

Equilibres chimiques

Objectifs :

Exprimer une constante d'équilibre chimique

Déterminer la composition d'un mélange réactionnel à l'équilibre

Prévoir les déplacements d'équilibre

Equilibre chimique ?

La thermodynamique nous permet de prévoir si une réaction chimique va se produire ($\Delta G^\circ < 0$)

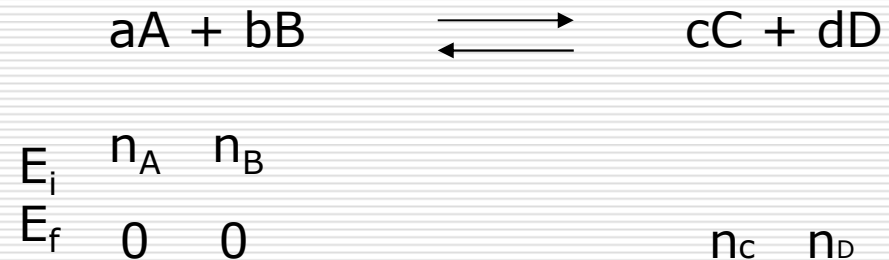
En d'autres termes de prédire si les réactifs (état initial) vont se transformer spontanément en produits (état final)

Mais en quelle quantité?

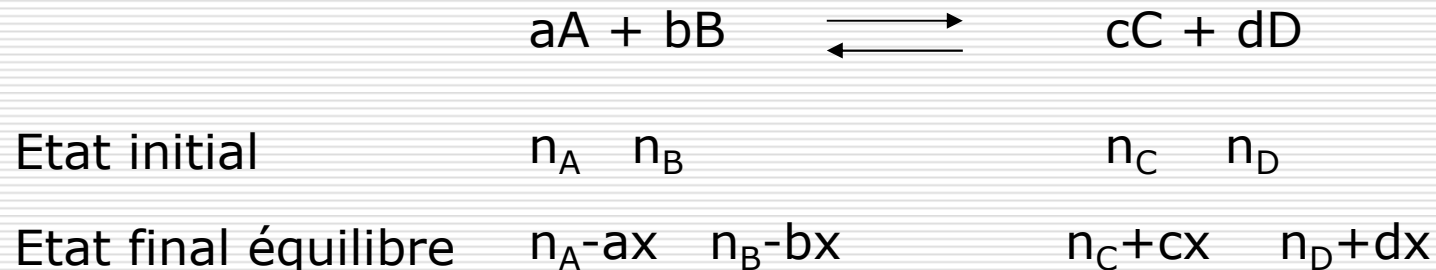
Comment prévoir la composition d'un mélange réactionnel?

Equilibre chimique ?

Toutes les réactions chimiques ne sont pas totales, les réactifs ne se transforment pas forcément totalement en produits



Il se produit souvent un **équilibre** avec au final un mélange contenant une quantité plus ou moins importante de réactifs et de produits

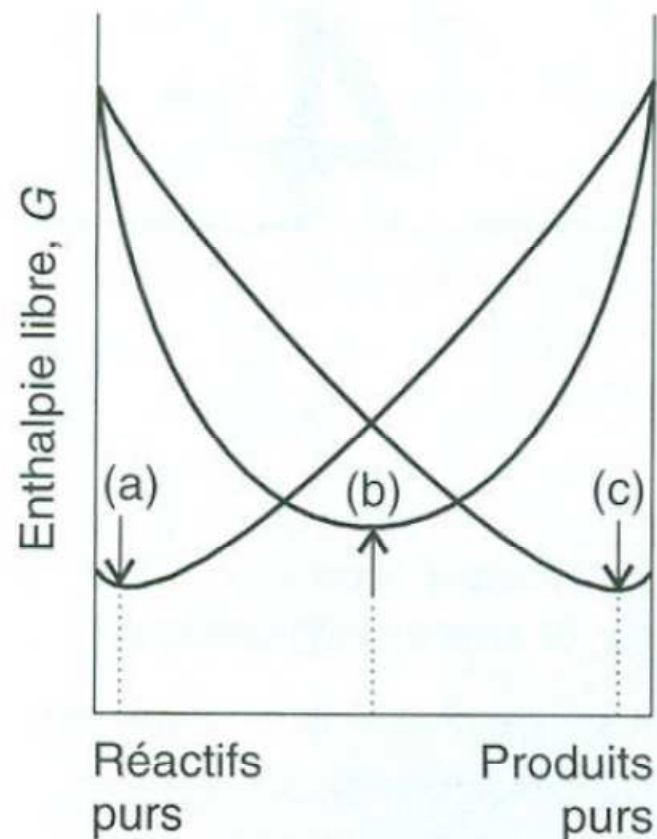


Définition thermodynamique Equilibre chimique

Comment relier cet état d'équilibre aux lois thermodynamiques?

