

Équilibres chimiques

Chapitre 4

Golebiowski - Aplincourt

Cours de Chimie Générale, PAES

Objectif



- Discuter sur
 - ▣ La totalité d'une réaction
 - ▣ Sa réversibilité
 - ▣ Son sens d'évolution

État d'équilibre

- Soit la réaction
$$a A + b B \xrightleftharpoons[2]{1} c C + d D$$
- Le système chimique atteint un état d'équilibre lorsque sa composition ne varie plus. L'état d'équilibre ne signifie pas que le système est figé mais que les vitesses des réactions dans les sens direct et indirect sont identiques

Le quotient réactionnel

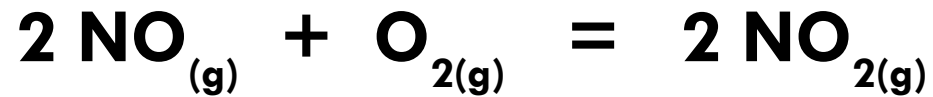
Déf : Le **quotient réactionnel** Q est une grandeur sans dimension qui caractérise un système chimique dans un état donné :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

- Le coefficient ν_i est
 - positif pour un produit
 - négatif pour un réactif
- a_i est l'activité du composé i .

exemple

Considérons la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote :



On écrira :

$$Q = a_{\text{NO}_{(g)}}^{-2} \cdot a_{\text{O}_{2(g)}}^{-1} \cdot a_{\text{NO}_{2(g)}}^2 = \frac{a_{\text{NO}_{2(g)}}^2}{a_{\text{NO}_{(g)}} \cdot a_{\text{O}_{2(g)}}}$$

Activité ?

Pour un gaz parfait, l'activité d'un constituant s'écrit

$$a_i = \frac{p_i}{P^0}$$

La pression partielle p_i d'un gaz dans un mélange gazeux s'exprime en fonction de la pression totale P_T

$$p_i = \frac{n_i}{n_T} \cdot P_T$$

L'activité d'une espèce diluée en solution (soluté) s'écrit

$$a_i = \frac{C_i}{C^0}$$

C^0 est la concentration de référence ($C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Le solvant étant présent en large excès, il est assimilable à un corps pur.

Son activité est alors prise égale à 1.

K, constante d'équilibre

Déf. : Dans le cas où le système se trouve à l'équilibre et que tous les constituants de la réaction sont présents, le quotient réactionnel prend une valeur particulière, sans dimension, appelée **constante d'équilibre K**

$$K = Q_{\text{eq}} = \prod_i a_{i,\text{eq}}^{\nu_i}$$

Pour la réaction : $2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{NO}_{2(g)}$

$$K = \frac{a_{\text{NO}_{2(g),\text{eq}}}^2}{a_{\text{NO}_{(g),\text{eq}}} \cdot a_{\text{O}_{2(g),\text{eq}}}}$$

K(T)

K ne dépend que de la température. On la note aussi K(T)

On peut montrer qu'il existe une relation directe entre l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction étudiée et sa constante d'équilibre K

$$\Delta_r G^0 = - R.T.\ln K$$

ou

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{R.T}}$$

Température d'inversion

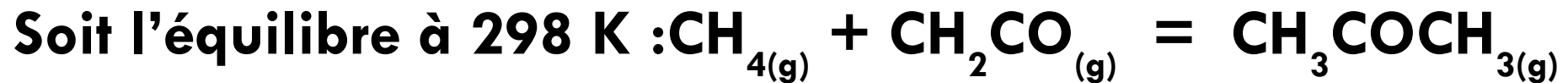
Déf. : Une réaction, initialement favorisée dans le sens 1 ($K > 1$) peut être rendu spontanée dans le sens 2 ($K < 1$) par changement de température. La température pour laquelle a lieu ce changement est appelée

température d'inversion T_i de l'équilibre

A cette température, $K = 1$ et $\Delta_r G^0 = 0$ d'après

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{R.T}}$$

Exemple K vs. ΔG



Données à 298 K : $\Delta_r H^0 = -81 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r S^0 = -136 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

exprimer la constante d'équilibre K.

