

L'équilibre chimique

Marie-Paule Bassez

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb>

PLAN

1. Réactions spontanées et à l'équilibre
2. Lien entre la thermodynamique et la chimie analytique
 - 2.1 gaz parfaits
 - 2.2 gaz réels
3. Equilibre et température

1. Réactions spontanées et à l'équilibre

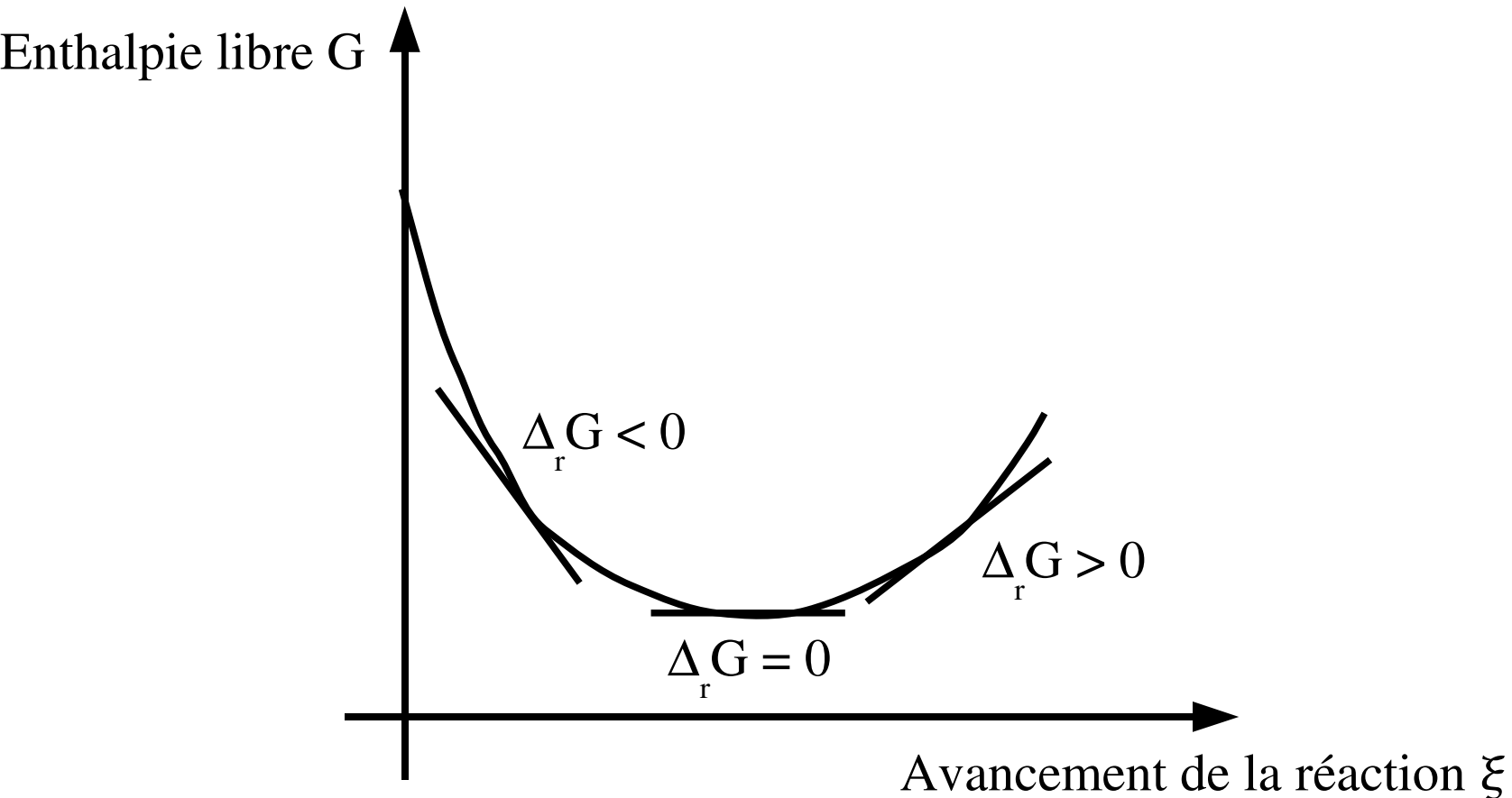


Fig. $G = f(\xi)$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad \text{J. mol}^{-1} \text{ (cf thermodynamique chimique)}$$

C'est la dérivée de G par rapport à ξ . C'est la pente de G en fonction de ξ .

