

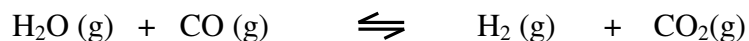
Chapitre 4: Équilibre chimique

4.1 État d'équilibre

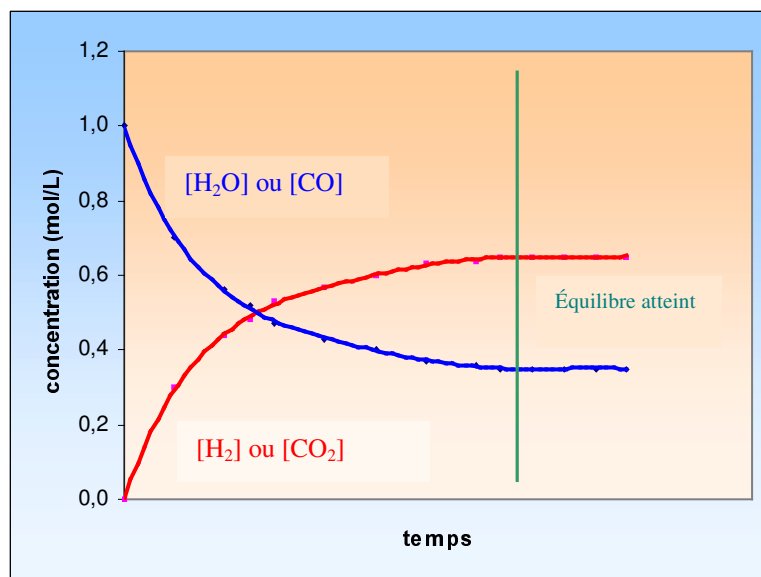
Jusqu'ici, on a traité des réactions complètes, c'est à dire des réactions dans lesquelles tous les réactifs étaient transformés en produits. Plusieurs réactions cependant ne sont pas complètes. Pour certaines, les réactifs se transforment en produits mais, après un certain temps, les produits commencent à réagir ensemble pour redonner les réactifs de départ. Ces réactions sont dites **réactions réversibles**.

Pour celles-ci, on observe que les concentrations des réactifs et des produits deviennent constantes après un certain temps. On dit alors que l'équilibre est atteint.

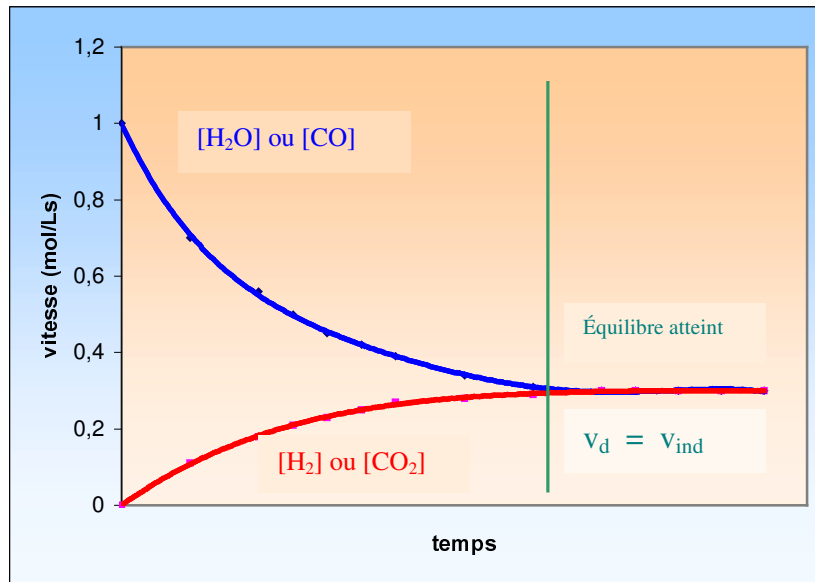
Pour la réaction suivante:



l'équilibre est atteint lorsque les concentrations des réactifs et des produits sont constantes, à droite de la ligne verte (ligne verticale) sur le graphique ci-dessous.

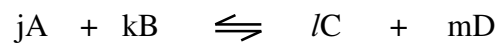


Le graphique qui suit est important car il démontre bien qu'un équilibre chimique est **dynamique**. À l'équilibre, les vitesses directe et indirecte sont égales mais non nulles.



