



© 2001 Université de Liège
Section de Chimie
Groupe Transition
<http://www.ulg.ac.be/grptrans>

Conditions d'utilisation des versions électroniques des modules de chimie

Vous pouvez:

- consulter les versions électroniques sur un ou plusieurs ordinateurs
- imprimer un ou plusieurs modules pour une distribution en classe en mentionnant l'origine du didacticiel
- distribuer gratuitement un ou plusieurs fichiers PDF ou ZIP complets et sans modification à d'autres personnes

Vous ne pouvez pas:

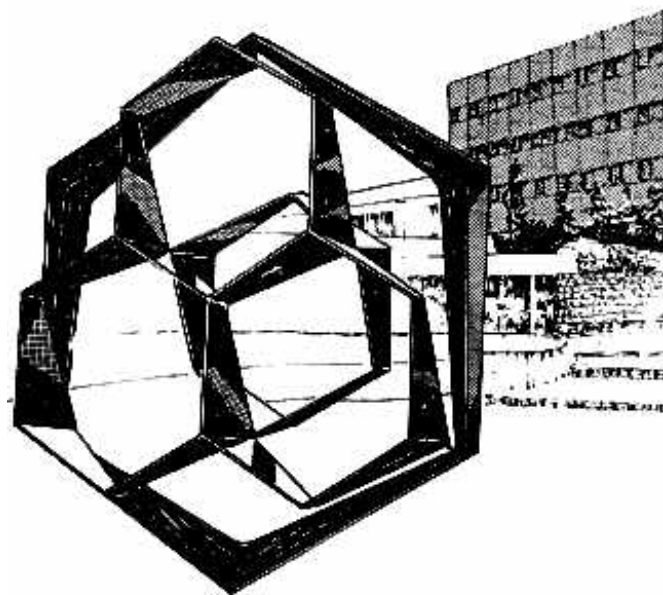
- modifier ou traduire un module
- enlever ou modifier les logos ou les copyrights
- recopier entièrement ou partiellement un module pour l'inclure dans un autre projet
- mettre à disposition les versions électroniques des modules sur un autre site internet
- inclure les fichiers ZIP ou PDF dans un projet commercial (p.ex. un CD-ROM d'un périodique) sans autorisation écrite préalable du Groupe Transition

Responsable administratif:
André Cornélis
Université de Liège
Institut de Chimie B6
Sart-Tilman
B 4000 Liège (Belgique)
Fax: +32-4-3664738
Email: Andre.Cornelis@ulg.ac.be

Université de Liège
Section de Chimie

Remédiation chimie :

**B. LEYH
R. WUYTACK
R. CAHAY
V. COLLIGNON
A. CORNÉLIS
G. KROONEN**



LES EQUILIBRES CHIMIQUES

Année académique 2001-2002

Dépôt légal : D/2001/0480/20

Les équilibres chimiques.

Prérequis

Ce module suppose que l'étudiant maîtrise les notions suivantes :

- la stœchiométrie et les concentrations : ces matières sont présentées dans les modules "La matière et ses quantités : les concentrations" et "La matière et ses quantités : la stœchiométrie" ;
- les logarithmes en base 10.

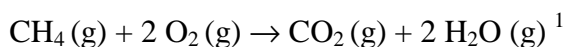
Objectifs

Arrivé au terme de l'étude de ce module, l'étudiant devra être capable :

- d'expliquer pourquoi certaines réactions peuvent être considérées comme complètes ou quantitatives alors que d'autres sont inversibles ;
- d'expliquer pourquoi, dans un système fermé, une réaction inversible conduit à un état d'équilibre ;
- de décrire la nature dynamique de l'équilibre chimique ;
- de prévoir, sur la base du principe de Le Chatelier, le déplacement d'un équilibre chimique soumis à une perturbation ;
- d'exprimer la constante d'équilibre d'une réaction chimique ;
- d'expliciter la relation entre la constante d'équilibre exprimée en fonction des concentrations et celle exprimée en fonction des pressions partielles ;
- de calculer la constante d'équilibre d'une réaction à partir de la composition du système à l'équilibre ;
- de calculer la composition à l'équilibre d'un système dont on connaît la constante d'équilibre et la concentration initiale de chacun des constituants.

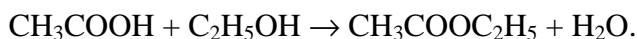
I. Introduction.

Considérons la réaction de combustion du méthane :



Si on fait réagir, dans un ballon fermé de volume égal à 5 litres, 0,1 mole de méthane (CH_4) et 0,1 mole de dioxygène O_2 , on peut estimer, sur la base d'une approche thermodynamique², qu'il ne devrait rester, après réaction à la température de 298 K, que $7 \cdot 10^{-72}$ mole du réactant limitant O_2 ! On se rend compte tout de suite que cette quantité de matière ne correspond même pas à une molécule de O_2 , puisqu'une unique molécule équivaut à $1,66 \cdot 10^{-24}$ mole ! Dans ce cas, il est évidemment justifié de considérer qu'à l'issue de la réaction, les molécules de dioxygène ont totalement disparu. Une réaction telle que celle que nous venons d'envisager, à l'issue de laquelle le réactant limitant a disparu, est souvent qualifiée de complète. Il existe néanmoins des situations qui ne sont pas aussi nettes que la combustion du méthane. Dans ces cas-là, après réaction, le réactant limitant n'a pas rigoureusement disparu mais subsiste à l'état de traces, c'est-à-dire en quantité infime, non détectable par la plupart des méthodes chimiques. On préfère alors utiliser l'épithète "quantitative" pour insister sur le fait que la réaction n'est pas rigoureusement complète mais qu'en pratique, pour beaucoup d'applications, elle peut être considérée comme telle.

A côté de nombreuses réactions complètes ou quantitatives, on rencontre aussi énormément de réactions à l'issue desquelles le réactant limitant est loin d'avoir presque entièrement disparu. Les réactions d'estérification en chimie organique en constituent un premier exemple. Considérons la réaction entre l'acide éthanoïque (CH_3COOH , encore appelé l'acide acétique) et l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), pour former de l'éthanoate (acétate) d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) et de l'eau :



Si on part de 2 moles de CH_3COOH et d'1 mole de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, il reste, une fois la réaction terminée, 0,15 mole de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ non consommée, soit 15 % de la quantité

¹ Les indications placées entre parenthèses dans une équation chimique indiquent l'état d'agrégation :

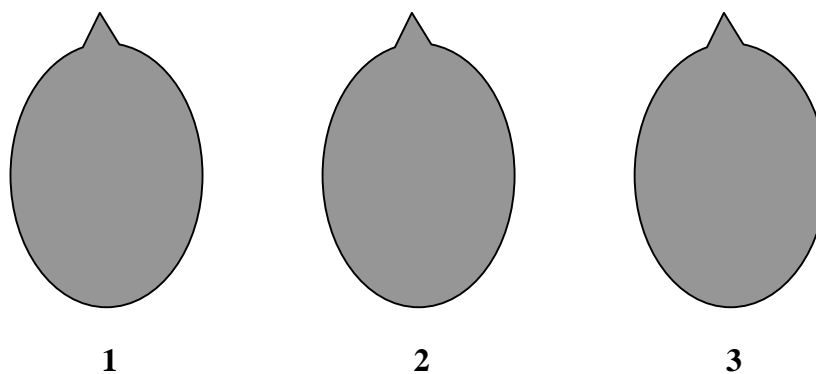
s = solide ; l = liquide ; aq = en solution aqueuse ; g = gaz

² Cette approche sera abordée dans vos cours de chimie de candidature.

de départ, ce qui n'est pas négligeable. Des réactions telles que celle-ci ne peuvent évidemment être considérées comme complètes : ce sont des réactions incomplètes qui, pour différentes raisons que nous allons progressivement évoquer, sont des réactions inversibles limitées à un équilibre chimique.

II. Approche expérimentale de l'équilibre chimique.

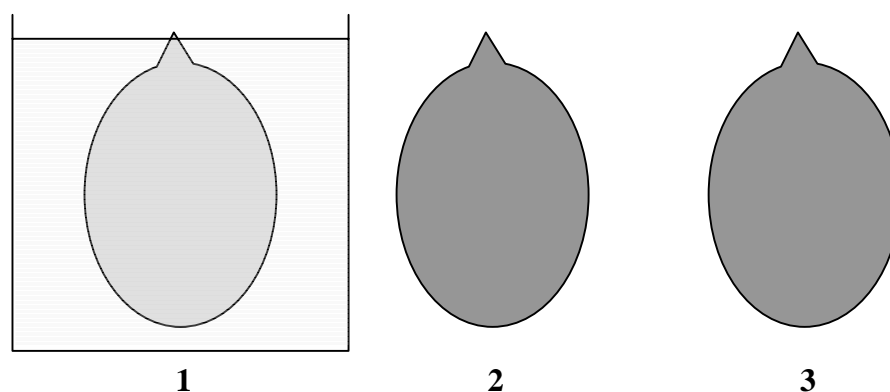
Considérons 3 ampoules scellées identiques, à 25°C, contenant chacune un mélange de NO₂ (gaz brun) et de son dimère N₂O₄ (gaz incolore) dans les mêmes proportions :



Les trois ampoules présentent évidemment la même coloration brun-clair, puisque la composition du mélange est la même dans chacune d'elles. Chaque ampoule constitue un "**système fermé**", c'est-à-dire un système qui n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.

Expérience n°1

Plongeons l'ampoule n°1 dans un bain eau-glace (0°C) :

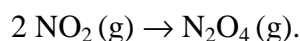


Constatation

En comparant cette ampoule avec les deux autres laissées à 25°C, on constate que l'intensité de la coloration y a diminué alors qu'aucun liquide ni aucun solide n'y est apparu.

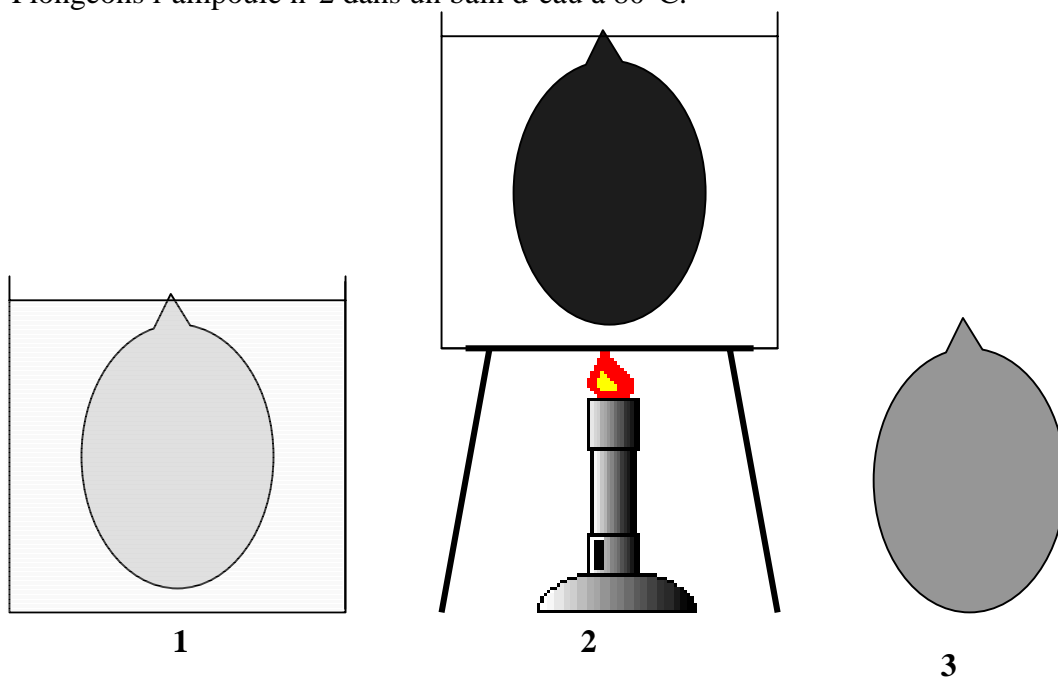
Interprétation

Cette constatation suggère que, dans l'ampoule n°1, la concentration en dioxyde d'azote, NO₂, gaz brun, a diminué. Or, cette ampoule étant scellée, elle constitue un système fermé : du NO₂ n'a pas pu s'en échapper. D'autre part, aucun liquide ni aucun solide n'est apparu. Ceci nous conduit à admettre que, sous l'effet de l'abaissement de la température, une partie du NO₂ s'est transformée en un autre gaz, incolore celui-ci. L'analyse chimique montre effectivement une augmentation de la concentration en tétraoxyde de diazote, N₂O₄, gaz incolore, ainsi qu'une diminution concomitante – et stœchiométrique – de la concentration en NO₂. Dans l'ampoule n°1, la diminution de l'intensité de la coloration s'explique donc par la consommation de NO₂ selon la réaction :



Expérience 2

Plongeons l'ampoule n°2 dans un bain d'eau à 80°C.

