

L'équilibre chimique

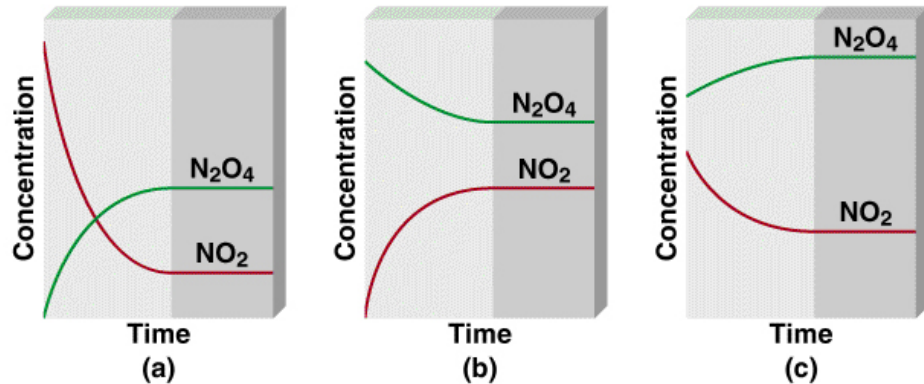
Le concept de l'équilibre

- aucune réaction chimique ne se produit dans un seul sens
- à un certain point, chaque réaction est réversible, i.e., les produits réagissent pour redonner les réactifs
- quand les vitesses des réactions directe et inverse sont égales et que les concentrations des réactifs et des produits ne changent plus dans le temps, l'équilibre chimique est atteint
 - l'équilibre chimique est donc un processus dynamique

Le concept d'équilibre

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Change in the Concentrations of NO_2 and N_2O_4



- un équilibre physique est un équilibre qui implique une seule substance
 - ex.; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- un équilibre chimique est un équilibre qui implique deux substances ou plus
 - ex.; $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longleftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$

La constante d'équilibre

- la constante d'équilibre décrit la concentration des réactifs et des produits à l'équilibre
- la constante d'équilibre n'a pas d'unités

• pour la réaction $aA + bB \longleftrightarrow cC + dD$

$$K = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

où $a_x = 1$ pour un solide ou un liquide

$a_x = P_x$ (en atm) pour un gaz

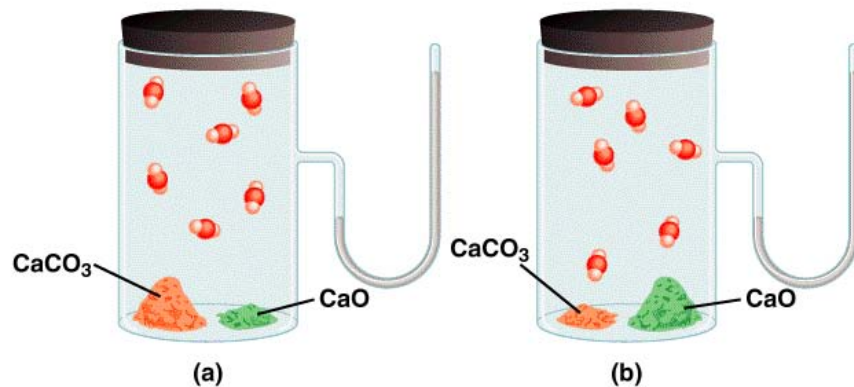
$a_x = [X]$ (en mol/L, ou M) pour un soluté

- cette définition de K est la seule qui est toujours valide avec $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

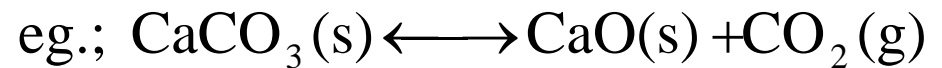
La constante d'équilibre

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Equilibrium Pressure of CO₂



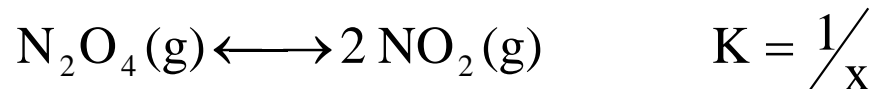
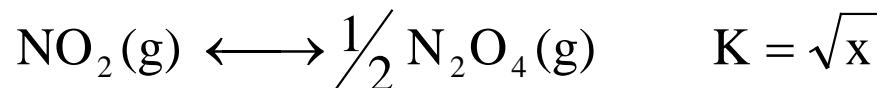
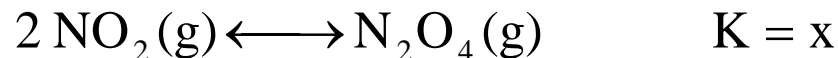
- parce que $a_x = 1$ pour un solide ou liquide, on peut dire que a_x pour un solide ou liquide n'apparaît pas dans l'expression pour K