En étudiant les variations d'enthalpie libres ΔG en fonction du mélange réactionnel

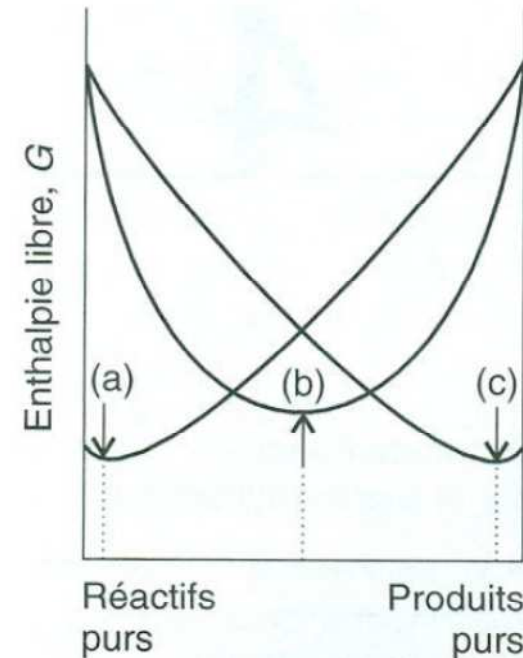
L'enthalpie libre totale va varier au cours de la réaction chimique en fonction de la quantité de matière des réactifs et produits



Critère de spontanéité : $\Delta G < 0$

□ 3 types d'évolution chimique

- (a) Cette réaction ne se produit pas $\Delta G > 0$
- (b) équilibre atteint pour mélange de produits et réactifs (cas le plus courant)
- (c) Réaction totale (Il n'y a plus de réactifs) $\Delta G < 0$



- Un mélange réactionnel tend à modifier sa composition jusqu'à ce que :
son enthalpie libre soit minimale

Potentiel chimique μ_i

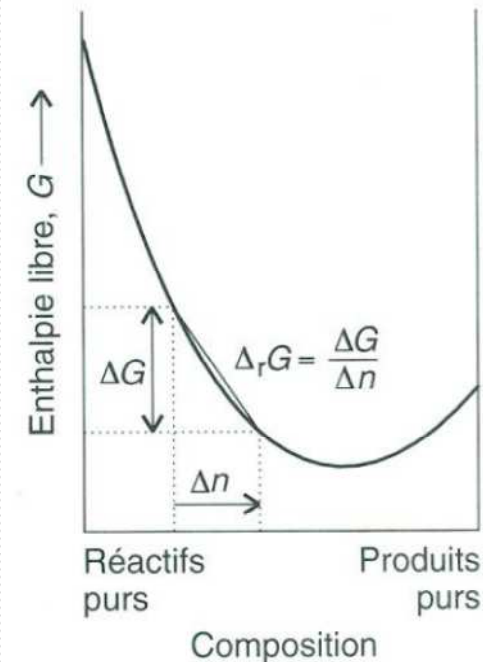
On peut comparer l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de la quantité de matière à un **potentiel**

Potentiel chimique :
Enthalpie libre molaire partielle

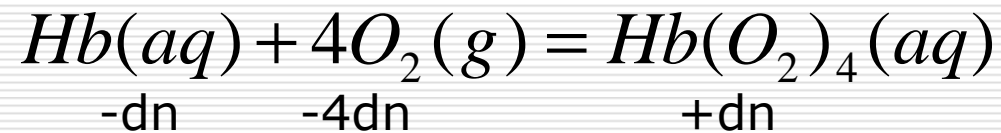
Pour un constituant i : $\mu_i = dG / dn_i$

Pour une réaction donnée, la variation d'enthalpie libre globale :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i(\text{produits}) - \sum_i \nu_i \mu_i(\text{réactifs})$$



Ex : fixation de l'oxygène par l'hémoglobine



$$\Delta_r G = (\mu_{\text{Hb}(\text{O}_2)_4} - \mu_{\text{Hb}} - 4\mu_{\text{O}_2})$$

