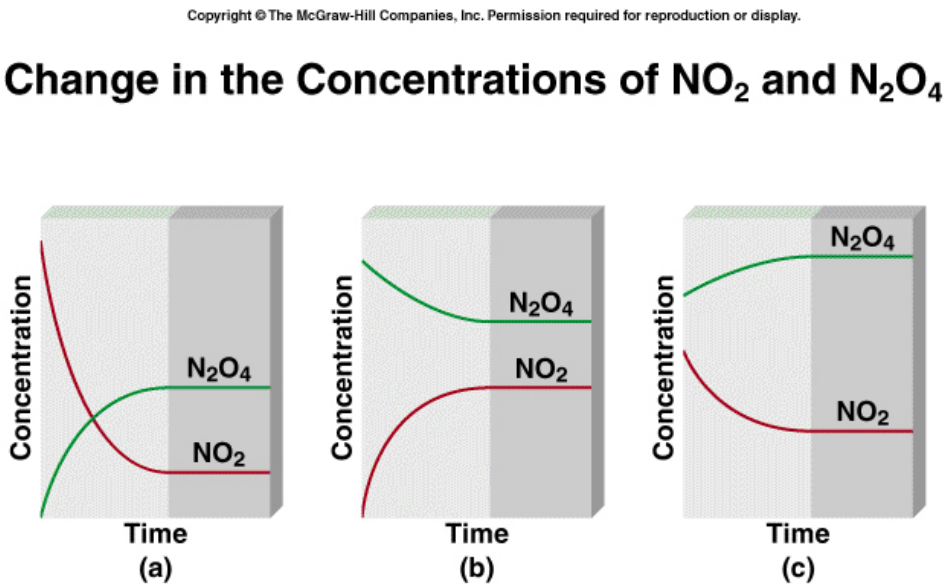
L'équilibre chimique

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 directes et inverses 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



- un équilibre physique est un équilibre qui implique une seule substance
  - ex.; $H_2O(l) \longleftrightarrow H_2O(g)$
- un équilibre chimique est un équilibre qui implique deux substances ou plus
  - ex.; $N_2O_4(g) \longleftrightarrow 2\,NO_2(g)$

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

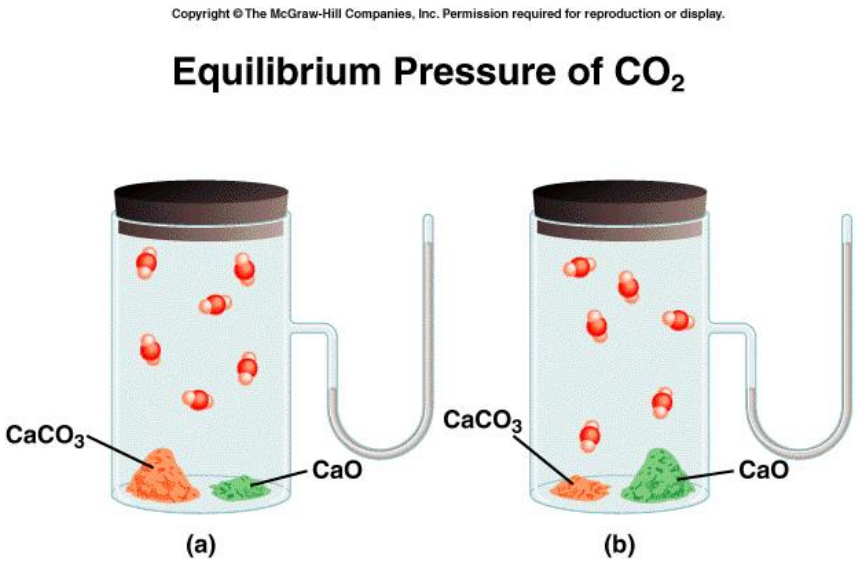
- pour la réaction $aA + bB \longleftrightarrow cC + dD$

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

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

La constante d'équilibre



- 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

eg.; $CaCO_3(s) \longleftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

$$K = \frac{(a_{CaO})(a_{CO_2})}{(a_{CaCO_3})} = \frac{(1)(P_{CO_2})}{(1)} = P_{CO_2}$$