$$K = \frac{(a_{\text{CaO}})(a_{\text{CO}_2})}{(a_{\text{CaCO}_3})} = \frac{(1)(P_{\text{CO}_2})}{(1)} = P_{\text{CO}_2}$$

La constante d'équilibre

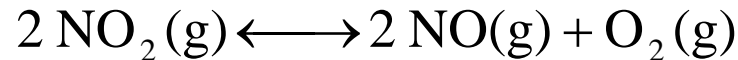
- quand on donne une constante d'équilibre, il faut l'accompagner de l'équation équilibrée qui correspond, par exemple



- la valeur de K varie avec la température, donc on doit aussi spécifier la température
- si $K > 1$, l'équilibre favorise les produits (i.e., vers la droite)
- si $K < 1$, l'équilibre favorise les réactifs (i.e., vers la gauche)

La constante d'équilibre

- Exemple: La constante d'équilibre, K , pour la réaction



est de 158 à 1000 K. Calculez P_{O_2} si $P_{\text{NO}_2} = 0.400 \text{ atm}$ et $P_{\text{NO}} = 0.270 \text{ atm}$.

- Solution:

$$K = \frac{(P_{\text{NO}})^2 (P_{\text{O}_2})}{(P_{\text{NO}_2})^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{K(P_{\text{NO}_2})^2}{(P_{\text{NO}})^2} = \frac{(158)(0.400)^2}{(0.270)^2} \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = 347 \text{ atm}$$

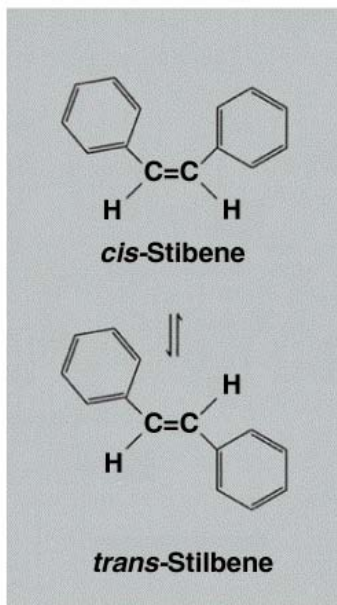
La prévision du sens de l'évolution d'une réaction

- le quotient réactionnel, Q , est la grandeur obtenue quand on utilise les concentrations initiales dans l'expansion de la constante d'équilibre
- si $Q > K$, il y a trop de produits donc une certaine quantité de produits doit se convertir en réactifs; la réaction évoluera vers la gauche
- si $Q < K$, il y a trop de réactifs donc une certaine quantité de réactifs doit se convertir en produit; la réaction évoluera vers la droite
- si $Q = K$, on est en équilibre; le système n'évolue pas

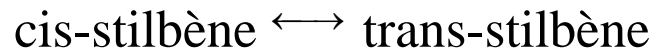
Le calcul des concentrations à l'équilibre

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Equilibrium between *cis*-Stilbene and *trans*-Stilbene



- si on connaît la constante d'équilibre pour une réaction donnée, on peut calculer les concentrations dans le mélange à l'équilibre à partir des concentrations initiales
- ex.; Considère la réaction (dans un solvant organique, à 200°C, $K = 24.0$):

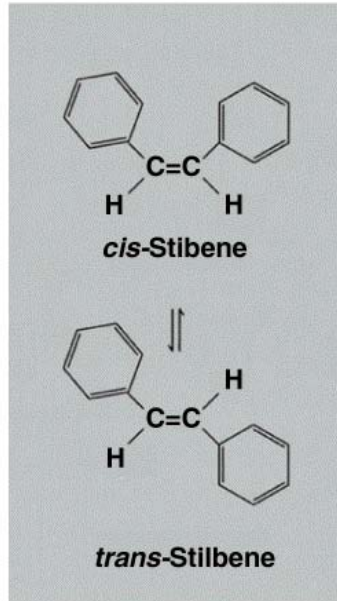


Quelles sont les concentrations des réactifs et produits si au début on a seulement 0.850 mol/L de *cis*-stilbène?

