

Les équilibres chimiques

Mourad AMARA

- Constante de l'équilibre
- Evolution de l'équilibre
- Déplacement de l'équilibre

« Les transformations chimiques des réactifs en produits sont des réactions généralement incomplètes. Une grande quantité de produits est obtenue, mais il subsiste toujours, des quantités de réactifs dans le mélange n'ayant pas réagi ou sont le résultat de la transformation inverse des produits en réactifs »

I./ Constante de l'équilibre

La variation de l'enthalpie libre permet de prévoir le sens favorable d'une réaction.

Pour un équilibre donné de type :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Tels que a, b, c et d représentent les coefficients stœchiométriques respectifs, on définit, le quotient réactionnel Q, traduisant l'évolution de l'équilibre avant sa stabilisation :

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

Ce quotient réactionnel, augmente au fur et à mesure de l'avancement de la réaction avec l'augmentation de la concentration en produits C et D et la diminution des concentrations des réactifs A et B.

Lorsque l'équilibre s'établit, ce quotient réactionnel devient « constante d'équilibre », et il sera noté K .

A cette valeur de K , l'enthalpie libre de la réaction devient égale à 0.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = 0$$

On obtient donc :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Cette équation montre que, lorsque K est plus grand que 1 (produits supérieurs aux réactifs), l'enthalpie libre standard ΔG^0 est négative, on dira que le sens direct est favorisé.

Lorsque la réaction évolue dans le sens inverse, ΔG^0 sera positif et K inférieur à 1.

Ces calculs peuvent être réalisés sur des équilibres homogènes ou hétérogènes, les variables utilisées : concentrations, pression, nombre de moles en dépendront.

Dans un équilibre homogène, les constituants de l'équilibre forment une seule phase. En général, ils sont dans un état gazeux ou sous forme de liquides miscibles.

Un équilibre hétérogène est constitué de plusieurs phases qui coexistent.

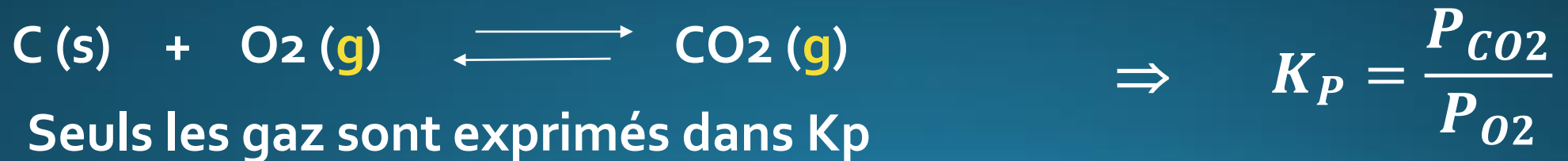


Les quantités des substances gazeuses sont exprimées en pression, alors que les éléments contenus dans des solutions liquides sont exprimés généralement en concentration.

La constante d'équilibre K peut être alors exprimée soit en fonction des pressions (K_p) soit en concentrations (K_c).

Exemple

L'expression de la constante d'équilibre
hétérogène de formation de $\text{CO}_2(\text{g})$:



D'une manière générale, pour un équilibre homogène à l'état gazeux, on écrit :



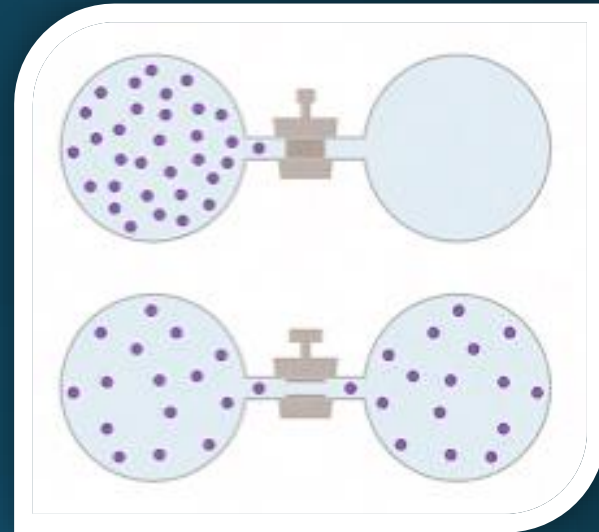
L'expression de la loi d'action de masse exprimée en concentrations donne :

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

La pression partielle est reliée à la concentration par la loi des gaz parfaits :

$$\text{Pour le composé A par exemple, on a : } P_A = \frac{n_A}{V_A} \cdot RT = [A] \cdot RT$$

De la même manière pour les composés B, C et D les pressions seront exprimées en fonction des concentrations respectives.



