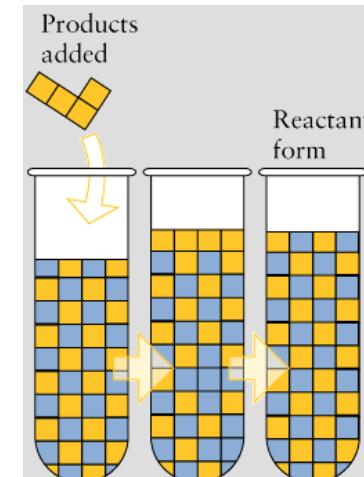
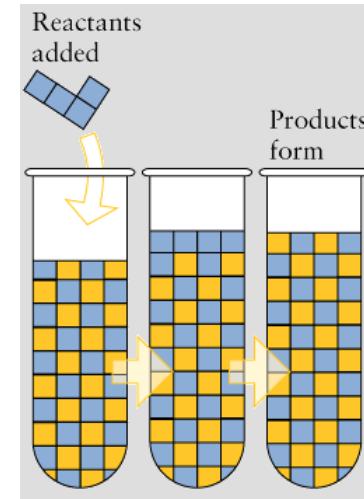
jusqu'à atteindre un nouvel équilibre répondant à la valeur de K

→ 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)

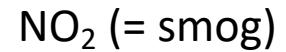
$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3}$$

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,





Soit la réaction de dimérisation du  $\text{NO}_2$  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  $\text{NO}_2$  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

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 → produits

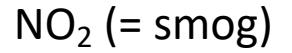
Réaction exothermique

$$\Delta_r H^0 < 0$$

Augmentation de T : réactifs ← produits + chaleur

La température modifie la constante d'équilibre K

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



Soit la réaction de dimérisation du  $\text{NO}_2$



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

# 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  $T_2$  :

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

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



Jacobus H Van't Hoff

Premier prix Nobel en chimie

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

$$K(T_2) = K_2$$

$$K(T_1) = K_1$$

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

**Equation de Van't Hoff**



Soit la réaction de dimérisation du  $\text{NO}_2$

$\text{NO}_2$  (= smog)



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

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

1) Augmentation des réactifs

$$\Delta_r H^0 > 0 \quad T_2 > T_1 \quad \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0$$

2) augmentation des produits

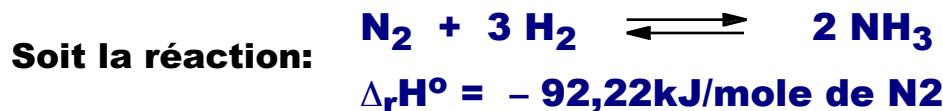
$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) > 0 \quad K_2 > K_1$$

3) Aucune variation

Comme  $Q_{c1} = Q_{c2} = K_{c1}$ ,  $K_{c2} > Q_{c2}$

Lorsque  $Q_{c2} < K_{c2}$  : augmentation des produits pour  $T = T_2$

# Exemple: synthèse d'Haber-Bosch



**Estimer la valeur de K à 500° C, sachant que K = 6,12.10<sup>5</sup> à T=298K**

$$\Delta_r H^0 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = R \left[ \ln(K(T_2)) - \ln(K(T_1)) \right] \quad \text{équation de Van't Hoff}$$

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

Réaction exothermique  
K diminue  
lorsque température augmente

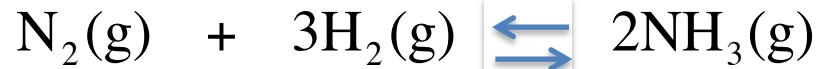
$$\ln(K(500^\circ C)) = \ln(K^0) + \left( \frac{\Delta_r H^0}{R} \frac{773 - 298}{298 \cdot 773} \right)$$

$$\ln(K(500^\circ C)) = \ln(6,12 \cdot 10^5) + \left( \frac{-92220}{8,314} \frac{(773 - 298)}{298 \cdot 773} \right) = 13,32 - 22,87 = -9.55$$

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

Equilibre déplacé à gauche (réactifs)  
d'un facteur 10<sup>10</sup> !

# 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