

CHAPITRE V : Equilibres chimiques

V.1. Définition

Au cours d'une transformation deux réactions peuvent s'opposer : la première consomme les réactifs **pour former les produits** et la deuxième consomme les produits pour reformer les réactifs initiaux (réaction incomplète) (ex : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Au bout d'un certain temps, le système **n'évolue** plus, on trouve les composés de la réaction, dans des proportions bien déterminées. On dit que le système a atteint son état d'équilibre chimique. Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible, il peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variables d'état (P, T, C).

On distingue deux types d'équilibre :

a : Equilibre homogène: Dans un équilibre homogène le mélange est constitué d'une seule phase. Toutes les substances sont soit à l'état solide, liquide ou gazeux.

Exemple : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

b: Equilibre hétérogène: Le milieu est constitué de deux ou plusieurs phases : de gaz et de solide, de solide ou de liquide, de gaz ou de liquide.

Exemple: $\text{C}(\text{graphite}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$

V.2. Etude expérimentale des équilibres chimiques

L'étude expérimentale d'un équilibre chimique consiste à déterminer la concentration d'un constituant au cours de l'évolution du système.

On généralement utilise des méthodes chimiques et des méthodes physiques.

a) Méthodes chimiques

Elles sont basées sur l'analyse quantitative des constituants par des réactifs appropriés.

c) Méthodes physiques :

Elles consistent à déterminer, une grandeur physique qui dépend de la concentration d'un ou de plusieurs constituants à l'équilibre.

V.3. Constante d'équilibre

V.3.1. Loi d'action de masse

La loi d'action de masse (ou **loi de Guldberg et Waage** (1864)) permet d'étudier les équilibres chimiques à une température donnée. Elle s'applique d'une manière rigoureuse aux équilibres en phases homogènes ou en solutions idéales, pour les équilibres en phases hétérogènes l'application n'est que rapprochée. Un système réactionnel, soumis à une réaction chimique ayant atteint un équilibre, est caractérisé par le fait que les concentrations des réactifs de départ et des produits formés sont reliées par une expression dont la valeur est constante à une température donnée. La constante ainsi définie est appelée constante d'équilibre de Guldberg et Waage.

1/ Système homogène.

Dans ces conditions les constituants du système se trouvent dans la même phase (liquide ou gazeuse).

a) Loi d'action de masse en fonction des concentrations

Soit la réaction : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Quand l'équilibre est atteint, la loi d'action de masse relative aux concentrations s'écrit :

$$K_C(T) = f(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{Loi d'action de masse ou loi de GULDBERG et WAAGE.}$$

[A], [B], [C] et [D] : Concentrations de A, B, C et D respectivement.

K_C : appelée constante d'équilibre, sa valeur dépend de la température. L'indice 'c' veut dire que c'est une constante relative aux concentrations.

b) Loi d'action de masse en fonction des pressions partielles

Soient P_A , P_B , P_C et P_D les pressions respectives des réactifs et des produits.

La loi d'action de masse relative aux pressions partielles s'écrit :

$$K_P(T) = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = f(T)$$

K_P ne dépend que de la température.

c) Loi d'action de masse en fonction des fractions molaires.

Soient X_A, X_B, X_C et X_D les fractions molaires des réactifs et des produits

La loi d'action de masse en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_x(T) = \frac{X_C^c \times X_D^d}{X_A^a \times X_B^b} = f(T)$$

K_x ne dépend que de la température.

d) Relation entre les trois constantes K_p, K_c et K_x :

On peut faire intervenir les pressions partielles et les fractions molaires dans un équilibre.

Soit l'équilibre suivant : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

V et T le volume et la température de mélange. P_A, P_B, P_C et P_D sont les pressions partielles de A, B, C et D respectivement, X_A, X_B, X_C et X_D sont les fractions molaires de A, B, C et D respectivement.

