

# Equilibres chimiques

Nicolas Gouault/UFR Pharmacie-Rennes

UE 8.3: Conception des composés d'intérêt thérapeutique

## Objectifs

PASS - LASS / Pharmacie

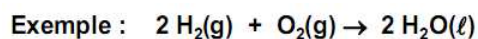
A l'issue de ce cours, vous devrez être capable de:

- ❖ Expliquer ce que l'on entend par équilibre chimique et comment il est lié aux vitesses de réactions;
- ❖ Ecrire l'expression de la constante d'équilibre pour toute réaction (homogène ou hétérogène);
- ❖ Convertir  $K_c$  en  $K_p$  et inversement;
- ❖ Relier la valeur d'une constante d'équilibre aux quantités relatives (réactifs/produits) présentes dans un mélange à l'équilibre;
- ❖ Calculer une constante d'équilibre à partir de mesures expérimentales (concentrations, pressions...);
- ❖ Prévoir la direction d'une réaction compte tenu de la constante d'équilibre et des concentrations des réactifs et produits à un instant  $t$ ;
- ❖ Calculer les concentrations à l'équilibre à partir de la valeur de la constante d'équilibre;
- ❖ A partir du principe de Le Châtelier, prédire la façon dont la modification des concentrations, du volume ou de la température d'un système à l'équilibre affecte la position d'équilibre;
- ❖ Dire comment améliorer le rendement de la formation du produit désiré.

## Introduction

PASS - LASS / Pharmacie

Certaines réactions peuvent être considérées comme étant « complètes ».



La plupart des réactions ne le sont pas . Le système n'évolue plus au-delà d'un certain degré d'avancement. La réaction semble s'être arrêtée; aucun réactif n'est plus consommé et aucun produit supplémentaire n'apparaît. Les concentrations desdits réactifs et produits ne changent plus. Le système a atteint son **état d'équilibre**.

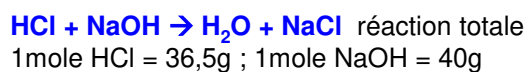
C'est le cas général dans de nombreux processus chimiques.

## I- Notion d'équilibre chimique

PASS - LASS / Pharmacie

D'une façon générale un état **d'équilibre stable** est caractérisé par l'absence de toute modification au cours du temps, l'égalité des variables intensives (P, T°) en tous points du système et le minimum d'une fonction potentielle.

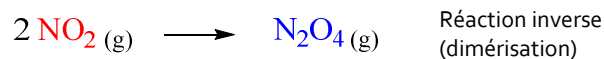
L'étude du bilan des réactions montre sur le plan quantitatif qu'une réaction peut être complète (totale) ou incomplète suivant que l'un des corps réagissant a totalement disparu ou non à la fin de la réaction.



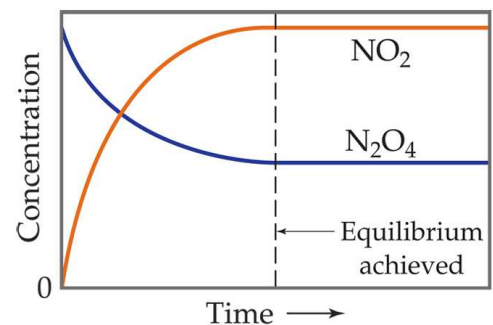
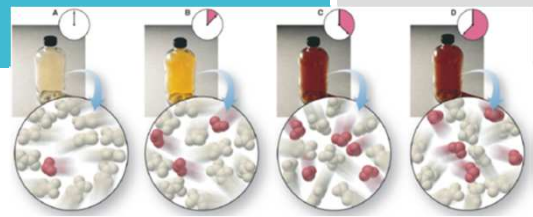
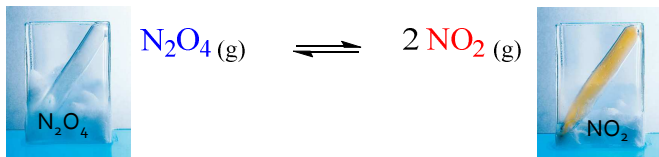
## I- Notion d'équilibre chimique

PASS - LASS / Pharmacie

Exemple de réaction non complète :



Les deux réactions sont dites inverses l'une de l'autre ou encore que les réactions prises individuellement sont **inversibles**



## I- Notion d'équilibre chimique

PASS - LASS / Pharmacie

Il arrive souvent que l'on puisse réaliser séparément dans des conditions ( $T^\circ$ ,  $P$ ) expérimentales différentes les **réactions complètes** (on parle de réaction totale)



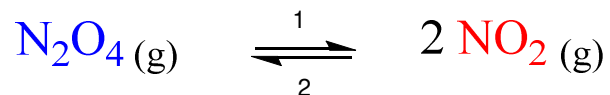
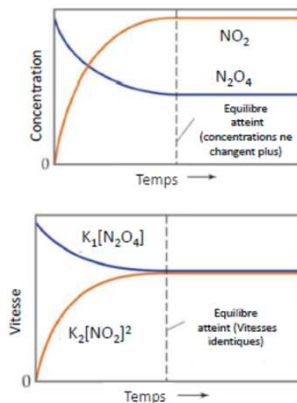
Deux réactions inverses peuvent **coexister dans certains domaines expérimentaux**, mais elles sont alors incomplètes et l'on obtiendra au bout d'un certain temps un **état d'équilibre** entre les quatre corps A, B, C et D.

