

Ressources Educatives Libres

Équilibres Chimiques

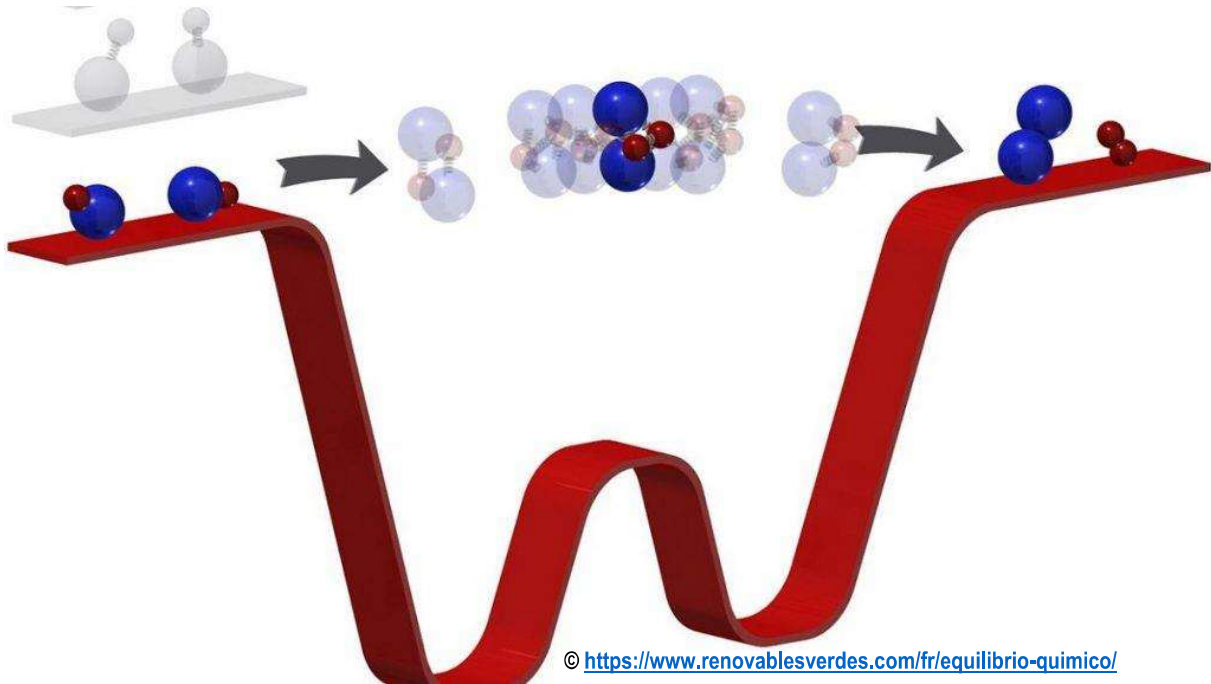
Université Nationale des Sciences,
Technologies, Ingénierie et Mathématiques d'Abomey



Novembre 2023

Equilibre chimique

....En électrochimie



Activité 1 : Concepts clés des équilibres chimiques

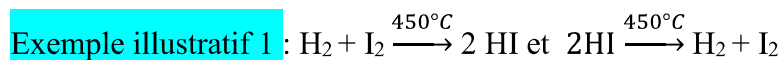
I-1 Quelques définitions et rappels

a) Système en équilibre

Un système chimique est en équilibre lorsque les masses de ses phases et les concentrations des différentes espèces chimiques dans les différentes phases sont invariables. Autrement dit, **un système chimique est en équilibre lorsqu'il n'est le siège d'aucune transformation.**

b) Réactions réversibles

Une réaction est dite réversible si la réaction inverse peut se produire dans les mêmes conditions.



On indique par une double flèche l'ensemble de deux réactions inverses aboutissant à un état d'équilibre.

