

Equilibres chimiques

Nicolas Gouault/UFR Pharmacie-Rennes

UE 8.3: Conception des composés d'intérêt thérapeutique



Objectifs

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

Types d'équilibres:

Equilibre	Réaction	Constante d'équilibre
Réaction partielle	$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	K_{eq} Constante d'équilibre thermodynamique
Dissociation Acide-Base	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$	K_A Constante de dissociation acide
Solubilité	$MA \rightleftharpoons M^{n+} + A^{n-}$	K_S Produit de solubilité
Formation d'un complexe	$M^{n+} + aL^{b-} \rightleftharpoons ML_a^{(n-ab)+}$	K_d Constante de dissociation
Redox	$A_{red} + B_{ox} \rightleftharpoons A_{ox} + B_{red}$	K_{eq} Constante d'équilibre
Distribution de phase	$A_{H_2O} \rightleftharpoons A_{organic}$	Coefficient de partage (LogP ou LogD)

Une bonne compréhension des phénomènes d'équilibres permet de répondre à certaines questions: quel paramètre modifier de façon à perturber cet équilibre? → notamment pour améliorer le rendement d'une réaction chimique (au niveau industriel par exemple).

I- Notion d'équilibre chimique

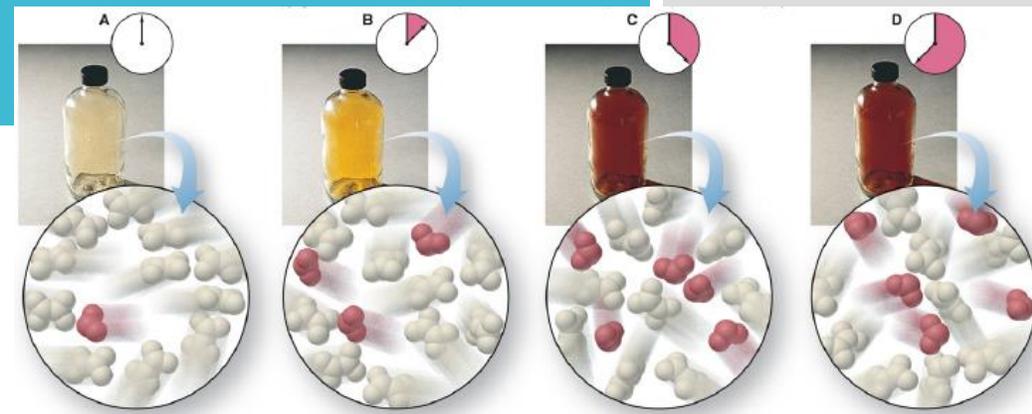
L'étude du bilan des réactions montre sur le plan quantitatif qu'une réaction peut être complète (totale) ou incomplète suivant que l'un des corps réagissant a totalement disparu ou non à la fin de la réaction.



Pour certaines réactions, 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'est formé. Les concentrations des réactifs et produits ne changent plus. Le système a atteint son **état d'équilibre**.

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.

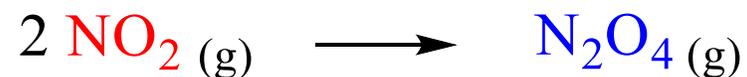
I- Notion d'équilibre chimique



Exemple de réaction non complète :