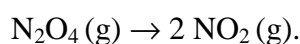


Constatation

En comparant cette ampoule avec l'ampoule n°3 laissée à 25°C, on constate que l'intensité de la coloration y a augmenté. Comme dans l'expérience n° 1, on n'observe l'apparition d'aucun solide ni d'aucun liquide.

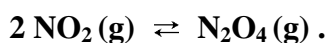
Interprétation

Cette constatation suggère que, dans l'ampoule n°2, la concentration en NO₂ a augmenté. L'analyse chimique révèle d'ailleurs non seulement une augmentation de la concentration en NO₂, mais aussi une diminution, concomitante et stœchiométrique, de celle en N₂O₄. L'interprétation de ce phénomène est la suivante : du N₂O₄ (incolore) s'est transformé en NO₂ (brun) sous l'effet de l'augmentation de la température. Dans l'ampoule n°2, l'augmentation de l'intensité de la coloration s'explique donc par la production de NO₂ :



Conclusions de ces expériences

- a) Un abaissement de la température a favorisé la réaction $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ (ampoule n°1), tandis qu'une augmentation de la température a favorisé la réaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ (ampoule n°2). En changeant les conditions de température, on peut donc modifier la composition du mélange. Ceci signifie que la réaction peut se produire dans les deux sens (formation ou dissociation du dimère). On représente symboliquement ce comportement en recourant à une double flèche :



On qualifie le système envisagé d'inversible ; la réaction est dite inversible.³

³ Pour qualifier une réaction pouvant s'effectuer dans les deux sens, certains parlent de réaction "réversible". Il s'agit d'un choix malencontreux dans la mesure où le terme "réversible" désigne, en thermodynamique, un concept bien précis qui diffère de la notion d'inversibilité rencontrée ici.

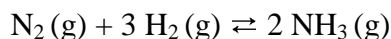
b) A 25°C, NO₂ (g) et N₂O₄ (g) coexistent et on peut conserver l'ampoule n°3 aussi longtemps qu'on veut à cette température sans que l'intensité de la coloration n'y change. Cela signifie que le rapport des concentrations en NO₂ et en N₂O₄ reste constant dans ce tube. On atteint la même conclusion si on garde l'ampoule n°1 à 0°C et l'ampoule n°3 à 80°C : dans ces systèmes fermés, les intensités des colorations (bien sûr différentes de celle à 25°C) restent constantes et donc aussi les rapports des deux concentrations.

Ceci nous amène à la conclusion générale suivante :

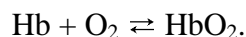
Dans le cas d'un système inversible n'échangeant pas de matière avec l'extérieur, on atteint un état dit "d'équilibre" caractérisé par la coexistence des divers constituants à des concentrations constantes en fonction du temps mais qui dépendent, comme nous le verrons, du système et des conditions de travail. C'est la raison pour laquelle on dit que les réactions inversibles sont limitées à un équilibre.

Les systèmes inversibles sont extrêmement fréquents et donc importants en chimie. Beaucoup de réactions en chimie organique sont inversibles. Dans l'introduction, nous avons d'ailleurs rencontré une réaction organique inversible : la réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'éthanol. Voici deux autres exemples importants de ce type de réaction :

- en chimie minérale, la réaction de synthèse de l'ammoniac :



- en biochimie, la fixation du dioxygène par l'hémoglobine (une molécule de formule chimique complexe que nous symboliserons par Hb) au niveau des alvéoles pulmonaires :



En principe, toutes les réactions sont inversibles. Néanmoins, il n'est pas rare, en pratique, qu'un des deux sens soit tellement favorisé qu'on puisse considérer la

réaction comme complète ou quantitative dans ce sens. C'est le cas de la combustion du méthane rencontrée dans l'introduction.

Nous avons jusqu'à présent montré comment se manifeste expérimentalement une réaction limitée à un équilibre. Pour progresser dans notre étude, nous allons aborder successivement – et, nous l'espérons, avec succès – les quatre questions suivantes :

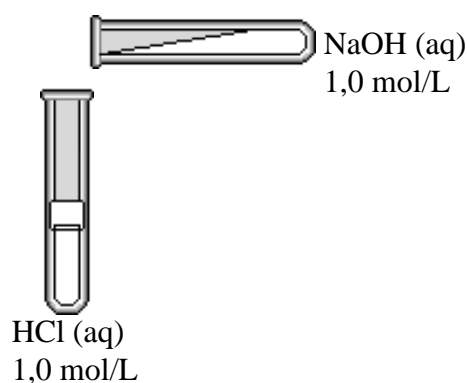
1. Quelle est l'origine de l'apparition d'un état d'équilibre ? Cela nous permettra de comprendre pourquoi certaines réactions sont quantitatives alors que d'autres sont limitées à un équilibre.
2. L'équilibre chimique représente-t-il une situation statique, où, une fois atteintes les compositions d'équilibre, les réactions s'arrêtent ?
3. Peut-on modifier la composition d'un système à l'équilibre et, si oui, comment ?
4. Comment peut-on étudier quantitativement un équilibre chimique et calculer la composition du système à l'équilibre ?

III. Quelle est l'origine de l'apparition d'un équilibre chimique ?

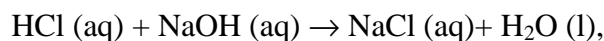
Pour pouvoir répondre à cette question, il faut s'interroger sur les forces motrices qui régissent l'évolution d'un système chimique. Pour cela, nous envisagerons d'abord les trois expériences suivantes.

Expérience 1.

On mélange une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium [NaOH (aq), $c = 1,0$ mol/L] et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique [HCl (aq), $c = 1,0$ mol/L].



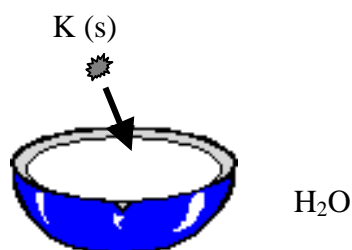
On constate que la réaction qui se produit,



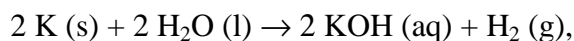
s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Expérience 2

On introduit (prudemment) un petit morceau de potassium solide dans un cristalliseur contenant de l'eau.



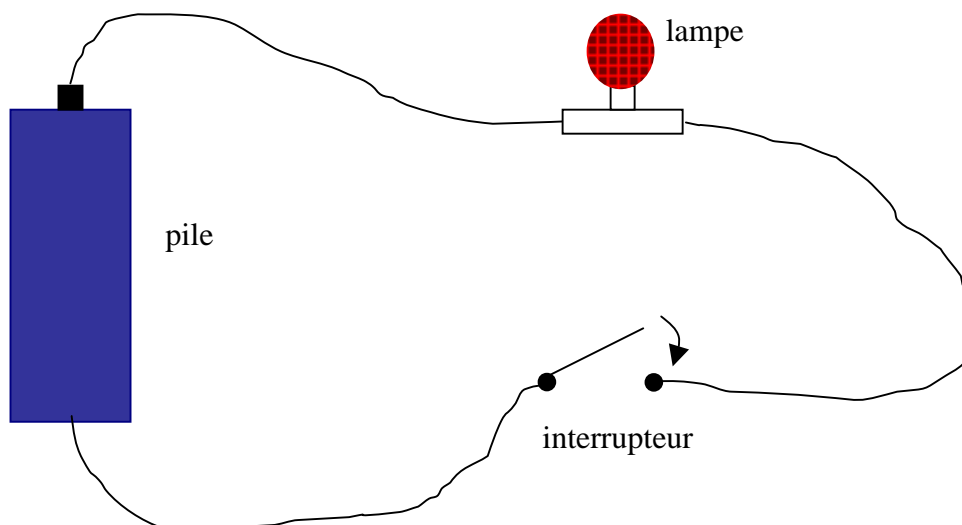
La réaction violente qui est observée,



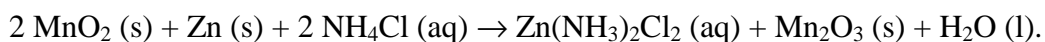
s'accompagne, elle aussi, d'un important dégagement de chaleur.

Expérience 3

On réalise le schéma électrique repris ci-dessous.



Dès que l'on ferme le circuit à l'aide de l'interrupteur, une réaction électrochimique se produit au sein de la pile. Pour une pile de type "Leclanché", cette réaction peut s'écrire :



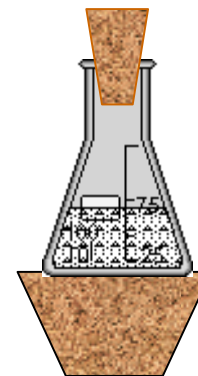
La lampe s'allume : la réaction s'accompagne donc de la production d'énergie électrique.

Un point commun aux réactions chimiques qui se sont produites dans ces trois cas est dès lors la **libération d'énergie**, ce qui nous amène à proposer que les réactions chimiques ont tendance à se produire dans le sens correspondant à un dégagement d'énergie. Nous appellerons la force motrice que nous venons d'introduire le "**facteur énergétique**".

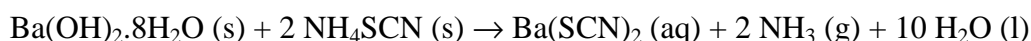
Ce facteur est-il la seule force motrice régissant l'évolution d'un système chimique ? Pour répondre à cette question, examinons les réactions suivantes, décrites dans les expériences 4 et 5.

Expérience 4

De l'hydroxyde de baryum octahydraté solide, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, est mélangé intimement à du thiocyanate d'ammonium solide (NH_4SCN) dans un erlenmeyer obturé. Celui-ci est posé sur un bouchon en liège préalablement humidifié.



La réaction mène à l'apparition d'une solution aqueuse de laquelle se dégagent des vapeurs d'ammoniac, NH_3 . Cette réaction s'écrit en effet :



Elle s'accompagne d'un important refroidissement, au point que des cristaux de glace se forment et soudent l'erlenmeyer au bouchon sur lequel il est posé.

Expérience 5

On verse dans un tube à essai contenant une solution aqueuse d'acide acétique de concentration égale à 1,0 mol/L, quelques millilitres d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium, NaHCO_3 , de même concentration. On observe un refroidissement de la solution et un dégagement gazeux de dioxyde de carbone, CO_2 :



Les réactions qui se sont produites dans ces deux cas se sont accompagnées d'un abaissement de la température, donc d'une absorption de chaleur par la réaction. Le seul facteur énergétique vu plus haut a tendance à s'opposer à de telles réactions. Et pourtant, elles ont lieu. Il doit donc exister une autre force motrice, qui, dans les deux expériences que nous venons d'envisager, se révèle prépondérante.

Pour découvrir cette nouvelle force motrice, cherchons un point commun à ces deux réactions, outre leur caractère endothermique.⁴ Dans les deux cas, nous avons constaté qu'un gaz (NH_3 ou CO_2) est apparu, à partir de réactants en phase dite "condensée" (solide, liquide ou solution). Or, à l'état gazeux, la liberté de

⁴ Une réaction est dite "endothermique" lorsqu'elle reçoit de la chaleur du milieu extérieur. Si, au contraire, la réaction cède de la chaleur au milieu extérieur, elle sera qualifiée d' "exothermique".

mouvement des molécules est considérablement plus grande que dans les états condensés. L'état gazeux est donc beaucoup plus désordonné. Ceci nous amène à proposer que les réactions chimiques ont tendance à se produire dans le sens correspondant à une augmentation du désordre du système. Nous appellerons cette seconde force motrice le "**facteur de désordre**".

Nous pouvons donc résumer nos conclusions comme suit.

En vertu du facteur énergétique, les réactions chimiques ont tendance à se produire dans le sens correspondant à une libération d'énergie.

En vertu du facteur de désordre, les réactions chimiques ont tendance à se produire dans le sens correspondant à une augmentation du désordre du système.

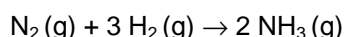
Question 1.

La réaction de synthèse de l'ammoniac $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$ dégage de la chaleur. Puisque c'est une réaction exothermique, le facteur énergétique la favorise. Le facteur de désordre lui est-il également favorable ?

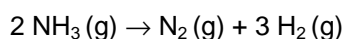
Réponse 1.

