

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

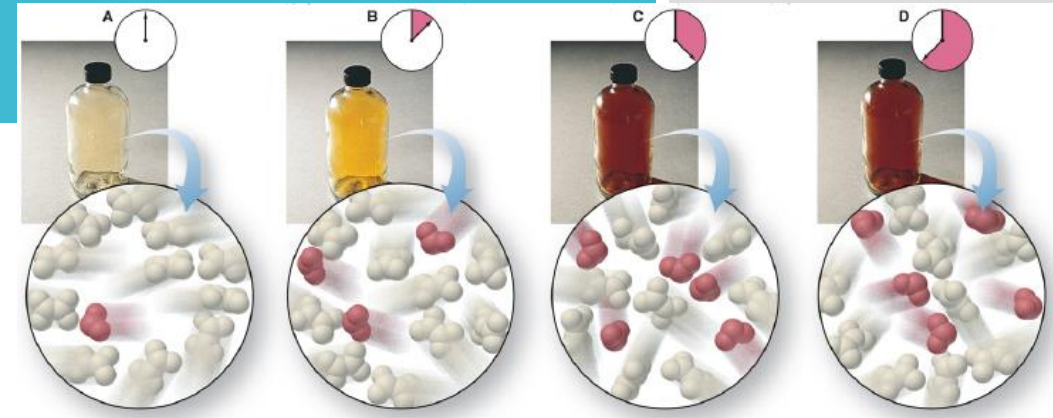
L'étude du bilan des réactions montre sur le plan quantitatif qu'une réaction peut être complète (totale) ou incomplète suivant que l'un des corps réagissant a totalement disparu ou non à la fin de la réaction.



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.

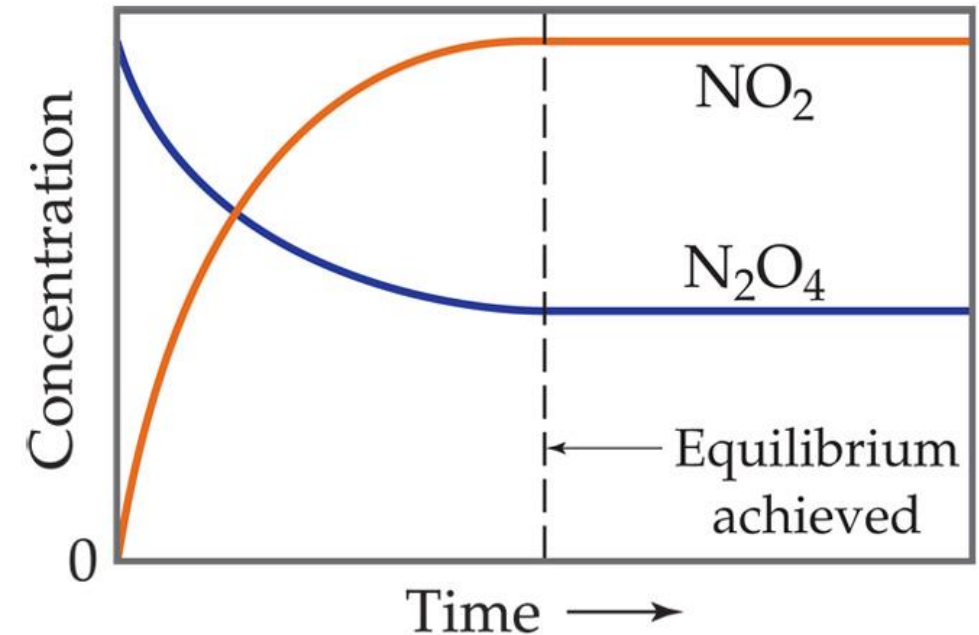
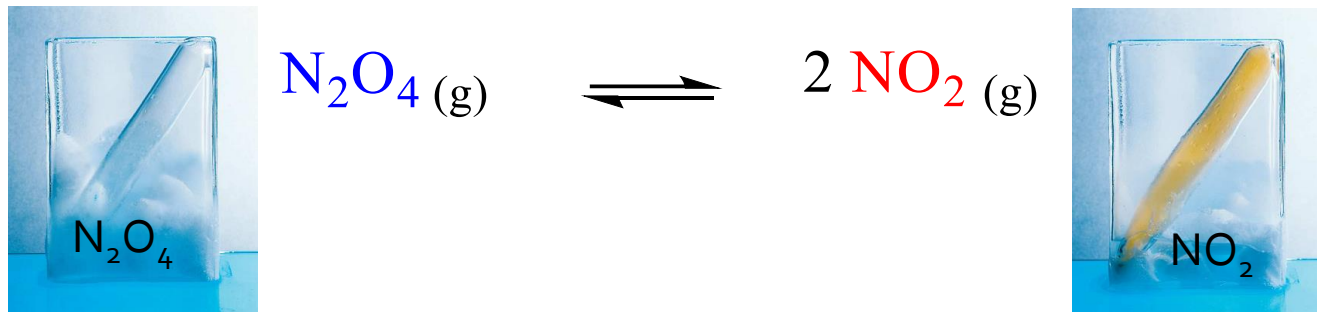
I- Notion d'équilibre chimique