Rappels

Soit la réaction : $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons m'\text{A} + n'\text{B}'$

Concentration molaire de A : $C_A = \frac{\text{nombre de moles de A}}{\text{Volume de solutions (L)}}$

- **Pression partielle P_A :** c'est la pression exercée par A si A était seul dans le volume V
- **La somme des pressions partielles est la pression totale $P = \sum P_i$**
- **La fraction molaire** $X_A = \frac{n_A}{\sum n_i}$ $\sum X_i = 1$
- Soit la réaction chimique $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, si l'évolution terminée l'on ne retrouve que les produits C et D on dit que **la réaction est totale**. Si par contre l'analyse chimique met en évidence la présence des constituants A, B, C et D, il s'agit d'une réaction équilibrée et on écrit : $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$

L'équilibre chimique dépend, en général, de trois facteurs : la température, la pression et la concentration des constituants. On doit considérer autant de séries de concentration qu'il y a de phases.

I-2 Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

I-2.1 Loi générale ou loi de modération

Lorsqu'on modifie un des facteurs de l'équilibre, celui-ci se déplace dans le sens qui tend à annuler l'effet de cette modification.

I-2.2 Loi relative à l'influence de chaque facteur de l'équilibre

- a) **Influence de la température ou loi de VAN'T HOFF :** *Une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.*
- b) **Influence de la pression ou loi de Le Chatelier :** à température constante, une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui correspond à une diminution du nombre des molécules gazeuses.
- c) **Influence de la concentration :** lorsqu'on augmente la concentration d'un constituant dans une phase à volume constant, l'équilibre est déplacé dans le sens qui correspond à la disparition de ce constituant.

Influence d'un solvant inerte sur un équilibre homogène gazeux

Appelons $\Delta\mu$, la variation du nombre de moles gazeuses.

- $\Delta\mu = 0 \Rightarrow$ l'addition d'un diluant inerte ne modifie pas l'équilibre.
- $\Delta\mu \neq 0$, deux cas sont à envisager :
 - a) On opère à volume constant : l'équilibre ne varie pas.
 - b) On opère à pression constante : l'équilibre est déplacé dans le sens où il y a accroissement du nombre de moles gazeuses.

Influence d'un catalyseur

Un catalyseur ne déplace pas un équilibre, il augmente également les vitesses de réactions dans les deux sens et permet d'obtenir plus rapidement l'état d'équilibre.

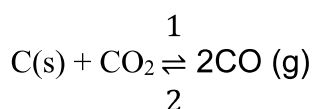
II – Loi quantitative des équilibres chimiques

a) Loi d'action de masse

Cette loi fut trouvée expérimentalement par **Guldberg et WAAGE**. Elle se démontre théoriquement pour un système de gaz parfait. On peut l'étendre aux systèmes homogènes gazeux ou liquides, et même aux systèmes hétérogènes.

b) Expression de la loi d'action de masse en fonction de l'activité

Considérons l'équilibre suivant entre les gaz CO_2 et CO supposés parfaits :



La constante d'équilibre en fonction de l'activité $K_{(a)}$ s'écrit : $K_a = \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{CO}_2}}$

c) K_a est uniquement fonction de la température.

Expression de la loi d'action de masse en fonction des pressions partielles.

Considérons l'équilibre suivant entre les gaz parfaits A_1, A_2, A_1' et A_2' .



et appelons respectivement P_A, P_B, P_C et P_D les pressions partielles de A, B, C et D. La constante d'équilibre K_P relativement aux pressions partielles est donnée par l'expression suivante :

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

K_P est uniquement fonction de la température.

Pour un constituant quelconque i de la phase gazeuse, on a : $P_i = X_i P$

P_i = pression partielle du constituant i

P = pression totale de la phase gazeuse

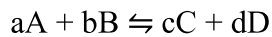
X_i = fraction molaire du constituant i dans cette phase.

Le rapport des pressions partielles P_1 et P_2 de deux constituants d'une phase gazeuse est égal au rapport des nombres de moles n_1 et n_2 de ces constituants dans cette phase.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

d) Démonstration de la loi de Guldberg et Waage

Soit l'équilibre entre les gaz A, B, C et D :



Exprimer l'enthalpie libre G d'un gaz parfait en fonction de sa pression

$$G = H - TS$$

$$H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT, \text{ à } T = T^c \text{ on a : } dG = dU + PdV + VdP - TdS$$

Pour calculer les variations de fonctions d'état on peut choisir des voies réversibles puisque ces variations sont indépendantes du chemin suivi.