Non. En effet, quand une mole de $N_2(g)$ réagit, elle le fait avec trois moles de $H_2(g)$. Dans ce cas, quatre moles de gaz disparaissent et ne sont remplacées que par les deux moles de $NH_3(g)$ produites. Au total, quand la réaction de synthèse de l'ammoniac a lieu, le nombre de moles de gaz diminue, et avec lui le désordre, puisque celui-ci est d'autant plus petit que la quantité de gaz est faible. C'est dans le sens inverse – la décomposition de NH_3 – que le désordre augmente ; c'est donc dans ce sens que le facteur de désordre favorise l'évolution du système. Nous avons affaire ici à un cas où les deux facteurs d'évolution sont antagonistes :

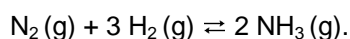
- le facteur énergétique favorise la synthèse de l'ammoniac :



- le facteur de désordre favorise la décomposition de celui-ci :

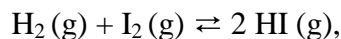


La réaction est donc possible dans les deux sens, ce que nous exprimerons au moyen d'une double flèche :

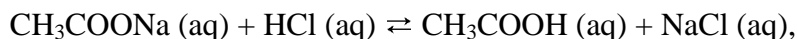


En système fermé, cette réaction est limitée à un équilibre.

Dans les exercices qui vont suivre, nous nous limiterons aux réactions faisant intervenir au moins un gaz. En outre, comme dans le cas que nous venons d'étudier, la quantité de gaz sera différente pour les réactants et les produits. Si cette quantité ne varie pas, par exemple dans la réaction



ou s'il n'y a pas de gaz impliqué, comme pour le système



on doit consulter des tables contenant les données permettant de préciser le sens réactionnel s'accompagnant d'une augmentation du désordre.

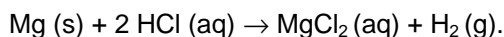
Question 2.

La réaction $Mg(s) + 2 HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$ est exothermique ; le facteur énergétique lui est donc favorable. Qu'en est-il du facteur de désordre ?

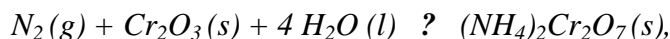
Réponse 2

Il est également favorable à cette réaction.

En effet, quand celle-ci a lieu, elle s'accompagne de l'apparition d'un gaz (H_2), alors qu'il n'y avait pas de gaz au départ. Le désordre du système augmente donc pendant la réaction. Les deux facteurs sont favorables au même sens, le sens gauche - droite (sens direct) et la réaction pourra être considérée comme complète dans ce sens. La réaction s'écrira alors en utilisant une simple flèche correspondant à ce sens :

**Question 3.**

Remplacez le point d'interrogation par le symbole approprié (\rightarrow , \rightleftharpoons ou \leftarrow) dans le cas de la réaction suivante se déroulant en système fermé:



sachant que la formation de $(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$ est endothermique.

La signification des symboles est la suivante :

\rightarrow : réaction pouvant être considérée comme complète dans le sens direct (gauche-droite) ;

\leftarrow : réaction pouvant être considérée comme complète dans le sens inverse (droite-gauche) et qui ne se produira donc pas dans le sens direct ;

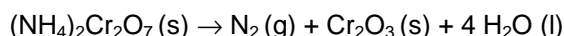
\rightleftharpoons : réaction limitée à un équilibre.

Réponse 3

La réaction sera complète dans le sens de la décomposition du dichromate d'ammonium. Le symbole correct est donc : \leftarrow .

En effet, le facteur énergétique est défavorable à la réaction de synthèse de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (s), puisque celle-ci absorbe de l'énergie. D'autre part, cette synthèse s'accompagne de la disparition d'un gaz (N_2), et n'en produit aucun. Le facteur de désordre est donc, lui aussi, défavorable à la réaction envisagée.

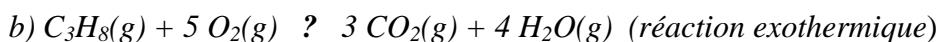
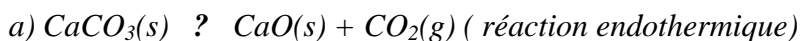
Si les deux facteurs sont défavorables à la réaction de synthèse, ils sont forcément favorables à la réaction inverse, celle de décomposition. Nous pouvons donc écrire :



et considérer cette réaction de décomposition comme complète.

Question 4.

Insérez le symbole approprié (\rightarrow , \rightleftharpoons ou \leftarrow) à la place du point d'interrogation dans le cas des réactions suivantes se déroulant en système fermé:



Réponse 4

a) \rightleftharpoons : le facteur énergétique est défavorable à la décomposition tandis que le facteur de désordre lui est favorable.

b) \rightarrow : les deux facteurs sont ici favorables à la combustion. En particulier, le facteur de désordre est favorable puisque la réaction convertit 6 moles de gaz en 7 moles de gaz.

L'ensemble de la discussion qui précède et les quelques exercices que nous venons de résoudre apportent une réponse à la question que nous nous posions : quelle est l'origine de l'apparition d'un équilibre chimique ? Nous pouvons la résumer simplement.

Deux facteurs conditionnent le sens favorisé, et donc l'avancement, d'une réaction chimique : le facteur énergétique et le facteur de désordre. Lorsque ces deux facteurs agissent dans des sens opposés, la réaction a une certaine probabilité de se réaliser dans les deux sens et on atteint, en système fermé, une situation d'équilibre où coexistent significativement réactants et produits en concentrations constantes au cours du temps.

IV. L'équilibre chimique : une situation statique ou dynamique ?

Envisageons le cas de la synthèse de l'ammoniac, qui, comme nous l'avons vu dans la question 1, est limitée à un équilibre : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. Cette synthèse présente un grand intérêt industriel : l'ammoniac, NH_3 , est utilisé pour la fabrication de l'acide nitrique (HNO_3), du chlorure d'ammonium (NH_4Cl , électrolyte employé dans les piles Leclanché), du sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, présent dans les engrais azotés)...; il est aussi utilisé comme gaz réfrigérant.

Imaginons que l'on mélange, dans une enceinte fermée dont le volume est d'un litre, 1,0 mole de N_2 et 3,0 moles de H_2 et que l'on porte ce mélange à une température telle que la réaction se passe à une vitesse suffisante (par exemple vers

500°C). Nous prendrons soin de garder la température constante . En effet, nous avons déjà constaté expérimentalement, dans le cas de l'équilibre $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, qu'une variation de température modifiait l'équilibre.

Au départ, comme le système ne contient que du N_2 et du H_2 , la seule réaction qui puisse avoir lieu est la réaction directe (synthèse de NH_3). La réaction inverse ne peut évidemment avoir lieu puisqu'il n'y a pas encore d'ammoniac. Nous dirons donc que la vitesse de la réaction directe (v_{\rightarrow}) est non nulle, alors que celle de la réaction inverse (v_{\leftarrow}) est nulle. Cette situation au départ peut être illustrée par la figure qualitative suivante. La position en hauteur de chacune des deux flèches épaisses horizontales indique l'importance de la vitesse de réaction dans le sens désigné par la flèche.

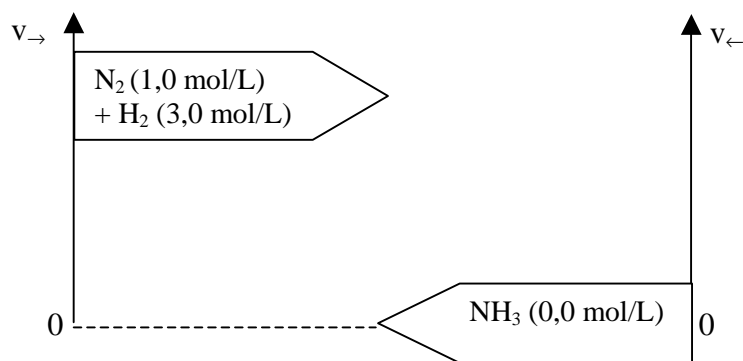


Figure 1. Situation des vitesses de réaction au départ.

Au départ, seule la réaction directe a lieu, avec, par conséquent, consommation de N_2 et de H_2 , et production de NH_3 . Dès ce moment, les concentrations des réactants diminuant, le nombre de chocs entre leurs molécules diminue, et donc aussi la vitesse de la réaction directe. Simultanément, la concentration en NH_3 augmente. Des collisions entre molécules de NH_3 deviennent alors possibles et sont de plus en plus fréquentes au fur et à mesure de cette augmentation. La vitesse de la réaction inverse devient donc de plus en plus élevée, ce que traduit la figure 2. Dans cette figure, les flèches verticales en trait pointillé indiquent l'évolution des vitesses des réactions dans les deux sens au début de la production de NH_3 . A ce stade, il se forme toutefois plus de NH_3 par la réaction directe qu'il ne s'en décompose par la réaction inverse.

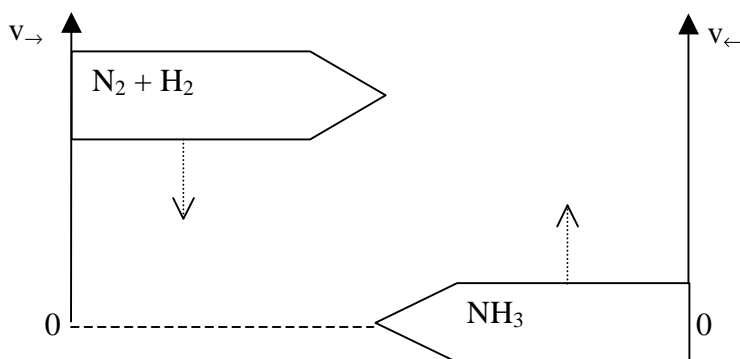


Figure 2. Evolution des vitesses au fur et à mesure de l'évolution du système.

A un moment donné, les valeurs des deux vitesses deviennent égales. Cela signifie que, chaque seconde, il se forme autant de molécules de NH_3 qu'il ne s'en décompose. Globalement, plus rien ne change même si la réaction directe et la réaction inverse continuent de se poursuivre à vitesses égales. La réaction atteint alors un état d'équilibre où coexistent les réactants N_2 et H_2 – tout n'aura pas été consommé – et le produit NH_3 dans des proportions déterminées. Dans cette situation, tout semble figé du point de vue macroscopique : les concentrations en réactants (N_2 et H_2) et produits (NH_3) demeurent constantes. Au contraire, au niveau moléculaire, les réactions directe et inverse se déroulent toujours, mais à des vitesses égales. C'est la raison pour laquelle **l'équilibre chimique est qualifié de dynamique**. Ce type d'équilibre est tout à fait différent des équilibres statiques rencontrés en mécanique (poulies etc...).

A la température envisagée, on obtient les concentrations molaires reprises dans le tableau suivant :

	$\frac{C_{\text{N}_2}}{\text{mol.L}^{-1}}$	$\frac{C_{\text{H}_2}}{\text{mol.L}^{-1}}$	$\frac{C_{\text{NH}_3}}{\text{mol.L}^{-1}}$
Départ	1,0	3,0	0,0
Equilibre	0,7	2,1	0,6

Le diagramme des vitesses de réaction à l'équilibre est présenté dans la figure 3.

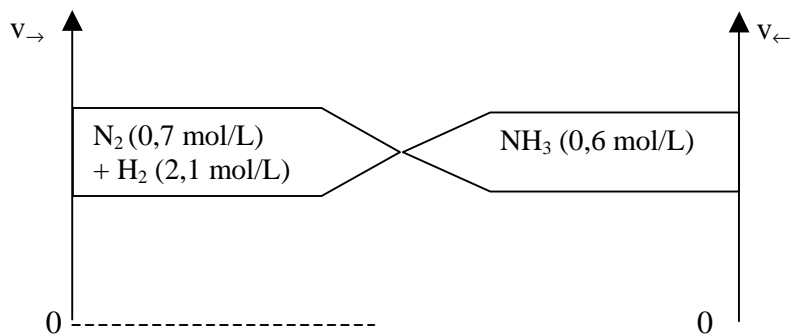


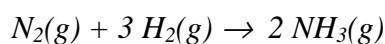
Figure 3. Situation des vitesses de réaction à l'équilibre.

En résumé :

Un système qui est le siège de deux réactions inverses dont les vitesses sont égales est en état d'équilibre dynamique.

Question 5

Une réaction complète ne s'arrête que lorsque le réactant limitant a totalement disparu. A quel état final aboutirions-nous si la réaction



réalisée dans les conditions décrites précédemment était complète ? Rappelons ces conditions initiales : 1,0 mol de N_2 et 3,0 mol de H_2 sont introduites dans un volume de 1,0 L à $500^\circ C$.

Question 6.

Sachant qu'en fait la réaction $N_2 (s) + 3H_2 (g) \rightleftharpoons 2 NH_3 (g)$ est inversible, quelle sera l'évolution qualitative du système si on part de NH_3 ($C = 1,0 \text{ mol/L}$) uniquement ? Appliquez la même démarche que celle que nous venons de présenter.

Réponse 5

0 mol de N_2 , 0 mol de H_2 et 2,0 moles de NH_3 .

Les réactants étant en proportions stœchiométriques, ils disparaîtraient tous les deux.