La constante d'équilibre

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

$$2\,NO_2(g) \longleftrightarrow N_2O_4(g) \qquad K = x$$

$$NO_2(g) \longleftrightarrow \tfrac{1}{2}\,N_2O_4(g) \qquad K = \sqrt{x}$$

$$4\,NO_2(g) \longleftrightarrow 2\,N_2O_4(g) \qquad K = x^2$$

$$N_2O_4(g) \longleftrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad K = \tfrac{1}{x}$$

- 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

$$2\,NO_2(g) \longleftrightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$$

est de 158 à 1000 K. Calculez P_{O_2} si P_{NO_2} = 0.400 atm et P_{NO} = 0.270 atm.

- Solution:

$$K = \frac{(P_{NO})^2 (P_{O_2})}{(P_{NO_2})^2}$$

$$P_{O_2} = \frac{K(P_{NO_2})^2}{(P_{NO})^2} = \frac{(158)(0.400)^2}{(0.270)^2}\,\text{atm}$$

$$P_{O_2} = 347\ \text{atm}$$

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

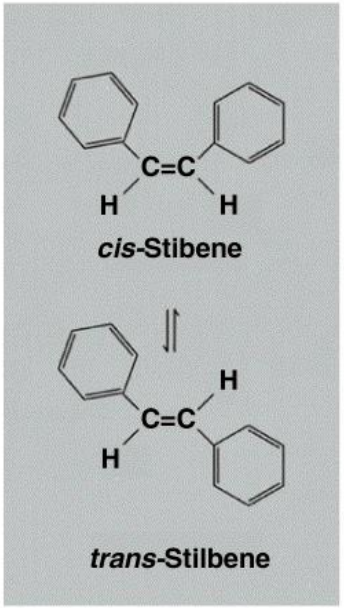
- si $Q < K$, il y a trop de réactifs donc une certaine quantité de réactifs doit se convertir en produit; la réaction évoluera vers la droite

- 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):

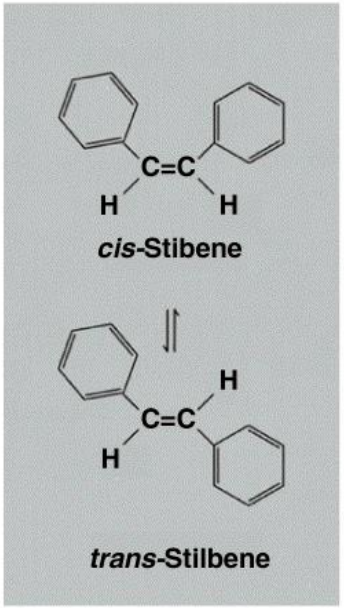
cis-stilbène $\longleftrightarrow$ trans-stilbène

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,

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

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

donc $[\text{cis} - \text{stilbène}] = (0.850 - 0.816)\ \text{M} = 0.034\ \text{M}$

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

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 $H_2(g)$ et $I_2(g)$ dans un contenant. Les pressions partielles initiales sont 0.500 atm et 0.100 atm, respectivement. Pour la réaction $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2\ HI(g)$, K = 54.3 à 430°C. À l'équilibre, quelles sont les pressions partielles de $H_2(g)$, $I_2(g)$, et HI(g)?

Le calcul des concentrations à l'équilibre

- On commence avec le A(s) pure et on établit l'équilibre: $A(s) \leftrightarrow 2\ B(g) + 3\ C(g)$. Si la pression de B(g) à l'équilibre est 0.180 atm, calculez la valeur de ΔG^o pour cette réaction.

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 $2\ NOCl(g) \longleftrightarrow 2\ NO(g) + Cl_2(g)$. 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”

$$\mathrm{A} + \text{chaleur} \longleftrightarrow \mathrm{B}$$

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

$$\mathrm{A} \longleftrightarrow \mathrm{B} + \text{chaleur}$$

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

$$3\,O_2(g) \longleftrightarrow 2\,O_3(g) \qquad \Delta H^o = +284\,kJ$$

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 $O_2(g)$?
(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