- Chaque potentiel chimique est affecté du coefficient stoechiométrique (réactif (-) et produits(+))

L'enthalpie libre totale de réaction

- De façon générale :



$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

- Le potentiel chimique d'une substance dépend de la composition du mélange dans laquelle elle est présente.
- Il augmente si sa concentration ou pression partielle augmente

Expression du potentiel chimique

□ Pour une espèce i : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

a_i : Activité de l'espèce i = concentration active de l'espèce

Pour un soluté : $a_i = \frac{[i]}{c^0}$
 $c^0 = 1 \text{ mol/l}$

Pour un gaz : $a_i = \frac{p_i}{p^0}$
 $p^0 = 1 \text{ bar}$

Pour un solvant : $a_i = 1$

Pour un solide : $a_i = 1$

□ On remplace dans l'équation de $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

$$\Delta_r G = c(\mu_C^0 + RT \ln a_C) + d(\mu_D^0 + RT \ln a_D) - [a(\mu_A^0 + RT \ln a_A) + b(\mu_B^0 + RT \ln a_B)]$$

Variation de $\Delta_r G$ avec la composition

$$\Delta_r G = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) + RT(c \ln a_C + d \ln a_D - a \ln a_A - b \ln a_B)$$

Avec : $\Delta_r G^0 = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)$ Enthalpie libre standard

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT(c \ln a_C + d \ln a_D - a \ln a_A - b \ln a_B)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r$$

Q_r : quotient de réaction
Ou quotient réactionnel

Formulation d'un quotient de réaction

- Ecrire les quotients de réaction
 - pour la réaction d'estérification

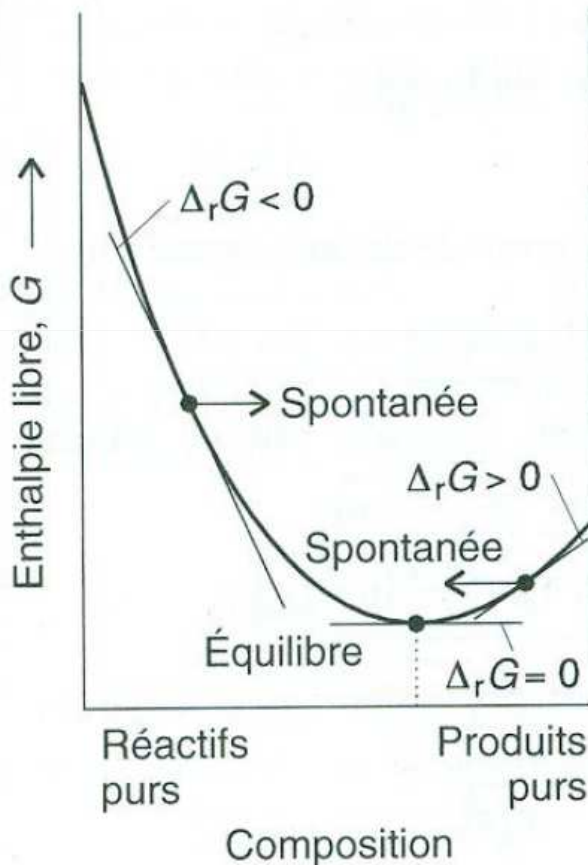


Tous les composants sont présents sous forme liquide

- pour la réaction de formation de l'ammoniac



2- Variation de $\Delta_r G$ avec la composition – Etat d'équilibre



- Comme $\Delta_r G$ est la pente de G en fonction de la composition n , on constate que :
- Lorsque $\Delta_r G = 0$
la réaction est à l'équilibre à T° et p° constantes

3- Réactions à l'équilibre

- A l'équilibre le quotient de réaction a pour valeur la constante d'équilibre (sans dimension)

$$K = \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)_{\text{équilibre}}$$

D'où

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

- Déterminer la valeur de K à partir de données thermodynamiques
- Déterminer $\Delta_r G^0$ à partir de K
- Déterminer la composition à l'équilibre à partir de K et inversement

Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction biochimique

- Phosphorylation du glucose en G6P :



Ou P_i est le phosphate inorganique tel que H_2PO_4^-

- L'enthalpie libre standard de réaction vaut + 14 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 37°C
- $K = 3.5 \cdot 10^{-3}$

3- Réactions à l'équilibre

□ D'après $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$

si $K > 1$: alors $\Delta G^0 < 0$ et la réaction se produit (thermodynamiquement favorisée). Les produits sont majoritaires

