

# Cours Equilibre et Cinétique, 18h de cours, 12h de TD

2014 - Prof. R. Welter, Université de Strasbourg, IBMP

welter(at)unistra.fr

---

## - Support du cours n°2

---

- ❖ Généralités sur les équilibres chimiques avec une introduction aux grands principes de la thermodynamique.
- ❖ Principe de Le Châtelier.
- ❖ Loi d'action de masse.
- ❖ Avancement, coefficient de dissociation



---

# Thermodynamique : entropie et enthalpie libre.(rappel)

---

- ❖ Si la température est constante dans la réaction chimique considérée :

$$\Delta S_{\text{extérieur}} = \Delta H_{\text{extérieur}}/T = -\Delta H_{\text{système}}/T$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} > 0 \text{ peut alors s'écrire}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta H_{\text{système}}/T > 0$$

en multipliant l'équation par T on obtient :

$$\Delta H_{\text{système}} - T \Delta S_{\text{système}} < 0$$

$$\Delta G_{\text{système}} < 0 \longrightarrow \text{c'est l'enthalpie libre ou fonction de Gibbs}$$

**Pour une transformation spontanée, l'enthalpie libre ne peut être que négative.**

**Cette fonction d'état a le caractère d'un potentiel 'chimique' qui ne peut que diminuer et tendre vers un minimum  $\longrightarrow$  un équilibre.**

---

# Sens physique de l'énergie interne et lien avec l'enthalpie

---

- ❖ Le premier principe de la thermodynamique affirme que la valeur  $W + Q$  ( travail+chaleur ) lors d'une transformation de la matière reste la même quelque soit le chemin réactionnel. Cette somme est l'énergie interne :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

**C'est l'énergie contenue dans la matière - mouvements, potentiels, interactions, etc...**

- ❖ Lorsqu'on envisage une transformation à volume constant :

$$\Delta U = Q_V \quad (\text{le travail mécanique est nul car } V \text{ constant})$$

- ❖ Lorsqu'on envisage une transformation à pression constante :

$$\Delta U = Q_P - P\Delta V \quad (\text{le travail mécanique vaut } -P\Delta V = -\Delta nRT)$$

$$\text{d'où } Q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV) = \Delta H \quad (\text{l'enthalpie})$$

---

# Calculer l'enthalpie libre

---

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

❖ Dans cette relation, la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ) sont calculables. Ainsi la valeur de l'enthalpie libre peut être déterminée.

- Exemple d'application numérique : vaporisation de l'eau

à 373 K, la chaleur latente de vaporisation de l'eau (liquide  $\rightarrow$  gaz) vaut :  $44 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (c'est la valeur de  $\Delta H$ )

L'entropie vaut simplement  $44 / 373 = 0,118 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (à 373 K  $\Delta G=0$  puisque c'est l'équilibre entre l'eau liquide et sa vapeur).

Si on calcule à 368 K ( $95^\circ\text{C}$ ) :  $\Delta G = 44 - 368 \times 0,118 = + 0,576 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Cette valeur positive de  $\Delta G$  indique qu'il n'y a pas de réaction spontanée !

Si on calcule à 378 K ( $105^\circ\text{C}$ ) :  $\Delta G = 44 - 378 \times 0,118 = - 0,604 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Cette valeur négative de  $\Delta G$  indique que la transformation spontanée aura bien lieu, ce qui est vrai expérimentalement !

# Enthalpie libre molaire et potentiel chimique

- ❖ A partir du calcul différentiel de  $G$ , on peut comprendre l'influence de la pression  $P$  et définir ainsi une relation qui est la base de l'écriture des constantes d'équilibre :

$$\mathbf{G = H - TS = U + PV - TS}$$

- Calculons la différentiel de  $G$ ,  $dG$  :

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

$$\text{or } dU = dW + dQ = -PdV + TdS$$

$$\text{ainsi : } \mathbf{dG = VdP - SdT}$$

- Si la transformation s'effectue à  $T$  constant ( $dT = 0$ ) :

$$dG = VdP$$

$$\text{en intégrant : } \Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\mathbf{\Delta G = nRT \ln(P_2/P_1)}$$

