

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°3

- ❖ Principe de Le Châtelier.
- ❖ Avancement, coefficient de dissociation.
- ❖ Variance et diagramme d'état
- ❖ **Réactions d'oxydoréduction.**
- ❖ Nombre d'oxydation



Loi de Van't Hoff - rappel

- ❖ 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

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

Principe de Le Chatelier / Avancement de réaction.

❖ Enoncé du principe :

Une modification de l'un des facteurs d'équilibre qui définit l'état du système en équilibre provoque une évolution du système dans le sens qui s'oppose à cette modification (*Le Chatelier, 1850-1936*). Loi également connue sous le nom de Principe de modération ou de contrariété.

❖ Exemple 1 : influence de la pression.



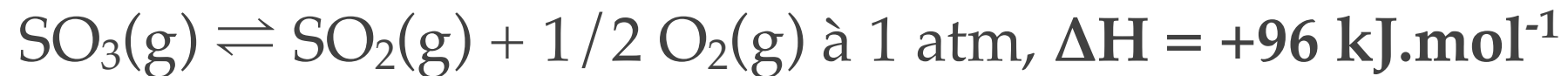
à 1 atm, 0,48 moles de N_2O_4 et 1,04 moles de NO_2

à 10 atm, 0,79 moles de N_2O_4 et 0,42 moles de NO_2

Donc évolution dans le sens deux, correspondante à une diminution du nombre de mole totale, donc diminution de la pression !

Principe de Le Chatelier / Avancement de réaction.

- ❖ Exemple 2 : influence de la température.



à 800 K, 0,89 moles de SO_3 , 0,11 moles de SO_2 et 0,055 moles de O_2

à 1000 K, 0,48 moles de SO_3 , 0,52 moles de SO_2 et 0,26 moles de O_2

Ainsi on constate que si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, et l'inverse si la température diminue. Vérifiable par la relation de Van't Hoff.

- ❖ Avancement de réaction et coefficient de dissociation : définitions.

L'avancement se définit par rapport à un constituant du système :

