

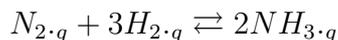
Notes de cours du chapitre IV

Les équilibres chimiques

1 Introduction

Exemple illustrant l'équilibre chimique

Considérons la réaction de synthèse de l'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène (La réaction s'effectue dans une enceinte fermée) :



- Au début de la réaction, les concentrations des réactifs, sont élevées et celles des produits, sont nulles.
- Au fil du temps, les réactifs se combinent pour former des produits, et donc les concentrations de N_2 et H_2 diminuent tandis que celle de NH_3 augmente jusqu'à atteindre une certaine valeur.
- À l'équilibre, les taux de la réaction directe (formation d'ammoniac) et inverse (dissociation de l'ammoniac en azote et hydrogène) sont égaux, de sorte que la concentration des espèces réactives et des produits restent constantes. Cela signifie que la quantité de NH_3 ne change plus, même si la réaction continue à se produire. Ainsi, il n'y a pas de changement net dans les concentrations des espèces réactives ou produits.

Conclusion : (Définition de l'équilibre Chimique)

Un équilibre chimique est un état dans lequel les taux de réaction directe et inverse sont égaux, de sorte qu'il n'y a pas de changement net dans les concentrations des espèces réactives ou produits.

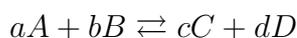
2 Loi d'action de masse

Énoncé de la loi

Pour une température T donnée, quelles que soit les quantités des réactifs et des produits mis en présence au départ d'une réaction, le système atteint un

état d'équilibre caractérisé par la même valeur de la constante d'équilibre K_c .

La forme générale de la loi d'action de masse pour une réaction chimique suivante :



est :

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = \text{Cste, sa valeur ne varie qu'avec la température}$$

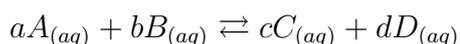
où $[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$, $[C]_{eq}$ et $[D]_{eq}$ sont les concentrations des espèces A , B , C et D à l'équilibre.

Remarques

- Une valeur élevée de K ($K \gg 1$) signifie qu'à l'équilibre les réactifs sont transformés en produits, en grande quantité : la réaction directe \rightarrow est favorisée. \Rightarrow A l'équilibre, les concentrations des produits sont nettement plus grandes que celles des réactifs.
- A l'inverse, une très faible valeur de K ($K \ll 1$) signifie que très peu de réactifs ont été transformés en produits et que la réaction inverse \leftarrow est favorisée. \Rightarrow A l'équilibre, les concentrations des réactifs sont nettement plus grandes que celle des produits.

On peut tomber sur les équilibres chimiques suivants :

Les réactions en solution

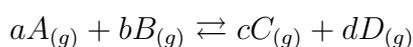


\Rightarrow

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

L'indice aq veut dire aqueux c'est à dire les constituants A , B , C et D sont des solutés. (A , B , C et D sont dissouts dans l'eau)

Les réactions à l'état gazeux



\Rightarrow

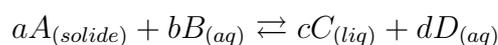
$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Les espèces considérées se comportent comme des gaz parfaits. $\rightarrow P_A = [A]RT$, $P_B = [B]RT$, $P_C = [C]RT$ et $P_D = [D]RT$

\Rightarrow

$$K_p = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{c+d-a-b}$$

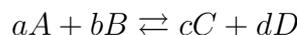
Les réactions hétérogènes



$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = \frac{[D]_{eq}^d}{[B]_{eq}^b}, \quad [Solide] = 1, \quad [liquide] = 1$$

3 Prédiction du sens d'évolution d'une réaction chimique

On considère l'équation de réaction suivante :



Si à l'instant initial, A , B , C et D sont présents et si la réaction conduit à l'équilibre, il faut être capable de prévoir le sens d'évolution directe \rightarrow ou inverse \leftarrow .

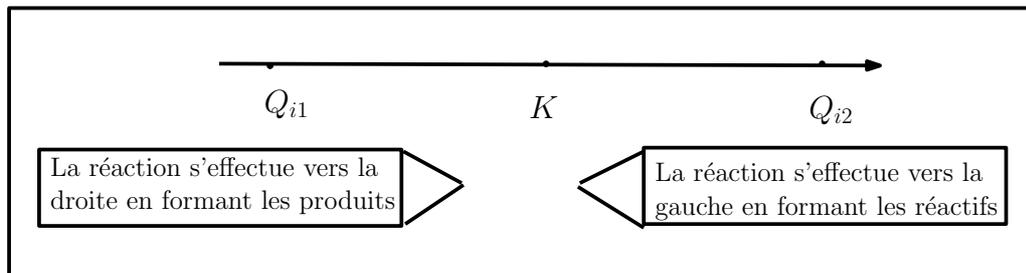
Pour cela on calcule le quotient de réaction initial Q_i via la formule suivante :

$$Q_i = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La comparaison du quotient de réaction à l'instant initial Q_i et de la constante de réaction K_c va nous permettre de prédire le sens d'évolution de la réaction, nous retiendrons alors :

- $Q_i < K$: La réaction n'est pas en équilibre, elle évolue vers la formation des produits (réaction directe).
- $Q_i > K$: La réaction n'est pas à l'équilibre, elle évolue vers la formation des réactifs (réaction inverse).
- $Q_i = K$: La réaction est à l'équilibre.