L'ensemble de ce processus constitue **l'équilibre chimique** que nous allons étudier et qui s'exprime par une équation de réaction comportant une double flèche:



## I- Notion d'équilibre chimique

L'équilibre chimique est **dynamique**.



Il arrive un moment où  $v_1 = v_2$ , la composition du mélange n'évolue plus bien que les deux réactions continuent à avoir lieu simultanément.

Ce fait peut être démontré expérimentalement.

Toutes les variables qui définissent ce système ont cessé de varier, on atteint un **état d'équilibre stationnaire**.

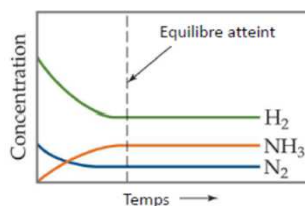
## I- Notion d'équilibre chimique

La réaction inverse aboutit aux mêmes proportions pour les entités réactives.

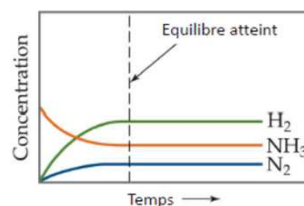


Procédé Haber

Ammoniac : 5e produit chimique en tonnage annuel, (production :  $> 13 \cdot 10^7$  tonnes/an)



A partir des réactifs

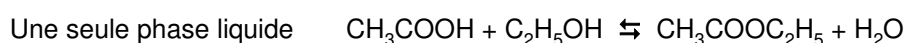
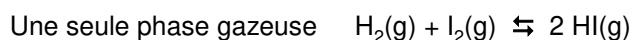


A partir du produit

## I- Notion d'équilibre chimique

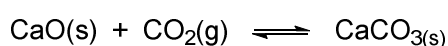
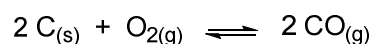
### Equilibres homogènes vs hétérogènes

**Equilibres homogènes:** lorsque tous les réactifs et les produits sont dans la même phase.



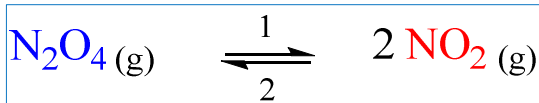
**Equilibres hétérogènes:** Lorsque le système en équilibre comporte plusieurs phases non miscibles.

Un solide en présence d'une phase liquide ou gazeuse :

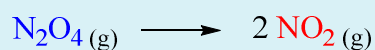


## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

Considérons la réaction:

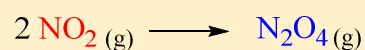


Réaction directe:



Loi de vitesse:  $v_1 = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_4]$

Réaction inverse:

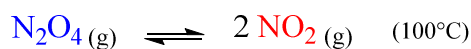


Loi de vitesse:  $v_2 = k_2 \cdot [\text{NO}_2]^2$

A l'équilibre,  $v_1 = v_2 \Rightarrow k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_4] = k_2 \cdot [\text{NO}_2]^2 \Rightarrow$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \text{Constante}$$

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre



Ex.:  $t = 0$ :  $[\text{NO}_2]_0 = 2.0 \text{ M}$ ,  $[\text{N}_2\text{O}_4]_0 = 0.0 \text{ M}$

$t = 0$ :  $[\text{NO}_2]_0 = 0.0 \text{ M}$ ,  $[\text{N}_2\text{O}_4]_0 = 1.0 \text{ M}$

Conc. initiales (M)		Conc. équil. (M)		K
$[\text{N}_2\text{O}_4]_0$	$[\text{NO}_2]_0$	$[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{éq}}$	$[\text{NO}_2]_{\text{éq}}$	
1,00	0,00	0,80	0,40	0,20
0,00	2,00	0,80	0,40	0,20
2,00	0,00	1,71	0,58	0,20
0,00	1,00	0,36	0,27	0,20

$$K = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{éq}}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{éq}}}$$

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

### II-1 Constante d'équilibre thermodynamique ( $K_{(T)}$ )

Formulation déduite pour la 1<sup>ère</sup> fois en 1864 par 2 chimistes norvégiens (Guldberg & Waage).



ou  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont les coefficients stœchiométriques, la loi d'action des masses permet dans le cas général d'établir une relation entre les **activités** des produits et des réactifs à l'équilibre.

$$K_{(T)} = \frac{a_{\text{C}}^{\gamma} \times a_{\text{D}}^{\delta}}{a_{\text{A}}^{\alpha} \times a_{\text{B}}^{\beta}}$$

Les quantités  $a_i$  sont les **activités à l'équilibre** des substances participant à l'équilibre.