Par ailleurs, dans le cas d'un mélange homogène gazeux, le volume partiel est confondu avec le volume total : $V_A = V_B = V_C = V_D = V$, on obtient donc, en remplaçant, les pressions par les concentrations :

$$K_P = \frac{([C] \cdot RT)^c \cdot ([D] \cdot RT)^d}{([A] \cdot RT)^a \cdot ([B] \cdot RT)^b} = K_c \cdot (RT)^{c+d-a-b} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Dans cette équation, $R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et Δn représente la variation des coefficients **stœchiométriques des gaz** entre produits et réactifs.

Aussi, la pression totale du mélange est la somme des pressions partielles de chaque constituant gazeux :

$$P_T = \sum P_i = P_A + P_B + P_C + P_D = (n_A + n_B + n_C + n_D) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = n_T \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

La pression partielle devient :

$$P_i = \frac{n_i}{n_T} \cdot P_T = X_i \cdot P_T$$

X_i est la fraction molaire.

Exercice

La décomposition du pentachlorure de phosphore se fait suivant la réaction :



Quelle est la quantité initiale de $\text{PCl}_5 (\text{g})$ qu'il faut introduire à 200°C dans un récipient de 1,5L qui permet l'obtention à l'équilibre d'une concentration de 0,12M de $\text{Cl}_2(\text{g})$. On donne à cette température, $K_p = 1,65$.

Correction de l'exercice

Il s'agit initialement de chercher la valeur de K_c qui peut mener vers le nombre de mole total :

On a l'équation entre K_p et K_c suivante :

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \quad \text{avec } \Delta n = 1 + 1 - 1 = 1 \quad \text{Donc } K_c = 1,65 \cdot (0,082 \cdot 473)^{-1} = \mathbf{0,0425}$$

Or K_c est le rapport des concentrations à l'équilibre

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} \Rightarrow [PCl_5] = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{K_c} = \frac{(0,12)^2}{0,0425} = \mathbf{0,3388 \text{ M}}$$

(les concentrations de Cl_2 et de PCl_3 sont identiques à l'équilibre).

Connaissant le volume de l'enceinte, on en déduit la composition à l'équilibre de chaque espèce exprimée en nombre de mole

$$n = C \cdot V$$

Ce qui donne $n_{PCl_5} = 0,3388 \cdot 1,5 = 0,508 \text{ mol}$ et $n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = 0,12 \cdot 1,5 = 0,18 \text{ mol}$

Le nombre de mol total représente la somme à l'équilibre et correspond aussi à $n_T = n_0 + x$ avec x la quantité ayant disparue ou la quantité produite en Cl_2 ou PCl_3 .

$$n_T = \mathbf{0,508 + 0,18 + 0,18} = n_0 + 0,18 \quad \text{La quantité initiale en } PCl_3 \text{ est } \mathbf{n_0 = 0,688 \text{ mol}}$$

II./ Evolution de l'équilibre

On définit α comme étant le coefficient de dissociation d'un composé donné, exprimé par le rapport de sa quantité dissociée à l'équilibre sur sa quantité initiale :

$$\alpha = \frac{x}{n_0} \quad \text{Avec } 0 < \alpha < 1$$

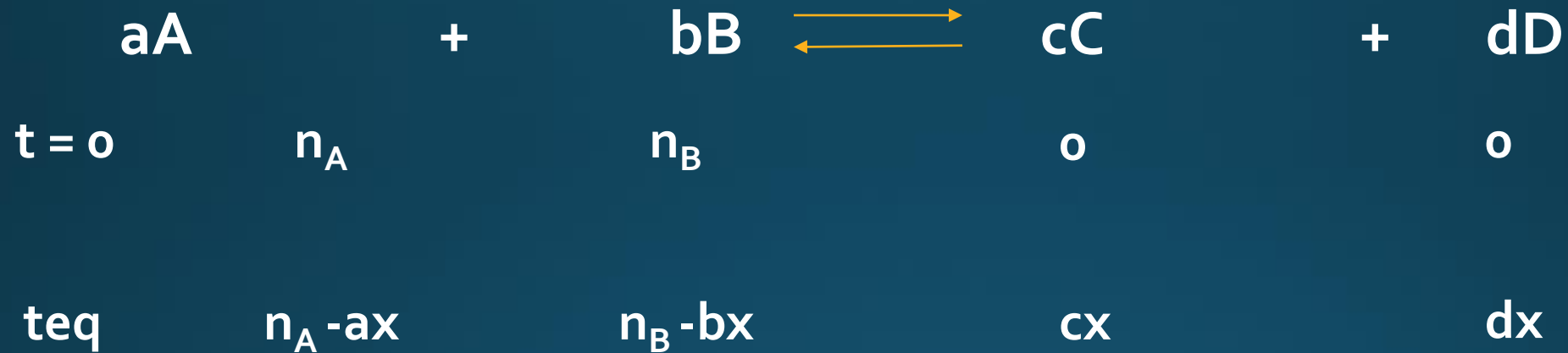
La quantité x est considérée comme étant la quantité dissociée, on peut écrire, pour un coefficient stœchiométrique égal à 1 :