Rep :

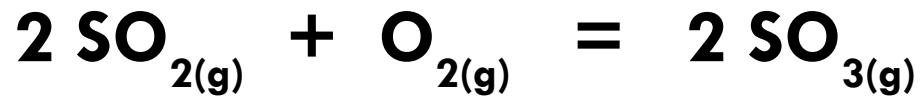
Enthalpie libre standard de la réaction :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T.\Delta_r S^0 = -81 - [298 * (-136.10^{-3})].$$

$$K = \exp(-(-81 - [298 * (-136.10^{-3})]) / 298.8,31)$$

Exemple d'écriture de K

Considérons l'équilibre chimique suivant :

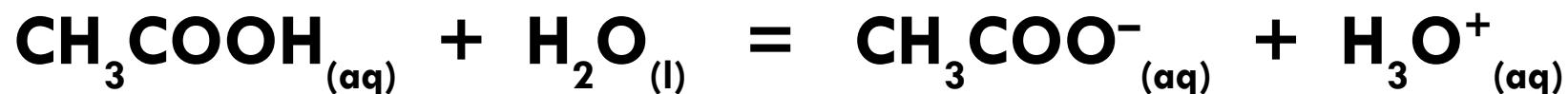


Écrire l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction.

$$K = \frac{a_{\text{SO}_3}^2}{a_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{SO}_2}^2} = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_3,eq}}{P^0} \right)^2}{\frac{p_{\text{O}_2,eq}}{P^0} \cdot \left(\frac{p_{\text{SO}_2,eq}}{P^0} \right)^2} = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 \cdot P^0}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{SO}_2}^2} = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 \cdot n_T \cdot P^0}{n_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_T}$$

Exemple, phase liquide

Considérons l'équilibre chimique suivant :



Écrire l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$K = \frac{\frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C^0} \cdot \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C^0}}{\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C^0}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot C^0}$$

Équilibre hétérogène

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent :



Écrire l'expression de la constante d'équilibre

$$K = \frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{AgCl}}}$$

donc

$$K = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Composition d'un système chimique à l'équilibre



Il s'agit d'écrire un tableau d'avancement, sur la base de l'équation bilan de la réaction.

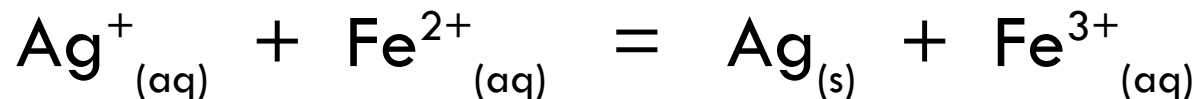
L'avancement ξ (en mol) d'une réaction est relié au nombre de mole de réactif consommé ou de produit formé à l'instant t par la relation suivante

$$\xi = \frac{n_t - n_0}{\nu}$$

- $n_t - n_0$ représente la variation du nombre de mole du composé entre l'instant initial et un instant t .
- ν représente le coefficient stœchiométrique
 - ▣ $\nu < 0$ pour les réactifs
 - ▣ $\nu > 0$ pour les produits.

Exemple

Un litre d'une solution contient des ions Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} et un dépôt d'argent en poudre. Cette solution peut être le siège de la réaction d'équation :



Initialement : $[\text{Ag}^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $n(\text{Ag}) = 10^{-2} \text{ mol}$

A 25°C , $K = 3,2$.

Quel sera l'avancement à l'équilibre ?

Quantités (mol)	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	=	$\text{Ag}_{(\text{s})}$	+	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$
$t = 0$	10^{-1}		$4 \cdot 10^{-2}$		10^{-2}		10^{-3}
t_{eq}	$10^{-1} - \xi_{\text{eq}}$		$4 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}}$		$10^{-2} + \xi_{\text{eq}}$		$10^{-3} + \xi_{\text{eq}}$

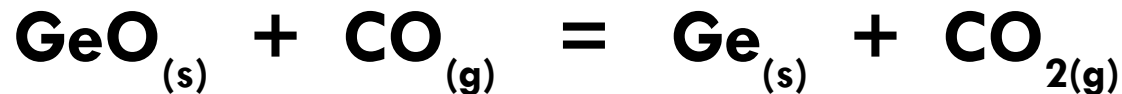
- On peut confondre C et n car $V = 1\text{L}$.

$$K = Q_{\text{eq}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} + \xi_{\text{eq}}}{(1,0 \cdot 10^{-1} - \xi_{\text{eq}}) \cdot (4,0 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}})} = 3,2$$

- On en déduit $\xi = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Exemple en phase gaz

Soit l'équilibre hétérogène à 950 K :



La constante d'équilibre de cette réaction est égale à $K = 0,8$. On introduit dans une enceinte, dont la pression est fixée à 2 bars, 2 moles de CO et 1,5 moles de GeO.

Calculer les pressions partielles des deux gaz à l'équilibre.

