

**Université Moulay Ismail**

**Faculté des Sciences**

**Module**

**Appliquée aux Sciences De la Terre**

**Notions de thermochimie-Suite 3**

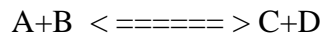
**Semestre 4**

**A.U: 2019-2020**

# LES EQUILIBRES CHIMIQUES

## 1- Définition

Considérons un système fermé qui est le siège de la réaction chimique suivante :



Lorsqu'on part d'un état initial quelconque du système, la thermodynamique chimique indique que ce système va évoluer de façon à minimiser son enthalpie libre  $G$ . Selon l'état de départ, cette évolution pourra se faire soit dans le sens 1 (sens direct), soit dans le sens 2 (sens indirect).

Un système physico-chimique évoluera de manière irréversible jusqu'à ce qu'il atteigne un état dans lequel l'équilibre thermique et mécanique est atteint et dont la composition des espèces (réactifs et produits) ne varie plus. Cet état est appelé état d'équilibre du système physico-chimique.

On peut distinguer deux cas :

- Le mélange à l'équilibre a des concentrations significatives tant en produits qu'en réactifs. On parlera de réaction limitée.
- Le mélange à l'équilibre a des concentrations en produits très largement supérieures à celles en réactifs. On parlera dans ce cas de réaction totale.

## 2- Notion de phase, équilibre homogène et hétérogène

### 2.1-Phase

La notion de **phase** recoupe en partie la notion plus familière d'état de la matière. Les trois états usuels de la matière que sont le gaz, le liquide et le solide constituent en effet trois phases distinctes.

Les deux notions ne se confondent pas pour autant : un système composé de deux liquides non miscibles comme l'eau et l'huile est bien composé de deux phases différentes, bien qu'il soit dans un seul état (liquide).

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

On caractérisera un équilibre par son nombre de parties homogènes ou nombres de phases  $\varphi$ .

Exemple :

- Un mélange de gaz forme toujours une seule phase.
- Un mélange de solides forme autant de phases que de solides.
- Pour les liquides, tout dépende de leurs miscibilités.

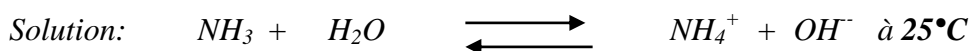
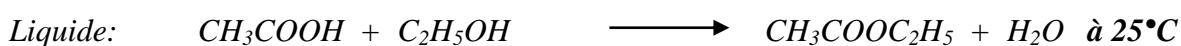
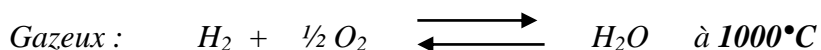
L'ensemble des substances en équilibre forme un milieu d'aspect homogène ou d'aspect hétérogène.

Selon le cas, on distingue deux types d'équilibres :

## 2.2 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 :



## 2.3 Équilibre hétérogène

Un équilibre hétérogène est un équilibre dans lequel coexistent des espèces n'appartenant pas à une même phase. On trouve un mélange d'espèces, solides, liquides ou gazeuses.

Exemples :



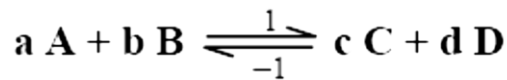
Les changements d'état physique, ou de structure sont des équilibres hétérogènes.

## 3. Constante d'équilibre

### 3.1 Loi d'action de masse

En 1865 Guldberg et Waage montrèrent expérimentalement qu'il existait une relation entre les concentrations des espèces présentes à l'équilibre en solution ; la constante d'équilibre K qu'ils définirent a été appelée constante de Guldberg et Waage ou constante de la loi d'action de masse.