$$\xi = \frac{n - n^\circ}{\nu} \quad \text{ou} \quad n = n^\circ + \nu \xi$$

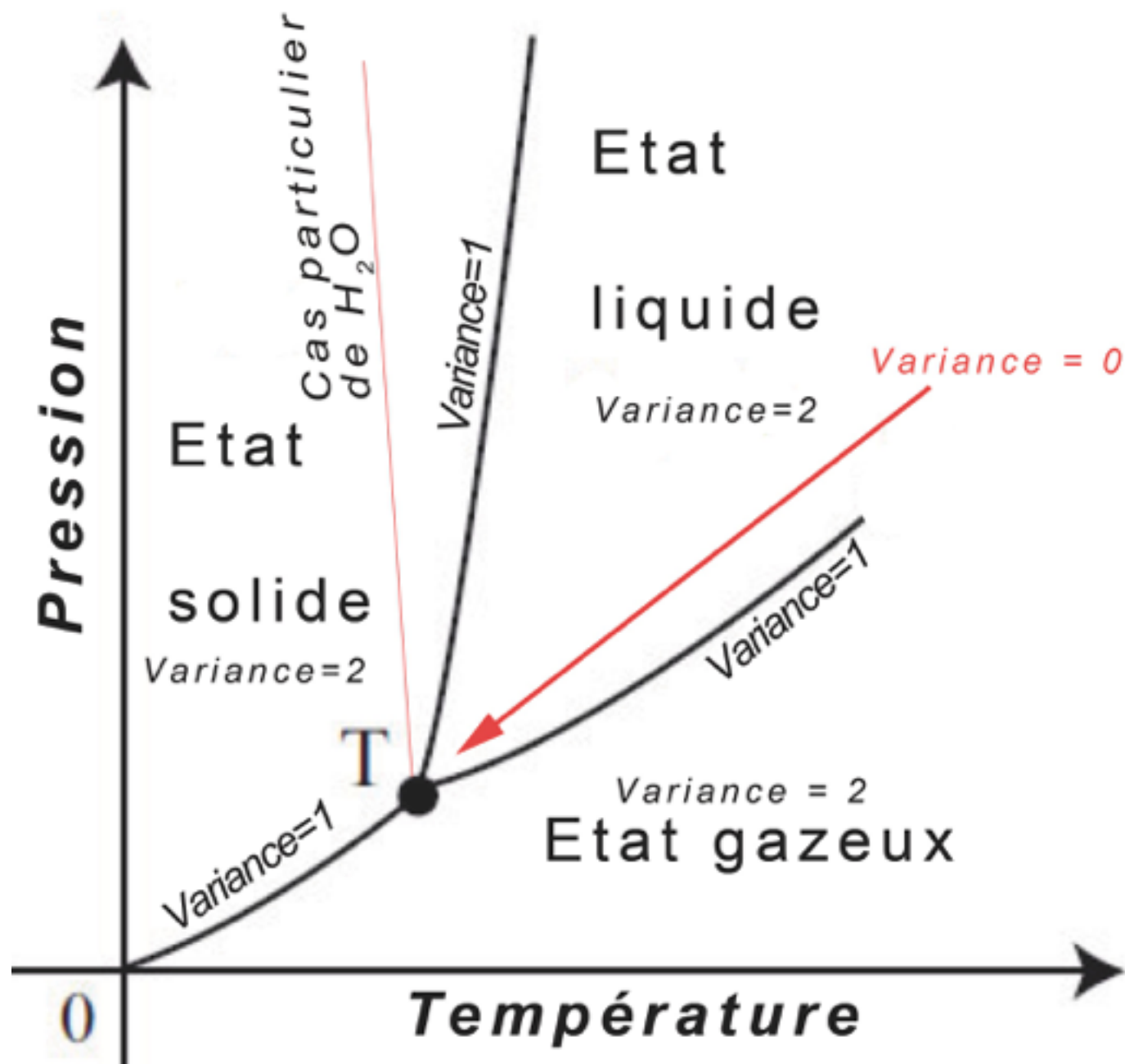
Le coefficient de dissociation est défini comme :

$$\alpha = \frac{\text{nombre_de_moles_dissocié}}{\text{nombre_de_moles_initial}} = \frac{n}{n^\circ}$$

n et n° représente la quantité de mole d'un constituant choisi,

n° la quantité initiale, ν son coefficient stoechiométrique dans l'équation chimique.

Variance et diagramme d'état



❖ Variance d'un système :

La variance est le nombre de variables intensives dont on peut fixer arbitrairement la valeur sans faire apparaître ou disparaître un constituant.

Son calcul (exemples en TD) ou règle des phases :

$$v = c + n - \varphi$$

v est la variance,

c est le nombre de constituants indépendants-le nombre de relations qui les relie.

n est le nombre de variable intensives, c.a.d T et P dans la très grande majorité des cas ($n=2$)

φ est le nombre de phases.

Variance et diagramme d'état

❖ Exemples de calcul de variance :



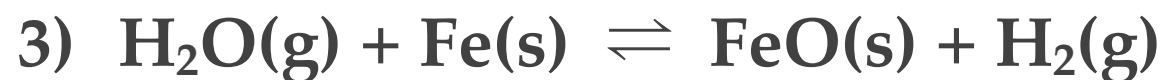
$c = 3$ constituants - 1 relation (la constante d'équilibre)

$n = 2$ et $\varphi = 3$ (2 solides +1 gaz) $\longrightarrow \mathbf{v = 1}$



$c = 3$ constituants - 1 relation (la constante d'équilibre)

$n = 1$ car P n'a pas d'effet (même nbr de moles avant et après !) et $\varphi = 1 \longrightarrow \mathbf{v = 2}$



$c = 4$ constituants - 1 relations (la constante d'équilibre)

$n = 2$ et $\varphi = 3$ (2 solides +1 gaz) $\longrightarrow \mathbf{v = 2}$

Oxydo-réduction - pourquoi, comment ?

