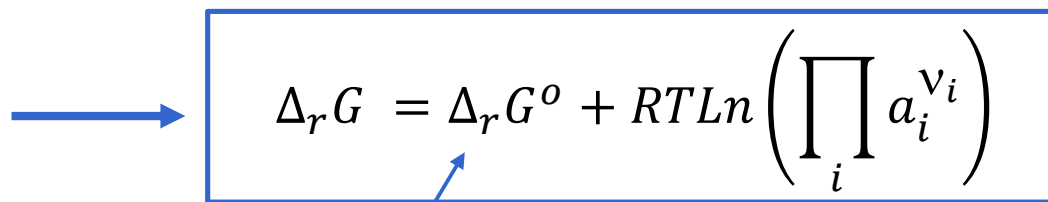


# Chapitre 3 : Etude des équilibres chimiques

# I- Constante d'équilibre

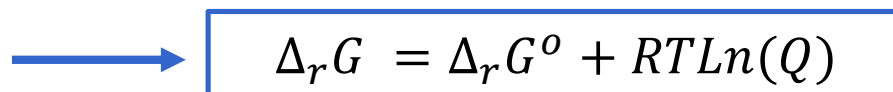
Expression de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i = \sum_i \nu_i \cdot (\mu_i^o + RT \ln(a_i)) = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i^o + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i)$$


$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

Enthalpie libre standard de réaction  
(ne dépend que de T)

Q quotient de réaction  
(grandeur instantanée sans dimension)


$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln(Q)$$

# I- Constante d'équilibre

La condition d'équilibre chimique se traduit par :

$$\Delta_r G_{\text{éq}} = \sum_i \nu_i \cdot \mu_{i \text{ éq}} = 0$$

→  $\Delta_r G^o + RT \ln(Q_{\text{éq}}) = 0$  avec  $Q_{\text{éq}}$  quotient de la réaction à l'équilibre

→ Cette valeur particulière du quotient de la réaction est appelée constante d'équilibre et est notée  $K$  (traduit la loi de Guldberg et Waage)

→  $\Delta_r G^o + RT \ln(K) = 0$

avec

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i \text{ éq}}$$

→  $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right)$

$K$  est sans dimension et **ne dépend que de  $T$**

# Conséquences

La valeur de  $K$  (et donc, celle de  $\Delta_r G^0$ ) caractérise l'équilibre (proportions, composition), mais elle peut aussi permettre d'apprécier si la réaction est en faveur des « produits », des « réactifs » ou « équilibrée », selon les critères suivants :

- Si  $\Delta_r G^0 \lll 0$  (réaction dite exergonique) alors  $K \ggg 1$  :  
la réaction est dite thermodynamiquement possible et elle est totalement déplacée vers le sens direct (1) [à l'équilibre,  $a_{\text{produits}} \ggg a_{\text{réactifs}}$ ]  
=> équilibre en faveur des produits  
=> réaction totale ou presque dans le sens direct
- Si  $\Delta_r G^0 \ggg 0$  (réaction dite endergonique) alors  $K \lll 1$  :  
la réaction est dite thermodynamiquement impossible. Celle-ci ne peut se produire, les activités des produits formés à l'équilibre restent très faibles [à l'équilibre,  $a_{\text{produits}} \lll a_{\text{réactifs}}$ ]  
=> équilibre en faveur des réactifs  
=> la réaction ne se fait presque pas dans le sens direct

# Conséquences

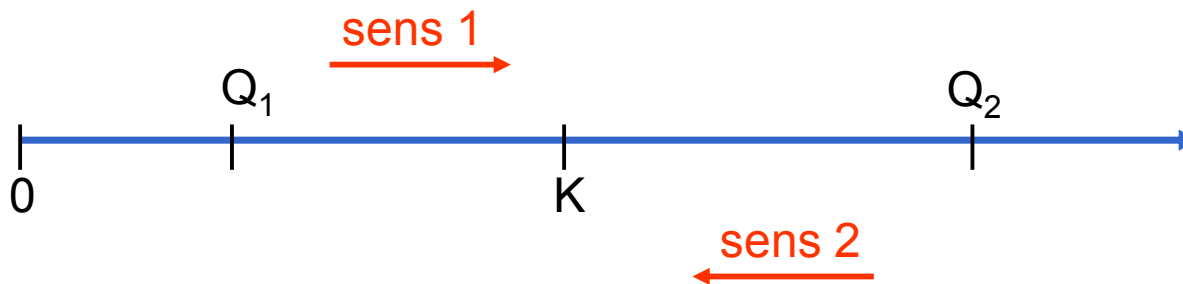
Si  $\Delta_r G \neq 0$ , le système n'est pas en équilibre chimique.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln(Q) \text{ et } \Delta_r G^o = -RT \ln(K)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = -RT \ln\left(\frac{K}{Q}\right)$$