Pour une substance  $i$ :

$$a_i = \gamma_i [i] \quad \text{ou} \quad a_i = \gamma_i p_i$$

$\gamma_i$  est appelé **coefficient d'activité** (unité:  $\text{M}^{-1}$  ou  $\text{atm}^{-1}$ )

$K_{(T)}$  est appelée **constante d'équilibre thermodynamique et ne dépend que de la température**. Les activités étant non dimensionnées  **$K_{(T)}$  est une grandeur sans dimension**.

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre



### II-1 Constante d'équilibre thermodynamique ( $K_{(T)}$ )

En chimie générale, on admet que les solutions et les gaz sont parfaits, ce qui implique  $\gamma_i \approx 1$  et donc:

$$K_{(T)} = \frac{a_C^\gamma \times a_D^\delta}{a_A^\alpha \times a_B^\beta} \quad \Longrightarrow \quad K_{c(T)} = \frac{[C]^\gamma \times [D]^\delta}{[A]^\alpha \times [B]^\beta}$$

Dans le cas des réactions où seuls des gaz sont impliqués, il est souvent pratique d'exprimer la constante d'équilibre en termes de pressions partielles:

$$K_{p(T)} = \frac{(P_C)^\gamma \times (P_D)^\delta}{(P_A)^\alpha \times (P_B)^\beta}$$

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre



### II-1 Constante d'équilibre thermodynamique ( $K_{(T)}$ )

En chimie générale, on admet que les solutions et les gaz sont parfaits, ce qui implique  $\gamma_i \approx 1$  et donc:

$$K_{c(T)} = \frac{[C]^\gamma \times [D]^\delta}{[A]^\alpha \times [B]^\beta} \quad K_{p(T)} = \frac{(P_C)^\gamma \times (P_D)^\delta}{(P_A)^\alpha \times (P_B)^\beta}$$

On rencontre dans ce cas des *constantes d'équilibre dimensionnées* notées:

$K_{p(T)}$  relatives aux pressions partielles (atm<sup>m</sup>)

$K_{c(T)}$  relatives aux concentrations (M<sup>m</sup>)

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre



### II-2 Relation entre $K_c$ et $K_p$

D'après la loi des gaz parfaits:  $PV = nRT$

Pour un constituant i:  $P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT$ ;  $P_i = C_i RT$

$$K_{p(T)} = \frac{(P_C)^\gamma \times (P_D)^\delta}{(P_A)^\alpha \times (P_B)^\beta} \Rightarrow K_{p(T)} = \frac{([C] \times RT)^\gamma \times ([D] \times RT)^\delta}{([A] \times RT)^\alpha \times ([B] \times RT)^\beta} = \frac{[C]^\gamma \times [D]^\delta}{[A]^\alpha \times [B]^\beta} \times (RT)^{\Delta v}$$

Avec  $\Delta v = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$

$$K_{c(T)} = \frac{[C]^\gamma \times [D]^\delta}{[A]^\alpha \times [B]^\beta}$$

De la relation précédente on tire:

$$K_{p(T)} = K_{c(T)} \times (RT)^{\Delta v}$$

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre



### II-2 Relation entre $K_c$ et $K_p$

$$K_{p(T)} = K_{c(T)} \times (RT)^{\Delta v}$$

Avec  $\Delta v = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$

**Remarques:** En général, les pressions partielles sont exprimées en atm et les concentrations en mol/L;  $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $T^\circ$  en Kelvin

Si  $\Delta v = 0$ ,  $K_{p(T)} = K_{c(T)}$



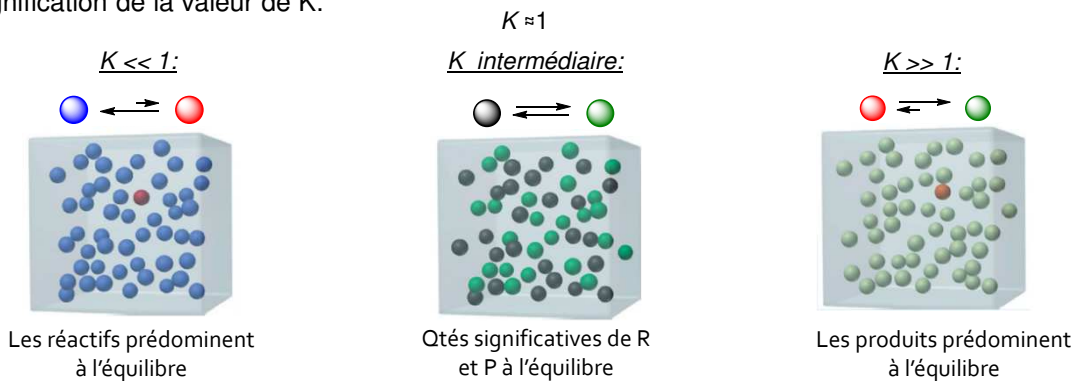
## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie



### II-3 Signification de la valeur de K

Signification de la valeur de K:



## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie



### II-4 Expression de K et calcul de sa valeur

#### ❖ Cas des équilibres homogènes gazeux

Il est possible d'utiliser les constantes d'équilibre relatives aux pressions partielles ( $K_p$ ) ou aux concentrations ( $K_c$ ) pour décrire un mélange homogène gazeux. Il est également possible d'utiliser les **fractions molaires** ou le **nombre de moles**.