Dans une évolution infinitésimale réversible du gaz

$$dU = \delta Q + dW \quad 1^{\text{er}} \text{ Principe}$$

$$\text{or } \delta Q = TdS$$

$$dU = TdS + dW$$

$$dW = -PdV$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dG = TdS - PdV + VdP - TdS$$

$$dG = v dP$$

sachant que $PV = nRT$ et $V = nRT/P$

$$dG = \frac{n}{P} RT dP \text{ pour } n \text{ mole de gaz parfait}$$

En exprimant la pression en atmosphère et en intégrant entre la pression $P_0 = 1 \text{ atm}$ et la pression P on déduit

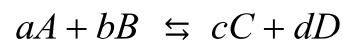
$$\int dG = nRT \int_1^P \frac{dP}{P}$$

$$G = nRT \ln P + cste$$

$$\text{Pour } P=1 \Rightarrow C^{te} = G^\circ \text{ alors } G = G^\circ + nRT \ln P$$

Cette relation montre que G est inférieur à l'enthalpie libre standard G° lorsque $P < 1 \text{ atm}$

Ecrivons alors les enthalpies libres des deux membres de l'équilibre considéré



1^{er} membre

$$G_1 = G_1^\circ + RT(a \ln P_A + b \ln P_B)$$

2^e membre

$$G_2 = G_2^\circ + RT(c \ln P_C + d \ln P_D)$$

T est la température de l'expérience en Kelvin

Si $G_1 \neq G_2$ il se produit une évolution dans le sens de la plus faible enthalpie libre

$$G_1 = G_1^\circ + RT(a \ln P_A + b \ln P_B) \text{ et } G_2 = G_2^\circ + RT(c \ln P_C + d \ln P_D)$$

A l'équilibre $G_1 = G_2$

$$\text{Soit } G_1^\circ + RT(a \ln P_A + b \ln P_B) = G_2^\circ + RT(c \ln P_C + d \ln P_D)$$

$$\text{Posons } \Delta G^\circ = G_2^\circ - G_1^\circ$$

$$\text{On a } \Delta G^\circ = RT(a \ln P_A + b \ln P_B) - RT(c \ln P_C + d \ln P_D)$$

$$= RT(\ln P_A^a + \ln P_B^b) - RT(\ln P_C^c + \ln P_D^d)$$

$$= RT[(\ln P_A^a + \ln P_B^b) - (\ln P_C^c + \ln P_D^d)]$$

$$\text{Or } \ln P_A^a + \ln P_B^b = \ln P_A^a \cdot P_B^b \text{ et } \ln P_C^c + \ln P_D^d = \ln P_C^c \cdot P_D^d$$

Donc

$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{P_A^a \cdot P_B^b}{P_C^c \cdot P_D^d}$$

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

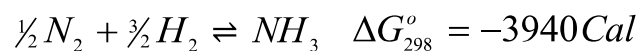
$$\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{-\Delta G^0}{RT} \Rightarrow \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

$$\Rightarrow \quad \quad \quad = K_p(T)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

Cette relation permet le calcul de $K_p(T)$ connaissant la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 d'une réaction. On peut donc prévoir à partir de ΔG^0 la limite de la réaction.

Exemple :



- 298 K

$$K_p(298) = e^{\frac{3940}{1,987 \times 298}}$$

$$K_p(298) = 773$$

A 298K, l'équilibre entre le NH_3 et ses éléments constitutifs (N_2 et H_2) est très nettement en faveur de l'ammoniac

- A 673 K

$$\Delta G_{673,15}^0 = 5730 \text{ Cal}$$

$$K_p(673,15) = e^{\frac{-5730}{1,987 \times 673,15}}$$

Cette fois ci l'équilibre est en faveur de N_2 et de H_2

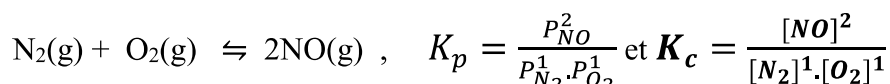
Expression de la loi d'action de masse en fonction des concentrations molaires.