$\Rightarrow$  Si  $Q \neq K$ , le système n'est pas à l'équilibre

- $\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow Q < K \Leftrightarrow d\xi > 0 \Leftrightarrow$  évolution dans le sens direct (1)  
Q va augmenter jusqu'à atteindre K
- $\Delta_r G > 0 \Leftrightarrow Q > K \Leftrightarrow d\xi < 0 \Leftrightarrow$  évolution dans le sens indirect (2)  
Q va diminuer jusqu'à atteindre K



## II- Application aux phases homogènes et hétérogènes

- Système homogène gazeux à l'équilibre :

mélange idéal + gaz  $A_i$  supposés parfaits :  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

$$\longrightarrow K = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i \left( \frac{P_i}{P^0} \right)^{v_i}$$

- Mélange idéal homogène de liquides ou de solides à l'équilibre :

pour chaque constituant  $A_i$  :  $a_i = x_i$

$$\longrightarrow K = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i x_i^{v_i}$$

- Solution diluée homogène à l'équilibre :

- l'activité du solvant sera prise égale à 1

- pour chaque soluté  $A_i$  :  $a_i = \frac{c_i}{c^0}$

$$\longrightarrow K = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i \left( \frac{c_i}{c^0} \right)^{v_i}$$

## II- Application aux phases homogènes et hétérogènes

- Système hétérogène constitué de phases condensées non miscibles et de gaz, tous à l'équilibre :

- pour chaque phase condensée, l'activité est de 1
- pour chaque gaz  $A_i$  (supposé parfait) :  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

$$\longrightarrow K = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_{i, \text{gaz}} \left( \frac{P_i^{\text{éq}}}{P^0} \right)^{v_i}$$

- Solution diluée hétérogène (solides + solution diluée) :

- pour le ou les solides non miscibles, l'activité est de 1
- l'activité du solvant sera prise égale à 1
- pour chaque soluté  $A_i$  :  $a_i = \frac{c_i}{c^0}$

$$\longrightarrow K = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_{i, \text{soluté}} \left( \frac{c_i^{\text{éq}}}{c^0} \right)^{v_i}$$

Exp : solubilité/précipitation d'AgCl dans l'eau

# III- Evolution des équilibres

## 1 - Variance

Soit  $X$  : nombre de paramètres intensifs relatifs au système étudié  
et  $Y$  : nombre de relations entre ces  $X$  paramètres.

La variance de ce système est :  $v = X - Y$

⇒ C'est le nombre de degrés de liberté du système, c.-à-d. le nombre de paramètres intensifs ( $T$ ,  $P$ ,  $x_i$ , etc...) que l'on peut faire varier librement sans modifier la nature du système.

⇒ C'est le nombre minimum de paramètres intensifs qu'il faut se donner pour pouvoir déterminer tous les autres paramètres intensifs du système.

## Formule de Gibbs

On montre que dans le cas d'équilibre chimiques mono ou polyphasés :

$$v = n - r - q + 2 - \Phi$$

The diagram illustrates the components of the Gibbs formula  $v = n - r - q + 2 - \Phi$ . Arrows point from each term to its definition:

- $n$  : nombre de constituants
- $r$  : nombre de relations d'équilibre linéairement indépendantes
- $q$  : nombre de relations imposées
- $2$  :  $T$  et  $P$
- $\Phi$  : nombre de phases



## 2- Lois de déplacement des équilibres

Soit un système **initialement en équilibre** chimique auquel on impose extérieurement une variation d'un paramètre extensif ou intensif :

il y a alors évolution du système vers un nouvel état d'équilibre.

Si états initial et final sont deux états d'équilibre du même système physico-chimique, c'est qu'il y a déplacement d'équilibre.

Si états initial et final sont deux états d'équilibre de systèmes différents (compositions différentes), c'est qu'il y a rupture d'équilibre (apparition ou disparition de l'un des constituants).

Lorsque les modifications extérieures apportées à un système en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.