$$\mathbf{G^P = G^\circ + RT \ln P} \quad (\text{avec } P_1 = 1\text{atm})$$

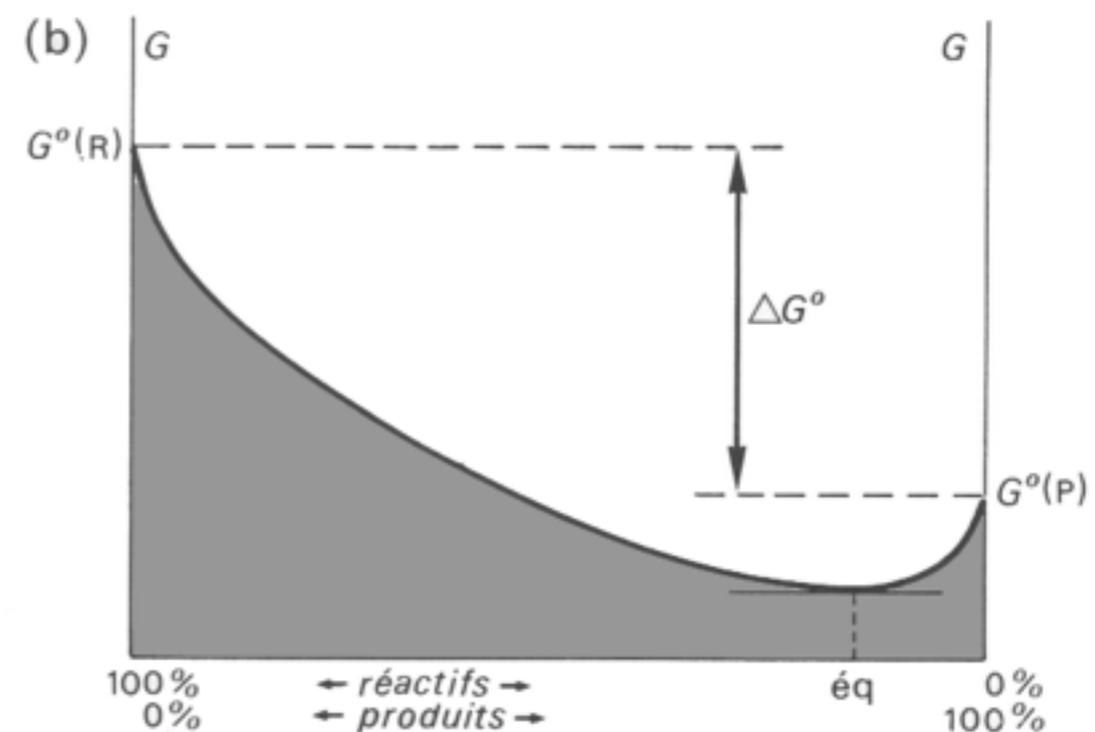
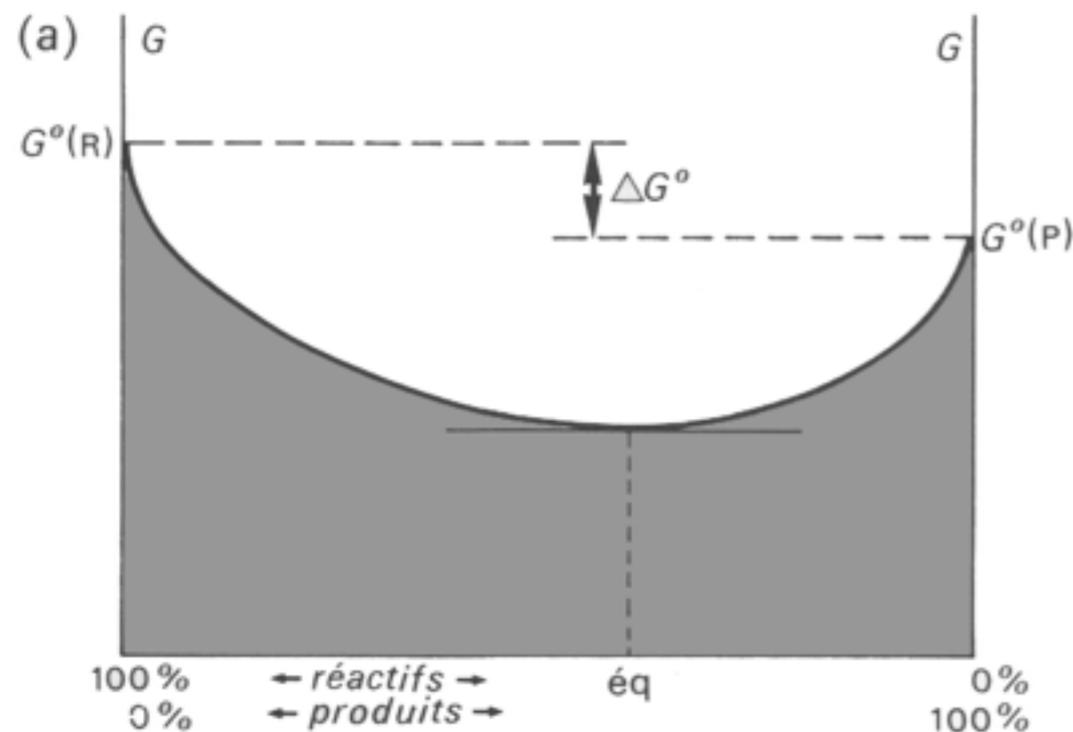
# Enthalpie libre molaire et potentiel chimique