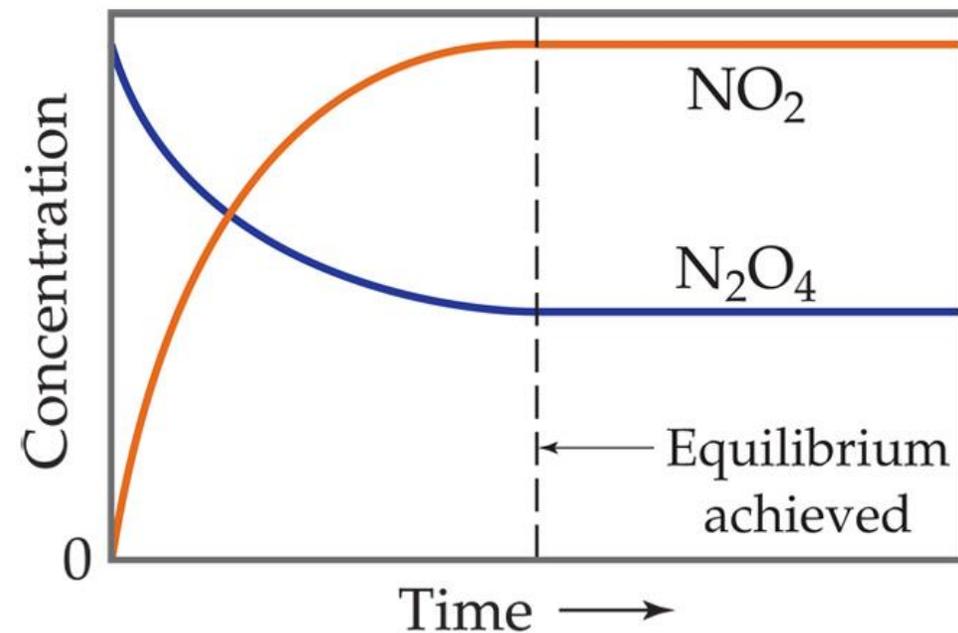
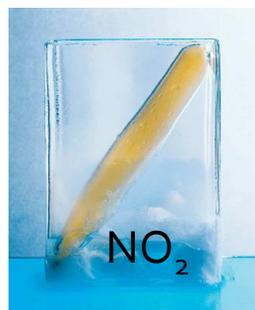


Réaction directe
(dissociation)



Réaction inverse
(dimérisation)

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



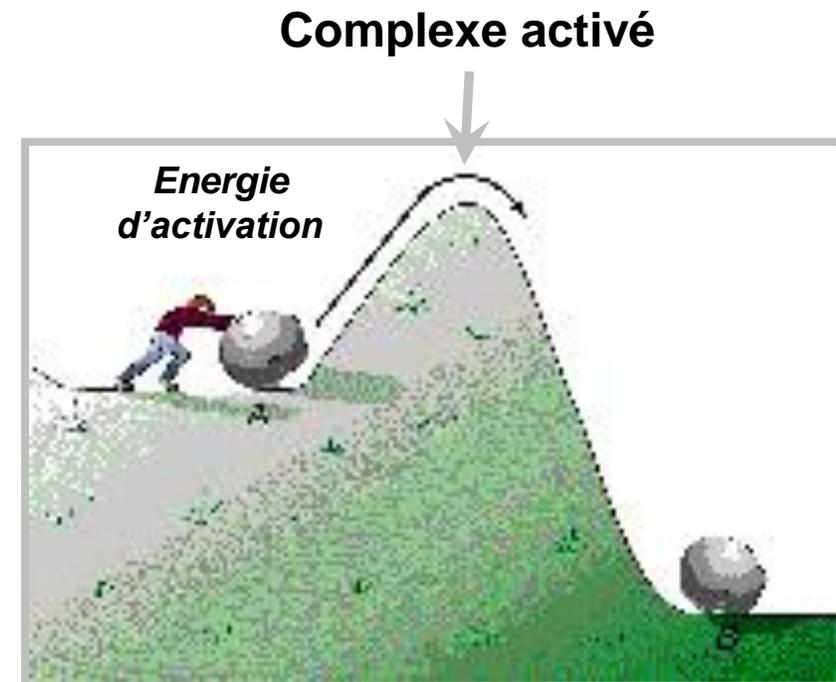
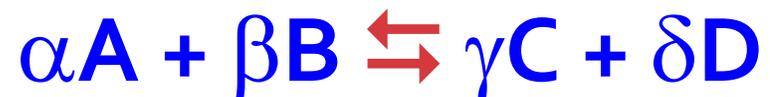
I- Notion d'équilibre chimique