#### Fractions molaires:

Pour un mélange de gaz parfaits en équilibre à  $t^\circ$  T dans un volume V à la pression  $P_{eq}$  de l'équilibre, on appelle fraction molaire d'un constituant  $X_i$

$$X_i = \frac{n_i \text{ nombre de moles du constituant } i}{N \text{ nombre de moles total}}$$

$$P_i V = n_i R T$$

$$P_{eq} V = N R T$$

$$\Rightarrow \frac{P_i}{P_{eq}} = \frac{n_i}{N} = X_i$$

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre



### II-4 Expression de K et calcul de sa valeur

❖ *Cas des équilibres homogènes gazeux*

$$\frac{P_i}{P_{eq}} = \frac{n_i}{N} = X_i$$

Fractions molaires:

$$K_{p(T)} = \frac{(P_C)^{\gamma} \times (P_D)^{\delta}}{(P_A)^{\alpha} \times (P_B)^{\beta}}$$

$$P_i = X_i \cdot P_{eq}$$



$$K_{p(T)} = \frac{(X_C)^{\gamma} \times (X_D)^{\delta}}{(X_A)^{\alpha} \times (X_B)^{\beta}} \times (P_{eq})^{\Delta v}$$

Nombre de moles:

$$K_{p(T)} = \frac{(P_C)^{\gamma} \times (P_D)^{\delta}}{(P_A)^{\alpha} \times (P_B)^{\beta}}$$

$$P_i = n_i \times \frac{P_{eq}}{N}$$



$$K_{p(T)} = \frac{(n_C)^{\gamma} \times (n_D)^{\delta}}{(n_A)^{\alpha} \times (n_B)^{\beta}} \times \left( \frac{P_{eq}}{N} \right)^{\Delta v}$$

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

### II-4 Expression de K et calcul de sa valeur

❖ *Cas des équilibres homogènes liquides*

L'équilibre est décrit grâce à la constante d'équilibre relative aux concentrations ( $K_c$ ).

Etant donné que les liquides, de même que les solides purs sont quasiment incompressibles, **leur concentration** à une température déterminée **ne varie pas de manière significative**. Ils exercent, par conséquent une influence constante sur l'équilibre réactionnel et c'est pourquoi **on ne les fait pas figurer dans l'équation**. Il en sera toujours de même pour les solvants.

L'expression de K inclut uniquement les espèces pour lesquelles les concentrations changent lorsqu'on s'approche de l'équilibre.

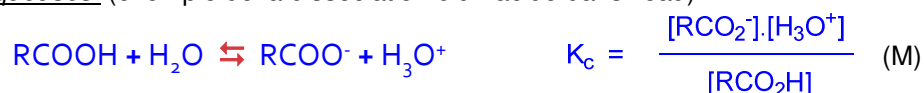
## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

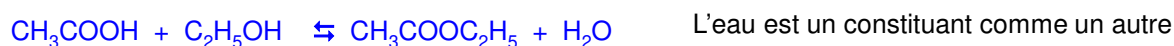
### II-4 Expression de K et calcul de sa valeur

#### ❖ Cas des équilibres homogènes liquides

Cas des solutions aqueuses: (exemple de la dissociation d'un acide dans l'eau)



Cas des mélanges liquides non dilués: (exemple de l'équilibre d'estérification)



in.	1	1	0	0	$K_c = \frac{[\text{Ester}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Acide}][\text{Alcool}]} = \frac{0,67 \times 0,67}{0,33 \times 0,33} = 4,12$
éq	0,33	0,33	0,67	0,67	

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

### II-4 Expression de K et calcul de sa valeur

#### ❖ Cas des équilibres hétérogènes

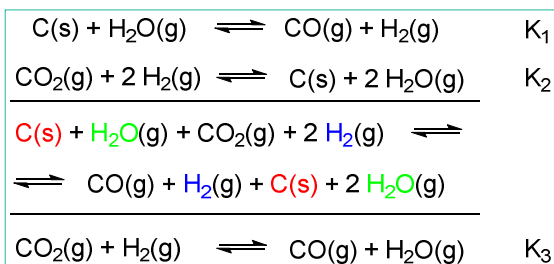
On montre expérimentalement que les solides n'interviennent pas dans les expressions de la loi d'action de masse. Les calculs peuvent donc porter sur une phase unique (gaz ou liquide). Les *activités des solides étant assimilées à 1*, on est ramené au cas d'un équilibre homogène pour lequel les pressions partielles (tension de vapeur des solides) sont constantes.