Réponse 6

Au départ, la tendance du système à réagir vers la gauche (\leftarrow) existe, puisqu'il y a de l'ammoniac. Au contraire, la tendance à la réaction vers la droite (\rightarrow) est nulle, vu l'absence de N_2 et de H_2 . Le système sera donc le siège d'une réaction de décomposition de NH_3 ($2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$), ce qui entraînera une diminution de la concentration en NH_3 et donc aussi une diminution de la vitesse de la réaction de la droite vers la gauche de l'équation chimique (trait pointillé numéroté "1" sur la figure 4). Par contre l'augmentation des concentrations en N_2 et en H_2 consécutive à la décomposition de NH_3 entraînera l'augmentation de la vitesse de la réaction $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ (Pointillé "2"). Lorsque les 2 vitesses seront égales, le système atteindra l'état d'équilibre. Celui-ci est bien sûr dynamique.

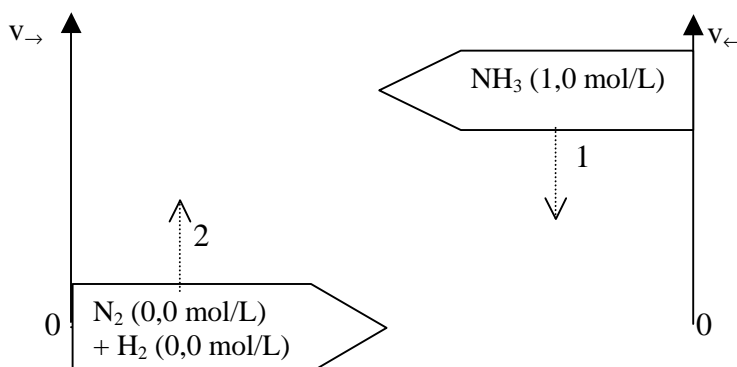


Figure 4. Evolution des vitesses de réaction lorsqu'on part d'un système ne contenant que de l'ammoniac.

Avant de clore cette section, nous devons encore faire deux brèves remarques.

- On parle souvent en chimie de "réactants" et de "produits". Dans le cas d'une réaction inversible, on voit toutefois que ces termes sont interchangeables : ce qui est "réactant" si la réaction se produit dans le sens gauche \rightarrow droite devient "produit" si la réaction se fait dans le sens inverse. Pour éviter l'ambiguïté nous remplacerons parfois ces termes par "constituants" de la réaction inversible.

- Si au départ le système contient 1,0 mol de N_2 et 3,0 mol de H_2 , on constate que l'équilibre ne correspond pas à la consommation de la moitié des réactants : dans l'exemple traité, on n'a consommé que 0,3 mole de N_2 et non 0,5. En général, on ne s'arrêtera pas "à mi-chemin". En fait, l'état d'équilibre auquel une réaction inversible s'arrête ne peut se prévoir quantitativement qu'au moyen d'une grandeur caractéristique, la constante d'équilibre, que nous définirons dans la section VI.

V. Comment peut-on agir sur la position d'un équilibre chimique ?

Pour le chimiste, le fait qu'une réaction soit limitée à un équilibre peut être un sérieux inconvénient. Dans le cas de la synthèse industrielle de l'ammoniac par exemple, on aurait intérêt à favoriser autant que possible la production de NH_3 . Il est donc important d'examiner maintenant comment on peut agir pour déplacer la position d'un tel équilibre. Nous verrons que l'effet des différents paramètres physiques capables de perturber un équilibre chimique peut être condensé en un seul principe, dû à Le Chatelier (Henry Le Chatelier, chimiste et métallurgiste français, 1850-1936).

A) Effet des concentrations

Repartons de l'état d'équilibre de la réaction $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ représenté à la figure 3 : dans une enceinte fermée de volume égal à un litre, 0,7 mol de N_2 et 2,1 mol de H_2 sont en équilibre avec 0,6 mol de NH_3 . Si on ajoute, à un instant donné, 0,3 mole de N_2 - toujours dans le même volume d'un litre - notre représentation qualitative des vitesses de réaction sera décrite par la figure 5a.

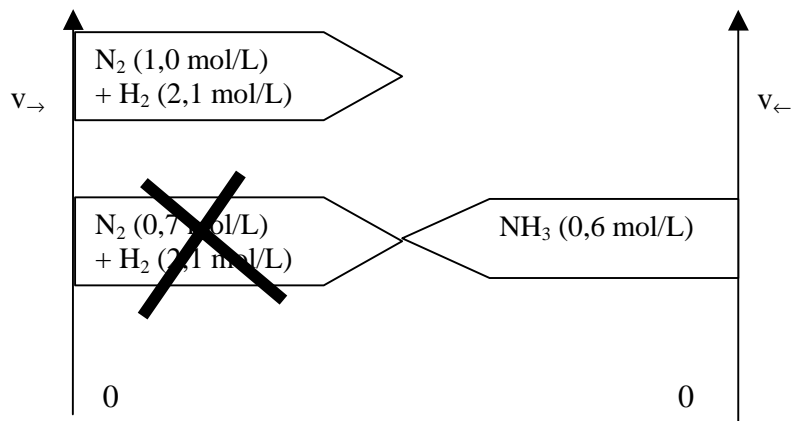


Figure 5a. Ajout d'un réactant. Situation à l'instant de l'ajout.

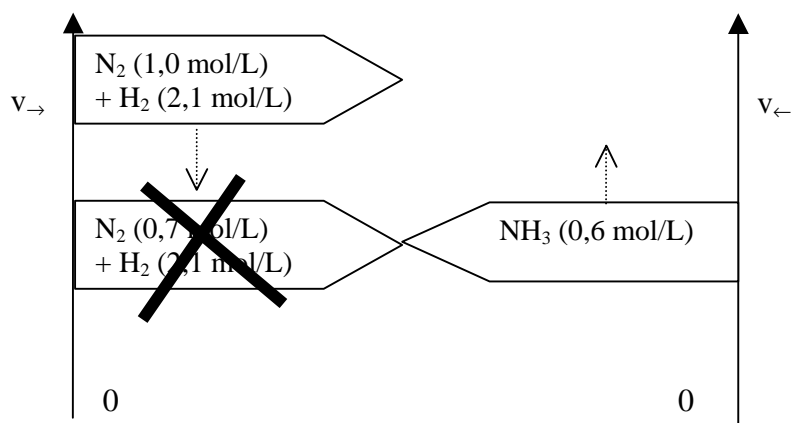


Figure 5b. Ajout d'un réactant. Evolution vers un nouvel équilibre.

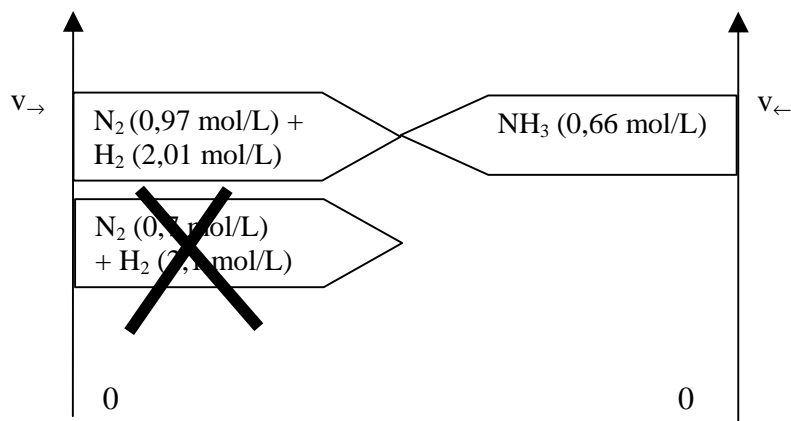


Figure 5c. Ajout d'un réactant : situation au nouvel état d'équilibre

L'augmentation de la concentration en N_2 rend les collisions entre molécules de N_2 et de H_2 plus fréquentes et la vitesse de la réaction directe (v_{\rightarrow}) augmente. Par contre, la vitesse de la réaction inverse (v_{\leftarrow}) n'est tout d'abord pas modifiée, puisqu'on n'a pas changé la concentration en NH_3 (Figure 5a). L'équilibre dynamique est donc rompu : v_{\rightarrow} étant supérieure à v_{\leftarrow} , il se forme plus de NH_3 par

la réaction directe (\rightarrow) qu'il ne s'en décompose par la réaction inverse (\leftarrow). La réaction vers la droite prédomine : on dit que "**l'équilibre se déplace vers la droite**". Constatons que ce déplacement correspond à la consommation de N_2 , qui est le composant ajouté. Cette consommation de N_2 , et donc aussi de H_2 , entraîne une diminution de la vitesse de production de NH_3 . Celle de sa décomposition, quant à elle, va réaugmenter (Figure 5b) jusqu'à l'obtention d'un **nouvel état d'équilibre** caractérisé par l'égalisation des vitesses dans les deux sens (Figure 5c). La figure 5c permet en effet de visualiser que les deux flèches horizontales vont se rencontrer au-dessus de la position d'équilibre atteinte lors de la première expérience. C'est donc bien un nouvel état d'équilibre qui résulte de la perturbation appliquée au système.

Question 7

En faisant appel au même type de raisonnement que celui que nous venons de présenter, prévoyez dans quel sens l'équilibre $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightleftharpoons 2 NH_3 (g)$ se déplacera si :

- a) on ajoute du dihydrogène au mélange à l'équilibre ;*
- b) on ajoute de l'ammoniac au mélange à l'équilibre ;*
- c) on retire, par une technique appropriée, de l'ammoniac du mélange à l'équilibre.*

Réponse 7

- a) L'équilibre sera déplacé vers la droite (synthèse de NH_3). En effet, l'ajout instantané de H_2 a pour conséquence d'augmenter la vitesse de production de NH_3 (v_{\rightarrow}) sans influencer, initialement, la vitesse de la réaction inverse (v_{\leftarrow}). L'équilibre dynamique est donc rompu, puisque les deux vitesses ne sont plus égales. La production de NH_3 va alors l'emporter jusqu'à l'obtention d'un nouvel état d'équilibre. Ce processus consistera dès lors à consommer une partie du dihydrogène ajouté. Le système évoluera de manière à réduire la perturbation qui lui est imposée.
- b) L'équilibre se déplacera vers la gauche (décomposition de NH_3). Ici aussi, l'équilibre sera en effet rompu mais, vu que l'on ajoute de l'ammoniac, c'est la réaction inverse, $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$, qui va l'emporter jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit atteint.
- c) L'équilibre sera déplacé vers la droite (synthèse de NH_3) comme dans le cas a). La vitesse de décomposition de NH_3 va en effet régresser au moment où l'on retire de l'ammoniac du milieu, puisque sa concentration diminue. C'est alors le processus direct, $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$, qui l'emporte jusqu'à l'obtention d'un nouvel état d'équilibre.

A titre d'information, on peut soustraire de l'ammoniac du milieu réactionnel soit en le liquéfiant par refroidissement – l'ammoniac se liquéfie à -33°C à la pression atmosphérique, alors que le dihydrogène et le diazote restent gazeux – ou en faisant barboter le mélange gazeux dans de l'eau : l'ammoniac est en effet extrêmement soluble dans l'eau alors que N_2 et H_2 ne le sont que très faiblement.

Nous pouvons donc résumer l'effet d'une modification de concentration d'un des constituants d'un système chimique à l'équilibre.

Lorsqu'on modifie la concentration d'un des constituants d'un système chimique à l'équilibre dynamique, l'équilibre se déplace dans le sens qui correspond à réduire la modification de concentration imposée.

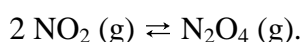
B) Principe de Le Chatelier

Ces réflexions sur l'effet de la modification des concentrations des constituants d'un système à l'équilibre relèvent du principe de base régissant le comportement qualitatif des équilibres chimiques : **le principe de Le Chatelier ou principe de modération.**

Lorsque, dans un système en équilibre dynamique, on impose une modification d'un des paramètres influençant l'équilibre, le système réagit pour réduire l'ampleur de cette modification. En bref : le système se comporte de manière contrariante.

Les paramètres influençant l'équilibre sont les suivants :

- les concentrations des divers constituants ou leurs pressions partielles s'ils sont gazeux : nous venons d'en voir un exemple dans le cas de la synthèse de NH_3 ;
- la pression totale exercée sur le système : cette influence se fait surtout ressentir lorsque des gaz sont impliqués ;
- la température : nous avons observé cette influence sur l'équilibre



Le système réagit pour réduire l'ampleur de la modification mais ne peut l'annuler. Considérons à nouveau la figure 5c : les deux flèches épaisses, qui symbolisent les vitesses des réactions directe et inverse, se rencontrent au-dessus de la position d'équilibre qui précédait la perturbation. C'est la raison pour laquelle on appelle parfois le principe de Le Chatelier, le principe de modération.