D'après la loi des gaz parfaits : $P_A V = n_A RT \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$

$[A] = P_A RT^{-1}, [B] = P_B RT^{-1}, [C] = P_C RT^{-1}$ et $[D] = P_D RT^{-1}$

On a :

$$K_C(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{P_C^c (RT)^{-c} \times P_D^d (RT)^{-d}}{P_A^a (RT)^{-a} \times P_B^b (RT)^{-b}} = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} (RT)^{a+b-c-d} = K_p(T) (RT)^{a+b-c-d} .$$

Donc :

$$K_p(T) = K_c(T) (RT)^{c+d-a-b}$$

On pose $c+d-a-b = \Delta$ on obtient donc :

$$K_p(T) = K_c(T) (RT)^\Delta$$

Si la réaction se fait sans changement de nombre de moles :

$$a + b = c + d \Rightarrow K_c(T) = K_p(T)$$

D'autre part, on sait que selon la loi des gaz parfaits pour les mélanges de gaz, on a la relation entre la pression totale et la pression partielle :

$$P_i = X_i P \text{ et } X_i = n_i / n_{\text{totale}}$$

En remplaçant les pressions partielles par leurs valeurs en fonctions des fractions molaires dans l'expression de K_p , on obtient :

$$K_p(T) = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{X_C^c \times X_D^d}{X_A^a \times X_B^b} (P)^{c+d-a-b} = K_x(T) (P)^{c+d-a-b}$$

$$K_p(T) = K_x(T) (P)^\Delta$$

$$K_p(T) = K_x(T) (P)^\Delta = K_c(T) (RT)^\Delta$$

Remarque :

Si le système est en phase gazeuse, les trois constantes sont applicables, par contre, si le système est en phase liquide, on ne peut appliquer que K_x et K_c .

2/ Système hétérogène :

Dans le cas d'un équilibre hétérogène la loi d'action de masse ne s'applique qu'à la phase gazeuse dans un équilibre où il y'a des gaz et à la phase liquide seulement dans un équilibre solide liquide.

Exemple :

- $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) : K_c(T) = [CO_2]$
- $Co(s) + Ni^{2+}(l) \rightleftharpoons Co^{2+}(l) + Ni(s) : K_c(T) = \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$

V.2.2. Relation entre l'enthalpie libre et la constant d'équilibre (K_p)

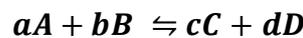
Considérant l'évolution isotherme d'une mole d'un gaz supposé parfait, passant de P_0 à P . la variation élémentaire d'enthalpie libre molaire est : $dG = VdP - SdT$.

A température constante ($dT = 0$): $dG = VdP$ et par suite :

$$\int_{P_0}^P dG = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} \Rightarrow G(T,P) - G(T,P_0) = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Donc : $G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P_0}$

Considérons la réaction effectuée entre gaz parfaits à température et pression constantes :



La loi de Hess permet de calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction :

$$\Delta G = G(\text{produits}) - G(\text{réactifs})$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p(T)$$

A l'équilibre : $\Delta G = 0$

Donc : $\Delta G^0 + RT \ln K_p(T) = 0$

$$\Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_p(T) \Rightarrow K_p(T) = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

Cette relation permet le calcul de $K_p(T)$ connaissant ΔG^0 .

ΔG^0 : Variation d'enthalpie libre standard de la réaction.

- ✓ Si $\Delta G^0 < 0 \Rightarrow K_p(T) > 1$: La réaction directe est favorisée (réactifs \rightarrow produits)
- ✓ Si $\Delta G^0 > 0 \Rightarrow K_p(T) < 1$: La réaction inverse est plus avantagée (réactifs \leftarrow produits).

V.2.3. Influence de la température sur la constante d'équilibre, équation de VAN'T HOFF

La variation de $K_p(T)$ avec la température est exprimée à l'aide de la loi de VAN'T HOFF :

soit : $G = H - TS \Leftrightarrow H = G + TS$.