$$K_{p(T)} = \frac{(P_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) \times (P_{\text{H}_2})^4}{(P_{\text{Fe}})^3 \times (P_{\text{H}_2\text{O}})^4} \quad \Rightarrow K_{p(T)} = \frac{(P_{\text{H}_2})^4}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

### II-5 Combinaison de plusieurs équilibres



$$\begin{array}{l}
 K_1 = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^2} \\
 K_3 = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^2}
 \end{array}$$

La constante d'équilibre résultant de l'addition de deux (ou plusieurs) équilibres est le produit des constantes de chaque équilibre.

$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

### Exercice:

Soit la réaction de synthèse du méthanol:  $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$

Avec les concentrations initiales suivantes:

$$[\text{CO}]_0 = 2,00 \text{ M}, [\text{H}_2]_0 = 0,50 \text{ M}, [\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 0,00 \text{ M}.$$

A l'équilibre,  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,20 \text{ M}$ . Calculer les valeurs de  $[\text{CO}]$  et  $[\text{H}_2]$  à l'équilibre. Calculer K

### Solution:

D'une manière analogue, on calcule que  $[\text{H}_2]$  à l'équilibre est:

$$\begin{array}{l}
 [\text{H}_2]_{\text{consommé}} = 2 \times [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{produit}} = 0,40 \text{ M} \\
 [\text{H}_2]_{\text{eq}} = [\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_{\text{consommé}} = 0,50 \text{ M} - 0,40 \text{ M} = 0,10 \text{ M}
 \end{array}$$

On a, à partir de la stoechiométrie de la réaction:

$$\begin{array}{l}
 [\text{CO}]_{\text{consommé}} = [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{produit}} = 0,20 \text{ M} \\
 [\text{CO}]_{\text{eq}} = [\text{CO}]_0 - [\text{CO}]_{\text{consommé}} = 2,00 \text{ M} - 0,20 \text{ M} = 1,80 \text{ M}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 K_c = [\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^2 \\
 = 0,20 / (1,80 \cdot 0,10^2) \\
 = 11,11 \text{ M}^{-2}
 \end{array}$$

## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

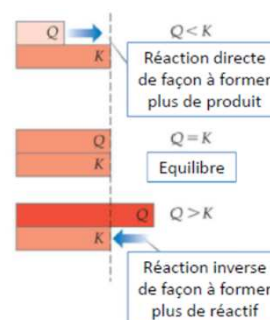
PASS - LASS / Pharmacie



### II-6 Le quotient réactionnel (Q)

- ❖ Q décrit le même rapport que l'expression de la constante d'équilibre, mais pour un système qui n'est pas à l'équilibre. Q donne le rapport entre les concentrations en produit et en réactif à tout moment d'une réaction.
- ❖ La valeur de Q indique dans quel sens doit évoluer la réaction pour atteindre l'équilibre.

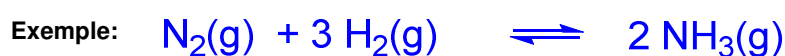
$$Q = \frac{[C]^\gamma \times [D]^\delta}{[A]^\alpha \times [B]^\beta}$$



## II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

### II-6 Le quotient réactionnel (Q)



$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{p_{N_2} \cdot (p_{H_2})^3} = 6,6 \times 10^5 \text{ atm}^{-2}$$

Si l'on part dans les conditions suivantes:

- ❖  $p_{NH_3} = 1 \text{ atm}$ ,  $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$  et  $p_{N_2} = 1 \text{ atm}$

$Q = 1 \ll K_p$  donc la réaction évolue dans le sens de la formation de l'ammoniac

- ❖  $p_{NH_3} = 1 \text{ atm}$ ,  $p_{H_2} = 0,01 \text{ atm}$  et  $p_{N_2} = 0,01 \text{ atm}$

$Q = 10^8 \gg K_p$  donc la réaction évolue dans le sens de la dissociation de l'ammoniac

## III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

### III-1 Loi générale de modération – loi de contrariété

Également nommée 1ère loi de *LE CHÂTELIER*.

Lorsqu'un système est en équilibre, toute modification d'un des facteurs de l'équilibre ( $T^\circ$ , P, [ ]) à condition qu'elle se produise seule, provoque une rupture de l'équilibre avec une évolution dans le sens opposé à la variation considérée.

## III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

### III-2 Influence de la température – loi de Van't Hoff

A pression constante si on augmente la  $T^\circ$ , l'équilibre va se déplacer *dans le sens de la réaction endothermique* ( $\Delta H > 0$ ), sens dans lequel il y a consommation d'énergie. Réciproquement la diminution de la  $T^\circ$  provoque un déplacement de l'équilibre *dans le sens de la réaction exothermique* ( $\Delta H < 0$ ).