L'expression de la loi d'action de masse en fonction des concentrations molaires conduit à la détermination de la constante d'équilibre K_C que nous écrivons pour l'équilibre 1

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Exemple d'application de la loi d'action de masse

Equilibre gazeux homogène



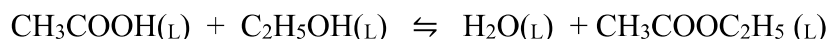
On sait que $C_{NO} = [NO] = \frac{n_{NO}}{V}$, **démontrer que $K_C = K_P$.**

ici le volume V de la phase gazeuse n'intervient pas dans le calcul du K_C , car la réaction n'entraîne pas de variation du nombre des moles gazeuses. Dans ce cas $K_C = K_P$

Pour l'équation $2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$, trouver la relation entre K_P et K_C

On voit que $K_C \neq K_P$ car il y a ici variation du nombre de moles gazeuses.

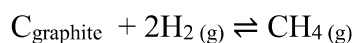
Equilibres liquides homogènes



$$K_C = \frac{[H_2O][CH_3COOC_2H_5]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = \frac{n_{H_2O} \times n_{CH_3COOC_2H_5}}{n_{CH_3COOH} \times n_{C_2H_5OH}}$$

Equilibres gazeux homogènes

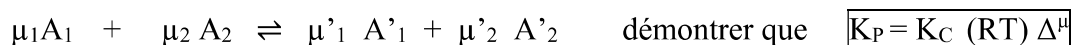
La loi d'action de masse s'applique de la même manière aux équilibres gazeux hétérogènes, mais dans l'expression des constantes K_P et K_C on ne fait figurer que les pressions partielles ou les concentrations molaires des constituants présents dans la phase gazeuse.



Donner les relations de K_P et K_C

d) Relation entre les constantes K_P et K_C

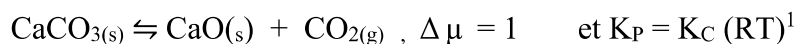
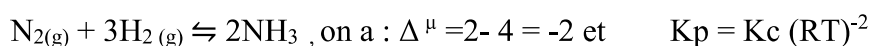
De façon globale, pour un équilibre :



$\Delta \mu$ est la différence entre le nombre total de moles gazeuses du second membre de l'équation et le nombre total de moles gazeuses du premier membre de l'équation.

Si l'on exprime P en atmosphère et V en litres, $R = 0.08206 \text{ l.atm.deg}^{-1}.\text{mole}^{-1}$

Exemples:



III- Variation des constantes d'équilibre K_p et K_c avec la température.

A) Equation de VAN'T HOFF

A pression constante, la variation de K_p en fonction de T est donnée par l'équation isobare de VAN'T HOFF :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1) \quad \text{ou} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}$$

A volume constant, la variation de K_c en fonction de T est donnée par l'équation isochore de VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (2) \quad \text{ou} \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$$

- a) Si ΔH et ΔU sont sensiblement constantes entre les températures T_1 et T_2 on a la forme intégrée

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

Si ΔH est exprimée en calorie, $R = 1,987 \text{ cal.deg. mole}^{-1}$ et le passage aux logarithmes décimaux conduit à :

$$\log K_p(T_2) - \log K_p(T_1) = \frac{\Delta H}{R \times 2,302} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{ou}$$

$$\log K_p(T_2) - \log K_p(T_1) = \frac{\Delta H}{4,574} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

On a de même

$$\log K_c(T_2) - \log K_c(T_1) = \frac{\Delta U}{4,574} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5)$$

- b) Si ΔH et ΔU varient nettement en fonction de la température.

On doit tout d'abord exprimer $(\Delta H)_T$ en fonction de T en employant la relation de Kirchoff puis la valeur de K_p est tirée de l'équation de Van'T Hoff.

Exemple :

$$(\Delta H)_T = \Delta H_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta C_P dT = (\Delta H)_{298,15} + \alpha T + \beta T^2 \dots$$

$$\log(K_P)_T = \log(K_P)_{298,15} + \frac{1}{4,574} \int_{298,15}^T \left[\frac{\Delta H(298)}{T^2} + \frac{\alpha}{T} + \beta + \dots \right] dT \quad (6)$$

B) Applications des équations de Van'T Hoff

- a) Ces équations permettent de retrouver la loi qualitative du déplacement de l'équilibre avec la température.

Lorsque la réaction est endothermique ($\Delta H > 0$; $\Delta U > 0$), les dérivées par rapport à T de $\log K_P$ et $\log K_C$ sont positives, donc la valeur de la constante augmente lorsque la température croît.