Nous pouvons à présent mieux comprendre pourquoi l'établissement d'un équilibre chimique requiert que le système soit fermé. Envisageons, par exemple, l'équilibre entre l'éther liquide et l'éther vapeur dans un flacon fermé. La vaporisation de l'éther est endothermique (on peut s'en rendre compte par la sensation de froid ressentie lorsque l'on verse de l'éther sur la main), mais ce passage

s'accompagne d'une augmentation du désordre (production d'une vapeur). Nous avons donc affaire à un phénomène inversible : éther (l) \rightleftharpoons éther (vapeur). Toutefois, si le récipient contenant l'éther est ouvert, de la vapeur d'éther va constamment s'échapper et l'équilibre va systématiquement se déplacer vers la droite pour la remplacer. Et ceci continuera jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'éther (l) dans le récipient. On n'atteint donc pas d'état d'équilibre. Cet exemple nous incite à la prudence en ce qui concerne les systèmes inversibles impliquant des gaz : nous supposons, comme nous l'avons d'ailleurs déjà fait et sauf mention contraire, que nous travaillons en système fermé, donc dans une enceinte étanche, pour empêcher que les gaz ne s'échappent.

Question 8

La décomposition thermique du carbonate de calcium vers 900°C,



constitue une réaction inversible que l'on peut rendre complète en travaillant en système ouvert. Pourquoi ?

Réponse 8

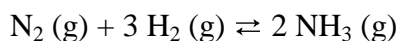
Si on travaille en milieu ouvert, le dioxyde de carbone formé (CO₂) pourra s'échapper du milieu réactionnel. Le système réactionnel va alors se déplacer continuellement vers la formation des produits pour tenter de compenser cette disparition de CO₂. Il ne pourra bien sûr pas y arriver et la réaction évoluera vers la formation de CaO (s) jusqu'à élimination de CaCO₃ (s).

C) Effet de la pression totale exercée sur le système.

Essayons de prévoir, sur la base du principe de Le Chatelier, l'effet d'une variation de la pression s'exerçant sur un système inversible impliquant des gaz. Rappelons que le système réagit toujours de manière à s'opposer à la modification imposée : si nous augmentons la pression, il va donc réagir dans le sens tendant à une diminution de celle-ci. La loi des gaz parfaits,

$$P V = n R T ,$$

va nous aider dans notre raisonnement. Dans cette relation, P représente la pression du gaz, V, le volume qu'il occupe, n sa quantité de matière, exprimée en nombre de moles (mol) et T la température absolue, exprimée en K. R est une constante dont nous donnerons plus tard la valeur numérique. Cette relation montre que, toutes autres choses égales, la pression P exercée par un gaz (ou par un mélange de gaz) augmente avec le nombre (n) de moles de gaz. Imaginons par exemple que nous réduisions la pression totale exercée sur le système

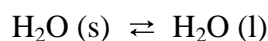


à l'équilibre. En vertu du principe de Le Chatelier, le système réagit de manière à limiter au maximum cette diminution. La réaction de décomposition de NH₃ mène à une augmentation du nombre total de moles de gaz : quand 2 moles de NH₃ se décomposent, elles fournissent 1 mole de N₂ et 3 moles de H₂. Cette réaction mène donc également à une augmentation de la pression. C'est donc dans ce sens que l'équilibre va être déplacé.

Nous pouvons généraliser cette discussion.

A température constante, une augmentation de la pression exercée sur un système en équilibre impliquant des gaz entraîne un déplacement dans le sens correspondant à une diminution du nombre de moles de gaz (et inversement).

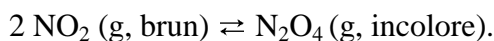
On peut dire, dans un langage simplifié et imagé, que si la pression augmente (diminue) le système essaie de se faire le plus petit (le plus grand) possible. Cette formulation quelque peu familière, mais pourtant réaliste et assez générale, va nous aider à comprendre l'effet de la pression sur l'équilibre suivant, qui, lui, n'implique pas de gaz :



A 0°C, le volume d'une masse d'eau liquide est inférieur au volume de la même masse d'eau solide. Si l'on augmente la pression au-dessus du système celui-ci va essayer de se faire « le plus petit possible », et c'est donc la fusion qui sera favorisée : la température de fusion va donc diminuer et, à 0°C, l'eau sera liquide. C'est d'ailleurs l'apparition d'un film d'eau liquide qui réduit la friction entre un patin et la glace. Pour la plupart des autres substances, on aboutirait à la conclusion inverse, car la masse volumique d'un liquide est généralement inférieure à celle du solide correspondant.

D) Effet de la température

Nous avons présenté, dans la section II, intitulée "Approche expérimentale de l'équilibre chimique", deux expériences dans lesquelles nous modifions la température du système



Qu'avions nous observé ?

Lorsque, partant du système à l'équilibre à la température ambiante, nous fournissons de la chaleur au système pour augmenter sa température, nous observons une intensification de la couleur brune, donc un déplacement de

l'équilibre vers la gauche. Au contraire, lors d'un refroidissement, nous constatons une décoloration, qui correspondait à la formation de N_2O_4 et donc à un déplacement de l'équilibre vers la droite.

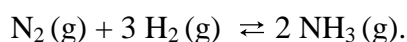
On sait d'autre part que la réaction de dimérisation est exothermique suite à la formation d'une liaison chimique qui stabilise le système. La réaction inverse, la dissociation du dimère, est, elle, endothermique puisqu'il faut fournir de l'énergie au système pour détruite la liaison chimique en question.

On peut donc conclure, pour l'équilibre $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$, que :

- une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique ;
- une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens exothermique.

Ces conclusions sont en fait valables pour tous les équilibres chimiques. Elles sont de plus conformes au principe de Le Chatelier. Lorsqu'on fournit de la chaleur au système pour élever sa température, il va réagir de manière à s'opposer à cette perturbation et donc à consommer la chaleur fournie. C'est le sens endothermique qui correspond à cette consommation d'énergie. Si on refroidit le système, il va s'y opposer en fournissant de la chaleur et donc en réagissant dans le sens exothermique.

A titre de deuxième exemple, revenons une nouvelle fois au cas du système inversible :



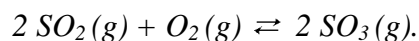
La réaction est exothermique dans le sens direct, mais elle s'accompagne d'une augmentation du désordre quand elle se fait dans le sens inverse. Supposons que ce système soit en équilibre à la température T_1 et qu'on le chauffe de manière à faire passer sa température à T_2 . Puisque nous modifions un des paramètres régissant l'équilibre, nous pouvons prévoir une réaction du système visant à s'opposer à la modification de ce paramètre : en l'occurrence, nous pouvons prévoir que le système va réagir dans le sens correspondant à la consommation de la chaleur fournie, donc dans le sens endothermique (\leftarrow).

En résumé :

Une augmentation de la température déplace un équilibre dans le sens endothermique. Inversement, une diminution de la température déplace un équilibre dans le sens exothermique.

Question 9

Soit le système inversible suivant, à l'équilibre dans une enceinte fermée :



Cette réaction est exothermique dans le sens direct. Comment évoluera la concentration en SO_3 ($[\text{SO}_3]$),

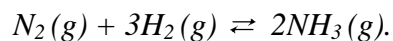
- a) si on augmente la concentration en SO_2 ?*
- b) si on diminue la concentration en O_2 ?*
- c) si on diminue la pression totale ?*
- d) si on fournit de la chaleur au système ?*

Réponse 9

- a) L'équilibre se déplacera vers la droite (pour consommer du SO_2), donc $[\text{SO}_3]$ augmentera.
 - b) L'équilibre se déplacera vers la gauche (pour produire du O_2), donc $[\text{SO}_3]$ diminuera.
 - c) L'équilibre se déplacera vers la gauche (pour augmenter le nombre de moles de gaz), donc $[\text{SO}_3]$ diminuera.
 - d) L'équilibre se déplace dans le sens endothermique, donc $[\text{SO}_3]$ diminuera.
-

Question 10.

Soit le système inversible suivant, en équilibre dans une enceinte fermée :



Pour favoriser la production d'ammoniac(NH_3), a-t-on intérêt :

- a) à travailler à haute ou à basse pression ?
- b) à travailler à haute ou à basse température ?

Rappelons que la réaction est exothermique dans le sens direct.

Réponse 10

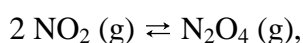
- a) Forcer le système à évoluer vers la formation de NH_3 requiert une pression élevée. En effet, la réaction de synthèse de NH_3 , $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$, revient globalement à convertir 4 moles de gaz en deux moles de gaz. Si on travaille à pression élevée, l'équilibre sera déplacé dans le sens correspondant à une diminution du nombre de moles de gaz, donc dans le sens de la production d'ammoniac.
- b) La réaction est exothermique dans le sens direct, donc il faut travailler à basse température : plus on abaissera celle-ci, plus le système, toujours contrariant, essaiera de produire de la chaleur. Il évoluera dans le sens de la production de NH_3 . Toutefois, dans ces conditions, la vitesse de synthèse, autre paramètre économique important, va diminuer. Il faut donc adopter un compromis : température ni trop élevée (rendement faible) ni trop faible (vitesse faible). Dans l'industrie, on travaille à 600 atmosphères et à 500 degrés Celsius. En outre, l'utilisation d'un catalyseur permet d'obtenir, à cette température, une vitesse de réaction suffisante, sans modifier d'aucune manière la composition du système à l'équilibre.
-

VI. Approche quantitative de l'équilibre chimique : la constante d'équilibre.

Jusqu'à présent, nous n'avons abordé la notion d'équilibre chimique que du point de vue qualitatif. Par exemple, à la question : "Que se passe-t-il si on ajoute du diazote au système $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ en équilibre ?", la seule réponse que nous puissions apporter est : l'équilibre se déplace dans le sens de la synthèse de NH_3 . Pour prédire les concentrations à l'équilibre, nous avons besoin d'une donnée numérique caractéristique de chaque système inversible, appelée la constante d'équilibre.

A) Introduction expérimentale.

Nous allons exploiter dans ce paragraphe le système inversible :



pour lequel nous disposons des données expérimentales reprises dans le tableau ci-après. Il s'agit de différents états d'équilibre possibles observés à la température de 25°C . Les concentrations sont exprimées en mol/L. Ces différents états

d'équilibre ont pu être générés en introduisant des quantités initiales différentes de NO_2 (g) dans les ampoules.

	$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{\text{mol.L}^{-1}}$	$\frac{[\text{NO}_2]}{\text{mol.L}^{-1}}$
Expérience A	0,0420	0,0160
Expérience B	0,110	0,0260
Expérience C	0,202	0,0360
Expérience D	0,302	0,0430

Pour établir une relation entre $[\text{N}_2\text{O}_4]$ et $[\text{NO}_2]$, la première idée qui vient à l'esprit consiste à tracer un graphique de $[\text{N}_2\text{O}_4]$ en fonction de $[\text{NO}_2]$.

On obtient dans ce cas les résultats présentés dans la figure 6.

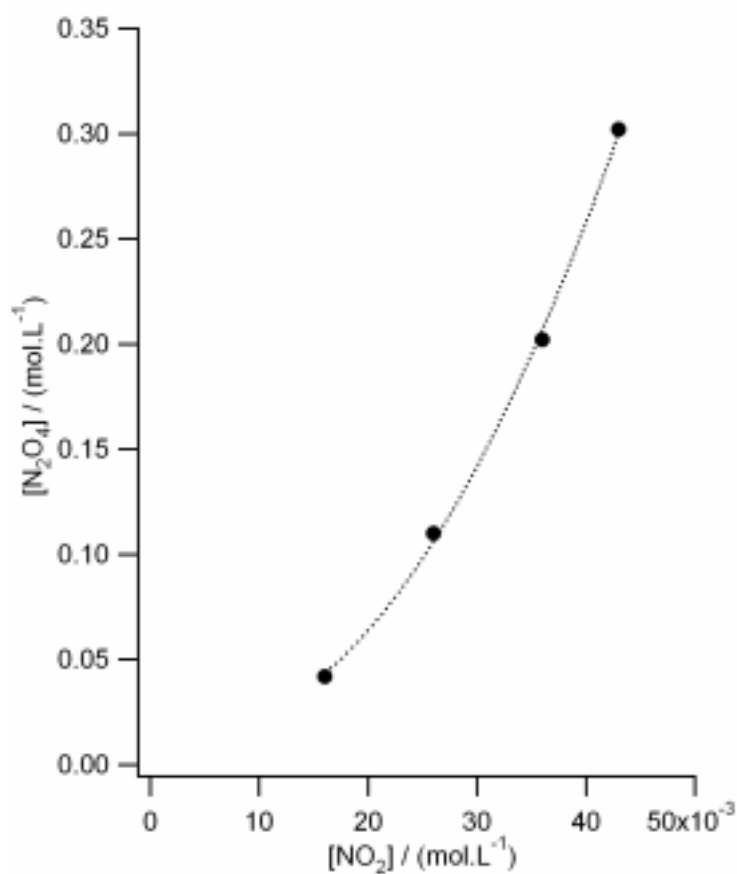


Figure 6. Relation entre $[\text{N}_2\text{O}_4]$ et $[\text{NO}_2]$ pour divers états d'équilibre à 25°C .