Exemples :

glace (s)	$\rightleftharpoons$	eau (l)	$\Delta H > 0$
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$		$\Delta H > 0$
Synthèse de $\text{NH}_3$			$\Delta H < 0$

**Remarque:** Il existe des équilibres *athermiques* ( $\Delta H = 0$ ), la  $T^\circ$  est alors sans influence (réaction d'estérification).

## III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

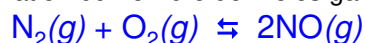
PASS - LASS / Pharmacie

### III-3 Influence de la pression – loi de Le Châtelier

Toute augmentation de pression à T° constante provoque une évolution du système dans le sens d'une diminution de volume ce qui correspond à une diminution du nombre de moles gazeuses et réciproquement.

Exemples : glace (s)  $\rightleftharpoons$  eau (l) si P augmente *sens 1* H<sub>2</sub>O (l)  
 V glace > V eau liquide (exception)  
 Synthèse de NH<sub>3</sub>  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  (*sens 1*)  
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$  (*sens 2*)

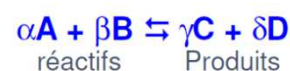
**Remarque** Il existe des équilibres pour lesquels P n'a aucune influence, lorsque la réaction s'effectue sans variation du nombre de moles gazeuses:



## III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

### III-3 Influence de la pression – loi de Le Châtelier



Addition d'un gaz inerte:

Cette addition se fait à T° constante. On utilise l'argon ou tout autre gaz inerte qui ne participe pas à la réaction.

A P=cte      V  $\nearrow$  et N  $\nearrow$  le système évolue vers une  
 $\nearrow$  du nombre de moles de gaz, si  $\Delta v > 0$   
 formation des produits

$$P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT$$

A V=cte      Les concentrations et pressions partielles ne sont pas  
 modifiées, on n'observe donc aucun effet sur l'équilibre.

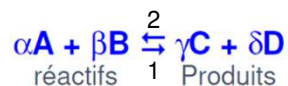
### III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

#### III-4 Influence de la concentration – loi de Le Châtelier

##### Addition d'un constituant du système:

Cette addition se fait à T° constante.



Toute augmentation de la concentration d'un constituant provoque une évolution du système dans le sens de la consommation de ce même constituant.

- Si un réactif est ajouté, l'équilibre est déplacé vers la droite (sens 1);
- Si un produit est ajouté, l'équilibre est déplacé vers la gauche (sens 2).

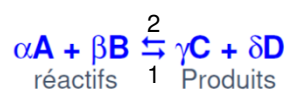
Une modification de concentration n'a pas d'effet sur la valeur de K.

### III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

#### III-4 Influence de la concentration – loi de Le Châtelier

##### Elimination d'un constituant du système:



Toute diminution de la concentration d'un constituant provoque une évolution du système dans le sens de la production de ce même constituant.

- Si un réactif est éliminé, l'équilibre est déplacé vers la gauche (sens 2);
- Si un produit est éliminé, l'équilibre est déplacé vers la droite (sens 1).

Une modification de concentration n'a pas d'effet sur la valeur de K.



### III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

#### III-4 Influence de la concentration – loi de Le Châtelier

Effet de l'addition de  $\text{Cl}_2$  sur l'équilibre suivant:

Concentration (M)	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_5(\text{g})$
Equilibre initial	0.200		0.125		0.600
Perturbation			+0.075		
Nouvelles conditions initiales	0.200		0.200		0.600
	-x		-x		+x
Nouvel équilibre	0.200 - x		0.200 - x		0.600 + x (0.637)*

\* Valeur déterminée expérimentalement

### III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

PASS - LASS / Pharmacie

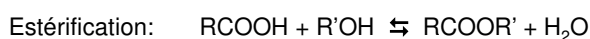
#### III-5 Rendement de réaction

Lorsqu'on réalise la synthèse d'une espèce chimique, la notion de rendement est obligatoirement relative à l'un des réactifs.

*Le rendement (paramètre intensif) est le rapport du nombre de moles du produit obtenues, au nombre de moles obtenues si la réaction était totale; le rendement est donc toujours calculé par rapport au réactif en défaut.*



Dans un procédé de synthèse (industriel), on va chercher à modifier certains paramètres de l'équilibre de façon à optimiser le rendement en produit souhaité.



Utilisation d'un excès d'alcool (si peu coûteux) ou élimination de l'eau formée de façon à déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester.

## IV- Exemples d'équilibres chimiques

PASS - LASS / Pharmacie

Ces problématiques d'équilibres chimiques sont rencontrés dans de nombreux processus tels que:

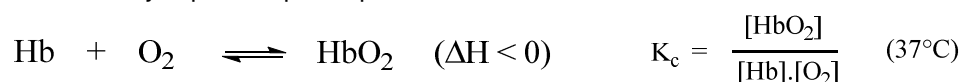
- le transfert de protons (réactions acido-basiques);
- le transfert d'électrons (réactions redox);
- les réactions de précipitation (produit de solubilité);
- les réactions de complexation (fixation d'un ligand à un récepteur);
- de nombreuses réactions dans notre organisme;
- ...