Exemple de réaction non complète :



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



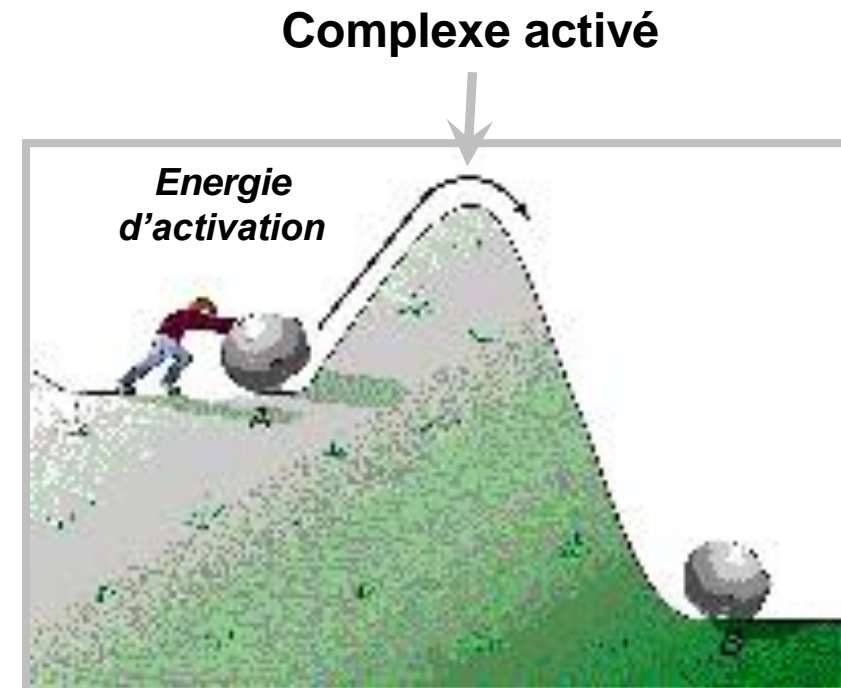
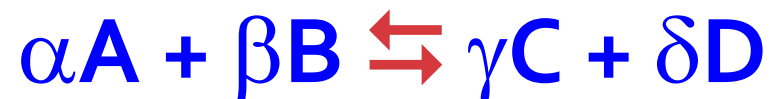
I- Notion d'équilibre chimique