La fonction n'est pas linéaire et le graphique ne nous aide guère à découvrir la relation mathématique entre $[N_2O_4]$ et $[NO_2]$. Un procédé fréquemment utilisé par les chimistes pour essayer d'obtenir un graphique linéaire est de recourir aux logarithmes. Ce n'est bien sûr pas une recette miracle qui fonctionne systématiquement mais il vaut toujours la peine de l'essayer. Nous travaillerons ici avec les logarithmes en base 10 symbolisés par "log". Portons en graphique $\log [N_2O_4]$ en fonction de $\log [NO_2]$ et pour cela, convertissons les données du tableau précédent :

	$\log \left(\frac{[N_2O_4]}{\text{mol.L}^{-1}} \right)$	$\log \left(\frac{[NO_2]}{\text{mol.L}^{-1}} \right)$
Expérience A	- 1,377	- 1,796
Expérience B	-0,959	- 1,585
Expérience C	- 0,695	- 1,444
Expérience D	- 0,520	- 1,367

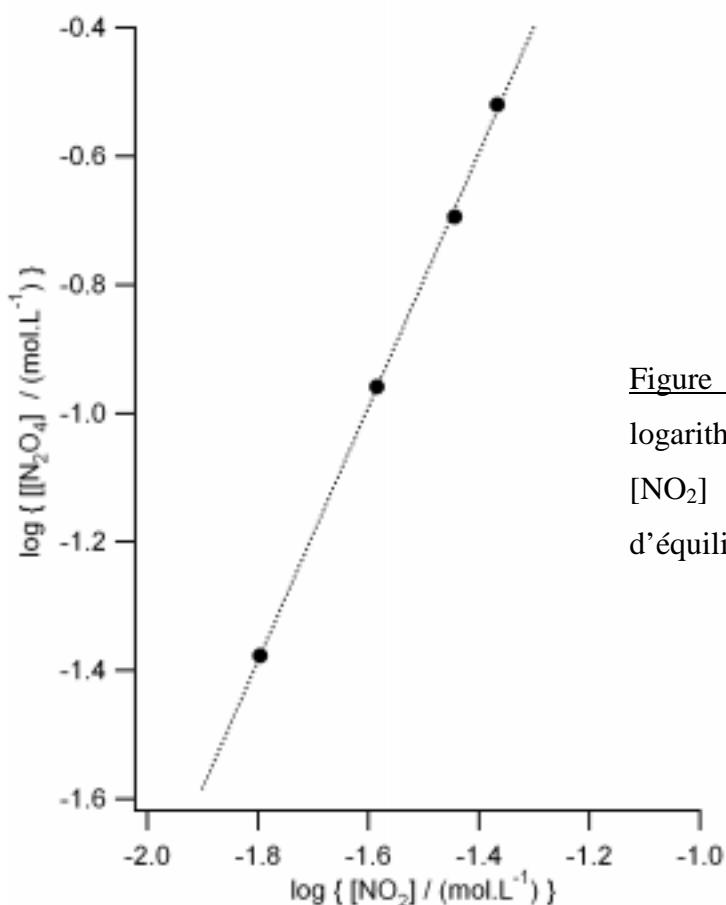


Figure 7 : Relation entre les logarithmes de $[N_2O_4]$ et de $[NO_2]$ pour divers états d'équilibre à 25°C.

Cette fois, la figure 7 met clairement en évidence une relation linéaire : $y = ax + b$

avec $y = \log \{[\text{N}_2\text{O}_4]/(\text{mol.L}^{-1})\}$ et $x = \log \{[\text{NO}_2]/(\text{mol.L}^{-1})\}$, a et b étant deux constantes. La constante a est égale à la pente de la droite :

$$a = \Delta y / \Delta x$$

A partir des données de l'équilibre $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ à 25°C , on trouve :

$$a = 1,98 \pm 0,04$$

Remarquons que 1,98 est, aux incertitudes expérimentales près, égal à 2, qui est le coefficient stœchiométrique de NO_2 dans l'équation chimique. En faisant l'hypothèse que le paramètre " a " est exactement égal à 2 nous aboutissons à une relation simple entre $[\text{N}_2\text{O}_4]$ et $[\text{NO}_2]$. La relation linéaire $y = ax + b$ s'écrit, tenant compte de la signification de x et de y et de la valeur de a ($a=2$) :

$$\log \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{\text{mol.L}^{-1}} \right) = 2 \log \left(\frac{[\text{NO}_2]}{\text{mol.L}^{-1}} \right) + b$$

Il en découle que :

$$\log \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{\text{mol.L}^{-1}} \right) - \log \left(\frac{[\text{NO}_2]}{\text{mol.L}^{-1}} \right)^2 = b$$

Par conséquent :

$$\log \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \cdot \text{mol.L}^{-1} \right) = b$$

Finalement :

$$\boxed{\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = 10^b \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}}$$

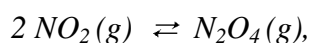
Le membre de droite de cette dernière équation, $10^b \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$, est une constante. On l'appellera "**constante d'équilibre**", K_c . L'indice inférieur "c" rappelle que cette constante est exprimée en fonction des **concentrations molaires des constituants à l'équilibre**.

On pourra donc écrire :

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

Question 11

Pour établir l'expression de la constante d'équilibre du système



nous avons utilisé les données expérimentales à l'équilibre que nous reproduisons ci-dessous.

	$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{\text{mol.L}^{-1}}$	$\frac{[\text{NO}_2]}{\text{mol.L}^{-1}}$
Expérience A	0,0420	0,0160
Expérience B	0,110	0,0260
Expérience C	0,202	0,0360
Expérience D	0,302	0,0430

Calculez la constante d'équilibre K_c pour chacun des quatre états d'équilibre A, B, C et D et comparez entre elles les valeurs que vous obtenez.

Réponse 11

- A. $K_c = 164 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$
- B. $K_c = 163 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$
- C. $K_c = 156 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$
- D. $K_c = 163 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$

Effectuons en détail les calculs pour l'expérience A. Nous avons vu que la constante d'équilibre s'écrit :

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

Il suffit alors d'introduire dans cette équation les concentrations à l'équilibre obtenues expérimentalement :

$$K_c = \frac{0,0420 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(0,0160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = 164 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

On constate donc que, à une température donnée, K_c est bien, aux incertitudes de mesure près, une constante et ne dépend pas des concentrations.

B) Généralisation

La relation que nous venons d'établir

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

illustre une loi générale découverte par GULDBERG et WAAGE en 1867 et connue historiquement sous le nom de "Loi d'action des masses". Avant d'aborder cette loi générale, nous pouvons déjà faire quelques constatations essentielles sur la base de notre exemple expérimental.

- La constante K_c relie les concentrations des constituants à l'équilibre. Soyons extrêmement attentifs au fait que, dans le calcul d'une **constante d'équilibre**, ce sont les **concentrations à l'équilibre** qui interviennent, et non celles de départ.

Pour éviter la confusion, certains prennent d'ailleurs la précaution d'affecter les concentrations à l'équilibre d'un indice : $[]_E$, par exemple.

- La concentration du constituant figurant à la droite de la double flèche apparaît au numérateur de l'expression de K_c . Celle du constituant de gauche de l'équation figure, quant à elle, au dénominateur.
- Les concentrations sont affectées d'un exposant qui est le coefficient stœchiométrique du constituant considéré dans l'équation pondérée étudiée : $[NO_2]$ est au carré parce que l'on a $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$; par contre, $[N_2O_4]$ est affecté de l'exposant unitaire. Si l'on écrivait : $NO_2 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$, on aboutirait au

$$\text{même résultat: } K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2] \cdot [NO_2]} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

- K_c ne dépend que de la température.

De manière générale, on pourra écrire que :

La constante d'équilibre K_c relie les concentrations des divers constituants du système inversible à l'équilibre.

Soit le système inversible en phase homogène : $aA + bB + \dots \rightleftharpoons xX + yY + \dots$

On peut montrer, à la fois expérimentalement et par un raisonnement thermodynamique, que la constante d'équilibre s'exprime comme suit :

$$K_c = \frac{[X]^x [Y]^y \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$[X]$ = concentration en X à l'équilibre, exprimée en mol.L^{-1} .

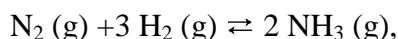
x = coefficient stœchiométrique de X, qui apparaît en exposant de $[X]$.

etc...

Une remarque s'impose à ce stade. Pour conserver la clarté pédagogique et la liaison avec l'approche expérimentale de l'équilibre chimique, nous avons pris délibérément l'option d'utiliser des constantes d'équilibre dimensionnées (c'est-à-dire affectées d'une unité : par exemple, $\text{mol}^{-1}.\text{L}$ pour

l'équilibre $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$). En effet, d'après la définition des constantes d'équilibre que nous venons de donner, il apparaît tout à fait logiquement que celles-ci ont une dimension qui dépend de la différence des coefficients stœchiométriques des produits et des réactants. Cette expression de K_c , qui peut être présentée comme un résultat expérimental – c'est la démarche que nous avons adoptée ici – peut toutefois également être déduite d'un raisonnement thermodynamique. Cette dernière approche mène, du moins pour les solutions diluées et les gaz parfaits, à une expression similaire à celle donnée au début de ce paragraphe, si ce n'est que les concentrations y sont maintenant divisées chacune par la concentration standard (égale à 1 mol.L^{-1}). La constante d'équilibre déduite d'un raisonnement thermodynamique est donc un nombre pur, puisque c'est un rapport de concentrations relatives. Cependant, si on travaille dans le système d'unités mol.L^{-1} , les constantes d'équilibre, dimensionnées ou non, auront la même valeur numérique.

Avant les exercices, revenons, une fois encore, à la réaction



décrite dans la section IV. En partant, dans un volume de 1,0 L, de 1 mole de N_2 et de 3 moles de NH_3 , nous avons obtenu, à l'équilibre, 0,7 mole de N_2 , 2,1 moles de H_2 et 0,6 mole de NH_3 . Calculons K_c . Il faut d'abord calculer les concentrations à l'équilibre, ce qui est très simple ici.

$$\left[\text{NH}_3 \right] = \frac{0,6 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,6 \text{ mol.L}^{-1} \qquad \left[\text{N}_2 \right] = \frac{0,7 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$$

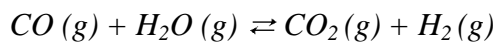
$$\left[\text{H}_2 \right] = \frac{2,1 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 2,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Dès lors :

$$K_c = \frac{\left[\text{NH}_3 \right]^2}{\left[\text{N}_2 \right] \left[\text{H}_2 \right]^3} = \frac{\left(0,6 \text{ mol.L}^{-1} \right)^2}{\left(0,7 \text{ mol.L}^{-1} \right) \left(2,1 \text{ mol.L}^{-1} \right)^3} = 0,06 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

Question 12

Considérons la réaction (en enceinte fermée de V litres) :



On part de 1,00 mole de CO et de 1,00 mole de H₂O. On porte le mélange à 1700 °C. A l'équilibre on obtient 0,32 mole de H₂. Calculez K_c.

Question 13

On garde le même système qu'à l'exercice précédent, mais on part (à la même température) de 1,000 mole de CO, 1,000 mole de H₂O et 1,000 mole de CO₂. A l'équilibre on obtient 0,142 mole de H₂. Calculez K_c.

Question 14

Reprenons le système $2 \text{NO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$. Plaçons, dans un volume de 2,00 litres, 0,100 mole de N₂O₄ et portons le système à 25°C. L'expérience nous enseigne qu'une fois l'équilibre établi, il est apparu 0,032 mole de NO₂.

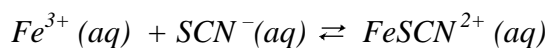
- a) Calculez K_c.
- b) Comment cette constante évolue-t-elle si on abaisse la température ?
- c) Comment cette constante évolue-t-elle si on augmente la pression totale?

Question 15

Soit le système $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$. La réaction est endothermique dans le sens direct. A $25^\circ C$, $K_c = 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous vous proposons trois valeurs de la constante d'équilibre à $827^\circ C$, dont une seule est bien sûr correcte : 10^{-20} , 10^{-16} ou 17 mol.L^{-1} . Choisissez la valeur compatible avec le principe de Le Chatelier.

Question 16

Une solution aqueuse de volume égal à 100 mL contient initialement $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions Fe^{3+} et $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'ions SCN^- . Les ions Fe^{3+} et SCN^- réagissent selon la réaction :



A l'équilibre, on obtient $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de $FeSCN^{2+}$. Calculez K_c .

