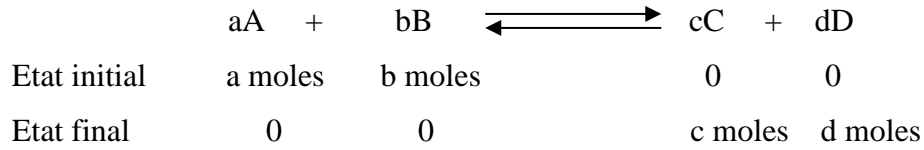


Chapitre V. Les équilibres chimiques

V.1. Variation d'enthalpie libre en fonction des pressions partielles

Considérons une réaction chimique effectuée entre gaz parfaits, à T = Cte :



Pour un mélange de gaz parfaits :

$$P_A V = n_A RT ; \quad P_B V = n_B RT ; \quad P_C V = n_C RT ; \quad P_D V = n_D RT$$

P_A, P_B, P_C, P_D : pressions partielles (les pressions qu'aurait le gaz s'il occupait tout le volume V du mélange gazeux).

La variation d'enthalpie libre lors de cette réaction est :

$$\begin{aligned}
 \Delta G_T &= G_T(\text{état final}) - G_T(\text{état initial}) \\
 &= \sum G_T(\text{produits}) - G_T(\text{réactifs}) \\
 &= (cG_c + dG_d) - (aG_a + bG_b)
 \end{aligned}$$

Or pour un gaz donné, on a : $G_T = G^\circ_T + RT \cdot \ln P$

$$\Delta G_T = (cG^\circ_c + dG^\circ_d) - (aG^\circ_a + bG^\circ_b) + (c RT \cdot \ln P_c + d RT \cdot \ln P_d) - (a RT \cdot \ln P_a + b RT \cdot \ln P_b)$$

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \cdot \ln \left(\frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b} \right)$$

ΔG_T : Variation d'enthalpie libre de la réaction

ΔG°_T : Variation d'enthalpie libre de la réaction calculée à partir des tables thermodynamiques

Si P_A= P_B= P_C= P_D = 1atm, $\Delta G_T = \Delta G^\circ_T$ a une valeur constante.

V.2. Loi d'action de masse (Loi de Guldberg et Waage)

L'évolution spontanée d'une réaction entre gaz parfaits, effectuée à T = Cte, s'arrête lorsque l'équilibre est atteint.

A ce moment, $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad \Delta G_T = 0$

Ou $\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln \left(\frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b} \right) = 0$

$$RT \ln \left(\frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b} \right) = - \Delta G^\circ_T$$

$$\ln \left(\frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b} \right) = \frac{- \Delta G^\circ_T}{RT}$$

$$K_p(T) = \left(\frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b} \right) = e^{\frac{- \Delta G^\circ_T}{RT}} \quad (1^{i\grave{e}re} \text{ loi d'action de masse})$$

K_p est la constante d'équilibre.

Pour une réaction donnée, K_p est fonction de la température (T) et elle est reliée à la variation d'enthalpie libre standard ΔG°_T par l'expression :

$$\Delta G^\circ_T = - RT \cdot \ln K_p$$

V.2.1. Variation de la constante d'équilibre en fonction des concentrations molaires

La constante d'équilibre K_p peut s'exprimer aussi en fonction des concentrations molaires à l'équilibre de ces mêmes réactifs et produits.

La concentration de A [A] est le nombre de moles/volume total du système.

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \text{nombre de mole/litre}$$

$$\text{Or : } P_A V = n_A RT \text{ ou } P_A = \frac{n_A}{V} \cdot RT = [A] RT$$

$$\text{D'où } K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

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

$$K_p = \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\text{on pose: } K_C = \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \text{ et } \Delta n = (c+d) - (a+b)$$

$$\text{On aura: } K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \text{ d'où :}$$

$$K_C = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \quad (2^{\text{ième}} \text{ loi d'action de masse})$$

V.2.2. Variation de la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires

La constante d'équilibre K_p peut s'exprimer aussi en fonction des fractions molaires (x_i) du constituant i. $x_i = \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \right) = \frac{n_i}{N}$

$$\text{avec } N = \sum n_i \text{ et } P_i = P \cdot \left(\frac{n_i}{N} \right) = x_i \cdot P$$