- ❖ Une généralisation à tous les systèmes, pas seulement gazeux :

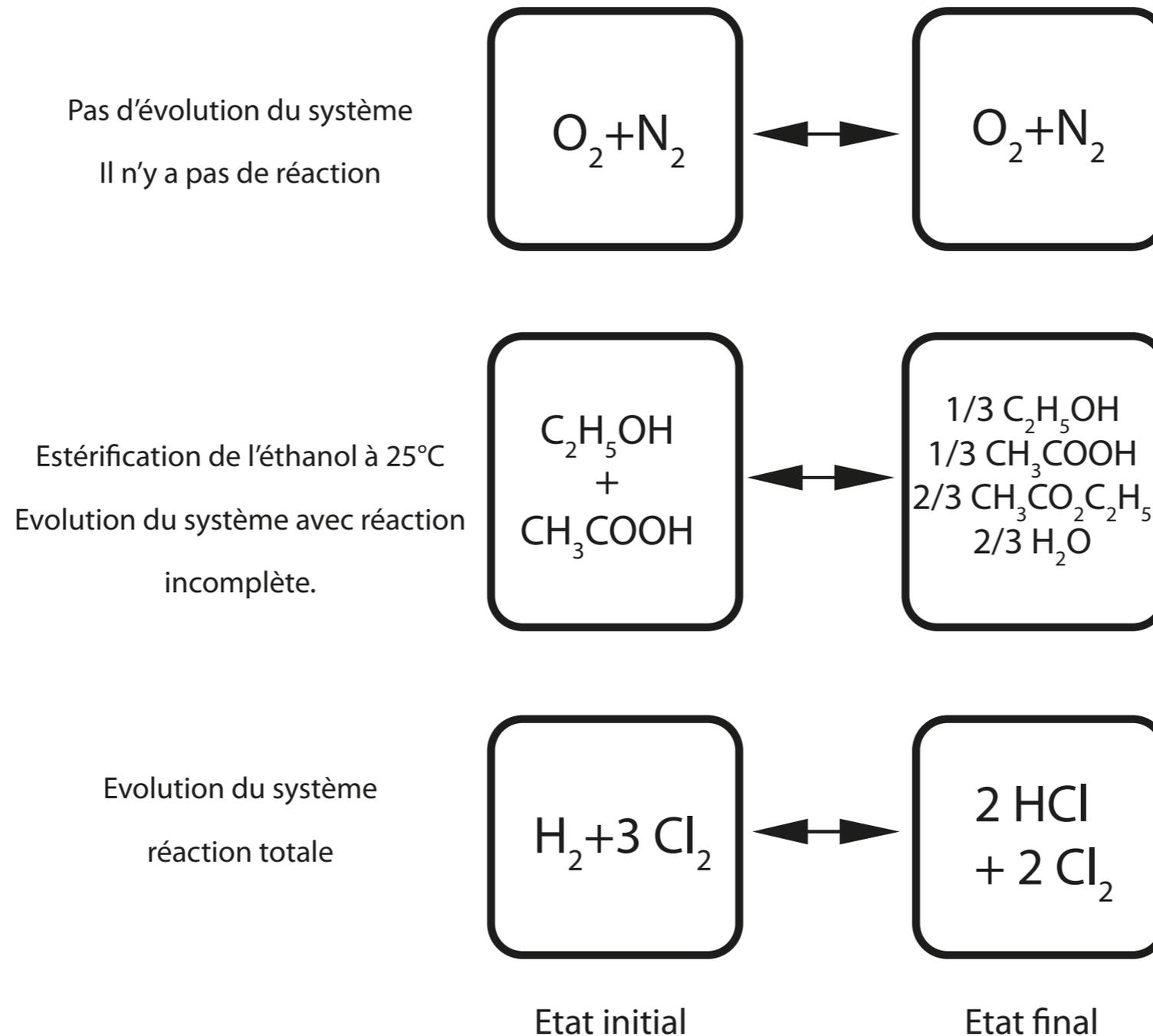
$$G_T^P = G_T^0 + RT \ln \frac{a_i}{a_i^0}$$