4.2 Constante d'équilibre

Pour une réaction générale:



$$K = \frac{[C]^l [D]^m}{[A]^j [B]^k} \quad \text{par convention} \quad \begin{array}{l} \text{produits} \\ \text{réactifs} \end{array}$$

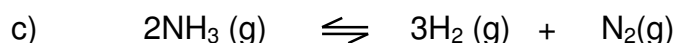
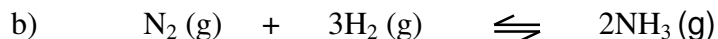
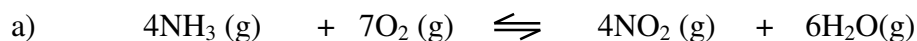
K est constant pour une réaction donnée et une température donnée.

Les [] indiquent une concentration en mol/L.

Les exposants pour chaque substance sont les coefficients stœchiométriques.

Selon les coefficients stœchiométriques ou exposants, K peut avoir des unités. Dans les tables de constante d'équilibre ("Handbook") on ne donne pas les unités. Certains volumes utilisent K_c comme constante d'équilibre. L'indice "c" réfère à une concentration en mol/L.

Exercice 1 : Pour les réactions suivantes, écrivez les expressions d'équilibre :

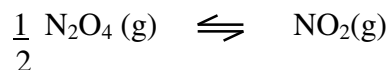


Équation chimique et l'expression de la constante d'équilibre.

Selon les réponses de b) et c) de l'exercice précédent on remarque que les expressions d'équilibre sont inversées. Si pour c) on utilise K' alors

$$K' = \frac{1}{K}$$

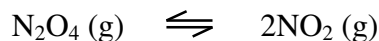
On voit donc que K dépend de la façon dont les **réactions sont écrites**. Voici un autre exemple :



l'expression d'équilibre s'écrit:

$$K = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}}$$

Cette réaction peut aussi s'écrire de la façon suivante:



et son expression d'équilibre (en utilisant K'):

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

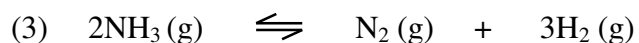
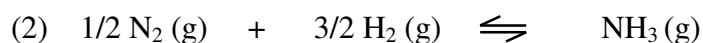
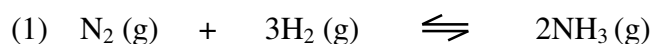
En comparant ces deux relations d'équilibre, on voit que:

$$K' = K^2$$

Exercice 2 : À l'aide des données du tableau de la page suivante vérifiez que $K' = K^2$ pour la réaction que l'on vient d'étudier.

De façon générale : Si on multiplie une équation chimique par un facteur n l'expression d'équilibre de la nouvelle réaction devient (expression initiale)ⁿ.

Exercice 3 : L'équilibre entre l'azote, l'hydrogène et l'ammoniac peut s'écrire de plusieurs façons.

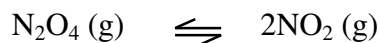


La constante d'équilibre pour la réaction (1) vaut 0,19 à 532°C. Calculez sa valeur pour les écritures 2 et 3.

Réponse: 0,44 et 5,3 respectivement.

Calcul de la valeur de K.

Soit la réaction :



Pour évaluer la valeur de K, on écrit d'abord l'expression d'équilibre :

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

on utilise ensuite les concentrations à l'équilibre (voir tableau ci-dessous) :

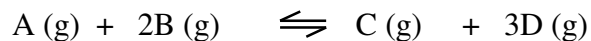
$$K = \frac{[0,0547]^2}{[0,643]} = 4,65 \times 10^{-3}$$

Concentrations initiales		Concentrations à l'équilibre		Rapport des concentrations à l'équilibre	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	4,65 x 10 ⁻³
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	4,63 x 10 ⁻³
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	4,60 x 10 ⁻³

Les 3 expériences dont les résultats apparaissent dans le tableau ci-dessus démontrent bien que la valeur de la constante d'équilibre est indépendante des concentrations initiales.

De plus on remarque que le rapport $[\text{NO}_2]/[\text{N}_2\text{O}_4]$ n'est pas constant. Il faut obligatoirement tenir compte des coefficients stœchiométriques dans l'expression d'équilibre.