N : nombre de moles total, P : pression totale

$$\text{D'où : } K_p(T) = \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) = \frac{(x_C^c P^c) \cdot (x_D^d P^d)}{(x_A^a P^a) \cdot (x_B^b P^b)} \quad \text{Avec } P_i = x_i \cdot P, \text{ on aura alors:}$$

$$K_p = \frac{(x_C^c \cdot x_D^d)}{(x_A^a \cdot x_B^b)} \cdot P^{(c+d)-(a+b)} \quad \text{Comme } (c+d) - (a+b) = \Delta n, \text{ on aura :}$$

$$K_p = \frac{(x_C^c \cdot x_D^d)}{(x_A^a \cdot x_B^b)} \cdot P^{\Delta n}$$

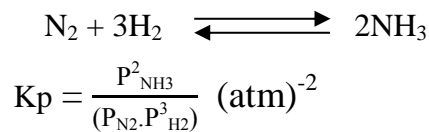
Posons $K_X = \frac{(x_C^c \cdot x_D^d)}{(x_A^a \cdot x_B^b)}$, on obtient : $K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$ et,

$$K_x(P,T) = K_p \cdot P^{-\Delta n} \quad (3^{\text{ième}} \text{ loi d'action de masse})$$

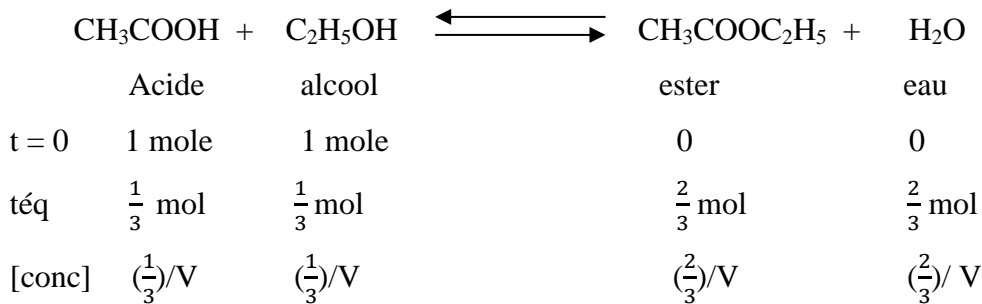
$K_x(P,T)$ est la constante d'équilibre relative aux fractions molaires des différents réactifs et produits de la réaction d'équilibre effectuée à T et P constantes.

Remarque : La loi d'action de masse ne s'applique que dans le cas des gaz parfaits. Elle peut être utilisée avec approximation dans le cas des gaz réels et des liquides.

Exemple 1. Synthèse de l'ammoniac entre gaz réels :



Exemple 2. Estérification ayant lieu entre liquides



La loi d'action de masse s'écrit :

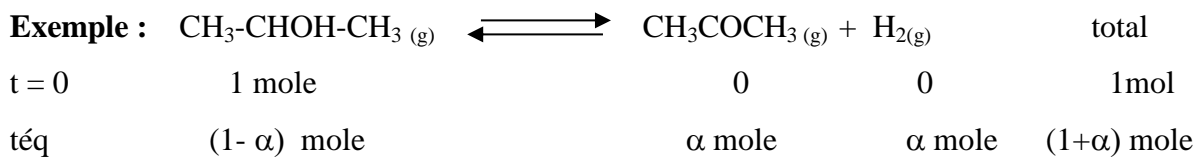
$$K_c = \frac{[Ester] [Eau]}{[Acide] [Alcool]} = \frac{(\frac{2}{3})/V \cdot (\frac{2}{3})/V}{(\frac{1}{3})/V \cdot (\frac{1}{3})/V} = 4 \quad (\text{sans unités})$$

La concentration d'acide peut être connue par dosage avec une base.

Equilibre de dissociation

On peut utiliser la fraction molaire ou le degré de dissociation :

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de moles dissociées à l'équilibre}}{\text{Nombre total de moles initiales}} \quad (0 < \alpha < 1)$$



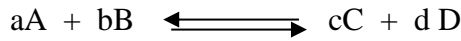
Les pressions partielles sont:

$$P_{\text{alcool}} = (1 - \alpha / 1 + \alpha)P$$

$$P_{\text{acétone}} = P_{H_2} = (\alpha / 1 + \alpha)P$$

$$K_p = \frac{P_{\text{acétone}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{alcool}}} = \frac{[\alpha/(1+\alpha)] P [\alpha/(1+\alpha)] P}{(1-\alpha)/(1+\alpha) P} = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

V.3. Loi du déplacement des équilibres



A l'équilibre : $\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = - \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = \ln K_p$

Si l'on fait varier l'une des variables P_i ou T , le système évolue alors vers un nouvel état d'équilibre. Il y a alors déplacement de l'équilibre et K_p n'est plus constante.

