

EQUILIBRES CHIMIQUES

1. CONDITIONS D'EVOLUTION ET D'EQUILIBRE

-
- **1.1 Quotient de réaction**
- Soit un constituant A_i : *le potentiel chimique s'écrit*:

- $\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(a_i)$

- L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ s'écrit :

- $\Delta_r G(T, P, \xi) = \sum \nu_i \mu_i(T, P, \xi) = \sum \nu_i (\mu_i^0(T, P) + RT \ln(a_i)) = \sum \nu_i \mu_i^0 + RT \sum \nu_i \ln(a_i)$.

- Cette expression est la somme de deux termes :

- $\sum \nu_i \mu_i^0 = \Delta_r G^0$

- $RT \sum \nu_i \ln(a_i)$.

- Intéressons nous à l'expression $\sum \nu_i \ln(a_i)$. On peut écrire sous la forme

- $\sum (\ln(a_i))^{\nu_i} = \ln \prod a_i^{\nu_i}$. On reconnaît l'expression du quotient réactionnel :

- $Q_r = \prod a_i^{\nu_i}$

- **Donc $\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r$**

1.2 Équilibre et constante thermodynamique d'équilibre

- A T et P fixés le système évolue tant que son enthalpie libre diminue. Il atteint l'équilibre lorsque l'enthalpie libre devient minimale ; soit

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0 \text{ soit } \Delta_r G_{\text{éq}} = 0$$

- A l'équilibre $\Delta_r G^0 + RT \ln Q_{r,\text{éq}} = 0$. Le quotient de réaction prend une valeur qui ne dépend que de la température que l'on note $K_{(T)}^0$.
- $K_{(T)}^0 = Q_{r,\text{éq}} = \prod (a_i)_{\text{éq}}^{\nu_i}$

1.3 Définition de l'affinité chimique

- Par définition, l'affinité $\mathcal{A}(T, P, \xi)$ d'une réaction chimique, exprimée en $J \cdot mol^{-1}$, correspond à l'opposée de l'enthalpie libre de réaction :

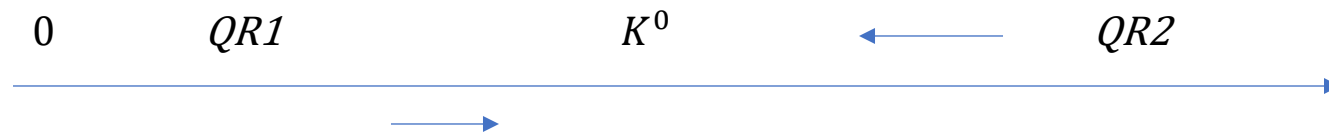
- $$\mathcal{A}(T, P, \xi) = -\Delta_r G(T, P, \xi) = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} = -\sum \nu_i \mu_i(T, P, \xi)$$

1.4 Système hors équilibre

- Un système est hors équilibre tant que $\Delta_r G \neq 0$
- Dans l'expression $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r$ remplaçons $\Delta_r G^0$ par son expression en fonction de K^0 : $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$
- $\Delta_r G = -RT \ln K^0 + RT \ln Q_r = -RT \ln \frac{K^0}{Q_r}$
- Un système est hors équilibre tant que $\Delta_r G \neq 0$ ou $Q_r \neq K^0$.
- Le système va donc évoluer de façon irréversible, avec création d'entropie interne :
- $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ ou $\mathcal{A} \cdot d\xi > 0$.

Deux cas sont envisageables :

- $\Delta_r G < 0$ ou $\mathcal{A} > 0 \rightarrow Q_{r1} < K^0$: l'évolution se fait avec $d\xi > 0$, c'est-à-dire dans le sens direct.
- $\Delta_r G > 0$ ou $\mathcal{A} < 0 \rightarrow Q_{r2} > K^0$: l'évolution se fait avec $d\xi < 0$, c'est-à-dire dans le sens indirect.
- On peut schématiser ces résultats sur un axe gradué de 0 à l'infini en portant les valeurs numériques de K^0 et de Q_r .