## IV- Exemples d'équilibres chimiques

PASS - LASS / Pharmacie

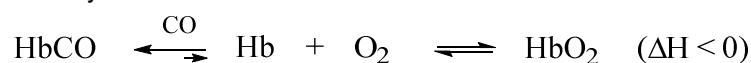
Exemple de l'hémoglobine:

L'hémoglobine (Hb) est une protéine héminique qui lie  $O_2$  (protéine de transport) à son atome de fer(II) et le transporte des poumons jusqu'aux muscles où  $O_2$  est transféré à Mb (protéine de stockage) où il est stocké jusqu'à ce que requis.



- ❖ Dans les poumons où la concentration en  $O_2$  est élevée, l'équilibre est déplacé vers la droite (formation du complexe), l'oxygène se lie à l'hémoglobine.
- ❖ Au niveau des tissus (muscles) où l'oxygène a été utilisé, sa concentration étant plus faible, l'équilibre est déplacé vers la gauche (libération d'oxygène au niveau des muscles).

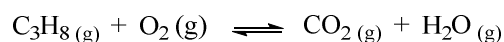
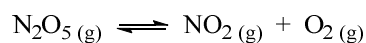
Intoxication au monoxyde de carbone:



## Exercices

PASS - LASS / Pharmacie

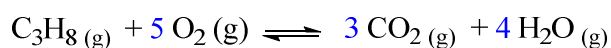
1- Donner l'expression du quotient réactionnel ( $Q_c$ ) pour chacune des réactions suivantes:



Solution:



$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^4 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$$



$$Q_c = \frac{[\text{CO}_2]^3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{C}_3\text{H}_8] \cdot [\text{O}_2]^5}$$

## Exercices

PASS - LASS / Pharmacie

2- Convertir  $K_p$  en  $K_c$ :

Un ingénieur chimiste introduit du calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) dans le gaz de combustion d'une centrale à charbon pour obtenir de la chaux vive ( $\text{CaO}$ ). Trouvez  $K_c$  pour la réaction suivante, la pression de  $\text{CO}_2$  étant exprimées en atmosphères:



Solution:

$$R = 0,0821 \text{ L.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$K_p = K_c(\text{RT})^{\Delta n} \Rightarrow K_c = K_p / (\text{RT})^{\Delta n} \quad \Delta n = 1$$

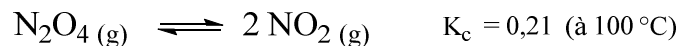
$$K_c = 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot (0,0821 \cdot 1000)^{-1} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ (M)}$$

## Exercices

PASS - LASS / Pharmacie

3- Dans quel sens cette réaction va-t-elle évoluer?:

Soit la réaction suivante:



A un temps donné de la réaction,  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,12 \text{ M}$  et  $[\text{NO}_2] = 0,55 \text{ M}$ . La réaction est-elle à l'équilibre? Si non, dans quel sens va-t-elle évoluer?

Solution:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = (0,55)^2 / (0,12) = 2,5$$

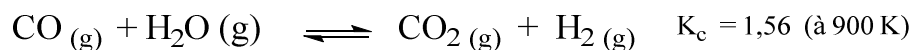
$Q_c > K_c$ , donc la réaction n'est pas à l'équilibre et va évoluer dans le sens 2 (vers la gauche)

## Exercices

PASS - LASS / Pharmacie

4- Déterminer les concentrations à l'équilibre à partir de  $K_c$  et des concentrations initiales:

Soit la réaction suivante:



La réaction est réalisée dans un réacteur de 125 mL avec les quantités initiales suivantes,  $\text{CO} = 0,250 \text{ mol}$  et  $\text{H}_2\text{O} = 0,250 \text{ mol}$ . Quelle est la composition du mélange à l'équilibre?

Solution:

Concentrations initiales,

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,250 / 0,125 = 2,00 \text{ M}$$

Concentration (M)	CO(g)	H <sub>2</sub> O(g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)
Initiale	2,00	2,00	0	0
Variation	-x	-x	+x	+x
Equilibre	2,00 - x	2,00 - x	x	x

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(x)(x)}{(2,00 - x)(2,00 - x)} = \frac{(x)^2}{(2,00 - x)^2}$$

$$\sqrt{K_c} = (x) / (2,0 - x) = 1,25 \Rightarrow x = 1,11 \text{ M} \Rightarrow 2,00 - x = 0,89 \text{ M}$$

Concentrations à l'équilibre:

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,89 \text{ M}$$

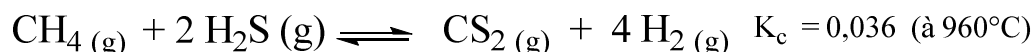
$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 1,11 \text{ M}$$

## Exercices

PASS - LASS / Pharmacie

5- Prédire le sens de la réaction et calculer les concentrations à l'équilibre:

L'unité de recherche et développement d'une entreprise chimique étudie la réaction du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{H}_2\text{S}$ , deux composants du gaz naturel :



La réaction est réalisée dans un réacteur de 250 mL avec les quantités initiales suivantes,  $\text{CH}_4 = 1,00 \text{ mol}$ ,  $\text{CS}_2 = 1,00 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2\text{S} = 2,00 \text{ mol}$  et  $\text{H}_2 = 2,00 \text{ mol}$ . Quelle est la composition du mélange à l'équilibre?