V.3.1. Variation de la constante d'équilibre avec la température

Soit la relation : $\ln K_p = - \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)$ à $P = \text{cte}$

Par dérivation par rapport à T , on aura :

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = - \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = - \frac{1}{R} \left[\frac{-\Delta G^\circ}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{d\Delta G^\circ}{dT} \right] \quad \text{----- (1)}$$

Les variables naturelles de l'énergie libre de Gibbs sont P et T : $G(p, T)$:

Comme $G = H - TS$ $dG = dH - TdS - SdT$ et $H = U + PV$ donc $dH = dU + PdV + VdP$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \text{----- (2)}$$

avec $dU = dQ + dW$ (1^{ier} principe) $\Rightarrow dU = dQ - PdV \Rightarrow dU + PdV = dQ_{\text{rev}}$

Comme : $TdS = dQ_{\text{rev}}$, on aura alors : $dG = (dQ_{\text{rev}} + VdP) - dQ_{\text{rev}} - SdT$

$$dG = VdP - SdT$$

à $P = \text{Cte}$, $dP = 0 \Rightarrow dG = -SdT \Rightarrow \left(\frac{dG}{dT} \right)_P = -S$ d'où : $\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -\Delta S^\circ$

on remplace ΔS° par son expression dans l'éq(1), on obtient :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = \left(\frac{-\Delta G^\circ}{T^2} \right) - \frac{\Delta S^\circ}{T} = \left(\frac{-\Delta G^\circ - T\Delta S^\circ}{T^2} \right) = - \left(\frac{\Delta G^\circ + T\Delta S^\circ}{T^2} \right)$$

Puisque : $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ$ à la température T , alors $\Delta G^\circ_T + T\Delta S^\circ_T = \Delta H^\circ_T$, d'où :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2} = \text{Relation de Gibbs - Helmotz}$$

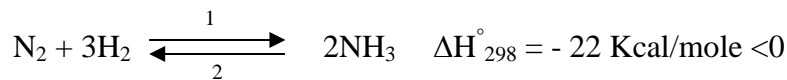
et, $\frac{d}{dT} \ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ Equation de Van t' Hoff

Pour une réaction **exothermique** ($\Delta H^0 < 0$), $\frac{d}{dT} \ln K_p < 0$: une élévation de température ($dT > 0$, $K_p \searrow$) déplace la réaction dans **le sens de formation des réactifs**.

Inversement, pour une réaction **endothermique** ($\Delta H^0 > 0$), $\frac{d}{dT} \ln K_p > 0$: une élévation de température ($dT > 0$, $K_p \nearrow$) déplace la réaction dans **le sens de formation des produits**.

Loi de Lechatelier

Dans un système en équilibre à pression constante, une augmentation de la température ($T \nearrow$) favorise une réaction qui absorberait de la chaleur (**réaction endothermique**).



Une augmentation de la température ($T \nearrow$) favorise la réaction (2), dissociation de NH_3 .

Réaction à volume constant :

On a: $K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$ et donc $\ln K_c = \ln K_p - \Delta n \cdot \ln RT$

La dérivée donne : $\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{d(\ln K_p)}{dT} - \frac{\Delta n}{T}$

Comme $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^{\circ}}{RT^2}$ on aura alors

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} - \frac{\Delta n}{T} = \frac{\Delta H_T^{\circ} - \Delta nRT}{RT^2}$$

Or $\Delta H_T^{\circ} = Q_v + \Delta nRT$ et $Q_v = \Delta U_T^{\circ}$ alors $\Delta H_T^{\circ} - \Delta nRT = \Delta U_T^{\circ}$ et,

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta U^{\circ}}{RT^2}$$

Intégration de l'équation de Van T' Hoff

Comme $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^{\circ}}{RT^2} \Rightarrow d \ln K_p = \frac{\Delta H_T^{\circ}}{RT^2} dT$

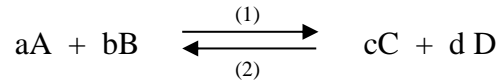
$\int d \ln K_p = \int \frac{\Delta H_T^{\circ}}{RT^2} dT$ si ΔH_T° est constante dans l'intervalle (T_1 - T_2), l'intégration nous donne :

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Cette relation permet de calculer K_{p2} à la température T_2 connaissant K_{p1} à la température T_1 ou de déterminer ΔH_T° connaissant K_{p2} à la température T_2 et K_{p1} à la température T_1 .

