LES EQUILIBRES CHIMIQUES

I- 1 définition

Dans un système isolé, trois observations sont possibles :

- Pas d'évolution : Pas de réaction (exemple : oxygène + azote).
- Evolution : réaction incomplète (exemple : réaction d'estérification à 25°C et 1atm);

Evolution jusqu'à la disparition d'une ou plusieurs substances réagissantes, réaction complète ou totale. (exemple: H_2 + Cl_2 en présence de l'UV dans les conditions normales.

II- Equilibre homogène. Equilibre hétérogène. Phase

II-1 Équilibre homogène

Les substances sont toutes à l'état gazeux, ou toutes à l'état liquides entièrement miscibles, ou encore à l'état dissout dans un même solvant.

Exemples :

Gazeux : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$ **à 1000°C**

Liquide: $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ **à 25°C**

Solution: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ **à 25°C**

II-2 Équilibre hétérogène

Le milieu est constitué de gaz et de solides, ou de solides et de liquides, ou de liquides non miscibles, etc.

Exemples :

$CaO_{(solide)} + CO_{2(gaz)} \rightleftharpoons CaCO_{3(solide)}$ $\qquad H_2O_{(glace)} \rightleftharpoons H_2O_{(liquide)}$

II-3 Phase

Tout ensemble homogène sera désigné par le terme : ***phase***

On caractérisera un équilibre par son nombre de parties homogènes ou nombres de phases φ.

Un mélange de gaz forme toujours une seule phase.

Un mélange de solides forme autant de phases que de solides.

III- Constante d'équilibre

III-1 Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage

Considérons la réaction :

$$a\,A + b\,B \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D$$ Équilibre homogène

L'équilibre est défini par une grandeur thermodynamique appelée ***constante d'équilibre K*** donnée par la ***loi d'action de masse*** :

$$\textbf{Constante d'équilibre} = \frac{C^c.D^d}{A^a.B^b} = K_c$$

K_c : sans unités

III-1-1 Constante d'équilibre en fonction des pressions partielles :

Équilibre homogène cas des gaz :

$K_p = \frac{p_C{}^c.p_D{}^d}{p_A{}^a.p_B{}^b}$ d'où $K_c = K_p(RT)^{(a+b-c-d)}$

III-1-2 Relation antre $K_c et K_p$

D'après la relation $pV = nRT \Longrightarrow p = \frac{n}{V} RT$ avec $c = n/V$

Donc on aura $p_A = C_A RT$; $p_B = C_B RT$; $p_C = C_C RT$ et $p_D = C_D RT$

$$K_p = \frac{(C_C RT)^c.(C_D RT)^d}{(C_A RT)^a.(C_B RT)^b} \Longrightarrow K_p = \frac{(C_C)^c.(C_D)^d}{(C_A)^a.(C_B)^b} RT^{(c+d-a-b)}$$

avec **(c+d) – (a+b) = Δn** uniquement avec les composés gazeux

$$\Rightarrow K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \text{ .....(1)}$$

On peut exprimer la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires : $\chi_i = \frac{n_i}{n_t}$ et la pression partielle $p_i = \chi_i P_t$

$$K_p = \frac{(\chi_C)^c.(\chi_D)^d}{(\chi_A)^a.(\chi_B)^b} P_t^{\Delta n} \Rightarrow K_p = K_\chi P_t^{\Delta n} \text{.....(2)}$$

D'autre part on a $\chi_A = \frac{n_A}{n_t}$; $\chi_B = \frac{n_B}{n_t}$; $\chi_C = \frac{n_C}{n_t}$ et $\chi_D = \frac{n_D}{n_t}$

$$K_p = \frac{(n)^c.(n)^d}{(n)^a.(n)^b} n_t^{(a+b)-(c+d)} P_t^{(c+d)-(a+b)} \Rightarrow K_p = K_n n_t^{-\Delta n} P_t^{\Delta n} \text{.....(3)}$$

Donc on a : $\begin{cases} K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \\ K_p = K_\chi P_t^{\Delta n} \\ K_p = K_n n_t^{-\Delta n} P_t^{\Delta n} \end{cases}$

III-2 Variation de la concentration d'équilibre avec la T

Equation de Van't HOFF :

Les constantes d'équilibres K (K_c *ou* K_p) varient avec la température.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K$$

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

*** Pour que l'équilibre est atteint il faut que ΔG = 0 et comme ΔG = ΔG° + RT ln K et on a aussi ΔG° = ΔH° -TΔS° ⇒ΔG° + RT ln K = 0 ⇒ ΔG°= - RT ln K = ΔH° -TΔS°⇒

ln K= $\frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$donc pour deux températures différentes on peut on peut exprimer deux constantes d'équilibre K_1 et K_2 :

pour T_1 : ln K_1= $\frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$

pour T_2 : ln K_2= $\frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$

ln K_2 – lnK_1= $\frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R}[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}]$

$\frac{K_2}{K_1} = e^{\frac{-\Delta H^\circ}{R}[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}]} \Rightarrow \mathbf{K_2 = K_1 . e^{\frac{-\Delta H^\circ}{R}[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}]}}$

On suppose qu'à la température T, ΔrH° et ΔrS° sont constantes. D'où :

$$\frac{d}{dT}(\ln K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \qquad \boxed{d(\ln K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT}$$ ***Loi de Van t'Hoff***

Par intégration on peut déterminer $K_{(T2)}$ et sa relation avec $K_{(T1)}$

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d(\ln K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_{(T_2)} - \ln K_{(T_1)} = \ln \frac{K_{(T_2)}}{K_{(T_1)}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$K_{(T_2)} = K_{(T_1)} . \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

R = 8,31 $J.K^1.mol^1$ $\Delta_r H^\circ$ en $J.mol^1$

Deux cas :

- $\Delta_r H° > 0$: K croît avec la température ;
- $\Delta_r H° < 0$: K décroît avec la température.