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



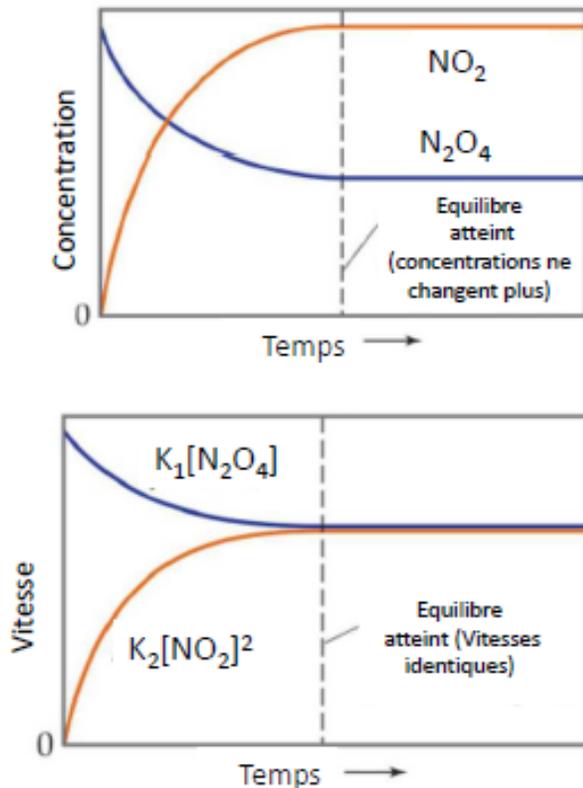
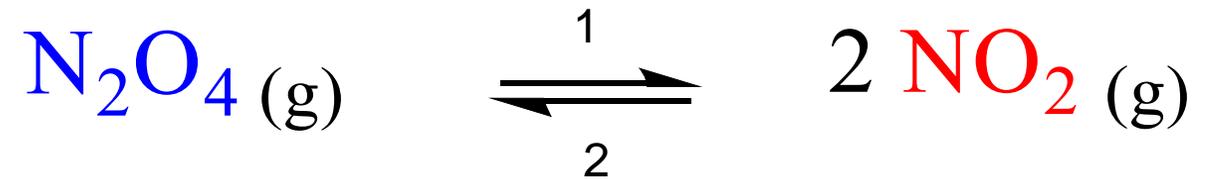
Deux réactions inverses peuvent **coexister dans certains domaines expérimentaux**, mais elles sont alors incomplètes et l'on obtiendra au bout d'un certain temps un **état d'équilibre** entre les quatre corps A, B, C et D.

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**.