V. 4. Influence de la pression totale sur le déplacement de l'équilibre

Considérons la réaction d'équilibre en phase gazeuse :



Sachant que : $K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} = K_x(P, T)$

$$K_x = K_p \cdot P^{-\Delta n} \quad (3^{\text{ième}} \text{ loi d'action de masse})$$

Avec $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ et P : pression totale

A la température $T = \text{constante}$, on aura :

$\ln K_x = \ln K_p - \Delta n \cdot \ln P$ En dérivant, on obtiendra :

$$\frac{d(\ln K_x)}{dP} = 0 - \frac{\Delta n}{P}$$

$\frac{d(\ln K_x)}{dP} = - \frac{\Delta n}{P}$
--

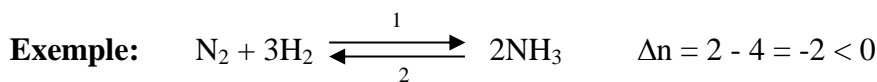
Si $\Delta n = 0 \Rightarrow \frac{d(\ln K_x)}{dP} = 0$ et $K_x = \text{constante} \Rightarrow$ Pas de variation de l'équilibre

Si $\Delta n > 0 \Rightarrow \frac{d(\ln K_x)}{dP} = 1/K_x = - \frac{\Delta n}{P} \Rightarrow K_x = - \frac{P}{\Delta n} \Rightarrow$ si $P \nearrow$, $K_x \searrow$, l'équilibre se déplace dans le sens (2)

Si $\Delta n < 0 \Rightarrow K_x = \frac{P}{|\Delta n|} \Rightarrow$ si $P \nearrow$, $K_x \nearrow$, l'équilibre se déplace dans le sens (1).

2^{ième} loi de Lechatelier

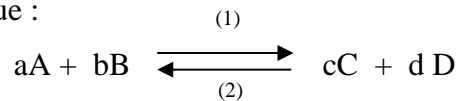
« Dans un système en équilibre, à température constante, une augmentation de la pression totale ($P \nearrow$) favorise une réaction qui diminuerait le nombre de moles ou de volume ».



Une augmentation de la pression totale ($P \nearrow$) favorise la réaction dans le sens (1), formation de NH_3 .

V. 5. Influence de la concentration ou des P_i sur le déplacement de l'équilibre

Considérons l'équilibre chimique :

**V.5.1. Réaction effectuée à température et volume constants :**

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{avec } [A] = \frac{n_A}{V}, [B] = \frac{n_B}{V} \dots\dots\dots$$

K_c étant une constante, si l'on ajoute [A] ou [B], alors [C] et [D] vont augmenter et l'équilibre va se déplacer dans le sens (1).

3^{ème} loi de Lechatelier

« Dans un système en équilibre, une augmentation de la concentration de l'un des constituants déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du constituant ».

L'addition d'une substance inerte n'a aucun effet sur l'équilibre car elle n'affecte pas les concentrations des composés en présence.

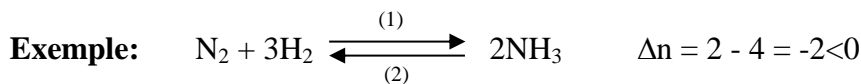
En effet, le volume total augmente, mais les concentrations des différents constituants restent proportionnellement les mêmes.

V.5.2. Réaction effectuée à température et pression constantes :

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad \text{avec } x_i = \frac{n_i}{N}$$

Si l'on ajoute l'un des constituants [A] et [B] ou [C] et [D], souvent l'équilibre est déplacé dans le sens de la diminution de ce constituant car K_x doit rester constante. Mais ce n'est pas toujours le cas.

Si $P = \text{Cte}$, V varie et aussi les autres constituants varient. Par contre, l'introduction **d'un gaz inerte**, la pression étant constante, il y a augmentation du volume total V et l'effet est le même que celui d'une diminution de pression, donc l'équilibre évolue dans le sens d'une augmentation du nombre de moles ($\Delta n > 0$).



Si l'on ajoute de l'argon (Ar), l'équilibre est déplacé dans le sens (2).

En résumé : Le principe de Lechatelier permet de prévoir le sens du déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur :

« Toute modification de l'un des facteurs de l'équilibre entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui **s'oppose** à cette modification ».