Le sens de déplacement du point Q_r , sur le graphe, correspond bien au sens de la réaction chimique qui a effectivement lieu.

Envisageons une évolution à T et P fixés

d'un système chimique.

La fonction enthalpie libre G de ce système a l'allure suivante :

L'avancement de la réaction varie de 0 à ξ .

G passe par un minimum pour $\xi = \xi_{\text{éq}}$: le système est à l'équilibre.

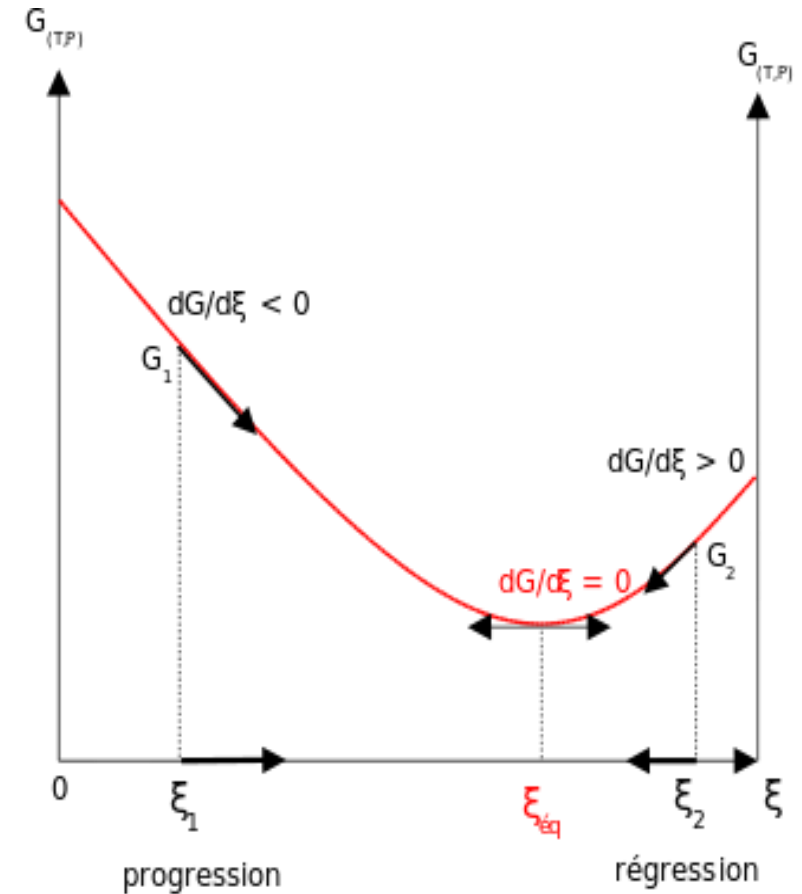


Diagramme $G = f(\xi)_{(T,P)}$

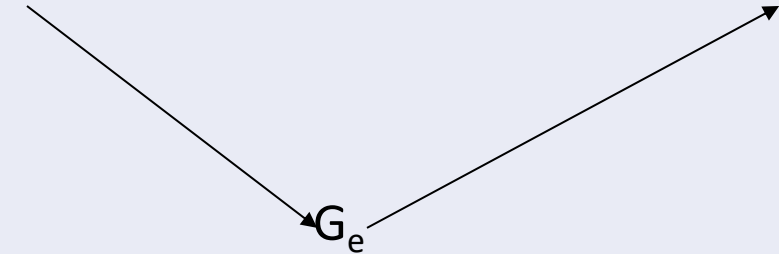
- En G_1 , pour $\xi = \xi_1$, on constate que la pente de la tangente à la courbe est négative :
- l'évolution va bien dans le sens direct \rightarrow .
- En G_2 , pour $\xi = \xi_2$ la pente est positive :
- L'évolution va dans le sens indirect \leftarrow
- Exercice d'application
- On étudie à 25°C , sous $P=5$ bar, l'équilibre d'isomérisation entre l'isobutane A (gaz) et le butane B (gaz).
- Données : $\mu_A^0 = -17,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mu_B^0 = -15,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- On part de 1 mol d'isobutane pur.
- Exprimer $\Delta_r G^0(298)$ de la réaction $A \rightleftharpoons B$.
- Exprimer l'enthalpie libre G du système pour un avancement ξ à l'instant t .
- Exprimer l'enthalpie libre de réaction au même instant t .
- Tracer le graphe $G = f(\xi)$. En déduire la constante d'équilibre à 25°C et la valeur de ξ_e .