1. Sens classique de l'oxydation et de la réduction.
2. Nombre d'oxydation d'un élément.
3. L'oxydoréduction : un échange d'électrons.
4. Equilibrer une équation d'oxydoréduction.
5. Electrolyse.
6. Pile Daniell : principe de fonctionnement.
7. Potentiel d'électrode : lien avec l'enthalpie libre.
8. Potentiels standards et prévision des réactions.

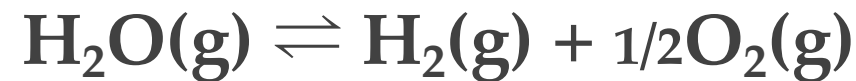
Oxydo-réduction - pourquoi, comment ?

1. Sens classique de l'oxydation et de la réduction

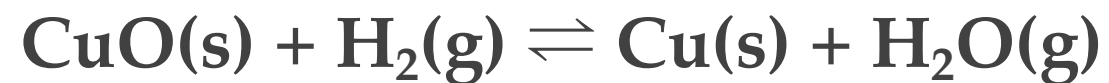
L'oxydation : gain d'oxygène !



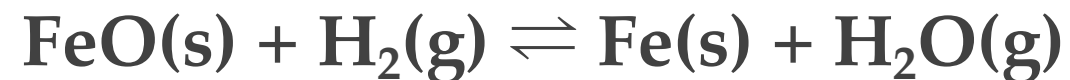
La réduction : perte d'oxygène !



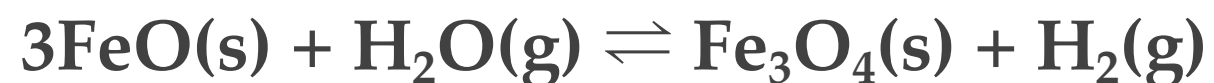
Oxydo-réduction : complémentarité des deux notions



$\text{Cu}^{+\text{II}}$ est l'oxydant, H le réducteur



$\text{Fe}^{+\text{II}}$ est l'oxydant, H le réducteur



$\text{Fe}^{+\text{II}}$ est le réducteur, H^+ l'oxydant

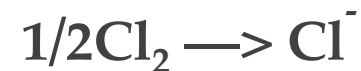
Oxydo-réduction - pourquoi, comment ?

2. Nombre d'oxydation et définition de l'oxydoréduction

L'oxydation : perte d'électrons (la charge augmente)

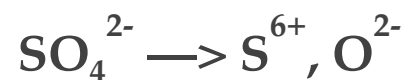
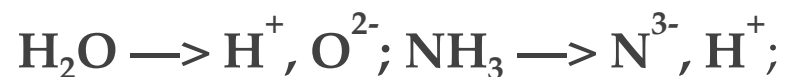


La réduction : gain d'électrons (la charge diminue)



Le nombre d'oxydation est la charge en grandeur et en signe de l'ion simple obtenu en écrivant la molécule sous la forme ionisée. Etroitement lié à l'électronégativité.

Exemple :



Quelques règles générales à retenir
pour les nombres d'oxydation :

n.o. = +1 pour les alcalins

n.o. = +2 pour les alcalino terreux

n.o. de l'oxygène est -2 sauf pour l'oxygène gazeux

O₂ ou pour les peroxydes (n.o. = -1)

n.o. de l'hydrogène = +1 sauf H₂ ou les hydrures

Oxydo-réduction - pourquoi, comment ?

3. Equilibrer une réaction d'oxydoréduction

Dans une réaction d'oxydoréduction l'augmentation et la diminution des nombres d'oxydation des éléments oxydés et réduits doivent se compenser mutuellement.

Exemples :



Réduction de Mn^{7+} en Mn^{2+} : $+5e^-$ et Fe^{2+} en Fe^{3+} : $-1e^-$.

Il faut donc 5 Fe^{2+} pour compenser les $5e^-$.



C'est un exemple de dismutation : Un carbone $2+$ $\longrightarrow$ carbone $4+$; un carbone $2+$ en carbone 0 .