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



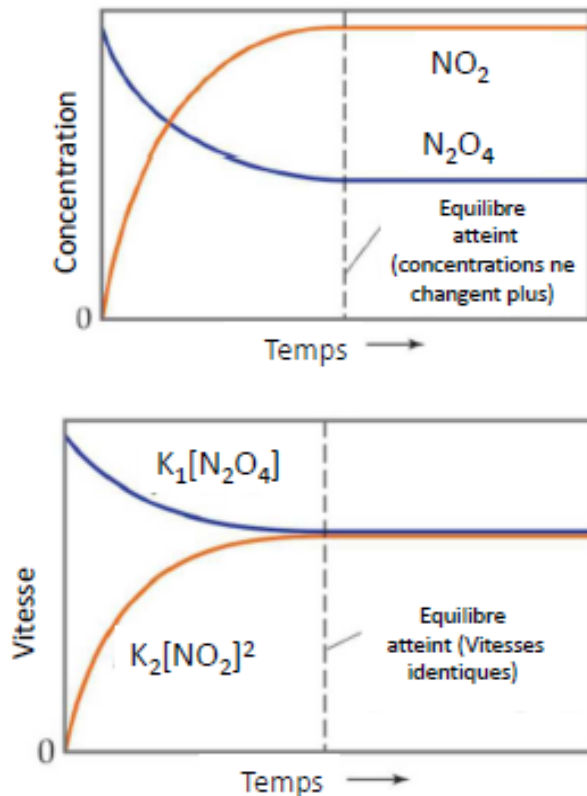
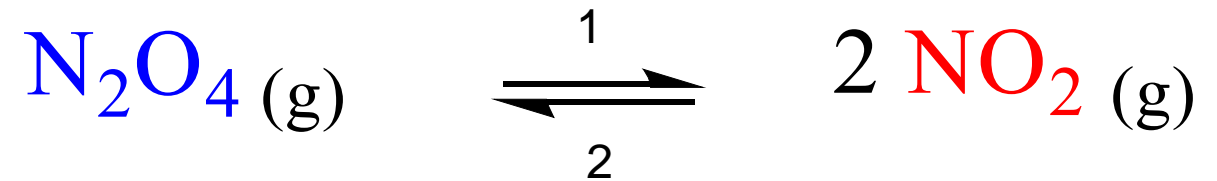
Deux réactions inverses peuvent **coexister dans certains domaines expérimentaux**, mais elles sont alors incomplètes et l'on obtiendra au bout d'un certain temps un **état d'équilibre** entre les quatre corps A, B, C et D.

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**.

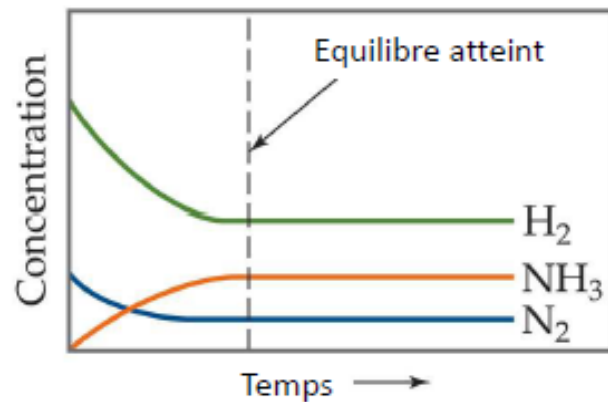
I- Notion d'équilibre chimique

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

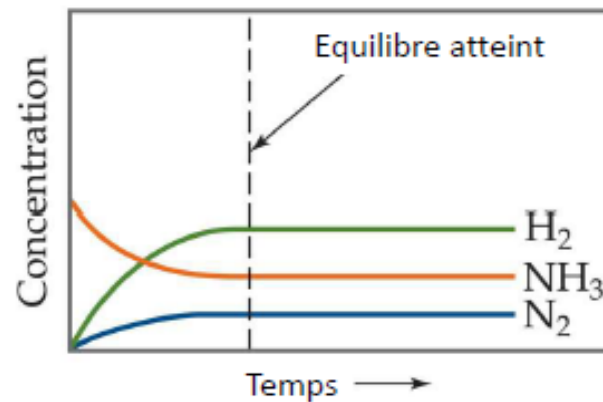


Procédé Haber

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

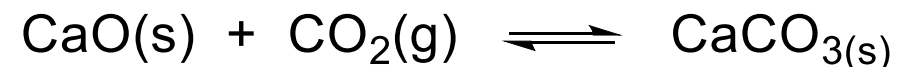
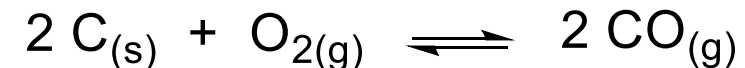
Equilibres homogènes vs hétérogènes