	$\text{GeO}_{(s)}$	$+ \text{CO}_{(g)}$	$=$	$\text{Ge}_{(s)}$	$+ \text{CO}_{2(g)}$	n_{TOT}
$t = 0$	1,5	2				2
t_{eq}	$1,5 - \zeta_{\text{eq}}$	$2 - \zeta_{\text{eq}}$		ζ_{eq}	ζ_{eq}	2

suite

$$p_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{T}}} \cdot P_{\text{T}} = \frac{2 - \xi}{2} \cdot P_{\text{T}}$$

et

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{T}}} \cdot P_{\text{T}} = \frac{\xi}{2} \cdot P_{\text{T}}$$

$$K = \frac{(p_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}}{(p_{\text{CO}})_{\text{eq}}} = \frac{\frac{\xi_{\text{eq}}}{2} \cdot P}{\frac{2 - \xi_{\text{eq}}}{2} \cdot P} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{2 - \xi_{\text{eq}}}$$

D'où

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{2 \cdot K}{1 + K} = \frac{2 \cdot 0,8}{1 + 0,8} = 0,89$$

Les pressions partielles des gaz valent donc :

$$(p_{\text{CO}})_{\text{eq}} = \frac{2 - \xi_{\text{eq}}}{2} \cdot P$$

et

$$(p_{\text{CO}_2})_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{2} \cdot P$$

$$(p_{\text{CO}})_{\text{eq}} = 1,11 \text{ bar}$$

$$(p_{\text{CO}_2})_{\text{eq}} = 0,89 \text{ bar}$$

Prévision du sens d'évolution d'un système

Principe

1/ Si à $t=0$, seuls les réactifs sont présent, la réaction ne peut évoluer que dans le sens direct.

2/ Sinon il faut :

Calculer le quotient de réaction à l'état initial Q_i

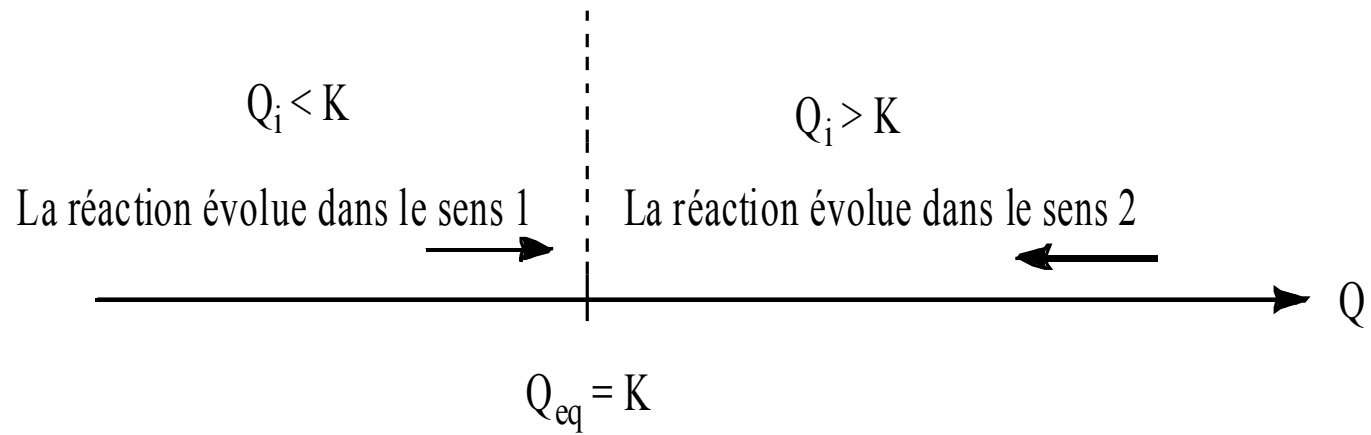
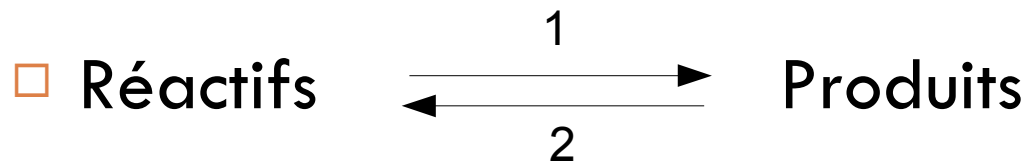
Comparer Q_i et K :

si $Q_i < K$: la réaction évolue dans le sens direct 1

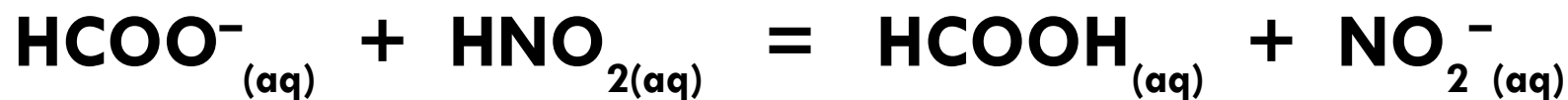
si $Q_i > K$: la réaction évolue dans le sens indirect 2

si $Q_i = K$: le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

schéma



exemple



La constante de cet équilibre, à 25°C, est $K = 2,80$

concentrations initiales :

$$[\text{HCOO}^-]_0 = [\text{HNO}_2]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{HCOOH}]_0 = [\text{NO}_2^-]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Dans quel sens évolue le système ?