Comme : $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = -SdT + VdP$

Donc : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$.

On a : $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ Si on divise sur T^2 on trouve :

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P$$

$$\Rightarrow \frac{H}{T^2} = -\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P$$

A l'équilibre :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p(T) \Rightarrow \ln K_p(T) = -\frac{\Delta G^0}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln K_p(T)}{dT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{d(\Delta G^0/T)}{dT}\right)$$

D'après la relation de :

- GIBBS-HELMOLTZ : $\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G_T^0}{T} \right] = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2}$

-et la loi d'action de masse : $\ln K_p(T) = -\frac{\Delta G^0}{RT}$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_p(T)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

Equation de VAN'T HOFF.

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_T^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\Rightarrow \ln K_p(T_1) - \ln K_p(T_2) = \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

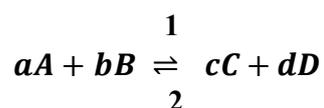
$$\Rightarrow \ln \frac{K_p(T_1)}{K_p(T_2)} = \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

V.3. Déplacement des équilibres chimiques

Il existe des lois qualitatives et des lois quantitatives qui permettent de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre, lorsque celui-ci est soumis à une contrainte extérieure, qui provoque la variation de l'une de ses variables (P, T, C). Application de la loi de modération : pour une perturbation de température (loi de Van't Hoff), pour une perturbation de pression (loi de Le Chatelier) et raisonner, au cas par cas, pour l'ajout d'un constituant actif ou inactif à T,P constantes ou T,V constants.

V.3.1. Loi générale de modération : Principe de LE CHATELIER

Les facteurs influençant un équilibre chimique sont: **T, P et la composition.**:



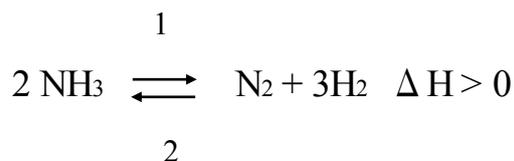
Principe de LE CHATELIER : Toute modification d'un facteur d'équilibre (T, P et composition) entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification. Cela veut dire que l'état du système va évoluer en essayant de compenser cette perturbation.

a. Effet de la température (loi de Van't Hoff):

Une augmentation de la température à pression constante (ou volume constant) déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique (**sens d'absorption de la chaleur.** \Rightarrow **Evolution dans le sens de $\Delta H^0 > 0$**).

Exemple :

Soit la réaction :



- sens 1: réaction endothermique ($\Delta H > 0$).

- sens 2: réaction exothermique ($\Delta H < 0$).

D'après la loi de modération si on chauffe le système (augmentation de la température), il doit évoluer dans le sens qui absorberait de la chaleur, c'est-à-dire dans le sens 1 ($\Delta H > 0$), où l'on favorise la réaction de dissociation. Par contre si on le refroidit (diminution de la température), il doit dégager de la chaleur et par conséquent il doit évoluer dans le sens 2 ($\Delta H < 0$), où l'on favorise la réaction de synthèse de NH_3 .

b. Effet de la pression :

Une augmentation de la pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

Pour les systèmes gazeux, on applique l'équation d'état des gaz parfaits :

$PV = nRT$; puisque la température est constante, la variation de la pression ΔP , induit une variation du volume ΔV et une variation du nombre de moles Δn :

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) \Rightarrow P\Delta V + V\Delta P = RT\Delta n. \quad (P \nearrow, V \searrow \text{ et } n \searrow \text{ et vice-versa})$$

P augmente \Rightarrow Evolution dans le sens de $\Delta v_{\text{gaz}} < 0$.

Exemple : synthèse du méthanol $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (g)}$: si on augmente la pression le déplacement de l'équilibre se fait dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses, autrement dit dans le sens de la production de $\text{CH}_3\text{OH (g)}$ (sens direct).

c. Effet de la composition

- **Cas de l'addition d'un constituant actif**

L'ajout d'un constituant actif à un système gazeux à volume et température constants déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant.