Réponse 12

Comme nous allons l'expliquer en détail, le bilan des quantités de matière au départ et à l'équilibre est le suivant.

	CO (g)	$+ \text{H}_2\text{O (g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	$+ \text{H}_2 \text{ (g)}$
Nombre de moles au départ :	1,00	1,00		0,00	0,00
Nombre de moles à l'équilibre :	0,68	0,68		0,32	0,32

L'examen de l'équation chimique nous montre que chaque fois qu'une molécule de CO et une molécule de H₂O réagissent, on observe la formation d'une molécule de CO₂ et d'une molécule de H₂. Ce qui est vrai pour les molécules l'est aussi pour les quantités de matière, c'est-à-dire les nombres de moles. Au départ, CO₂ et H₂ sont absents. On dit dans l'énoncé qu'une quantité de H₂ égale à 0,32 mol est présente à l'équilibre. Par conséquent, une quantité de CO₂ valant également 0,32 mol a dû apparaître concomitamment, ce qui implique que 0,32 mol de CO et de H₂O ont réagi. A l'équilibre, les quantités restantes de CO et de H₂O seront dès lors égales à :

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ mol} - 0,32 \text{ mol} = 0,68 \text{ mol.}$$

Par conséquent :

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{0,32 \text{ mol}}{V} \cdot \frac{0,32 \text{ mol}}{V}}{\frac{0,68 \text{ mol}}{V} \cdot \frac{0,68 \text{ mol}}{V}} = 0,22$$

Soyons attentifs au fait que ce sont les concentrations qui interviennent dans l'expression de la constante d'équilibre et non les nombres de moles. Néanmoins, nous constatons que, dans le cas particulier de cet exercice, les volumes, V, se simplifient. Ce sera toujours le cas quand les sommes des coefficients stœchiométriques des espèces des membres de gauche et de droite sont égales. Dans ce cas, la constante d'équilibre est un nombre pur.

Réponse 13

Le bilan des quantités de matière au départ et à l'équilibre s'écrit comme suit.

	CO (g)	$+ \text{H}_2\text{O (g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	$+ \text{H}_2 \text{ (g)}$
Nombre de moles au départ :	1,000	1,000		1,000	0,000
Nombre de moles à l'équilibre :	0,858	0,858		1,142	0,142

Au départ, il n'y avait pas de dihydrogène dans le mélange. Comme il en est apparu 0,142 mol, il faut que 0,142 mol de CO et de H₂O aient réagi. Il ne restera plus dès lors, pour ces deux constituants, que :

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,000 \text{ mol} - 0,142 \text{ mol} = 0,858 \text{ mol.}$$

On trouve alors immédiatement la valeur de la constante d'équilibre :

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{1,142 \text{ mol}}{V} \cdot \frac{0,142 \text{ mol}}{V}}{\frac{0,858 \text{ mol}}{V} \cdot \frac{0,858 \text{ mol}}{V}} = 0,220$$

Le résultat est identique à celui de la réponse 12. C'est tout à fait normal : puisque la température est la même, la constante d'équilibre ne peut avoir varié.

Réponse 14



Nombre de moles au départ : 0,000 0,100

Nombre de moles à l'équilibre : 0,032 0,084

Pour que 0,032 mol de NO₂, absent au départ, puisse apparaître, il faut que 0,016 mol de N₂O₄ se soit dissociée. Il n'en restera donc plus que 0,100 mol – 0,016 mol = 0,084 mol. Par conséquent :

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,084 \text{ mol} / 2,0 \text{ L} = 0,042 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_2] = 0,032 \text{ mol} / 2,0 \text{ L} = 0,016 \text{ mol.L}^{-1}$$

et :

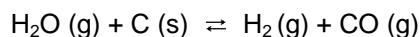
$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0,042 \text{ mol.L}^{-1}}{(0,016 \text{ mol.L}^{-1})^2} = 1,6 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

b) Si on abaisse la température, l'équilibre va se déplacer dans le sens exothermique, en vertu du principe de Le Chatelier. Or, la réaction est exothermique dans le sens $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$, suite à la formation de liaisons chimiques qui stabilisent le dimère par rapport aux monomères isolés. Donc, si on abaisse la température, la concentration en N₂O₄ va augmenter et celle en NO₂ va diminuer, ce qui entraînera une augmentation de la constante K_c.

c) La constante d'équilibre ne varie pas si on augmente la pression tout en maintenant la température constante, car, **pour un système donné, K_c ne dépend que de la température.**

Réponse 15

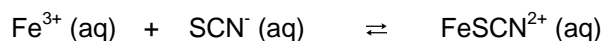
La valeur de K_c compatible avec le principe de Le Chatelier est $K_c = 17 \text{ mol.L}^{-1}$. En effet la réaction



est endothermique dans le sens direct. L'augmentation de température favorise donc ce sens, ce qui signifie que la constante de cet équilibre augmente quand la température augmente. Sa valeur à 827°C doit donc être supérieure à celle à 25°C . La seule réponse possible est alors $K_c = 17 \text{ mol.L}^{-1}$.

Remarquons que nous sommes ici en présence d'un équilibre impliquant deux phases : une phase gazeuse (H_2O , H_2 et CO y sont mélangés) et une phase solide (C). Nous verrons ultérieurement comment exprimer la constante K_c dans un tel cas et nous pourrons alors comprendre pourquoi son unité est mol.L^{-1} .

Réponse 16



Nombre de moles au départ : $1,50 \cdot 10^{-3}$ $2,5 \cdot 10^{-4}$ 0,00

Nombre de moles à l'équilibre : $1,30 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-5}$ $2,0 \cdot 10^{-4}$

Le raisonnement stoechiométrique qui permet de trouver les nombres de moles à l'équilibre est tout à fait similaire à celui que nous avons effectué dans les exercices précédents. On peut alors passer directement au calcul de K_c .

$$K_c = \frac{[\text{FeSCN}^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]} = \frac{\frac{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,100 \text{ L}}}{\frac{1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,100 \text{ L}}} = 3 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

Remarques.

1. Dans les questions 12, 13, et 14, nous traitons des équilibres en phase gazeuse ; ici nous avons affaire à un équilibre en solution. Constatons que la manière de calculer K_c reste la même, car il s'agit toujours d'un système en phase homogène.
2. Soulignons encore que dans un milieu donné – par exemple, dans un solvant donné comme l'eau dans l'exercice 16 – , K_c ne dépend que de la température. Par contre, la constante d'équilibre peut être fortement modifiée lorsqu'on change de solvant. Vous verrez en candidature que les équilibres de dissolution peuvent être sérieusement déplacés lorsqu'on passe d'un milieu aqueux à un solvant non aqueux.
3. On notera enfin que si on dilue la solution, on déplace la position de l'équilibre chimique. Par simple application du principe de Le Chatelier, on peut prévoir que la dilution déplacera l'équilibre vers la gauche, afin de favoriser l'augmentation de la quantité de matière totale.

C) Constante d'équilibre exprimée en fonction des pressions partielles (K_p)

Dans le cas d'un équilibre entre gaz, on peut introduire une autre constante que la constante K_c . Cette nouvelle constante se calcule non plus à partir des concentrations des différents gaz à l'équilibre, mais à partir de leurs pressions partielles à l'équilibre. Elle est symbolisée par K_p .

La pression partielle d'un gaz dans un mélange est celle qu'il exercerait s'il était seul présent dans le même volume total. La pression totale est égale à la somme des pressions partielles des différents constituants du mélange.

Examinons ce sujet à partir de l'exemple du système $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

Appliquons la loi des gaz parfaits au dioxyde d'azote :

$$P_{\text{NO}_2} V = n_{\text{NO}_2} R T$$

P_{NO_2} est la pression partielle en NO_2 , n_{NO_2} est le nombre de moles de NO_2 , T est

la température absolue, exprimée en Kelvin (K) et R est la constante des gaz parfaits, dont nous préciserons la valeur numérique dans la suite.

Cette relation peut encore s'écrire :

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V} RT$$

Or le rapport $\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}$ n'est rien d'autre que la concentration molaire en NO_2 , que l'on écrit $[\text{NO}_2]$. Dès lors :

$$P_{\text{NO}_2} = [\text{NO}_2] RT$$

De même, on écrira que :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = [\text{N}_2\text{O}_4] RT$$

Ceci nous permet de transformer l'expression de la constante d'équilibre K_c en faisant apparaître les pressions partielles des constituants à l'équilibre.

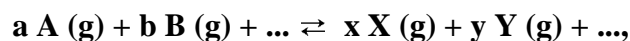
$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{RT}}{\left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{RT}\right)^2} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{\left(P_{\text{NO}_2}\right)^2} RT$$

Par conséquent :

$$\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{\left(P_{\text{NO}_2}\right)^2} = \frac{K_c}{RT} = K_p$$

Le rapport $\frac{K_c}{RT}$ est aussi une constante. K_p est appelée la **constante d'équilibre exprimée en fonction des pressions partielles**.

De manière générale, pour un système à l'équilibre en phase homogène gazeuse,



on pourra écrire que :

$$\mathbf{K_p} = \mathbf{K_c} (\mathbf{RT})^{x+y+\dots - (a+b+\dots)}$$

L'exposant du facteur RT est la différence entre la somme des coefficients stoechiométriques du membre de droite et celle des coefficients stoechiométriques du membre de gauche. Si cette différence est nulle,

$$K_p = K_c (RT)^0 = K_c$$

Les constantes K_c et K_p sont alors des nombres purs, sans unité.⁵

Remarques

- a) Nous avons déjà vu que la constante K_c ne dépend que de la température. C'est également le cas de la constante K_p , ainsi que la relation que nous venons d'obtenir l'indique.
- b) Le choix du système d'unités impose celui de la valeur de la constante R des gaz parfaits. Dans le système international d'unités (SI), la valeur de R est de 8,3144 J.mol⁻¹.K⁻¹. La question 17 vous proposera de calculer la valeur de R dans d'autres systèmes d'unités.

⁵ Revenons brièvement au problème de la dimension ou non des constantes d'équilibre. En ce qui concerne la constante K_c rapportée aux concentrations, nous avons vu que la valeur numérique de la constante dimensionnée et celle de la constante non dimensionnée sont égales si les concentrations sont exprimées en mol.L⁻¹. En ce qui concerne la constante K_p rapportée aux pressions partielles, ce sera le cas si l'unité de pression est le bar. Rappelons que :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm de Hg} = 760 \text{ Torr} = 101325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$$

Question 17

Sachant qu'à 0°C et sous une pression de 1,00000 atmosphère ($1,00000 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$), une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4138 litres, calculez la valeur de la constante des gaz parfaits, R , dans chacun des systèmes d'unités suivants :

- a) $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,
- b) $\text{L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,
- c) $\text{L.bar.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Rappelons la relation entre la température absolue (en K) et celle en $^{\circ}\text{C}$:

$$T (\text{K}) = t (^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Signalons que les conditions de cet exercice ($0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$ et $P = 1,00000 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$) sont appelées "conditions normales de température et de pression (CNTP)".

Réponse 17.

L'application de la loi des gaz parfaits ($PV = nRT$) nous permet de calculer R :

$$R = \frac{PV}{nT}$$

a) L'unité de R est, ici, celle du système international. La pression doit dès lors s'exprimer en Pa . Nous utiliserons donc $P = 101325 \text{ Pa}$. Le volume doit s'exprimer en m^3 , donc $V = 22,4138 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. La quantité de matière doit s'exprimer en mol : $n = 1 \text{ mol}$. La température s'exprimera en K : $T = 273,15 \text{ K}$ (car $T = 0 + 273,15$). Il en résulte que :

$$R = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 22,4138 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot 273,15 \text{ K}} = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ soit la valeur déjà citée}$$

précédemment.

Dans l'équation qui précède, nous avons fait usage de l'égalité $1 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3 = 1 \text{ J}$. Celle-ci se démontre aisément :

$$1 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3 = \frac{1 \text{ N} \cdot 1 \text{ m}^3}{1 \text{ m}^2} = 1 \text{ N} \cdot 1 \text{ m} = 1 \text{ J}$$

b) $P = 1,00000 \text{ atm}$; $V = 22,4138 \text{ L}$; $n = 1 \text{ mol}$; $T = 273,15 \text{ K}$.

On calcule alors que :

$$R = \frac{1,00000 \text{ atm} \cdot 22,4138 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 273,15 \text{ K}} = 0,082057 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

c) $P = 1,01325 \text{ bar}$; $V = 22,4138 \text{ L}$; $n = 1 \text{ mol}$; $T = 273,15 \text{ K}$

Par conséquent :

$$R = \frac{1,01325 \text{ bar} \cdot 22,4138 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 273,15 \text{ K}} = 0,083144 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Question 18

Nous avons été amenés à calculer, à 25°C , la constante K_c du système inversible $2 \text{ NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. Nous avons obtenu $K_c = 164 \text{ mol}^1 \cdot \text{L}$. Calculez les valeurs de la constante K_p : a) en atm^{-1} , b) en bar^{-1} , c) en Pa^{-1} .