- ❖ Aussi appelé potentiel chimique :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$



# Définitions des Equilibres chimiques

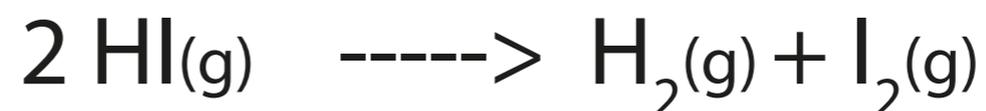


---

# Définitions des Equilibres chimiques

---

Exemple de la dissociation de HI à 445 °C

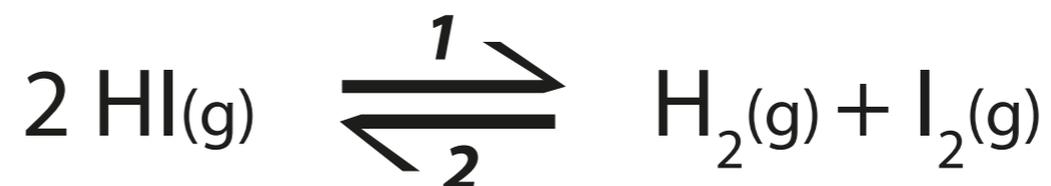


A l'équilibre, il reste 80% de HI : la réaction est incomplète.

Si on considère maintenant :



On mesure la présence de 80% transformation en HI : la réaction aussi incomplète.



1 : réaction directe ; 2 : réaction inverse.

---

# Interpréter l'état d'équilibre : quelques généralités

---

- ❖ Lorsqu'il reste 80% de HI, on peut dire :
  - il y a soit un arrêt complet des réactions 1 et 2.
  - soit les deux réactions ont lieu simultanément à des vitesses différentes.
- ❖ On sait dans cette réaction que si on bloque la réaction 2 (en piégeant  $H_2$  ou  $I_2$  par exemple), la réaction 1 devient totale. C'est la preuve de l'existence d'un équilibre dynamique.
- ❖ Exemple des voyageurs qui échange leurs places dans 2 wagons d'un même train.
- ❖ **Petit bilan** :
  1. Lorsque la réaction est complète  $\rightarrow$  la réaction inverse est négligeable.
  2. Les équilibres sont presque toujours dynamiques.
  3. En intervenant sur certains facteurs d'équilibre, on peut favoriser l'équilibre dans le sens 1 ou le sens 2.
  4. La notion de rendement est importante et reste à définir.

---

# Equilibres homogènes, Equilibres hétérogènes.

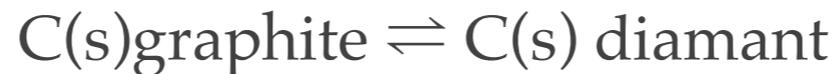
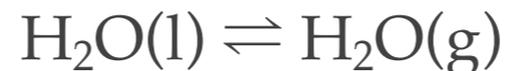
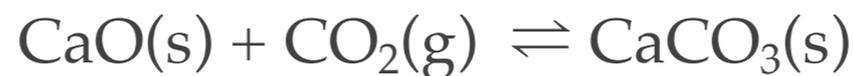
---

❖ Equilibres homogènes : quelques exemples.

(tous les constituants du système sont dans le même état physique)



❖ Equilibres hétérogènes :



❖ Milieu homogène : contient une phase  $\rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

❖ Milieu hétérogène : contient 2 phases ou plus  $\rightarrow \text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

# La notion de constante d'équilibre

- ❖ Loi de Guldberg et Waage ou loi d'action de masse :



On observe que :

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = C^{st}(T) \quad \text{ou} \quad \frac{a_{\text{HI}}^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{I}_2}} = C^{st}(T)$$

Remarque :

$$a_i = \gamma_i \cdot C^i / C^\circ$$

ou  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité,  $C^i$  la concentration,  $C^\circ$  la concentration de référence.  
Habituellement, activité et concentration sont confondues car les solutions sont diluées.