Exercice 4: Pour la réaction :



On a évalué les concentrations à l'équilibre :

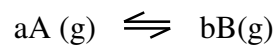
$$[\text{A}] = 0,060 \text{ mol/L} \quad [\text{B}] = 0,020 \text{ mol/L} \quad [\text{C}] = 0,040 \text{ mol/L} \quad [\text{D}] = 0,120 \text{ mol/L}$$

Évaluer la constante d'équilibre de cette réaction.

Réponse: 2,88

4.3 Expression de K en fonction des pressions partielles.

Soit la réaction s'effectuant en phase gazeuse :



En **concentration**, l'expression d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

On peut exprimer la constante d'équilibre en fonction des **pressions** partielles :

$$K_p = \frac{(P_B)^b}{(P_A)^a}$$

Relation entre K et K_p

Selon la loi générale des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{comme} \quad \frac{n}{V} = [\text{mol/L}]$$

Pour le gaz A:

$$P_A = [A]RT$$

$$K_p = \frac{(P_B)^b}{(P_A)^a} = \frac{([B]RT)^b}{([A]RT)^a} = \frac{[B]^b (RT)^b}{[A]^a (RT)^a}$$

Comme:

$$K = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

$$K_p = K \frac{(RT)^b}{(RT)^a} = K (RT)^{b-a} \quad \text{si } \Delta n = b - a \text{ on obtient:}$$

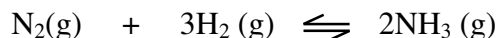
$$K_p = K(RT)^{\Delta n}$$

Remarque : Lorsque $\Delta n = 0$ alors $K_p = K$

Les valeurs de R : 0,082 L-atm/mol K ou 8,31 kPa L/mol K. On doit choisir la valeur de R selon les unités de pression.

Δn égale le nombre de mole total de produits moins le nombre total de mole de réactifs, participant à l'équilibre.

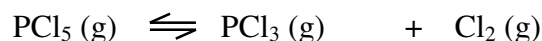
Exercice 5 : Pour la réaction :



La valeur de K_p est de $4,3 \times 10^{-4}$ à 375 °C. Calculez K de la réaction. (R en atm)

Réponse: 1,2

Exercice 6 : La constante d'équilibre K_p pour la réaction :



est 1,05 à 250 °C. Si les pressions partielles à l'équilibre de PCl_5 et de PCl_3 sont respectivement de 0,875 atm et 0,463 atm, quelle est la pression partielle à l'équilibre de Cl_2 à 250 °C ?

Réponse: 1,98

4.4 Équilibre hétérogène

Une réaction réversible qui met en jeu des substances qui sont dans des phases différentes conduit à un **équilibre hétérogène**.



$$K' = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

La concentration d'un solide étant constante, on les place avec la constante que l'on nomme K' . L'expression d'équilibre pour un équilibre hétérogène est plus simple que pour un équilibre homogène.

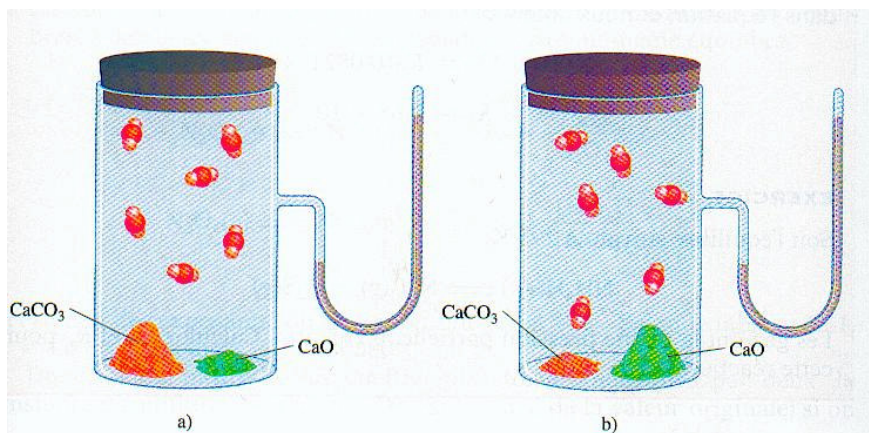
$$K' \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]$$

$$K = [\text{CO}_2]$$

Si les mesures se font en pression :

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Comme le montre la figure ci-dessous, peu importe les quantités de CaCO_3 et CaO la pression (constante d'équilibre) est la même et ce pour une température donnée.