IV- Facteurs d'équilibre

$a\,A + b\,B \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D$ $\qquad \Delta_r G°_{(T)} = -nRTLnK \qquad$ ou $\qquad LnK = -\dfrac{\Delta_r G°_{(T)}}{RT}$

Si la valeur de l'un des termes $\dfrac{\Delta_r G°_{(T)}}{RT}$ ou K (K_p ou K_c) varie, l'égalité n'est plus respectée, le système n'est plus en équilibre. Il évolue donc pour atteindre un nouvel équilibre.
Le passage d'un état d'équilibre à un nouvel état d'équilibre sous l'influence d'une perturbation extérieure au système est appelé ***« déplacement de l'équilibre »***.
On agit sur les grandeurs dont dépendent ΔG :

- Température T
- Pression totale P
- Pressions partielles (ou concentrations)

Ces grandeurs sont appelées ***facteurs d'équilibre.***

IV-1 Loi de Le CHATELIER
Soit un système en équilibre. Lorsque l'on modifie un des facteurs de l'équilibre, le système évolue dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification.

a) Effet de la température. Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où $\Delta_r H$ est positif.

b) Variation de la pression totale. Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

c) Effet des variations de concentration (ou de pression partielle). Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté.

d) Addition d'un gaz inerte (dilution du milieu).
<u>*Exemples*</u> *(Variation de la pression totale) :*
- Equilibre homogène gazeux : $N_{2(gaz)} + 3H_{2(gaz)} \underset{}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(gaz)}$

Dans le sens 1, on passe de 4 moles à 2 moles, il faut travailler à pression élevée.
Inversement, les pressions faibles favorisent la réaction inverse (dissociation de l'ammoniac)
- Equilibre hétérogène :

$$CaO_{3(solide)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CaO_{(solide)} + CO_{2(gaz)}$$

Au cours de la réaction 1, On passe de 0 à 1 mole de gaz. Donc la décomposition de CaO_3, est favorisée par une diminution de la pression totale du système.
<u>*Remarque*</u> : Si les nombres de moles de gaz du premier et du second membre sont égaux, la pression totale n'influe pas sur le déplacement de l'équilibre : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$

<u>*Exemple*</u> *Effet des variations de concentration (ou de pression partielle*):
Dans l'équilibre $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ *réalisé dans une enceinte, on introduit de l'hydrogène, on augmente la concentration (ou la pression partielle) de ce gaz.*

V- Coefficient de dissociation

Il est pratique de connaître la quantité en moles d'un des réactifs qui s'est dissociée. Lors des calcules relatifs a l'équilibre chimique divisé a la quantité initiale, on obtient le coefficient de dissociation α

$$\alpha = \frac{n_{dissoci\ é}}{n_{initial}} \qquad (0< \alpha <1)$$

Soit l'équilibre suivant :

	AB	⇌	A	+	B
à $t_{initial}$	n_0		0		0
à $t_{équi}$	$n_0 - n_0\alpha$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$

$n_t = n_0 - n_0\alpha + n_0\alpha + n_0\alpha \Longrightarrow n_t = n_0(1+\alpha)$

Exemple :

Soit l'équilibre, dont l'équation chimique s'écrit :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

Dans un récipient vide d volume 1L, maintenu à 30°C, on introduit $3{,}5.10^{-2}$ mol de $N_2O_{4(g)}$. Sachant qu'a l'équilibre la pression est de 1,4atm. Calculer le coefficient de dissociation α.

Solution :

$\alpha = \frac{n_{dissoci\ é}}{n_{initial}}$ avec $n_{initial} = 3{,}5.10^{-2}$ mol et $n_{disso} = ?$

	$N_2O_{4(g)}$	⇌	$2NO_{2(g)}$
à $t_{initial}$	n_i		0
à $t_{équi}$	$n_i - n_i\alpha$		$2n_0\alpha$

$n_t = n_i - n_i\alpha + 2n_0\alpha \Longrightarrow n_t = n_i + n_i\alpha \Longrightarrow \alpha = \frac{n_t - n_i}{n_i} = \frac{n_t}{n_i} - 1$

$n_t = ?$ on a $pV = nRT \Longrightarrow n = pV/RT \Longrightarrow \alpha = \frac{pV}{RTn_i} - 1$

$$\Longrightarrow \alpha = \frac{(1.4\ atm)(1l)}{(0.082 atm.mol^{-1}.K^{-1})(303K)(3.5.10^{-2} mol)} - 1 = 0.61$$

$$\Longrightarrow \alpha = 0.61$$