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



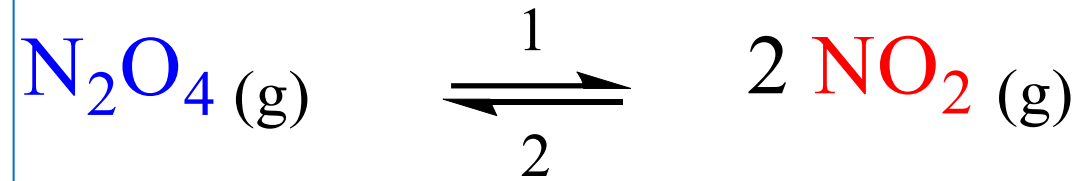
Equilibres hétérogènes: Lorsque le système en équilibre comporte plusieurs phases non miscibles.

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

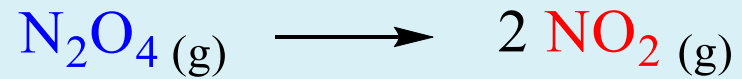


II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre

Considérons la réaction:

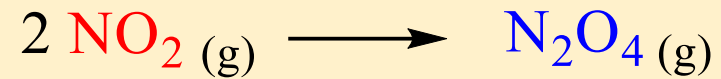


Réaction directe:



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: $P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT$; $P_i = C_i RT$

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



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

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

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

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

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

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

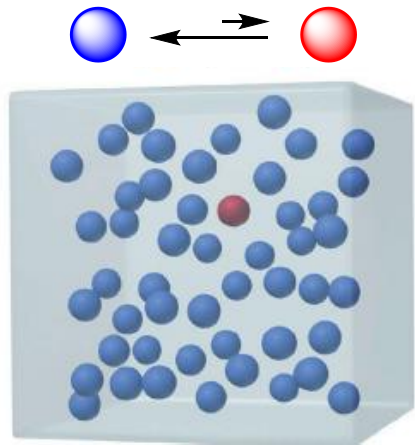
II- Loi d'action des masses-Constante d'équilibre



II-3 Signification de la valeur de K

Signification de la valeur de K:

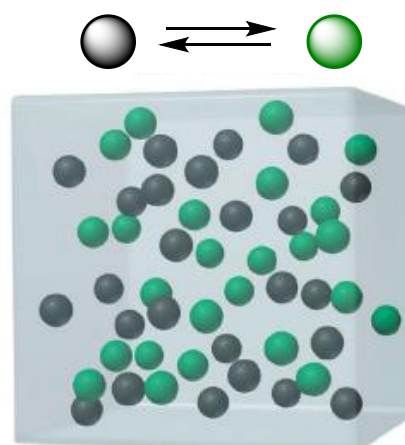
$K \ll 1$:



Les réactifs prédominent
à l'équilibre

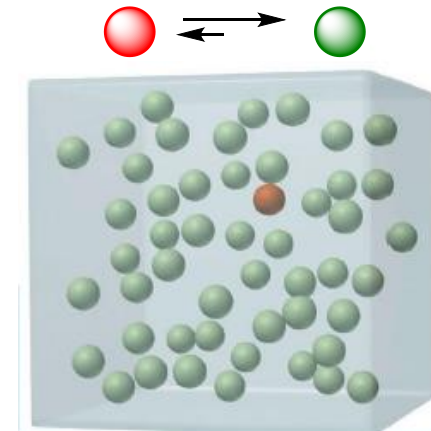
$K \approx 1$ (entre 0,5 et 10)

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.

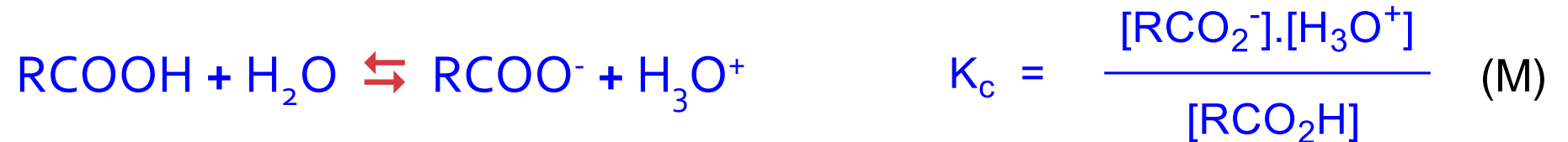
L'expression de K inclut uniquement les espèces pour lesquelles les concentrations changent lorsqu'on s'approche de l'équilibre.