On retrouve la loi qualitative de Van'T Hoff : une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

Lorsque la température est exothermique ($\Delta H < 0$; $\Delta U < 0$),

Les dérivées par rapport à T de $\log K_P$ et $\log K_C$ sont négatives donc la valeur de la constante diminue lorsque la température croît.

Un abaissement de température déplace l'équilibre dans le sens où la réaction est exothermique.

- b) Détermination de la chaleur de réaction à partir de valeurs connues de la constante d'équilibre.

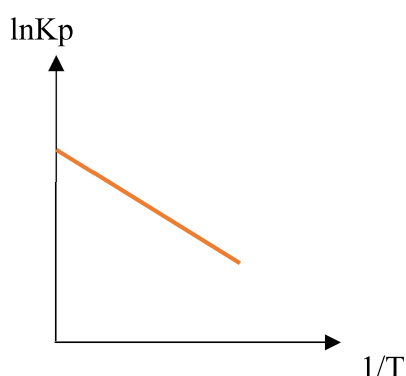
α) Par le calcul

L'intégration des équations de Van'T Hoff permet de trouver ΔU et ΔH , soit entre deux températures T_1 et T_2 (équations 4 et 5), soit à une température T (équation 6).

β) Par une méthode graphique

Limitons-nous au cas où la chaleur de réaction est sensiblement constante dans un certain domaine de température ; la courbe $\log K = f(1/T)$

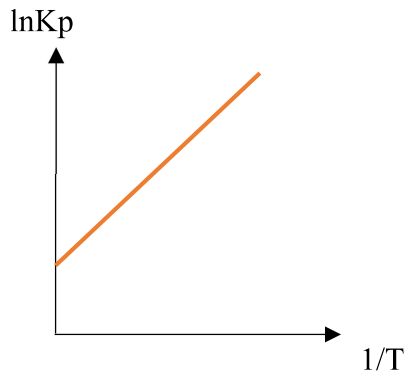
1^{er} cas La constante croît avec la température



$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{R}, \text{ la mesure expérimentale de la pente est égale à } \frac{-\Delta H}{R}$$

La pente étant négative, H est alors positive.

2^{ème} cas La constante décroît quand la température croît



$$\frac{d \ln K_p}{d 1/T} = \frac{-\Delta H}{R}, \text{ la mesure expérimentale de la pente est égale à } \frac{-\Delta H}{R}$$

La pente étant positive, H est alors négative.

Règle des phases

Nous savons qu'un équilibre chimique dépend en général des variables suivantes : la température la pression et la concentration relative des constituants. La règle des phases indique le nombre de facteurs que l'on peut fixer arbitrairement sans modifier la nature de l'équilibre.

Ce nombre de facteurs indépendants V est appelé Variance. La règle des phases de Gibbs qui permet le calcul de la variance, se traduit par la relation

$$V = N - r + P + \phi$$

V = Variance c'est-à-dire le nombre de facteurs que l'on peut fixer arbitrairement sans modifier la nature de l'équilibre.

N= Nombre de constituants de l'équilibre en comptant chaque constituant autant de fois qu'il apparaît dans des phases différentes.

r = Nombre de transformations ou de réactions réversibles entre les constituants.

P Nombre de facteurs physiques qui interviennent dans l'équilibre. En général P = 2 (température la pression).

Lorsque la réaction réversible n'entraîne pas de variation du nombre de moles gazeuses, la pression n'a aucune action sur l'équilibre.

Dans ce cas, p = 1

Φ =nombre de phases

En posant $N - r = c$, la règle des phases s'écrit :

$$V = c + p - \phi$$

$C =$ est le nombre de constituants indépendants

$V = 0$ Systèmes invariants

$V = 1$ Systèmes monovariants

$V = 2$ Systèmes divariants

$V = 3$ Systèmes trivariants

On classe parfois les systèmes chimiques d'après le nombre de leurs constituants indépendants.

$C = 1$ systèmes unitaires ou systèmes de 1^{er} ordre

$C = 2$ systèmes binaires ou systèmes de 2^e ordre

$C = 3$ systèmes ternaires ou systèmes de 3^e ordre