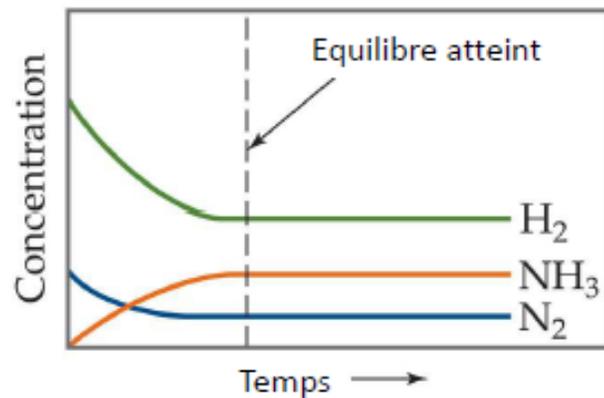
I- Notion d'équilibre chimique

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

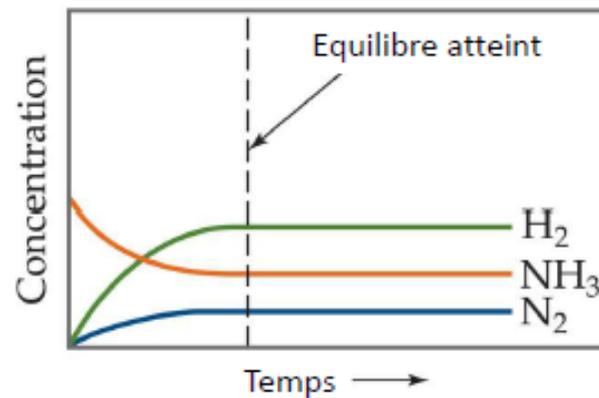


Procédé Haber

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

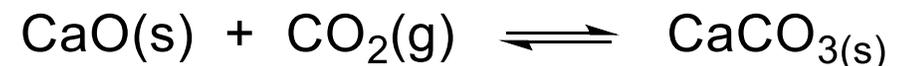
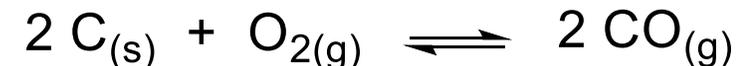
Equilibres homogènes vs hétérogènes

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



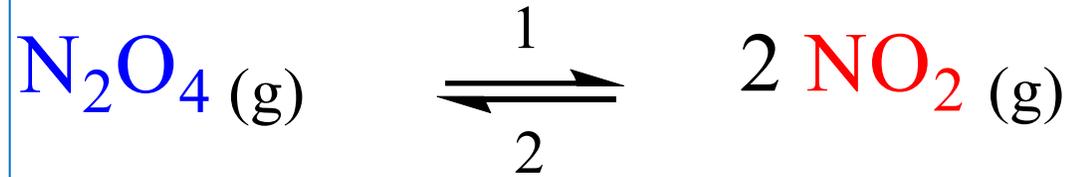
Equilibres hétérogènes: Lorsque le système en équilibre comporte plusieurs phases non miscibles.

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^{ère} fois en 1864 par 2 chimistes norvégiens (Guldberg & Waage).



ou α , β , γ et δ 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.

$$K_{(T)} = \frac{a_C^\gamma \times a_D^\delta}{a_A^\alpha \times a_B^\beta}$$

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

Pour une substance i:

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

γ_i est appelé **coefficient d'activité** (unité: M^{-1} ou 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**.

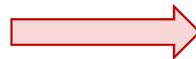
II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre



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:

$$K_{(T)} = \frac{a_C^\gamma \times a_D^\delta}{a_A^\alpha \times a_B^\beta}$$



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

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-2 Relation entre K_c et K_p

On peut déduire la relation entre K_c et K_p en utilisant la loi des gaz parfaits

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

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

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



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

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

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

De la relation précédente on tire:

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

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



II-2 Relation entre K_c et K_p

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

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

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° en Kelvin

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

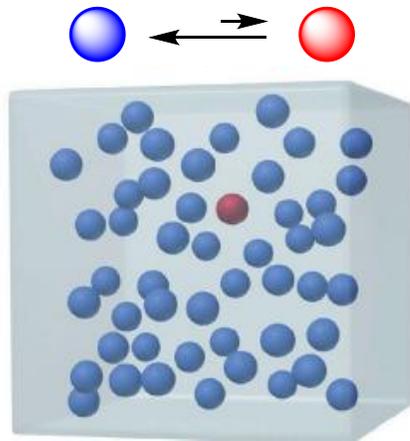
II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre



II-3 Signification de la valeur de K

Signification de la valeur de K:

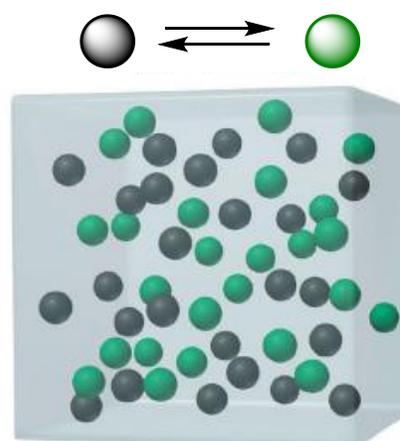
$K \ll 1$:



Les réactifs prédominent
à l'équilibre

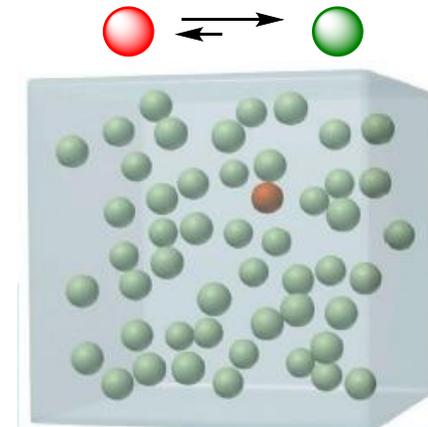
$K \approx 1$ (entre 0,5 et 10)

K intermédiaire:



Qtés significatives de R
et P à l'équilibre

$K \gg 1$:



Les produits prédominent
à l'équilibre

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.

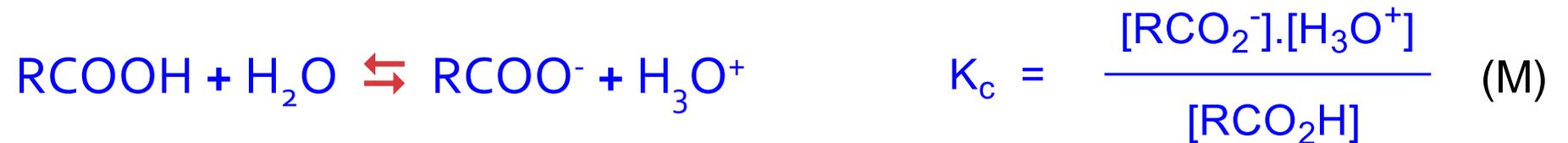
L'expression de K inclut uniquement les espèces pour lesquelles les concentrations changent lorsqu'on s'approche de l'équilibre.

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

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)



L'eau est un constituant comme un autre

in.	1	1	0	0
éq	0,33	0,33	0,67	0,67

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

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

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.



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

$$\Rightarrow K_{p(T)} = \frac{(P_{\text{H}_2})^4}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

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

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:

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

$$[\text{CO}]_{\text{consommé}} = [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{produit}} = 0,20 \text{ M}$$

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = [\text{CO}]_0 - [\text{CO}]_{\text{consommé}} = 2,00 \text{ M} - 0,20 \text{ M} = 1,80 \text{ M}$$

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

$$[\text{H}_2]_{\text{consommé}} = 2 \times [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{produit}} = 0,40 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = [\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_{\text{consommé}} = 0,50 \text{ M} - 0,40 \text{ M} = 0,10 \text{ M}$$

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

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



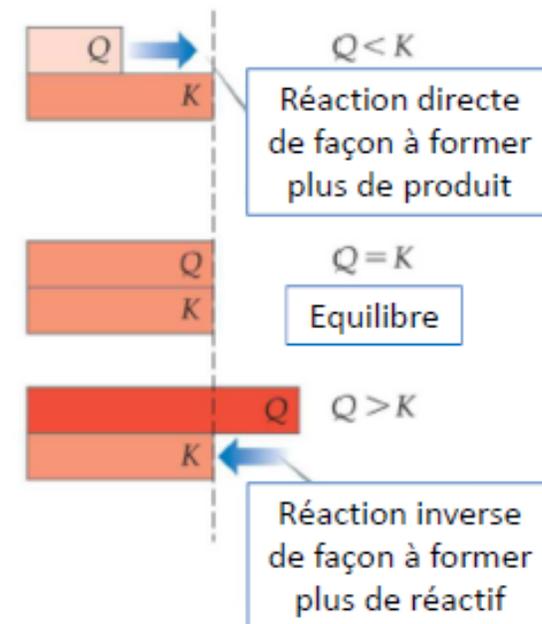
II-6 Le quotient réactionnel (Q)