On démontre que la condition d'évolution d'un système pour une perturbation infinitésimale d'un paramètre est :

$$d(\Delta_r G) \cdot d\xi < 0$$

# 2- Lois de déplacement des équilibres

## 1 – Influence d'une modification de T : Loi de Van't Hoff

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_r G^o}{RT} \quad \Delta_r G^o \text{ ne dépend que de } T \text{ et donc, } K \text{ aussi}$$

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = -\frac{1}{R} \left( \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^o}{T} \right) \right)$$

$$\text{or, } \frac{d(\Delta_r G^o / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^o}{T^2} \text{ (Gibbs-Helmholtz)}$$

$$\longrightarrow \boxed{\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}}$$

**Relation de Van't Hoff**

## 2.1- Influence de T (loi de Van't Hoff)

Relation de Van't Hoff :

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

- Si la réaction est telle que  $\Delta_r H^0 > 0$  (sens 1 endothermique), alors  $\frac{d\ln(K)}{dT} > 0$ 
  - ⇒ K augmente avec T
  - ⇒ Les « produits » sont favorisés lorsque T augmente
  - ⇒ Le sens 1 (endothermique) est favorisé par une élévation de T
- Si la réaction est telle que  $\Delta_r H^0 < 0$  (sens 1 exothermique), alors  $\frac{d\ln(K)}{dT} < 0$ 
  - ⇒ K diminue avec T
  - ⇒ Les « réactifs » sont favorisés lorsque T augmente
  - ⇒ Le sens 2 (endothermique) est favorisé par une élévation de T

Une **élévation de T** appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à P constante (et/ou à V constant) entraîne un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le **sens** de la réaction qui à T et P constants (ou à T et V constants) est **endothermique**.

## 2.2- Influence d'une modification de P (Le Chatelier)

- Si le système ne comprend pas de gaz, P n'est pas un facteur de l'équilibre.
- Envisageons le cas d'un système gazeux éventuellement hétérogène (pour les condensés  $a_i = 1$ )

$$K = \prod_{i,\text{gaz}} \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_{i,\text{gaz}} \left( \left( \frac{x_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \cdot P^{\nu_i} \right)$$

$$\longrightarrow K = P^{\Delta_r \nu_{\text{gaz}}} \prod_{i,\text{gaz}} \left( \frac{x_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \quad \text{avec} \quad \Delta_r \nu_{\text{gaz}} = \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i$$

$$\longrightarrow \boxed{K = K_x \cdot P^{\Delta_r \nu_{\text{gaz}}}} \quad \text{avec} \quad K_x = \prod_{i,\text{gaz}} \left( \frac{x_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$$

## 2.2- Influence d'une modification de P (Le Chatelier)

$$K = K_x \cdot P^{\Delta_r \nu_{\text{gaz}}}$$

On part de l'équilibre et on introduit comme perturbation l'augmentation de P :

- Si  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = 0$ , P n'intervient pas dans l'expression de K  
⇒ P n'est pas un facteur de l'équilibre
- Si  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} < 0$ , il faut que  $K_x$  augmente pour maintenir la valeur de K  
⇒ Evolution dans le sens direct (1) (formation des « produits »)  
⇒ Evolution dans le sens qui correspond à une diminution du nombre de moles de gaz (et à une diminution du volume)
- Si  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} > 0$ , il faut que  $K_x$  diminue pour maintenir la valeur de K  
⇒ Evolution dans le sens indirect (2) (formation des « réactifs »)  
⇒ Evolution dans le sens qui correspond à une diminution du nombre de moles de gaz (et à une diminution du volume)

Une **augmentation de pression** (à T,  $x_i$  constants) entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de volume, c.à.d. dans le **sens d'une diminution du nombre de moles de gaz** : il y a un déplacement de l'équilibre chimique dans un sens tel qu'il s'oppose à la variation de pression.

## 2.3- Ajout d'un constituant

### Cas d'un constituant actif

- **Constituant actif condensé pur** (phases condensées non miscibles) :

L'ajout d'un tel constituant à un système en équilibre maintenu à T et P constantes ou à T et V constants ne provoque pas de déplacement de l'équilibre.

Justification :  $a = 1$  quelle que soit la quantité de condensé pur

Ainsi, l'ajout de condensé pur n'engendre pas de modif. pour le quotient  $Q(T)$  qui du coup, reste égal à  $K(T)$  après ajout.

- **Constituant actif gazeux**

- **Ajout à T et V constants :**

On ajoute le constituant  $A_j$  à un mélange hétérogène (gaz + phases condensées pures) à T et V constants :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left( \prod_{i,\text{gaz}} \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right)^{v_i} \right) = \Delta_r G^\circ + \sum_{i,\text{gaz}} v_i RT \ln \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right)$$

# Ajout d'un constituant actif gazeux à T et V constants

Comme  $P_i = (n_i/n_{\text{tot gaz}})P_{\text{tot}} = n_iRT/V$  :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i RT \ln \left( \frac{n_i}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} \right) = \Delta_r G^\circ + \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i RT \ln \left( n_i \frac{RT}{VP^\circ} \right)$$

Condition d'évolution :  $d(\Delta_r G) \cdot d\xi < 0$

$$d(\Delta_r G) = d(\Delta_r G^\circ) + \sum_{i,\text{gaz}} d \left( \nu_i \cdot RT \cdot \ln \left( n_i \frac{RT}{VP^\circ} \right) \right)$$

$\nu_i$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $V$  sont des ctes. Tous les  $n_{i \neq j}$  sont csts.  $\Delta_r G^\circ$  ne dépend que de  $T$  et vu que  $T$  est cte,  $d(\Delta_r G^\circ) = 0$ .