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

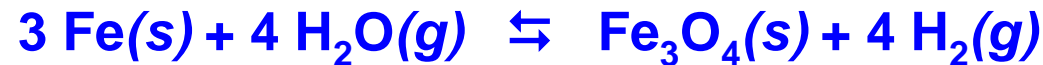
$$K_c = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Acide}] \cdot [\text{Alcool}]} = \frac{0,67 \times 0,67}{0,33 \times 0,33} = 4,12$$

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



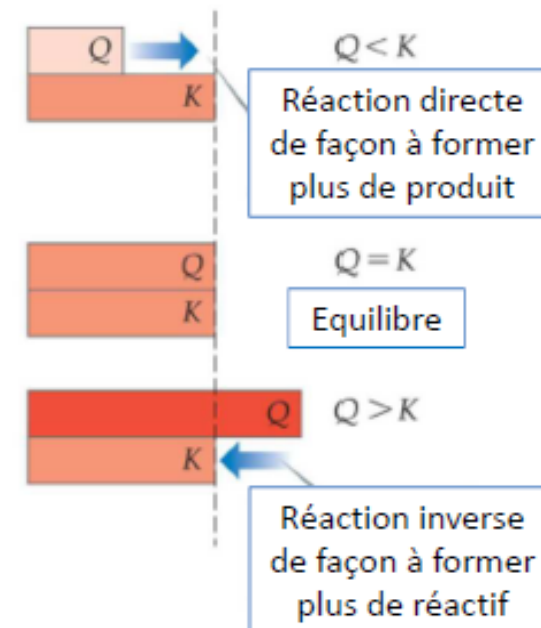
II-6 Le quotient réactionnel (Q)



Prédire le sens de la réaction

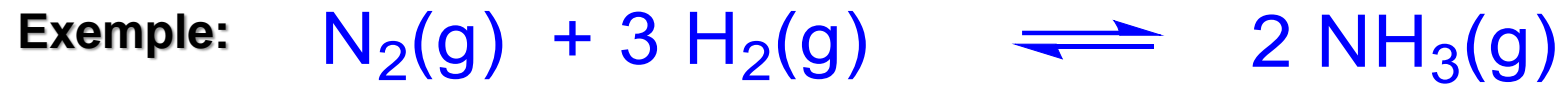
- ❖ Q décrit le même rapport que l'expression de la constante d'équilibre, mais pour un système qui n'est pas à l'équilibre. Q donne le rapport entre les concentrations en produit et en réactif à tout moment d'une réaction.
- ❖ La valeur de Q indique dans quel sens doit évoluer la réaction pour atteindre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

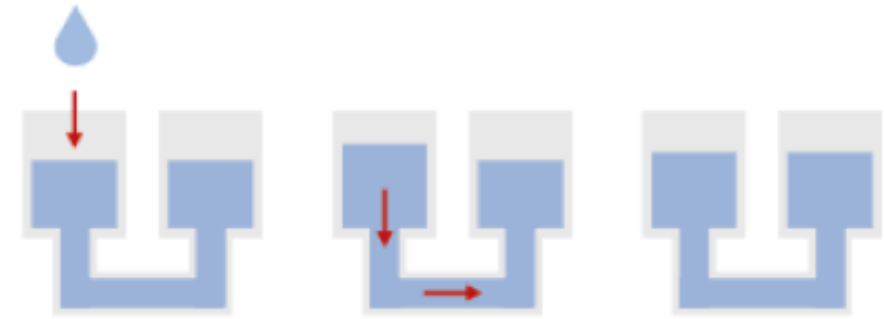
❖ $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 0,01 \text{ atm}$ et $P_{\text{N}_2} = 0,01 \text{ atm}$

$Q = 10^8 \gg K_p$ 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*.