Le calcul des concentrations à l'équilibre

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Equilibrium between *cis*-Stilbene and *trans*-Stilbene



- Selon la stoechiométrie, à l'équilibre,
[*trans*-stilbène] = x mol/L et
[*cis*-stilbène] = $(0.850-x)$ mol/L
 - i.e., pour chaque molécule de *trans*-stilbène produit, on perd nécessairement une molécule de *cis*-stilbène

- à l'équilibre,

$$K = \frac{[\text{trans - stilbène}]}{[\text{cis - stilbène}]}$$

$$240 = \frac{x}{0.850 - x} \quad \therefore x = 0.816$$

donc [*cis* - stilbène] = $(0.850 - 0.816)$ M = 0.034 M

$$[\text{trans - stilbène}] = 0.816 \text{ M}$$

Le calcul des concentrations à l'équilibre

- en général:
 - exprimer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces à l'aide des concentrations initiales et d'une seule inconnue (x) qui représente une modification de la concentration de l'une des espèces
 - exprimer la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre
 - la valeur de la constante d'équilibre étant connue, résoudre l'équation pour x
 - après avoir déterminé la valeur de x , calculer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces

Le calcul des concentrations à l'équilibre

- Exemple: On mélange du $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{I}_2(\text{g})$ dans un contenant. Les pressions partielles initiales sont 0.500 atm pour chacun des gaz. Pour la réaction $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ $K = 54.3$ à 430°C . À l'équilibre, quelles sont les pressions partielles de $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{I}_2(\text{g})$, et $\text{HI}(\text{g})$?
- Solution: Si on dit que x est la quantité de $\text{H}_2(\text{g})$ (et $\text{I}_2(\text{g})$) qui réagit, à l'équilibre,

$$P_{\text{H}_2} = (0.500 - x) \text{ atm}, \quad P_{\text{I}_2} = (0.500 - x) \text{ atm}, \quad P_{\text{HI}} = 2x \text{ atm}$$

$$K = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} \therefore 54.3 = \frac{4x^2}{(0.500 - x)^2} \therefore \sqrt{54.3} = \frac{2x}{(0.500 - x)}$$

$$x = 0.393 \quad \therefore \quad P_{\text{H}_2} = 0.107 \text{ atm}, \quad P_{\text{I}_2} = 0.107 \text{ atm}, \quad P_{\text{HI}} = 0.786 \text{ atm}$$

Le calcul des concentrations à l'équilibre

- Exemple: Pour la même réaction et température que l'exemple précédent, les pressions partielles initiales sont $P_{\text{H}_2} = 0.100$ atm, $P_{\text{I}_2} = 0.050$ atm, et $P_{\text{HI}} = 5.00$ atm. Quelles sont les pressions partielles à l'équilibre?
- Solution: Si on dit que x est la quantité de $\text{H}_2(\text{g})$ (et $\text{I}_2(\text{g})$) qui réagit, à l'équilibre,

$$P_{\text{H}_2} = (0.100 - x) \text{ atm}, \quad P_{\text{I}_2} = (0.050 - x) \text{ atm}, \quad P_{\text{HI}} = (5.000 + 2x) \text{ atm}$$

$$K = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} \quad \therefore 54.3 = \frac{(5.000 + 2x)^2}{(0.100 - x)(0.050 - x)} \quad \therefore 50.3x^2 - 28.145x - 24.7285 = 0$$

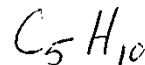
$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \therefore x = +1.035 \quad \text{ou} \quad -0.475$$

$x = +1.035$ ne fait pas de sens, donc $x = -0.475$

$$P_{\text{H}_2} = 0.575 \text{ atm}, \quad P_{\text{I}_2} = 0.525 \text{ atm}, \quad P_{\text{HI}} = 4.050 \text{ atm}$$

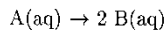
1 point

La formule empirique d'un composé inconnu est CH₂. Si sa masse moléculaire est environ 70 g/mol, quelle est la formule moléculaire de ce composé inconnu?



9 points

À l'équilibre et à 25.0 °C, pour la réaction



la concentration de A est 0.224 mol/L et la concentration de B est 0.313 mol/L.

(a) Calculez la valeur de ΔG° pour cette réaction à 25.0 °C.