$$n_{eq} = n_0 - x = n_0 - \alpha \cdot n_0 = n_0(1 - \alpha)$$

Pour un composé gazeux, on peut exprimer la même équation en unité de pression

$$\alpha = \frac{P_x}{P_0}$$

D'une manière générale, le coefficient de dissociation est propre à un réactif donné et le taux de dissociation d'un réactif ou la production d'un produit dépend du coefficient stœchiométrique :



Les coefficients de dissociation de A et de B respectivement

$$\alpha_A = \frac{ax}{n_A} \text{ et } \alpha_B = \frac{bx}{n_B}$$

Exercice

On donne pour la réaction de synthèse du méthanol, les concentrations initiales des différents constituants



Composé	$[\text{CO}]_0$	$[\text{H}_2]_0$	$[\text{CH}_3\text{OH}]_0$
Concentration	3,5M	1,6M	1,3M

1. Déterminer la constante d'équilibre K_c , si à l'équilibre, on observe que $[\text{CO}] = 3,2\text{M}$.
2. En déduire K_p , si la température est maintenue à 450°C , ensuite calculer ΔG°

Correction de l'exercice

1. Détermination de K_c

L'état d'avancement de l'équilibre est :

	CO	\leftrightarrow	2H ₂	CH ₃ OH
t=0	3,5		1,6	1,3
teq	3,5-x		1,6-2x	1,3+x

Le raisonnement se fait aussi bien en termes de concentrations qu'en nombre de mole lorsque le volume du récipient est constant.

La concentration restante de CO à l'équilibre est donnée égale à 3,2M. Ceci correspond à :

$$3,5 - x = 3,2 \Rightarrow x = 0,3M \quad [CO] = 3,2M ; [H_2] = 1,6 - 2x = 1M ; [CH_3OH] = 1,3 + x = 1,6M$$

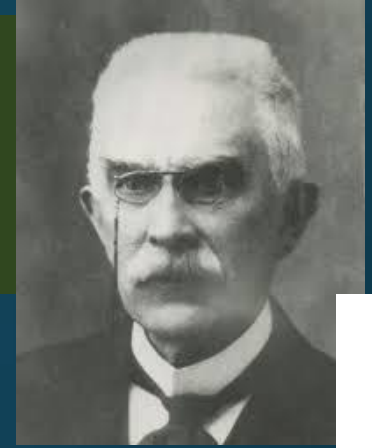
$$\text{La constante d'équilibre est alors } K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO].[H_2]^2} = \frac{1,6}{3,2 \cdot (1)^2} = 0,5$$

2. Calcul de K_p et ΔG°

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 0,5 \cdot (0,082 \cdot 723)^{-2} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p \Rightarrow \Delta G^\circ = -8,31 \cdot 723 \cdot \ln(1,4 \cdot 10^{-4}) = 53,315 \text{ kJ}$$

III./ Déplacement de l'équilibre



PRINCIPE DE LECHATTELIER

Un système en équilibre peut être sujet à une perturbation due au milieu extérieur, l'équilibre se déplace dans un sens ou dans l'autre jusqu'à stabilisation. D'une manière générale, l'équilibre se déplace dans le sens opposé à la modification.

Les paramètres pouvant agir sur un équilibre sont la pression, la température et le nombre de moles.