Peu importe les quantités de CaCO_3 et de CaO présentes, à une température donnée, la pression de CO_2 à l'équilibre est la même en a) et en b).

Exercice 7: Soit l'équilibre hétérogène suivant :



À 800°C , la pression de CO_2 est de 0,236 atm. Calculez K_p et K pour la réaction à cette température.

Réponses: $K_p = 0,236 \text{ atm}$
 $K = 2,68 \times 10^{-3}$

Exercice 8: Soit l'équilibre hétérogène suivant à 295°C :



Les gaz ont la même pression partielle : 0,265 atm. Calculez a) K_p et b) K pour cette réaction.

Réponses: a) $K_p = 0,0702$
 b) $K = 3,24 \times 10^{-5}$

4.5 et 4.6 Problèmes d'équilibre

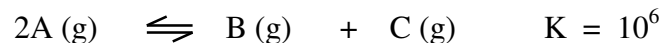
Valeur de K et réactivité

Si la valeur de K est élevée, on dit que les produits sont favorisés, c'est-à-dire que les réactifs ont une grande tendance à se transformer en produits.

Si la valeur de K est très très élevée, on peut dire que la réaction est complète.

À l'inverse, une valeur très faible de K indique que la réaction se fait très peu. Les réactifs sont favorisés par rapport aux produits de la réaction.

Exemple : Soit la réaction suivante :



On place 1,0 mol/L de A. Quelle est la concentration de B à l'équilibre ?

$$K = \frac{[B][C]}{[A]^2}$$

Tableau de stœchiométrie (équilibre):

	$2A(g)$	\rightleftharpoons	$B(g)$	+	$C(g)$
i	1,0		0		0
r	$-2x$		$+x$		$+x$
e	$1 - 2x$		x		x

$$10^6 = \frac{x^2}{(1-2x)^2} \quad 10^3 = \frac{x}{(1-2x)}$$

$$x = 10^3(1-2x)$$

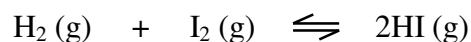
$$2 \times 10^3 x + x(\text{négligeable}) = 10^3$$

$$x = \frac{10^3}{2 \times 10^3} = 0,5$$

Quand la valeur de K est très élevée, la réaction est complète.

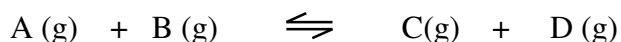
Ils existent plusieurs types de problèmes impliquant les réactions réversibles. Dans cette section, on donnera des exemples et des exercices pour des cas types impliquant des équilibres.

Exercice 9: Calculez la composition (en mol/L) à l'équilibre du mélange obtenu en plaçant 0,500 mole de H_2 et 0,500 mole de I_2 dans un récipient de 1.00L à $430^\circ C$. À cette température la valeur de $K = 54,3$.



Réponse: $[H_2] = 0,107 \text{ mol/L}$, $[I_2] = 0,107 \text{ mol/L}$ et $[HI] = 0,786 \text{ mol/L}$

Exercice 10: Calculez les concentrations à l'équilibre de chaque substance si on place dans un milieu réactionnel 0,1 mol/L de B, 1,00 mol/L de C et 1,00 mol/L de D pour la réaction dont la constante d'équilibre est 3 :



Réponse : $[A] = 0,336 \text{ mol/L}$ $[B] = 0,436 \text{ mol/L}$ $[C] = [D] = 0,664 \text{ mol/L}$

Q (quotient réactionnel)

Dans le cas où on place dans un milieu réactionnel des produits et des réactifs, on doit se poser la question suivante : **Où se situe-t-on par rapport à l'équilibre**. Il y a trois possibilités :

- Le système est déjà à l'équilibre.
- Les réactifs réagissent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (réaction se déplace vers la droite).
- Les produits réagissent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (réaction se déplace vers la gauche).

Pour répondre à cette question, on doit évaluer le **Q** c'est-à-dire le quotient réactionnel.