Prédire le sens de la réaction

- ❖ 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

II-6 Le quotient réactionnel (Q)



$$K_P = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} \cdot (p_{\text{H}_2})^3} = 6,6 \times 10^5 \text{ atm}^{-2}$$

Si l'on part dans les conditions suivantes:

❖ $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ et $P_{\text{N}_2} = 1 \text{ atm}$

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

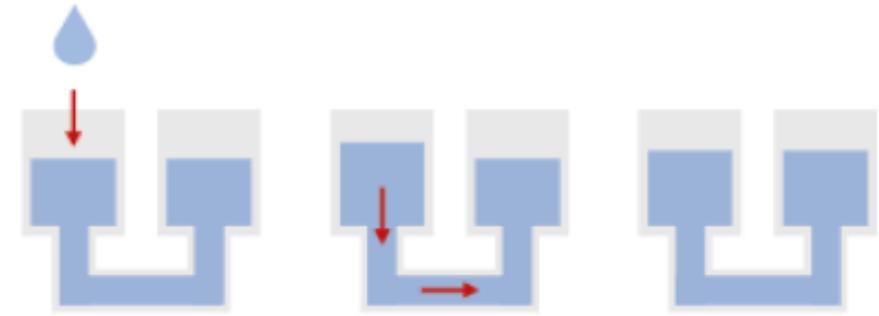
❖ $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 0,01 \text{ atm}$ et $P_{\text{N}_2} = 0,01 \text{ atm}$

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

III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

III-1 Loi générale de modération – loi de contrariété

Également nommée 1ère loi de *LE CHÂTELIER*.

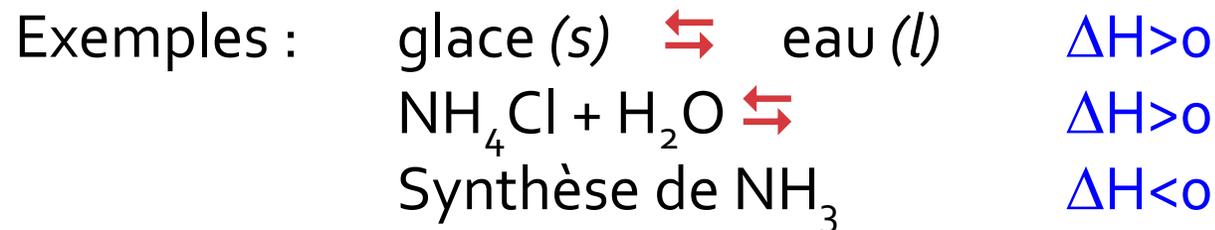


Lorsqu'un système est en équilibre, toute modification d'un des facteurs de l'équilibre (T° , P , $[]$) à condition qu'elle se produise seule, provoque une rupture de l'équilibre avec une évolution dans le sens opposé à la variation considérée.

III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

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

A pression constante si on augmente la T° , 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° provoque un déplacement de l'équilibre *dans le sens de la réaction exothermique* ($\Delta H < 0$).



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

III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

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* H₂O (l)

V glace > V eau liquide (exception)

Synthèse de NH₃ N₂(g) + 3H₂(g) \rightleftharpoons 2NH₃(g) (*sens 1*)

CaCO₃(s) \rightleftharpoons CO₂(g) + CaO(s) (*sens 2*)

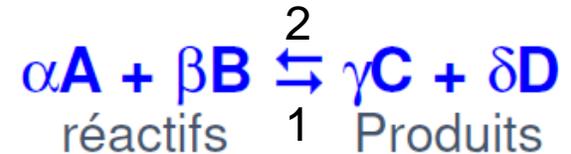
Remarque: Il existe des équilibres pour lesquels P n'a aucune influence, lorsque la réaction s'effectue sans variation du nombre de moles gazeuses:



III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

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.