-
- $\Delta_r G^0(298) = \sum \nu_i \mu_i^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0 = -15,71 + 17,98 = 2,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$
- $A \text{ à } t = 0 \quad G_0 = 1 * \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} = -14 \text{ kJ}$
-

	A	\rightleftharpoons	B	$total$
• EI	1		0	1
• t	$1 - \xi$		ξ	1
• EF	$1 - \xi_e$		ξ_e	1

- $P_A = (1 - \xi)P$ et $P_B = \xi P$
- $G = (1 - \xi) \left(\mu_A^0 + RT \ln \frac{(1 - \xi)P}{P_0} \right) + \xi \left(\mu_B^0 + RT \ln \frac{\xi P}{P_0} \right)$

- $G(t) = \mu_A^0 + \xi(\mu_B^0 - \mu_A^0) + RT \left((1 - \xi) \ln \frac{(1-\xi)P}{P^0} + \xi \left(\ln \frac{\xi P}{P^0} \right) \right)$
- $\Delta G = G(t) - G(0) = \xi \Delta_r G^0 + RT((1 - \xi) \ln(1 - \xi) + \xi \ln \xi)$
- $G = -14 + 2,27\xi + 2,48((1 - \xi) \ln(1 - \xi) + \xi \ln \xi)$ en kJ.
- $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \mu_B(t) - \mu_A(t) = \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \ln \frac{\xi}{1-\xi} = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\xi}{1-\xi}$
- 4.
- Exprimons $\frac{dG}{d\xi}$ à T et P fixés : $\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\xi}{1-\xi}$.
- G est minimale pour ξ_e tel que $\Delta_r G = 0 \rightarrow \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\xi_e}{1-\xi_e} = 0$
- $\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \rightarrow K = 0,40 \rightarrow \xi_e = 0,29$.

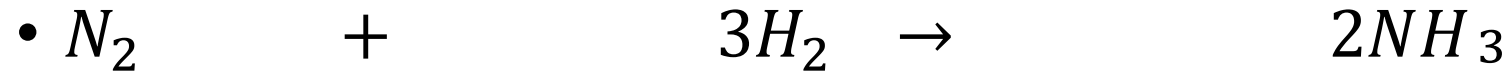
ξ	0	0,29	1
$\frac{dG}{d\xi}$	$-\infty$	0	$+\infty$
G			

2. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES CHIMIQUES

2.1 Paramétrage du système

- La variable naturelle pour caractériser l'évolution d'un système est l'avancement de réaction.
- Dans le cas particulier d'une réaction à partir d'un seul réactif ou de plusieurs réactifs dans les proportions stœchiométriques, il est vivement conseillé d'utiliser le coefficient de dissociation α ou le taux de conversion τ .
- α ou $\tau = \frac{\text{quantité ayant réagi}}{\text{quantité initiale}}$