Ainsi :  $d(\Delta_r G) = \nu_j RT d(\ln(n_j)) = \nu_j RT \frac{dn_j}{n_j}$  avec  $dn_j > 0$  (ajout de  $A_j$ )

La condition d'évolution devient :  $\nu_j \cdot d\xi < 0$

\* si  $\nu_j < 0$  ( $A_j$  réactif)  $\rightarrow d(\Delta_r G) < 0 \rightarrow d\xi > 0 \rightarrow$  réaction dans le sens 1 = sens de la consommation du réactif  $A_j$ .

\* si  $\nu_j > 0$  ( $A_j$  produit)  $\rightarrow d(\Delta_r G) > 0 \rightarrow d\xi < 0 \rightarrow$  réaction dans le sens 2 = sens de la consommation du produit  $A_j$ .

L'ajout d'un constituant gazeux actif à un système en équilibre maintenu à T et V constants engendre le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction qui le consomme.

## 2.3- Ajout d'un constituant

### Cas d'un constituant actif

#### ➤ Constituant actif gazeux

##### ▪ Ajout à T et P constantes :

On ajoute le constituant  $A_j$  à un mélange hétérogène (gaz + phases condensées pures) à T et P constantes :

$$d(\Delta_r G) = d(\Delta_r G^\circ) + \sum_{i, \text{gaz}} d \left( v_i \cdot RT \cdot \ln \left( \frac{n_i}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{P}{P^\circ} \right) \right)$$

$$\Rightarrow d(\Delta_r G) = v_j RT \cdot d(\ln(n_j)) - \sum_{i, \text{gaz}} v_i RT \cdot d(\ln(n_{\text{tot gaz}}))$$

$$\Rightarrow d(\Delta_r G) = v_j RT \frac{dn_j}{n_j} - \left( \sum_{i, \text{gaz}} v_i \right) \cdot RT \frac{dn_{\text{tot gaz}}}{n_{\text{tot gaz}}}$$

Seuls  $n_j$  et donc  $n_{\text{tot gaz}}$  sont variables :  $dn_{\text{tot gaz}} = dn_j (> 0)$ , et en posant  $n_j = x_j \cdot n_{\text{tot gaz}}$ , on obtient :

$$d(\Delta_r G) = v_j RT \frac{dn_j}{n_j} - \Delta_r v_{\text{gaz}} RT \frac{dn_j}{n_{\text{tot gaz}}} = RT \left[ \frac{v_j}{n_j} - \frac{\Delta_r v_{\text{gaz}}}{n_{\text{tot gaz}}} \right] dn_j$$

$$\Rightarrow d(\Delta_r G) = RT \left[ \frac{v_j}{x_j} - \Delta_r v_{\text{gaz}} \right] \frac{dn_j}{n_{\text{tot gaz}}}$$



# Ajout d'un constituant actif gazeux à T et P constantes

Ainsi, la condition d'évolution :  $d(\Delta_r G) \cdot d\xi < 0$  se traduit au final par :

$$\boxed{\left[ \frac{v_j}{x_j} - \Delta_r v_{\text{gaz}} \right] \cdot d\xi < 0} \quad \text{ou encore} \quad [v_j - x_j \cdot \Delta_r v_{\text{gaz}}] \cdot d\xi < 0$$

Par conséquent,

- \* si  $\Delta_r v_{\text{gaz}} = 0$  alors la condition d'évolution donne :  $v_j \cdot d\xi < 0$  (car  $x_j > 0$ )
  - si  $v_j > 0$  ( $A_j$  est un « produit » ajouté) alors  $d\xi < 0 \rightarrow$  évolution dans le sens 2
  - si  $v_j < 0$  ( $A_j$  est un « réactif » ajouté) alors  $d\xi > 0 \rightarrow$  évolution dans le sens 1 $\Rightarrow$  loi de modération simple : déplacement de l'équilibre dans le sens d'une consommation du constituant gazeux ajouté
- \* si  $\Delta_r v_{\text{gaz}} \neq 0$  alors pas de réponse a priori. Tout dépend du système et de la quantité ajoutée. $\Rightarrow$  Il faut calculer  $\left( \frac{v_j}{x_j} - \Delta_r v_{\text{gaz}} \right)$