Si on ajoute par exemple A à cet équilibre $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, n_A augmente donc l'équilibre se déplace dans le sens de la consommation de A (sens 1).

L'addition à pression et température constantes modifie les fractions molaires, les pressions partielles et les concentrations. Le déplacement de l'équilibre dépend des coefficients stoechiométriques. Dans tous les cas, la fraction molaire du gaz ajoutée doit diminuer.

Pour un système hétérogène présentant au moins une phase solide, l'ajout d'un composé solide ne provoque aucune évolution, puisque l'activité de ce composé reste égale à 1.

En phase liquide, l'addition d'un soluté, engagé dans un équilibre, entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens de la réaction qui consomme le soluté.

Exemple : synthèse de HCl (g) : $\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{HCl (g)}$

Ajout de PCl_3 ou Cl_2 : à T et V constants ou T et P constants la réaction évoluera dans le sens 2

Ajout de PCl_5 : à T et P constantes ou T et P la réaction évoluera dans le sens 1.

• **Cas de l'addition d'un constituant inactif**

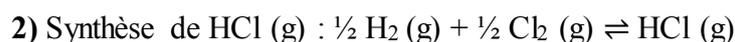
L'introduction de ce constituant à T et V constants n'a aucun effet sur l'équilibre. Par contre, à T et P constantes son introduction déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles de gaz.

Exemples :



Ajout de N_2 (g) à T et P constantes n' a la réaction évoluera dans le sens 1

Ajout de N_2 (g) à T et V constants : aucun effè



Ajout de N_2 (g) à T et P constantes ou à T et V constants aucun effet

V.4. Description de l'état d'équilibre

La description de l'état d'équilibre d'un système en réaction chimique s'effectue à l'aide des grandeurs suivantes :

V.4.1. Degré d'avancement d'une réaction "ξ" :

Lors d'une réaction chimique, l'apparition d'un composé est liée à la disparition d'un autre. On introduit alors une nouvelle variable chimique notée "ξ" pour caractériser l'avancement d'une réaction.



On peut résumer ce bilan de matière dans le tableau suivant :

Instant	A_1	A_2	A_3	A_4
t	n_1	n_2	n_3	n_4
t + dt	$n_1 - dn_1$	$n_2 - dn_2$	$n_3 + dn_3$	$n_4 + dn_4$

En général : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ (ν_i : coefficient stœchiométrique).

Avec : $\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs.

L'intégration entre état initial t = 0 ($n_i = n_i^0, \xi = 0$) et l'état final (n_i, ξ) conduit à :

$$\boxed{n_i = n_i^0 \pm \nu_i \xi}$$

V.4.2. Taux de dissociation " α " :

L'état d'équilibre est caractérisé par une constante appelée coefficient de dissociation notée " α " tel que :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissocié}}{\text{nombre de mole initial}}$$

$$\alpha = \frac{n(\text{dissocié})}{n_0} \Rightarrow n(\text{dissocié}) = n_0 \alpha \quad .0 < \alpha < 1.$$

On a aussi : $\alpha = \frac{n_0 - n}{n_0}$ on obtient donc : $\alpha = \frac{2\xi}{n_0}$ (α est sans dimension).

Exemple : Considérons l'équilibre homogène gazeux : $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

Instant	HI	H ₂	I ₂
Initial	n_0	0	0
Equilibre	$n = n_0 - 2\xi$ $n_0(1 - \alpha)$	ξ $\frac{1}{2}n_0\alpha$	ξ $\frac{1}{2}n_0\alpha$

V.4.3. Rendement théorique

Le rendement théorique à l'équilibre d'une réaction est donné par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{\text{Quantité obtenue à l'équilibre}}{\text{Quantité obtenue si la réaction est totale}}$$