- Exemple 1



- n_1 n_2 n_3 n_t
- $n_1 - \xi$ $n_2 - 3\xi$ $n_3 + 2\xi$ $n_t - 2\xi$

- Exemple 2



- n $3n$ 0 $4n$
- $n - \xi$ $3n - 3\xi$ 2ξ $4n - 2\xi$

- $n(1 - \tau)$ $3n(1 - \tau)$ $2n\tau$ $2n(\tau)$ $avec \tau = \frac{\xi}{n}$

2.2 Expressions de K

2.2.1 Système homogène gazeux

- Pour un gaz l'activité $a = \frac{P_i}{P^0}$

- $K = \prod \left(\frac{P_i}{P^0}\right)^{\nu_i}$

- *Exemple:* $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ $K = \frac{P_{SO_3}^2 * P^0}{P_{SO_2}^2 * P_{O_2}}$

- *Il est souvent pratique de faire apparaitre les quantités de matière.*

- $P_i = x_i P = \frac{n_i}{n_t} P \Rightarrow K = \prod \left(\frac{n_i}{n_t} \frac{P}{P^0}\right)^{\nu_i}_{eq} = \left(\prod (n_i)_{eq}^{\nu_i}\right) \left(\frac{P}{n_t P^0}\right)^{\sum \nu_i}$

- *Exemple:* $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$
$$K = \frac{n_{SO_3}^2 * n_t * P^0}{n_{SO_2}^2 * n_{O_2} * P}$$
- On peut alors utiliser le paramétrage en ξ ou τ .
- Remarque : Dans le cas d'un système homogène gazeux il est préférable de remplacer les pressions partielles par $P_i = n_i \frac{RT}{V}$ au lieu de $P_i = x_i P$.
- Exemple : $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$
$$K = \frac{P_{N_2O_2} * P^0}{P_{NO}^2} = \frac{n_{N_2O_2} * V * P^0}{n_{NO}^2 * RT}$$

(Ici P^0 est en Pa et V en m^3)

2.2.2. Solutions aqueuses diluées

- Par définition $a_i = \frac{C_i}{C^0}$ sauf pour le solvant où $a = 1$.
- $K = \prod \left(\frac{C_i}{C^0}\right)^{\nu_i}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
- *Exemple:* $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} * a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} * a_{\text{H}_2\text{O}}}$$
- L'eau est le solvant $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ et les autres espèces sont en solution diluée $a_i = \frac{C_i}{C^0}$.
- $$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] * [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] * C^0}$$

2.2.3 Systèmes hétérogènes

- Équilibre gaz-solide
- Les solides sont seuls dans leur phase respective et donc leur activité est égale à 1. Ils n'interviennent pas dans la constante d'équilibre.
- Exemple : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$
- $K = \frac{a_{CaO} * a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}} = \frac{P_{CO_2}}{P^0}$
- Équilibre liquide-solide
- Exemple : $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ $K = [Ag^+] * [Cl^-]$

2.3 Variation de K avec la température

2.3.1 Influence de la température

- La constante d'équilibre K varie avec la température :

- $\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$

- D'après la loi de Gibbs Helmholtz : $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$ soit $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$
Loi de Van't Hoff.

- Connaissant la constante d'équilibre à une température T donnée, il est possible de la calculer à une autre température par intégration de la loi de Van't Hoff :

- $\int_{\ln k_1}^{\ln k_2} d \ln K = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT$

- *Dans le modèle usuel d'Ellingham: $\Delta_r H^0$ indépendant de la température*

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

2.3.2 Expression de K

- $\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$
- Or $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$
- $\ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$

2.4 Température d'inversion

- C'est la valeur de la température T_i (si elle existe) pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$. Cela implique que $K^0(T_i) = 1$. T_i permet de situer le domaine de l'équilibre et la loi de Van't Hoff permet de prévoir le déplacement de l'équilibre.

Exercice d'application :

On étudie la réaction de conversion du méthane :



On détermine, par une étude expérimentale, la constante d'équilibre pour différentes températures :

En faisant une hypothèse raisonnable, déterminer les grandeurs thermodynamiques standard. Calculer la température d'inversion.

T(K)	700	800	900	1000	1200
K^0	0,003	0,03	0,77	12,2	760