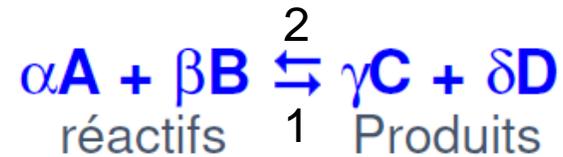
- *Si un réactif est ajouté, l'équilibre est déplacé vers la droite (sens 1);*
- *Si un produit est ajouté, l'équilibre est déplacé vers la gauche (sens 2).*

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

III- Lois qualitatives du déplacement de l'équilibre

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

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

Effet de l'addition de 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

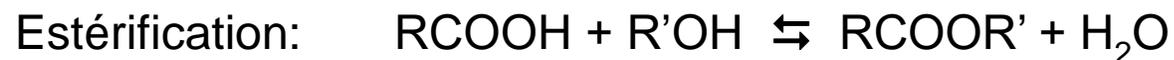
III-5 Rendement de réaction

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

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

Exemple de l'hémoglobine:

L'hémoglobine (Hb) est une protéine hémunique qui lie O₂ (protéine de transport) à son atome de fer(II) et le transporte des poumons jusqu'aux muscles où O₂ est transféré à Mb (protéine de stockage) où il est stocké jusqu'à ce que requis.



- ❖ Dans les poumons où la concentration en O₂ 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).

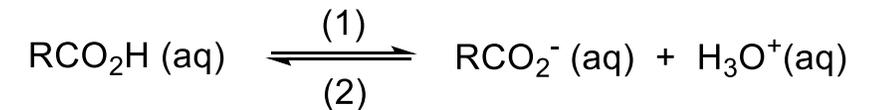
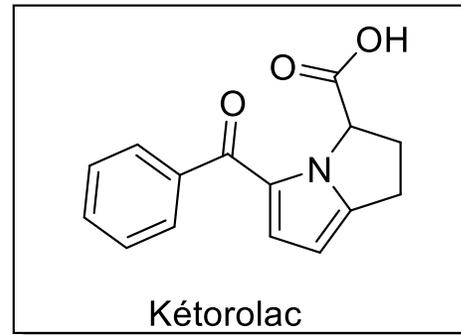
Intoxication au monoxyde de carbone:



IV- Exemples d'équilibres chimiques

Exemple d'équilibre acide-base conjuguée:

Soit l'équilibre suivant concernant le kétorolac (anti inflammatoire non stéroïdien) en solution dans l'eau:



- A- Lorsque l'équilibre chimique est atteint, les réactions 1 et 2 ont lieu à la même vitesse.
- B- La constante d'équilibre est de la forme : $K = [\text{RCO}_2\text{H}]/([\text{H}_3\text{O}^+].[\text{RCO}_2^-])$.
- C- Une diminution de pH déplace l'équilibre dans le sens 1.
- D- Une augmentation de pH déplace l'équilibre dans le sens 1.
- E- Aucune des précédentes propositions n'est exacte.

QCM-2

A

B

C

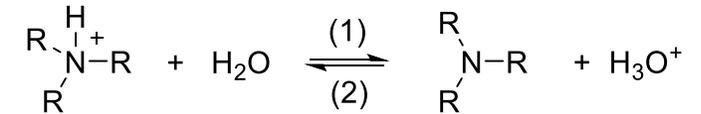
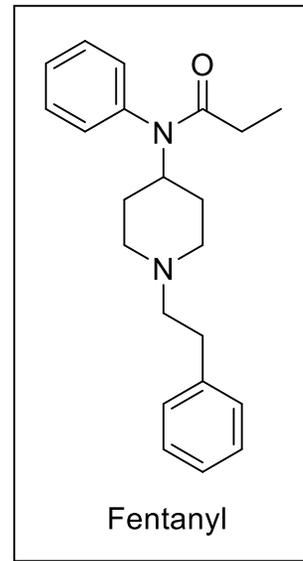
D

E

IV- Exemples d'équilibres chimiques

Exemple d'équilibre acide-base conjuguée:

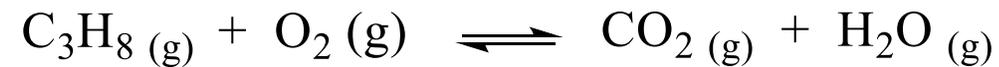
Soit l'équilibre suivant concernant le fentanyl (analgésique opioïde) en solution dans l'eau :



- A- La constante d'équilibre est de la forme : $K = ([\text{R}_3\text{N}].[\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{R}_3\text{NH}^+]$.
- B- Une diminution de pH déplace l'équilibre dans le sens (2).
- C- Une augmentation de pH déplace l'équilibre dans le sens (2).
- D- Une augmentation de pH déplace l'équilibre dans le sens (1).
- E- Aucune des précédentes propositions n'est exacte.

Exercices

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

2- Convertir K_p en K_c :

Un ingénieur chimiste introduit du calcaire (CaCO_3) dans le gaz de combustion d'une centrale à charbon pour obtenir de la chaux vive (CaO). Trouvez K_c pour la réaction suivante, la pression de CO_2 étant exprimées en atmosphères:



Solution:

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

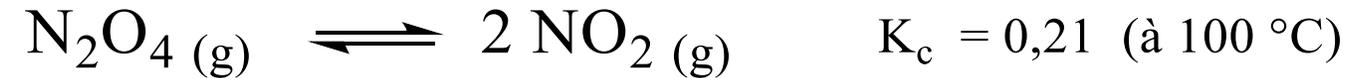
$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = K_p / (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 1$$

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

Exercices

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 quelle sens va-t-elle évoluer?

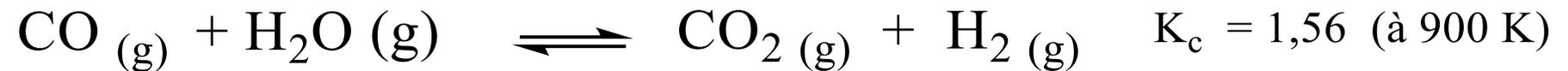
Solution:

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

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

Exercices

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)	$\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$			
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:

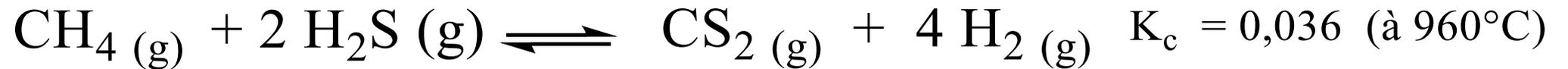
$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,89 \text{ M}$$

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

Exercices

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 CH₄ et du H₂S, deux composants du gaz naturel :



La réaction est réalisée dans un réacteur de 250 mL avec les quantités initiales suivantes, CH₄ = 1,00 mol, CS₂ = 1,00 mol, H₂S = 2,00 mol et H₂ = 2,00 mol. Quelle est la composition du mélange à l'équilibre?

- Dans quelle sens la réaction va-t-elle évoluer pour atteindre l'équilibre?
- Si [CH₄] = 5,56 M à l'équilibre, quelles sont les concentrations des autres constituants à l'équilibre?

Exercices



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:

- 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 $[\text{H}_2] = 8,00 \text{ M}$,

$$Q_c = \frac{[\text{CS}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{[4,0] \cdot [8,0]^4}{[4,0] \cdot [8,0]^2} = 64$$

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

Exercices



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:

b) 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 $[\text{H}_2] = 8,00 \text{ M}$,

$$Q_c = \frac{[\text{CS}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{[4,0] \cdot [8,0]^4}{[4,0] \cdot [8,0]^2} = 64$$

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

Exercices



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:

b)

Concentration (M)	$\text{CH}_4(g) + 2\text{H}_2\text{S}(g) \rightleftharpoons \text{CS}_2(g) + 4\text{H}_2(g)$			
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, $[\text{CH}_4] = 5,56 \text{ M}$, 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