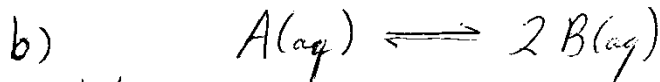
(b) Calculez la concentration de B qu'on aurait à l'équilibre, à 25.0 °C, si on commençait avec une solution pure de A (il n'y a pas de B au début) où la concentration initiale de A est 0.750 mol/L.

a) • calculez la constante d'équilibre

$K = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{(0.313)^2}{0.224} = 0.437$

• calculez ΔG° ; ΔG° = -RT ln K = -(8.3145)(298.15) ln 0.437

$\Delta G^\circ = \underline{\underline{+2.05 \text{ kJ}}}$ ← trois chiffres significatifs car les données les moins précises en ont seulement trois



initiale	0.750	0.000	} x est le montant de A qui réagit
finale	0.750 - x	2x	

$K = \frac{[B]^2}{[A]} \Rightarrow 0.437 = \frac{(2x)^2}{(0.750-x)}$

impossible car [B] serait négative

$\Rightarrow 4x^2 + 0.437x - 0.327750 = 0$

$x = \frac{-(+0.437) \pm \sqrt{(+0.437)^2 - 4(4)(-0.327750)}}{2(4)} = 0.2368 \text{ ou } -0.3460$

$[B] = 2x = (2)(0.2368) = \underline{\underline{0.474 \text{ M}}}$ ← trois chiffres significatifs (même raison que ci-haut)

Le principe de Le Chatelier

- toute modification des conditions dans lesquelles une expérience a lieu peut déplacer la position d'équilibre vers la gauche (les réactifs) ou la droite (les produits)
- le principe de Le Chatelier dit que si une contrainte (un facteur extérieur) agit sur un système en équilibre, le système réagit de manière à s'opposer partiellement à cette contrainte
- une contrainte peut être une modification de la concentration, de la pression, du volume, de la température, etc.

Les modifications de la pression et du volume

- Exemple: Considérez la réaction $2 \text{NOCl}(\text{g}) \longleftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Prédisez dans quel sens aura lieu la réaction nette causée par une diminution de la pression (une augmentation de volume) du système à température constante.
- Solution: Si on diminue la pression, le principe de Le Chatelier dit que le système essaiera de combattre cet effet en augmentant la pression. Il peut faire ceci en augmentant le nombre total de moles de gaz en déplaçant l'équilibre vers les produits.
- N.B. Une augmentation de la pression totale qui est accomplie par l'ajout d'un gaz spectateur (i.e., un qui n'est pas impliqué dans la réaction) n'a pas d'effet sur les pressions partielles des réactifs et des produits. Il n'a donc aucun effet sur la position d'équilibre.

Les modifications de la température

- les modifications des concentrations et des pressions n'ont pas d'effet sur la valeur de K
- cependant, lorsque la température varie, la valeur de K varie
- pour prédire l'effet de la température sur la position d'équilibre, considère la chaleur comme un réactif ou un produit
 - pour une réaction endothermique, la chaleur est un “réactif”



- pour une réaction exothermique, la chaleur est un “produit”



Les modifications de la température

- selon le principe de Le Chatelier
 - pour une réaction endothermique:
 - une augmentation de la température déplacera la position d'équilibre vers les produits
 - une diminution de la température déplacera la position d'équilibre vers les réactifs
 - pour une réaction exothermique:
 - une augmentation de la température déplacera la position d'équilibre vers les réactifs
 - une diminution de la température déplacera la position d'équilibre vers les produits

Le rôle d'un catalyseur

- un catalyseur augmente la vitesse des réactions directe *et* inverse en réduisant la barrière énergétique entre les réactifs et les produits (on en verra plus sur ce sujet dans les sections sur la cinétique)
- un catalyseur n'a *pas* d'influence sur la position d'équilibre
- un catalyseur nous permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement

Le principe de Le Chatelier

- Exemple: Considérez la réaction



Quel effet sur le système aurait:

- (a) une augmentation de la pression par diminution de volume?
 - (b) une augmentation de la pression par addition de $\text{O}_2(\text{g})$?
 - (c) une diminution de la température?
 - (d) l'ajout d'un catalyseur?
- Solution: (a) position d'équilibre déplacé vers les produits
 - (b) position d'équilibre déplacé vers les produits
 - (c) position d'équilibre déplacé vers les réactifs
 - (d) aucun effet sur la position d'équilibre