Soit la réaction $A \leftrightarrow B$

à T et P cts: $dX = \sum (\partial X / \partial n_i)_{T,P,n_j} \cdot dn_i$ (cf thermochimie)

$$dG = \sum (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_j} \cdot dn_i \quad dG = (\partial G / \partial n_A)_{T,P,n_B} \cdot dn_A + (\partial G / \partial n_B)_{T,P,n_A} \cdot dn_B$$

par définition: $\mu = (\partial G / \partial n)_{T,P} = \text{potentiel chimique}$

= enthalpie libre molaire partielle de l'espèce ou constituant i.

μ indique comment l'enthalpie libre varie quand une espèce i est ajoutée au système.

donc: $dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$ à T et P cts

$$d\xi = dn_i / \nu_i \quad \text{donc: } dG = \mu_A \cdot \nu_A \cdot d\xi + \mu_B \cdot \nu_B \cdot d\xi \quad dG = -\mu_A \cdot d\xi + \mu_B \cdot d\xi$$

$$dG / d\xi = \mu_B - \mu_A = (\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G$$

• Si $\mu_A > \mu_B$ $\Delta_r G < 0$ la pente est négative. G diminue en fonction de ξ ;

la réaction tend vers l'équilibre; **la réaction est spontanée de A vers B.**

• Si $\mu_A < \mu_B$ $\Delta_r G > 0$ la réaction est spontanée de B vers A.

• Si $\mu_A = \mu_B$ $\Delta_r G = 0$ **la réaction est à l'équilibre.**

Un système thermodynamique en réaction évolue spontanément dans le sens des potentiels chimiques décroissants. De même qu'un système mécanique évolue spontanément vers un potentiel décroissant (bille glissant le long d'une pente). D'où le nom de potentiel chimique.

2. Lien entre la thermodynamique et la chimie analytique

2.1 Cas des gaz parfaits



$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$ et pour un corps pur: $\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln(P/P^0)$ (cf 2ème principe)

donc $\Delta_r G = \mu_B^0 + RT \cdot \ln(P_B/P^0) - (\mu_A^0 + RT \cdot \ln(P_A/P^0))$

$$\Delta_r G = \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \cdot \ln(P_B/P_A) = \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln(P_B/P_A)$$

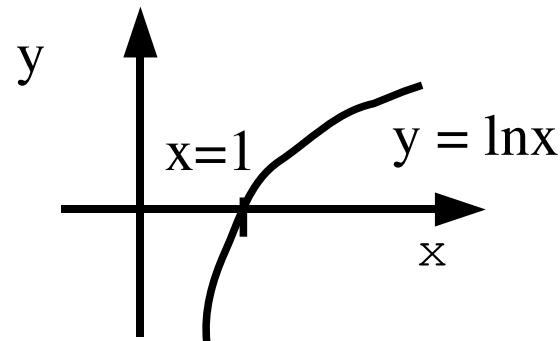
P_B et P_A sont les pressions partielles des constituants A et B dans le mélange.

A l'équilibre: $\Delta_r G = 0$ et $P_B/P_A = K_P =$ constante d'équilibre de la réaction

$$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln K_P$$

• Si $\Delta_r G^0 > 0$ alors $K_P < 1$ et $P_A > P_B$ le réactif est favorisé.

Si $\Delta_r G^0 < 0$ alors $K_P > 1$ et $P_A < P_B$ le produit est favorisé.





L'avancement élémentaire de la réaction est $d\xi = dn_i / \nu_i$ (cf thermochimie).

A varie de $dn_A = -2d\xi$ B varie de $dn_B = -3d\xi$

C varie de $dn_C = +d\xi$ D varie de $dn_D = +2d\xi$

à T et P cts:

$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B + \mu_C \cdot dn_C + \mu_D \cdot dn_D$$

$$dG = (-2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D) \cdot d\xi$$

$$(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G = (-2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D)$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \cdot \ln(P_i / P^0))$$

• **en dehors de l'équilibre:** $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_P$ $Q_P = \prod_i (P_i / P^0)^{\nu_i}$

$$Q_P = [(P_D / P^0)^2 \cdot (P_C / P^0)] / [(P_A / P^0)^2 \cdot (P_B / P^0)^3]$$

L'enthalpie libre standard de réaction peut être calculée à partir des enthalpies libres standard de formation des produits et des réactifs (tables): $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f G_i^0$

• **à l'équilibre:** $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_P$ $K_P = \prod_i (P_i / P^0)^{\nu_i}_{\text{eql}}$

K_P = constante d'équilibre de la réaction.