Lorsque la réaction ne fait pas modifier le nombre de moles total de gaz, l'ajout d'un constituant actif en phase gaz parfaite à T et P constantes, provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction qui le consomme. Si au contraire, le nombre de moles total de gaz est modifié par cet ajout, il n'y a pas de réponse a priori. Mais, dans tous les cas, du fait du déplacement de l'équilibre, la fraction molaire du constituant actif ajouté diminue par rapport à la valeur qu'il aurait eue en l'absence de déplacement.

## 2.3- Ajout d'un constituant

### Cas d'un constituant actif

#### ➤ Constituant actif soluté dilué

En solution aqueuse, l'ajout à T, P et/ou V constants, d'un constituant actif soluté dilué, provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens qui le consomme.

Démo : Similaire à celle du cas du constituant gazeux actif à T et V csts.

En solution diluée pour chaque constituant  $A_i$  :  $a_i = c_i/c^\circ$ , et le solvant étant largement majoritaire, on considère que les concentrations des différents constituants  $A_{i \neq j}$  ne sont pas affectées par l'ajout du constituant  $A_j$ .

### Cas d'un constituant inactif

#### ➤ Constituant condensé pur inactif

L'ajout d'un tel constituant à un système en équilibre maintenu à T et P constantes ou à T et V constants ne provoque pas de déplacement de l'équilibre.

# Ajout d'un constituant inactif

## ➤ Gaz inactif ajouté à une phase homogène

- **Ajout à T et V constants** : pas de déplacement de l'équilibre.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i RT \ln \left( n_i \frac{RT}{VP^\circ} \right) \quad \text{avec} \quad \frac{RT}{VP^\circ} = \text{cte}$$

→ expression indépendante de  $n_{\text{tot gaz}}$  (nombre de moles total de constituants gazeux) et donc de l'ajout du constituant inerte.

- **Ajout à T et P constants** :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i RT \ln \left( \frac{n_i}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{P}{P^\circ} \right) \rightarrow d(\Delta_r G) = -RT(\Delta_r \nu_{\text{gaz}}) \frac{dn_{\text{tot gaz}}}{n_{\text{tot gaz}}}$$

P est constant, mais  $n_{\text{tot gaz}}$  augmente lorsqu'on ajoute le composé inactif.

Condition d'évolution :  $d(\Delta_r G).d\xi < 0 \Leftrightarrow -\Delta_r \nu_{\text{gaz}} d\xi < 0$

- \* si  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = 0 \rightarrow$  pas de déplacement d'équilibre
- \* si  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} > 0 \rightarrow$  déplacement dans le sens 1
- \* si  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} < 0 \rightarrow$  déplacement dans le sens 2

→ Pour rétablir l'équilibre, le système va évoluer dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière de gaz.

# Ajout d'un constituant inactif

## ➤ Ajout d'un constituant inactif en phase liquide

- **Ajout d'un soluté inactif** : pour une solution diluée idéale, l'ajout d'un soluté inactif à T constante, n'entraîne pas le déplacement de l'équilibre.

Démo : il n'apparaît pas dans le calcul de  $\Delta_r G$  (car se retrouve des deux côtés de l'équation bilan) et le volume total de la solution ne bouge presque pas.

- **Dilution (= ajout de solvant)** : la dilution provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité des espèces dissoutes.

Démo : similaire à celle de l'ajout de gaz inactif avec un  $V_{\text{tot}}$  qui augmente.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \sum_{i, \text{solutés}} \nu_i RT \ln \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right) = \Delta_r G^\circ + \sum_{i, \text{solutés}} \nu_i RT \ln \left( \frac{n_i}{V_{\text{tot}} c^\circ} \right)$$

$$\longrightarrow d(\Delta_r G) = - \frac{dV_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} \sum_{i, \text{solutés}} \nu_i RT = -RT \frac{dV_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} \Delta_r \nu_{\text{solutés}}$$

La condition d'évolution devient :  $\Delta_r \nu_{\text{solutés}} \cdot d\xi > 0$

\* si  $\Delta_r \nu_{\text{solutés}} > 0 \rightarrow d\xi > 0 \rightarrow$  réaction dans le sens 1.

\* si  $\Delta_r \nu_{\text{solutés}} < 0 \rightarrow d\xi < 0 \rightarrow$  réaction dans le sens 2.

} Evolution dans le sens de l'augmentation des espèces dissoutes