Si $K < 1$: $\Delta G^0 > 0$, la réaction est non favorisée (=réactifs majoritaires)

(expérimentalement doit en fait être $\gg 1$ ou $\ll 1$, on considère en général $> 10^3$ et $< 10^{-3}$)

Calcul des constantes thermodynamiques de la réaction d'hydratation du dioxyde de carbone



$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$
réaction catalysée par l'anhydrase carbonique dans les globules rouges du sang



Méthode : extrayez les enthalpies et entropies standards de formation adéquates. Calculez $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ puis $\Delta_r G^\circ$



$\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta_f H^\circ = -110,53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $S^\circ = 213,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$



$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_f H^\circ = -285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $S^\circ = 69,91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$



$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ $\Delta_f H^\circ = -699,65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $S^\circ = 187,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$



$\Delta_r H^\circ = -303,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -96,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$



$\Delta_r G^\circ = -274,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $K = 1.36 \cdot 10^4$

Calcul d'une composition à l'équilibre

- Ecrire la composition à l'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction
 - La composition à l'équilibre peut s'exprimer en nombres de moles ou en pression partielles si l'équilibre est en phase gazeuse

- Exprimer K en fonction de cette composition à l'équilibre

- Résoudre l'équation obtenue pour déterminer la valeur de l'avancement à l'équilibre

Réponse des équilibres aux conditions expérimentales

- Les changements de pression, température, de concentration des réactifs ou des produits ont une influence sur l'équilibre d'une réaction
- Par contre la constante d'équilibre n'est pas affectée par la présence d'un catalyseur (ou d'une enzyme), seule la vitesse en sera affectée

Principe de Le Chatelier



- Quand un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, il se déplace dans le sens qui tend à s'opposer à cette perturbation pour revenir à son état d'équilibre

Effet de l'ajout d'un constituant

- Si on augmente la quantité d'un constituant présent dans la réaction chimique, l'équilibre se déplace dans le sens de sa diminution

- Exemple : Soit la réaction en équilibre



- Si l'on augmente la pression partielle de SO_3 la réaction tendra à se déplacer vers la gauche pour diminuer la pression partielle de trioxyde de soufre pour revenir à l'état d'équilibre

ΔG° et K restent constants

Ces paramètres ne sont pas modifiés par cette perturbation

2- Effet de la température

- Une faible variation de température peut avoir des effets létaux sur des organismes vivants, il est important de connaître comment une variation de température peut affecter un processus biologique

- Selon le principe de Le Chatelier : une réaction doit fournir de la chaleur au milieu si la Température baisse et inversement
 - **Si la T° du milieu baisse**, la réaction se déplacera dans le sens où elle libérera de la chaleur donc **dans le sens où elle est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$)**
 - Si la T° du milieu augmente, la réaction se déplacera dans le sens endothermique ($\Delta H^\circ > 0$)

ΔG° et K sont modifiés par cette perturbation puisque ces paramètres dépendent de la T°

2- Effet de la température

□ Loi de Van't Hoff

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

et

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

d'ou

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

À une autre température T' :

$$\Delta_r G^{\circ'} = \Delta_r H^\circ - T'\Delta_r S^\circ$$

et

$$\ln K' = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT'} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

d'ou

$$\ln K' - \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

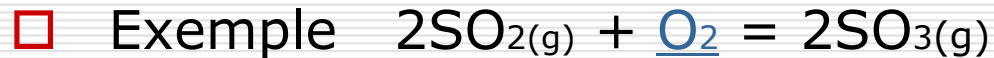
On suppose ΔH° et ΔS° constants dans l'intervalle de T° considéré

Effet de la pression

- Il y a deux façons de modifier la pression totale du système:
 - Ajout d'un gaz inerte :
il ne modifie pas les pressions partielles donc ne modifie pas la composition à l'équilibre
 - Augmentation de la pression par compression de volume :
on modifie les pressions partielles des gaz, la réaction se déplacera dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz

ΔG° et K restent constants
Ces paramètres ne sont pas modifiés par cette perturbation

Effet de la pression



$$K = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^2}$$

$$p_i = x_i \cdot P_T$$

- Si on ajoute **un gaz inerte**, P_T augmente, les fractions molaires diminuent, les pressions partielles p_i ne varient pas, **pas de déplacement d'équilibre**
- **si V diminue**, P_T augmente, les pressions partielles p_i augmentent, la réaction se déplacera **dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz** donc vers la droite