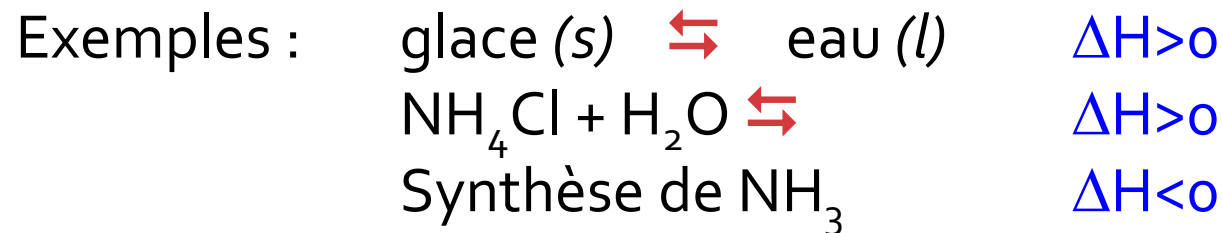


Lorsqu'un système est en équilibre, toute modification d'un des facteurs de l'équilibre (T° , P , $[]$) à condition qu'elle se produise seule, provoque une rupture de l'équilibre avec une évolution dans le sens opposé à la variation considérée.

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.

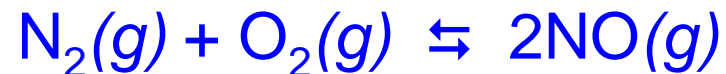
Exemples : glace (s) \rightleftharpoons eau (l) si P augmente *sens 1* H₂O (l)

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*)

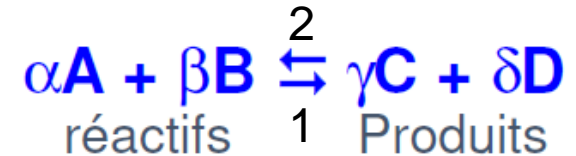
Remarque: Il existe des équilibres pour lesquels P n'a aucune influence, lorsque la réaction s'effectue sans variation du nombre de moles gazeuses:



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.

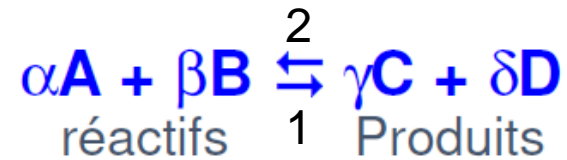
- *Si un réactif est ajouté, l'équilibre est déplacé vers la droite (sens 1);*
- *Si un produit est ajouté, l'équilibre est déplacé vers la gauche (sens 2).*

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

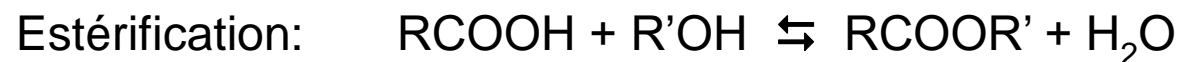
III-5 Rendement de réaction

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

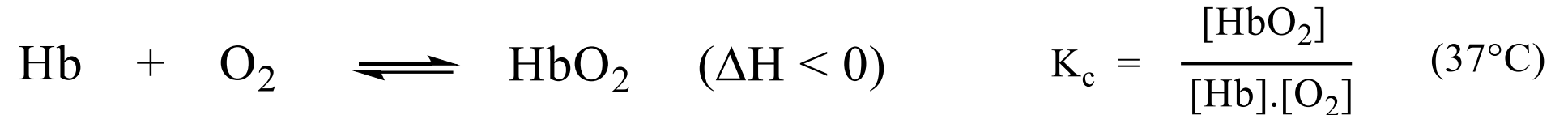
Ces problématiques d'équilibres chimiques sont rencontrés dans de nombreux processus tels que:

- *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

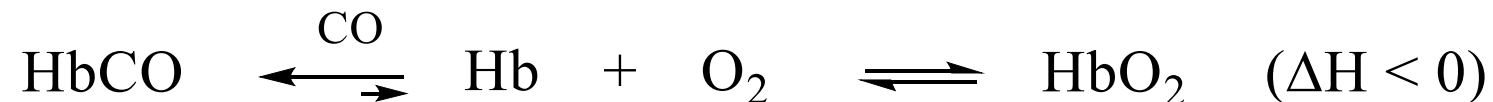
Exemple de l'hémoglobine:

L'hémoglobine (Hb) est une protéine hémunique qui lie 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).