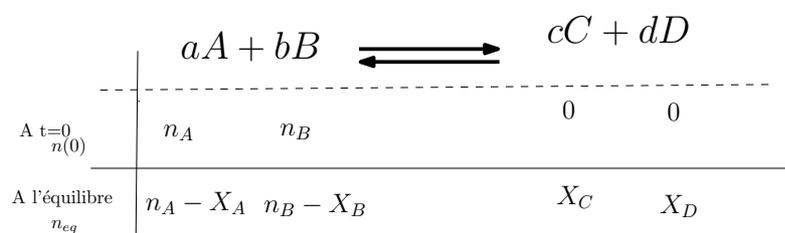
On peut retenir ces résultats à l'aide du graphique ci-dessous :



4 Calcul d'une composition à l'équilibre

Pour déterminer la composition (nombre de moles ou concentration) à l'équilibre chimique On procède comme suit :

1- On écrit la composition à l'équilibre en fonction de l'avancement x de la réaction chimique.



- X_A = nombre de moles dissociés de A à l'équilibre.
- X_B = nombre de moles dissociés de B à l'équilibre.
- X_C = nombre de moles formés de C à l'équilibre.
- X_D = nombre de moles formés de D à l'équilibre.

L'avancement x de la réaction à l'équilibre est défini par

$$x = \frac{n_{eq}(A) - n_A}{a} = \frac{n_{eq}(B) - n_B}{b} = \frac{n_{eq}(C)}{c} = \frac{n_{eq}(D)}{d}$$

La composition de la réaction précédente en fonction de x est

$$n_{eq}(A) = n_A - ax, n_{eq}(B) = n_B - bx, n_{eq}(C) = cx, n_{eq}(D) = dx$$

2- On exprime ensuite la constante d'équilibre K_c en fonction de la composition à l'équilibre.

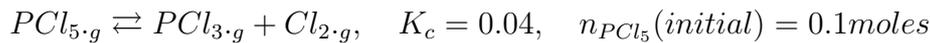
Pour l'équation précédente, on a

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = \frac{\left(\frac{cx}{V}\right)^c \left(\frac{dx}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A - ax}{V}\right)^a \left(\frac{n_B - bx}{V}\right)^b}$$

3- On résout finalement l'équation obtenue par rapport à x afin de déterminer la valeur de l'avancement x .

Exercice

Considérons la réaction suivante (réalisée dans une enceinte fermée de volume $V=0.5L$) :



Déterminer la composition à l'équilibre.

Réponse

	PCl_5	\rightleftharpoons	$PCl_3 + Cl_2$	
A $t=0$ $n(0)$	0.1 mol		0	0
A l'équilibre n_{eq}	$0.1 - x$		x	x

$$K_c = \frac{[PCl_3]_{eq}[Cl_2]_{eq}}{[PCl_5]_{eq}} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)\left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{0.1-x}{V}\right)} = \frac{x^2}{V(0.1-x)}$$

⇒

$$x^2 + 0.02x - 0.002 = 0 \rightarrow x_{physique} = 0.0358 \text{ moles}$$

⇒

$$n_{PCl_5} = 0.1 - 0.0358 = 0.0642 \text{ moles}, \quad n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = 0.0358 \text{ moles}$$

5 Lois des déplacements d'équilibres de Le Chatelier (ou Principe de Le Chatelier)

Énoncé du principe

Si un système en équilibre est soumis à une légère perturbation, ce système va réagir en évoluant dans le sens qui s'oppose à cette perturbation. Cela veut dire que l'état du système va évoluer en essayant de compenser cette perturbation.

Conséquence du principe

A l'état d'équilibre initial, la relation $Q_{eq} = K_c$ est vérifiée où Q_{eq} est le quotient de la réaction à l'équilibre initial.

Si la perturbation modifie soit le quotient de la réaction soit la constante d'équilibre K_c alors le système va réagir en évoluant jusqu'à ce qu'à nouveau la relation $Q_{eq} = K_c$ soit vérifiée.

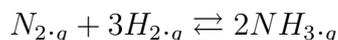
Les perturbations pouvant agir sur un équilibre chimique sont :

1. **Le nombre de moles (ajout d'un constituant participant à la réaction chimique).**
2. **La pression.**
3. **La température.**

5.1 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



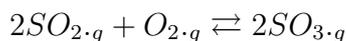
Si on augmente la quantité de matière de N_2 , l'équilibre se déplace vers la droite (\rightarrow).

Si on augmente la quantité de matière de NH_3 , l'équilibre se déplace vers la gauche (\leftarrow).

5.2 Effet de la pression

Si on augmente la pression par compression du volume, l'équilibre se déplace dans le sens d'une diminution du nombre de mole de gaz.

Exemple



Lorsque la pression augmente, l'équilibre se déplace vers la droite (\rightarrow).

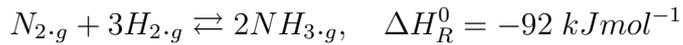
Lorsque la pression diminue, l'équilibre se déplace vers la gauche (\leftarrow).

5.3 Effet de la température

Si on augmente la température T , l'équilibre se déplace dans le sens qui fait diminuer la température, c'est à dire dans le sens endothermique ($\Delta H_R^0 > 0$).

Si on diminue la température T , l'équilibre se déplace dans le sens qui fait augmenter la température, c'est à dire dans le sens exothermique ($\Delta H_R^0 < 0$).

Exemple



Si on augmente la température, l'équilibre se déplace vers la droite (\rightarrow).

Si on diminue la température, l'équilibre se déplace vers la gauche (\leftarrow).

Loi de Van't Hoff

To be continued next year.