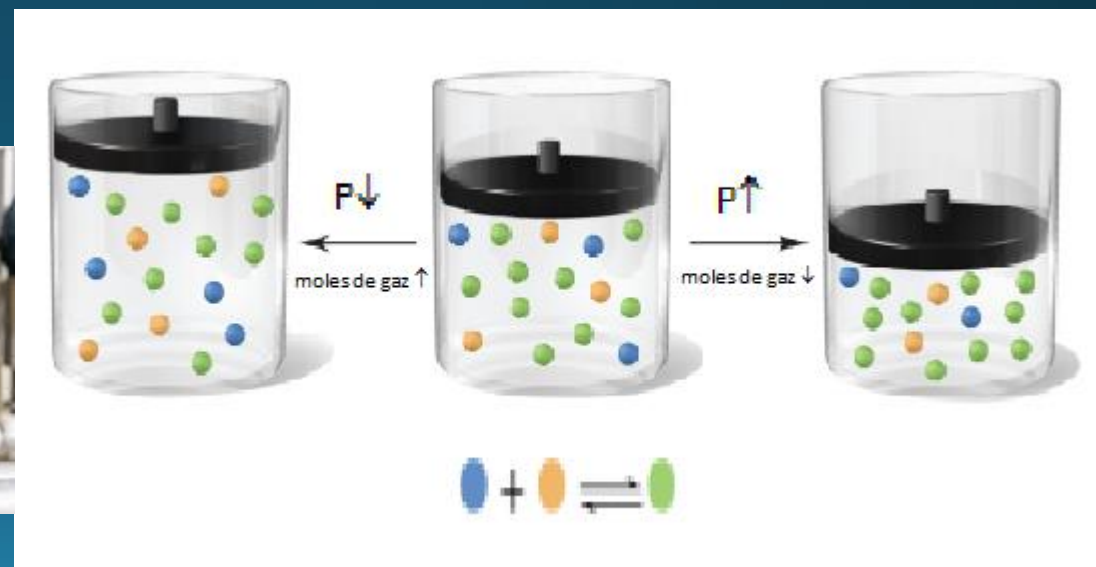
Effet de la pression

L'augmentation de la pression favorise le sens de diminution du nombre de mole des composés gazeux



- Lorsque P_T augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 1, car il y a diminution des gaz.

- Pour déplacer l'équilibre dans le sens inverse, il faut diminuer la pression totale



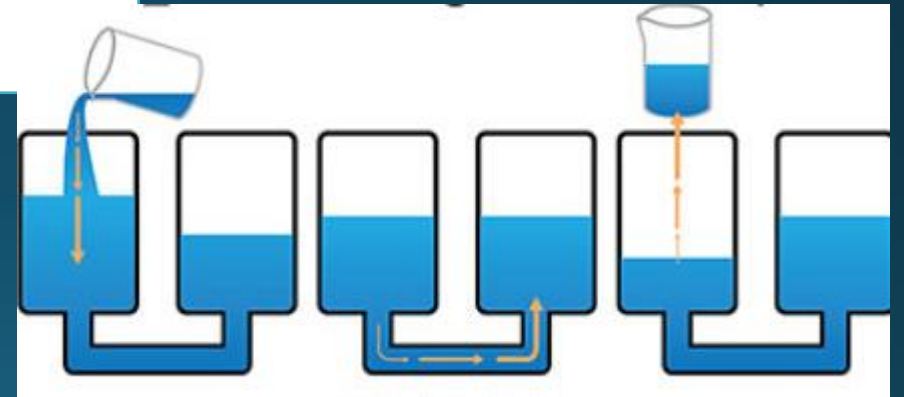
Effet du nombre de moles



L'équilibre se déplace dans le sens de la disparition du composé ajouté.

l'ajout de N_2 ou de O_2 à l'équilibre précédent le fait déplacer dans le sens direct 1

Pour déplacer l'équilibre dans le sens inverse, il faut soit ajouter N_2O_4 soit diminuer N_2 ou O_2 .



Effet de la température

L'augmentation de la température favorise le sens endothermique d'une réaction

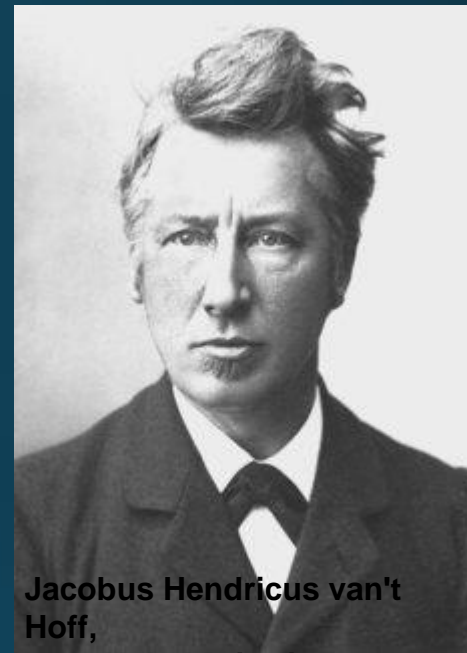
L'équation de Van't Hoff illustre l'effet de la température sur le déplacement d'un équilibre :

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

K_1 et K_2 sont les constantes de l'équilibre aux températures T_1 et T_2 respectivement.



Pour une réaction endothermique $\Delta H > 0$, lorsque T augmente, on aura $T_2 > T_1$, ce qui donne d'après l'équation $K_2 > K_1$ correspondant à une évolution qui favorise l'apparition des produits et la disparition des réactifs, c'est-à-dire, sens direct 1.



Jacobus Hendricus van't Hoff,
1901 Nobel Prize in chemistry

Merci