**Activité du solvant ou d'un solide est égale à 1.**

---

# Constante d'équilibre et enthalpie libre d'une réaction

---

- ❖ La loi d'action de masse est donc une loi générale qui s'exprime sous la forme suivante :



$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_c(T) \quad c \equiv \text{concentration} = \frac{\text{nbr de moles}}{\text{volume du système}}$$

Exemples :



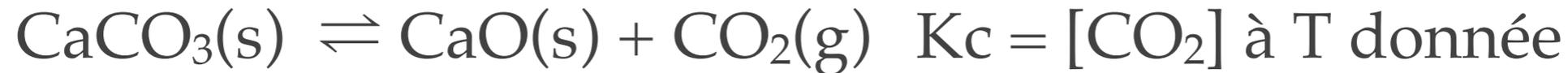
---

# Constante d'équilibre et enthalpie libre d'une réaction

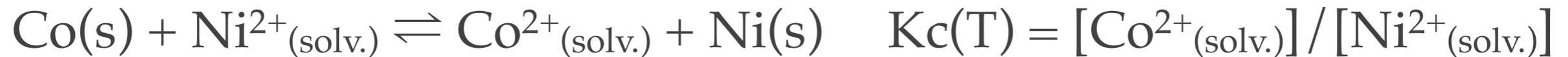
---

- ❖ Ecriture de la loi d'action de masse pour les équilibres hétérogènes :

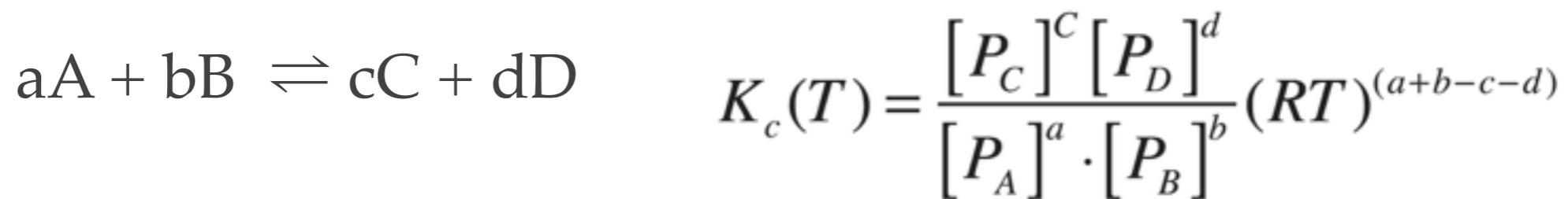
Exemple 1 :



Exemple 2 :



- ❖ Ecriture de la loi d'action de masse pour les équilibres gazeux :



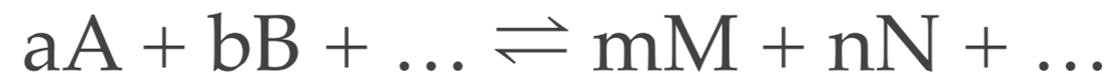
$$\text{avec} \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT = [I] RT$$

---

# Constante d'équilibre et enthalpie libre d'une réaction

---

❖ Ecrivons l'enthalpie libre d'un système général :



A un état d'avancement donné de l'équilibre, on peut écrire l'enthalpie libre de chacun des constituants :

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln a_i$$

$$\text{Ainsi : } \Delta G = [m(G_M^\circ + RT \ln a_M) + n(G_N^\circ + RT \ln a_N) + \dots] - [a(G_A^\circ + RT \ln a_A) + b(G_B^\circ + RT \ln a_B) + \dots]$$

$$\Leftrightarrow \Delta G = [(mG_M^\circ + nG_N^\circ + \dots) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ + \dots)] + RT[(m \ln a_M + n \ln a_N + \dots) - (a \ln a_A + b \ln a_B + \dots)]$$

$$\Leftrightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b} = \Delta G^\circ + RT \ln M$$

Si on est à l'équilibre :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b} = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

---

## Variation de la constante d'équilibre avec la température : loi de Van't Hoff

---

- ❖ Les valeurs des constantes d'équilibre changent avec la température, ce qui explique d'ailleurs pourquoi un changement de température permet de favoriser certaines réactions.
- ❖ Expression de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Cette loi se démontre (Cf. cours) à partir de l'intégration de  $G/T$

$$\frac{\partial (G/T)}{\partial T} = \frac{T \cdot \frac{\partial G}{\partial T} - G}{T^2} = \frac{T \cdot (-S) - (H - TS)}{T^2} = \frac{-H}{T^2}$$