- Dans quelle sens la réaction va-t-elle évoluer pour atteindre l'équilibre?
- Si  $[\text{CH}_4] = 5,56 \text{ M}$  à l'équilibre, quelles sont les concentrations des autres constituants à l'équilibre?

## Exercices

PASS - LASS / Pharmacie



La réaction est réalisée dans un réacteur de 250 mL avec les quantités initiales suivantes,  $\text{CH}_4 = 1,00 \text{ mol}$ ,  $\text{CS}_2 = 1,00 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2\text{S} = 2,00 \text{ mol}$  et  $\text{H}_2 = 2,00 \text{ mol}$ . Quelle est la composition du mélange à l'équilibre?

- Dans quelle sens la réaction va-t-elle évoluer pour atteindre l'équilibre?
- Si  $[\text{CH}_4] = 5,56 \text{ M}$  à l'équilibre, quelles sont les concentrations des autres constituants à l'équilibre?

Solution:

a) Concentrations initiales,  $[\text{CH}_4] = 4,00 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{S}] = 8,00 \text{ M}$ ,  $[\text{CS}_2] = 4,00 \text{ M}$  et  $[\text{H}_2] = 8,00 \text{ M}$ ,

$$Q_c = \frac{[\text{CS}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{[4,0] \cdot [8,0]^4}{[4,0] \cdot [8,0]^2} = 64 \quad Q_c > K_c, \text{ donc la réaction n'est pas à l'équilibre et va évoluer dans le sens 2 (vers la gauche)}$$

## Exercices

PASS - LASS / Pharmacie



La réaction est réalisée dans un réacteur de 250 mL avec les quantités initiales suivantes,  $\text{CH}_4 = 1,00$  mol,  $\text{CS}_2 = 1,00$  mol,  $\text{H}_2\text{S} = 2,00$  mol et  $\text{H}_2 = 2,00$  mol. Quelle est la composition du mélange à l'équilibre?

- a) Dans quelle sens la réaction va-t-elle évoluer pour atteindre l'équilibre?  
 b) Si  $[\text{CH}_4] = 5,56$  M à l'équilibre, quelles sont les concentrations des autres constituants à l'équilibre?

Solution:

b) Concentrations initiales,  $[\text{CH}_4] = 4,00$  M,  $[\text{H}_2\text{S}] = 8,00$  M,  $[\text{CS}_2] = 4,00$  M et  $[\text{H}_2] = 8,00$  M,

$$Q_c = \frac{[\text{CS}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{[4,0] \cdot [8,0]^4}{[4,0] \cdot [8,0]^2} = 64 \quad Q_c > K_c, \text{ donc la réaction n'est pas à l'équilibre et va évoluer dans le sens 2 (vers la gauche)}$$

## Exercices

PASS - LASS / Pharmacie



La réaction est réalisée dans un réacteur de 250 mL avec les quantités initiales suivantes,  $\text{CH}_4 = 1,00$  mol,  $\text{CS}_2 = 1,00$  mol,  $\text{H}_2\text{S} = 2,00$  mol et  $\text{H}_2 = 2,00$  mol. Quelle est la composition du mélange à l'équilibre?

- a) Dans quelle sens la réaction va-t-elle évoluer pour atteindre l'équilibre?  
 b) Si  $[\text{CH}_4] = 5,56$  M à l'équilibre, quelles sont les concentrations des autres constituants à l'équilibre?

Solution:

b)

Concentration (M)	$\text{CH}_4(\text{g})$	$+ 2\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CS}_2(\text{g})$	$+ 4\text{H}_2(\text{g})$
Initiale	4,00	8,00		4,00	8,00
Variation	+x	+2x		-x	-4x
Equilibre	$4,00 + x$	$8,00 + 2x$		$4,00 - x$	$8,00 - 4x$

A l'équilibre,  $[\text{CH}_4] = 5,56$  M, donc  
 $4,00 + x = 5,56$ ,  $x = 1,56$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 8,00 + 2x = 11,12 \text{ M}$$

$$[\text{CS}_2] = 4,00 - x = 2,44 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 8,00 - 4x = 1,76 \text{ M}$$

Merci de votre attention

*Nicolas Gouault / UFR Pharmacie*