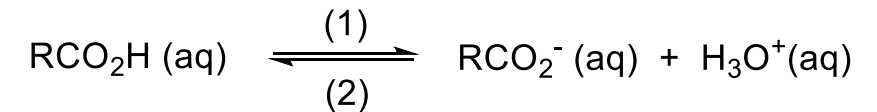
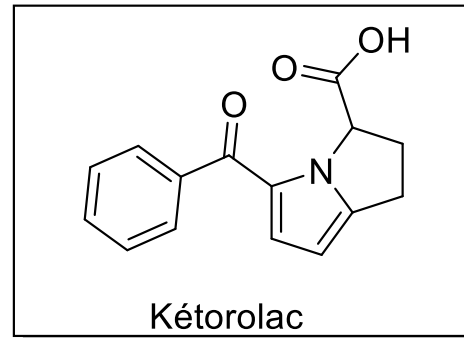
Intoxication au monoxyde de carbone:



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 : $K = \frac{[\text{RCO}_2\text{H}]}{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{RCO}_2^-]}$.
- 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

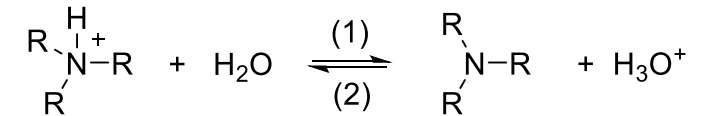
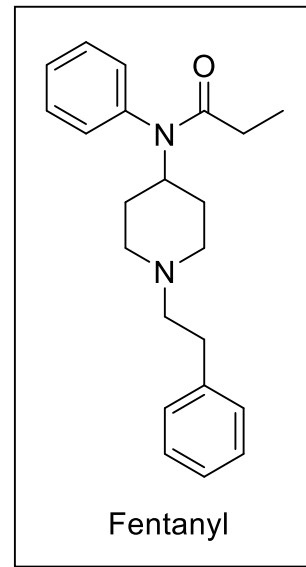
D

E

IV- Exemples d'équilibres chimiques

Exemple d'équilibre acide-base conjuguée:

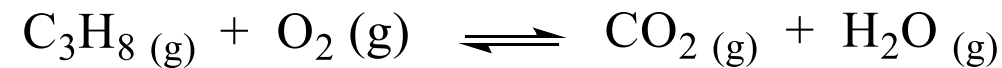
Soit l'équilibre suivant concernant le fentanyl (analgésique opioïde) en solution dans l'eau :



- 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:

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

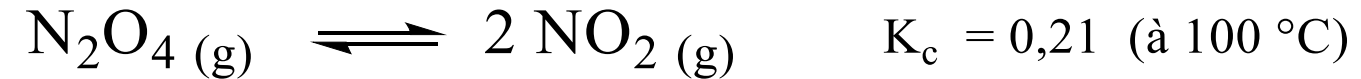
$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = K_p / (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 1$$

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

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?

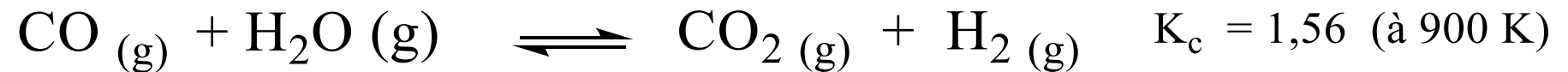
Solution:

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

$Q_c > K_c$, 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:

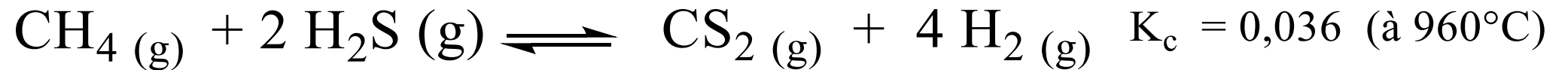
$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,89 \text{ M}$$

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

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 CH_4 et du H_2S , 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



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