$$Q_i = \frac{[\text{HCOOH}]_0 \cdot [\text{NO}_2^-]_0}{[\text{HCOO}^-]_0 \cdot [\text{HNO}_2]_0} = \frac{(0,01)^2}{(0,02)^2} = 0,25$$

$Q_i < K$ donc le système évolue dans le sens direct

Loi de « le Chatelier »

- Déf. : quand un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, il évolue dans le sens qui tend à s'opposer à l'effet de cette perturbation.

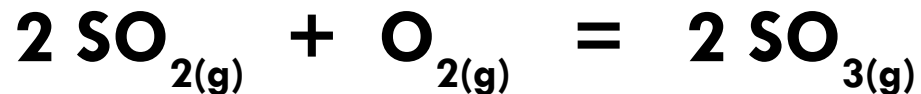
Effet de la pression

Les **effets de la pression** ne se rencontrent que pour des systèmes constitués d'une ou plusieurs **espèces gazeuses**.
L'effet d'une variation de pression sur les corps liquides ou solides est négligeable

- Lorsqu'on comprime un système gazeux à l'équilibre, à température et composition constantes, la réaction tend à évoluer de façon à réduire l'augmentation de pression.
 - ▣ Elle peut le faire en diminuant le nombre de moles dans la phase gazeuse

exemple

Considérons l'équilibre chimique suivant :



Dans quel sens est déplacé l'équilibre lors d'une augmentation de pression ?

Une augmentation de pression **déplacera l'équilibre dans le sens 1** (3 moles de gaz consommées ; 2 moles de gaz formées) et favorisera la formation de trioxyde de soufre $\text{SO}_{3(g)}$.

Influence de la température

- Loi de van't hoff : le sens de variation de la constante d'équilibre dépend du signe de l'enthalpie standard de réaction

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

- Si **réaction exothermique** ($\Delta_r H^0 < 0$), $d \ln K / dT < 0$.
 - ▣ une élévation de température ($dT > 0$) déplace la réaction dans le **sens de formation des réactifs** ($d \ln K < 0$ donc $K \searrow$).
- Si **réaction endothermique** ($\Delta_r H^0 > 0$), $d \ln K / dT > 0$.
 - ▣ une élévation de température ($dT > 0$) déplace la réaction dans le **sens de formation des produits** ($d \ln K > 0$; donc $K \nearrow$).

Van't Hoff intégrée

- permet de trouver la valeur de la constante d'équilibre à une température T_2 , connaissant sa valeur K_1 à une température T_1

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

exemple



$$\Delta_r H_0 = -92,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Calculer $K_{500 \text{ K}}$ sachant que $K_{298 \text{ K}} = 6.10^5$.

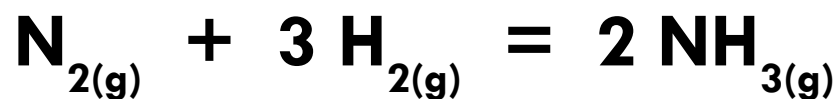
- La réaction de est exothermique, une augmentation de T déplacera l'équilibre vers la formation des réactifs.
- La valeur de la constante d'équilibre calculée à 500 K devra donc être plus faible que celle obtenue à 298 K.

$$\ln \frac{K_{500}}{K_{298}} = \frac{92200}{8,314} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right) \qquad K_{500} = 6.10^5 * \exp \left(\frac{92200}{8,314} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right) \right)$$

Ajout d'un constituant

- Si le constituant est **solide** ou s'il s'agit d'un **liquide pur** (solvant inclus), l'ajout de ce constituant, quel que soit la quantité n'a aucun effet sur l'état d'équilibre du système.
 - ▣ Son activité reste égale à 1 !
- Si le constituant actif est **gazeux**, alors la loi de Le Chatelier stipule que son ajout, à température et pression constantes, **déplace l'équilibre** dans le sens où l'espèce introduite est **consommée**

exemple



Dans quel sens se déplace l'équilibre lors de l'ajout :
d'un réactif ? D'un produit ?

1. L'ajout d'un réactif, $\text{N}_{2(g)}$ ou $\text{H}_{2(g)}$, provoquera une diminution de la valeur de Q qui deviendra inférieur à K
=> sens direct

2. L'ajout d' $\text{NH}_{3(g)}$ provoquera une augmentation de la valeur de Q qui deviendra supérieur à K
=> sens indirect