Considérons la réaction :



- Lorsque l'équilibre chimique est atteint :  $\Delta_r G_{(T)} = 0$
- L'équilibre est défini par une grandeur thermodynamique appelée *constante d'équilibre K* donnée par la *loi d'action de masse* :

$$K_{(T)} = \frac{a_{\text{éq.}(C)}^c \cdot a_{\text{éq.}(D)}^d}{a_{\text{éq.}(A)}^a \cdot a_{\text{éq.}(B)}^b}$$

- K dépend uniquement de la température
- K est sans unités

Constante d'équilibre à la température T

$a_{\text{éq.}(X)}$  : activité du constituant (X) à l'équilibre (concentrations et pressions) à l'équilibre

**N.B** : les activités des solides et des liquides purs sont égales à 1.

K est aussi reliée à l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r G^\circ_{(T)}$  par la relation :

$$\Delta_r G^\circ_{(T)} = - RT \text{Ln} K$$

$$K_{(T)} = \frac{a_{\text{éq.}(C)}^c \cdot a_{\text{éq.}(D)}^d}{a_{\text{éq.}(A)}^a \cdot a_{\text{éq.}(B)}^b} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

### 3.2 Variation de la concentration d'équilibre avec la température : Equation de Van't HOFF

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

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \text{Ln} K$$

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

On suppose qu'à la température T,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont constantes. D'où :

$$\frac{d}{dT} (\text{Ln} K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R T^2} \quad \boxed{d (\text{Ln} K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R T^2} dT} \quad \text{Loi de Van t'Hoff}$$

Par intégration on peut déterminer  $K_{(T_2)}$  et sa relation avec  $K_{(T_1)}$

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

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

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

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r H^\circ \text{ en J.mol}^{-1}$$

Deux cas :

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

#### 4. Déplacement et facteurs d'équilibre

Si la valeur de l'un des termes  $\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$  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 état d'équilibre.

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$$

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  $\Delta G$  :

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

Ces grandeurs sont appelées *facteurs d'équilibre*.

##### 4.1 Principe de modération de Le Chatelier

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

**a) Effet de la température:** une augmentation de température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens qui s'oppose à cette augmentation, le sens endothermique (Loi de van 't Hoff).

**b) Variation de la pression totale:** une augmentation de pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens qui s'oppose à cette augmentation, celui qui diminue le nombre de mole de gaz (Loi de Le Chatelier).

### c) Effet des variations de concentration (ou de pression partielle)

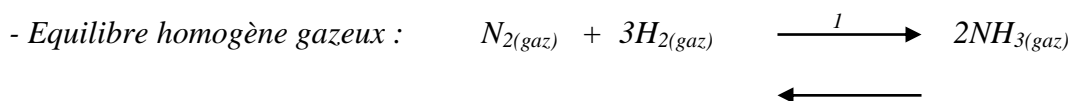
Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté.

### d) Addition d'un gaz inerte

#### ✓ la pression du système restant constante

Le système est alors soumis à une perturbation correspondant à une diminution des pressions partielles de tous les composés gazeux. L'état d'équilibre évolue de la même façon que lorsque la pression totale diminue.

Exemples (Variation de la pression totale) :



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).

#### ✓ Le volume du système restant constant

Il n'y a aucune variation des pressions partielles et par la suite aucune modification de la constante d'équilibre. L'état d'équilibre est donc inchangé : il ne se passe rien.

## 5. Variance d'un système en équilibre

La variance est le nombre de facteurs indépendants. Elle est la différence entre le nombre de facteurs d'équilibre et le nombre d'équations reliant ces facteurs. La variance est calculée par l'équation ci-après :

$$V = N - r - m + p - \Phi$$

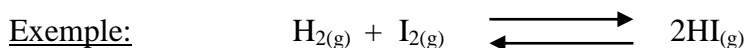
N : Nombre de constituants

r = nombre d'équation

m = nombre de condition imposée

p = 2 (T et P)

Φ = nombre de phases présentes



Il y a 5 facteurs d'équilibre:

- la température T ;
- la pression P ;

- les pressions partielles  $P_{H_2}$ ,  $P_{I_2}$ ,  $P_{HI}$ .

Ces facteurs sont reliés par des équations.

Cas général :  $\frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = K_c(T)$  et  $P_{H_2} + P_{I_2} + P_{HI} = P$

$$V = N - r - m + p - \phi$$

$$V = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$$

Le système est trivariant.