2.2 cas des gaz réels

Les pressions partielles P_i des constituants sont remplacées par les **fugacités f_i** .

$$f = \gamma \cdot P \quad \gamma = \text{coefficient de fugacité}$$

comme $a = \gamma \cdot c$ pour les solutions réelles avec γ = coeff. d'activité et a = activité

en dehors de l'équilibre $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_p \quad Q_p = \prod_i (f_i / P^0)^{\nu_i}$

à l'équilibre: $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p \quad K_p = \prod_i (f_i / P^0)^{\nu_i}_{\text{eql}}$

3. Equilibre et température

• $\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad \ln K = -\Delta_r G^0 / RT \quad \ln K = -\Delta_r H^0 / RT + \Delta_r S^0 / R$

$$d(\ln K) / dT = \Delta_r H^0 / R \cdot T^2$$

• Rem. $d(\ln K) / dT = d(-\Delta_r G^0 / RT) / dT$

équ. de Gibbs Helmholtz : $\partial(\Delta_r G/T) / \partial T = -\Delta_r H / T^2$

$$d(\ln K) / dT = \Delta_r H^0 / R \cdot T^2 \quad \text{loi de vant'Hoff} \quad (1852-1911)$$

si $\Delta H^0 < 0 \quad d(\ln K)/dT < 0$; $\ln K \downarrow$ qd $T \uparrow$ et l'équilibre se déplace vers les réactifs.

Calcul de K à T_2 $\int_{K(T)}^{K(T')} d(\ln K) = \int_T^{T'} (\Delta_r H^0 / R \cdot T^2) \cdot dT$

- Si l'intervalle de température est petit, $\Delta_r H^0 \simeq \text{constante}$

$$\ln K' - \ln K = (\Delta_r H^0 / R) \int_T^{T'} (T^{-2}) \cdot dT = [-(\Delta_r H^0 / R) \cdot (T^{-1})]_T^{T'} = -(\Delta_r H^0 / R) \cdot (T'^{-1} - T^{-1})$$

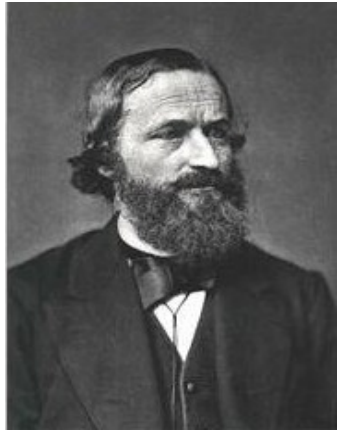
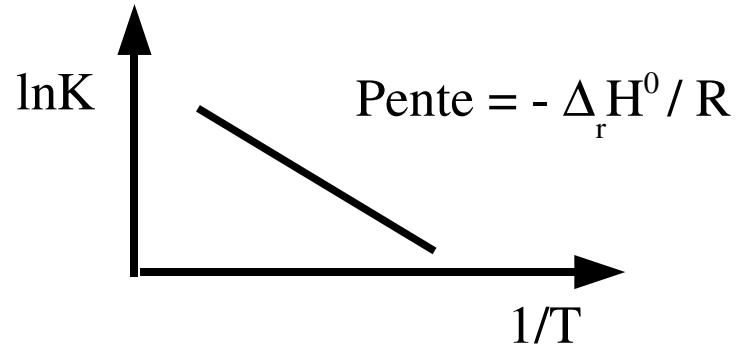
$$\ln K' = \ln K - (\Delta_r H^0 / R) \cdot (1/T' - 1/T)$$

- Si $\Delta_r H^0$ varie avec T, il faut utiliser les relations de Kirchhoff.

$$\Delta_r H^0(T') - \Delta_r H^0(T) = \int_T^{T'} (\Delta_r C_P^0) dT$$

Mesure des enthalpies de réaction standard

méthode non calorimétrique
pas très précis car $\Delta_r H^0$ varie avec T



Gustav Kirchhoff
allemand
1824-1887



Jacobus van t'Hoff
hollandais
1852-1911