Réponse 18

a) Remarquons que K_c est exprimée en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$. Ceci nous indique que l'unité de volume est le litre. La manière la plus simple de calculer K_p est donc d'utiliser pour R la valeur de $0,082057 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ que nous venons de calculer dans l'exercice 17.

Nous savons que $K_p = K_c (RT)^{1-2} = K_c (RT)^{-1}$

Dès lors : $K_p = 164 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot (0,082057 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K})^{-1} = 6,70 \text{ atm}^{-1}$

b) Dans ce cas, le plus simple est d'utiliser, comme valeur de R , $0,083144 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui donne $K_p = 6,62 \text{ bar}^{-1}$.

c) Nous devons obtenir notre réponse en Pa^{-1} . Or, le pascal (Pa) est l'unité de pression dans le système international (SI). Nous allons donc utiliser comme unité de volume le m^3 , ce qui change la valeur de K_c :

$K_c = 164 (\text{mol}^{-1}) \cdot (10^{-3} \text{ m}^3)$, puisque $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$.

D'autre part, nous utiliserons, pour R , la valeur de $8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ceci conduit à :

$$K_p = \frac{164 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3}{8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 6,62 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{J}$$

Le m^3/J correspond bien au Pa^{-1} . En effet :

$$\frac{1 \text{ m}^3}{1 \text{ J}} = \frac{1 \text{ m}^3}{1 \text{ N} \cdot 1 \text{ m}} = \frac{1 \text{ m}^2}{1 \text{ N}} = \frac{1}{1 \text{ Pa}} = (\text{1 Pa})^{-1}$$

Donc : $K_p = 6,62 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$

Question 19

A 300 K, la constante d'équilibre K_c de la réaction $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ est égale à $0,371 \text{ mol.L}^{-1}$. On introduit $0,100 \text{ mol}$ de PCl_5 dans un ballon de volume égal à $2,50 \text{ L}$ et on laisse l'équilibre s'établir à 300 K. Calculez :

- a) les concentrations des différents gaz à l'équilibre ;
- b) les pressions partielles des différents gaz à l'équilibre;
- c) la pression totale à l'équilibre.

Réponse 19

Travaillons par étapes, avec ordre et méthode.

1^{ère} étape

Examinons tout d'abord le bilan de la réaction en termes de quantité de matière.

	PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_3	+	Cl_2
Nombre de moles au départ	0,100		0,000		0,000
Nombre de moles à l'équilibre	$0,100 - x$		x		x

En effet, vu que le ballon ne contient au départ que du PCl_5 , l'établissement de l'équilibre implique que la réaction évolue vers $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. La décomposition de x mole de PCl_5 fournit, suite à la stœchiométrie de la réaction, x mole de PCl_3 et x mole de Cl_2 . Il ne reste plus alors que $0,100 - x$ mole de PCl_5 .

2^{ème} étape

Nous allons maintenant exprimer la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre.

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0,100 - x}{V}} = \frac{x^2}{(0,100 - x) \cdot V} = 0,371 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

où V est le volume du ballon ($V = 2,50 \text{ L}$).

Transformons cette dernière équation :

$$x^2 = 0,0371 \cdot V - 0,371 \cdot V \cdot x = 0,09275 - 0,9275 x$$

Donc :

$$x^2 + 0,9275 x - 0,09275 = 0$$

3^{ème} étape

La résolution de l'équation du second degré à laquelle la deuxième étape nous a menés fournit le résultat suivant :

$$x = \frac{-0,9275 \pm \sqrt{(0,9275)^2 + 4 \cdot 0,09275}}{2} = \begin{cases} 0,09106 \\ -1,019 \end{cases}$$

La résolution mathématique nous fournit deux racines. Par contre, physiquement, il ne peut y en avoir qu'une qui soit acceptable. La quantité de matière de PCl_3 et de Cl_2 à l'équilibre étant égale à x , x ne peut être négatif. La racine acceptable est donc $x = 0,09106$. On peut aisément vérifier qu'en introduisant cette valeur dans l'expression de K_c , on retrouve la valeur numérique de cette constante fournie dans l'énoncé de la question.

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{x^2}{(0,100 - x) \cdot V} = \frac{(0,09106)^2 \text{ mol}^2}{(0,100 - 0,09106) \text{ mol} \cdot 2,5 \text{ L}} = 0,371 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4^{ème} étape : Calcul des concentrations à l'équilibre

Vu que $c = \frac{n}{V}$ et que nous venons de calculer x , il est très facile de calculer les concentrations à l'équilibre.

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0,100 - x}{V} = \frac{(0,100 - 0,09106) \text{ mol}}{2,50 \text{ L}} = 0,003576 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{x}{V} = \frac{0,09106 \text{ mol}}{2,50 \text{ L}} = 0,03642 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5^{ème} étape : calcul des pressions partielles à l'équilibre

Comme nous l'avons vu, les pressions partielles des constituants gazeux peuvent s'exprimer en fonction de leurs concentrations.

$$P_{\text{PCl}_5} = [\text{PCl}_5] R T = 0,003576 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,083144 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} = 0,08920 \text{ bar}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 0,03642 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,083144 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} = 0,9084 \text{ bar}$$

On peut à partir de ces valeurs calculer la constante K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{(0,9084)^2 \text{ bar}^2}{0,08920 \text{ bar}} = 9,25 \text{ bar}$$

On obtient la même valeur en utilisant la formule que nous avons déjà rencontrée et qui relie K_p à K_c .

$$K_p = K_c (RT)^{x+y+\dots-(a+b+\dots)}$$

Dans ce cas-ci,

$$K_p = K_c \cdot RT = 0,371 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 0,083144 \text{ bar.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} = 9,25 \text{ bar}$$

6^{ème} étape : calcul de la pression totale

La pression totale est bien entendu égale à la somme des pressions partielles des différents gaz présents dans le mélange.

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{PCl}_5} + P_{\text{PCl}_3} + P_{\text{Cl}_2} = 1,906 \text{ bar}$$

Question 20

Soit le système inversible $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$. On introduit 1,00 mole de $\text{HI}(\text{g})$ dans un ballon dont le volume est de 2,00 litres. On porte le système à 444°C . Lorsque l'équilibre est établi, une analyse du mélange obtenu indique qu'il reste 0,78 mole de HI non décomposé.

- a) Quelle sera, à l'équilibre et dans les mêmes conditions de température et de volume, la composition d'un système contenant initialement 1,00 mole de HI , 8,00 moles de H_2 et 3,00 moles de I_2 ?
- b) Une fois ce dernier état d'équilibre atteint, on ajoute dans le ballon 1,00 mole de $\text{I}_2 (\text{g})$. Prévoyez qualitativement le sens de déplacement de l'équilibre, puis calculez la composition finale du système.

Réponse 20.

a) Pour répondre à cette question, nous devons connaître une des constantes d'équilibre du système : K_c ou K_p . Dans le cas qui nous occupe, les sommes des coefficients stœchiométriques des réactants et des produits sont égales, de sorte que les deux constantes sont égales. De plus, les volumes n'interviendront pas car ils se simplifient dans l'expression de la constante d'équilibre. Puisqu'il n'y a qu'une constante, nous pourrons la symboliser par la lettre K ($K = K_c = K_p$). Cette constante peut se calculer au moyen des données citées dans les premières phrases de l'énoncé.

	2HI (g)	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	+	$\text{I}_2 \text{ (g)}$
Nombre de moles au départ	1,00		0,00		0,00
Nombre de moles à l'équilibre	0,78		0,11		0,11

On en déduit que :

$$K = \frac{\frac{0,11 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}} \cdot \frac{0,11 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}}}{\left(\frac{0,78 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}}\right)^2} = 0,020$$

Rappelons que les constantes d'équilibre se calculent sur les grandeurs (concentrations ou pressions partielles) à l'équilibre. Un calcul mené sur les conditions de départ n'aurait bien sûr aucun sens. La constante d'équilibre étant maintenant connue, nous pouvons répondre à la sous-question a). Considérons la situation décrite dans cette sous-question.

	2HI (g)	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	+	$\text{I}_2 \text{ (g)}$
Nombre de moles au départ	1,00		8,00		3,00
Nombre de moles à l'équilibre	$1,00-2x$		$8,00+x$		$3,00+x$

Que signifient " $1,00 - 2x$ ", " $8,00 + x$ " et " $3,00 + x$ " ? La stœchiométrie de la réaction montre que la dissociation de 2 moles de HI donne lieu à la formation de 1 mole de H_2 et de 1 mole de I_2 . Le plus simple est donc d'écrire que $2x$ moles de HI ont été converties en x moles de H_2 et x moles de I_2 . Remarquons qu'il n'est pas, a priori, certain que la réaction directe l'emportera. En effet, dès le départ, tant le constituant du membre de gauche de l'équilibre (HI) que ceux du membre de droite (H_2 et I_2) sont présents dans le mélange. Si la résolution du problème fournit une valeur positive pour x , on pourra en conclure que la réaction a progressé vers la droite. Si, au contraire, elle nous mène à une valeur négative, la réaction aura progressé vers la gauche, donc vers la synthèse de HI.

Pour résoudre le problème qui nous est posé, il suffit d'exprimer que les concentrations à l'équilibre sont telles que la constante d'équilibre soit vérifiée. Donc :

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{n_{H_2}}{2,00L} \frac{n_{I_2}}{2,00L}}{\left(\frac{n_{HI}}{2,00L}\right)^2} = \frac{(8,00+x)(3,00+x)}{(1,00-2x)^2} = 0,020$$

La transformation de cette équation mène à l'équation du second degré⁶ suivante :

$$0,9200 x^2 + 11,08x + 23,98 = 0,$$

dont la résolution fournit deux racines:

$$x = \frac{-11,08 \pm \sqrt{(11,08)^2 - 4 \cdot 0,9200 \cdot 23,98}}{2 \cdot 0,9200} = \begin{cases} -2,829 \\ -9,215 \end{cases}$$

Une de ces deux racines est physiquement inacceptable. Il faut en effet rejeter la racine $x_2 = -9,215$. En effet, cette racine nous conduirait à une quantité de matière de H_2 à l'équilibre, négative :

$$n_{H_2} = 8,00 - 9,215 = -1,21,$$

ce qui n'est bien sûr pas possible. La racine physiquement acceptable est donc

$x_1 = -2,829$, qui nous fournit les quantités de matière suivantes à l'équilibre :

quantité de HI à l'équilibre : $1,00 - 2(-2,829) = 6,66$ mol

quantité de H_2 à l'équilibre : $8,00 + (-2,829) = 5,17$ mol

quantité de I_2 à l'équilibre : $3,00 + (-2,829) = 0,17$ mol

On peut vérifier que l'on n'a pas commis d'erreur numérique en recalculant la constante d'équilibre à partir des concentrations calculées à l'équilibre. Faisons le :

⁶ Le degré auquel on aboutit dépend bien sûr des coefficients stœchiométriques ; on pourrait arriver à des degrés supérieurs à 2, par exemple dans le cas $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$, où on obtient une équation du degré 4.

$$K = \frac{\frac{5,17 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}} \cdot \frac{0,17 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}}}{\left(\frac{6,66 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}}\right)^2} = 0,020$$

On retrouve bien la valeur de la constante d'équilibre dont on est parti. Il faut toutefois être conscient du fait que, si l'on arrondit un peu trop la racine et les résultats intermédiaires, il est possible que le résultat du calcul s'écarte sensiblement de la valeur attendue de la constante. Si, par exemple, on a pris pour racine $x_1 = -2,8$, on arrive à $K = 0,024$ au lieu de 0,020.

Le résultat de nos calculs nous indique que x_1 est négatif et donc que, par rapport à la situation de départ, la réaction a dû progresser vers la synthèse de HI pour atteindre l'équilibre. Un moyen de prévoir ce sens préalablement à tout calcul d'équilibre est d'évaluer, à partir des concentrations de départ, une grandeur que l'on appelle le quotient réactionnel, Q. Celui-ci a la même expression que la constante d'équilibre, à cela près, et la nuance est d'importance, que ce ne sont pas les concentrations à l'équilibre qui doivent nécessairement y apparaître mais bien celles à un moment déterminé, à notre choix, par exemple, les concentrations initiales. Le calcul du quotient réactionnel initial donne, dans le cas qui nous occupe, le résultat suivant :

$$Q_{\text{départ}} = \frac{\frac{8,00 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}} \cdot \frac{3,00 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}}}{\left(\frac{1,00 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}}\right)^2} = 24,0$$

On constate que Q est de loin supérieur à K (=0,020). Le numérateur est donc trop élevé et le dénominateur est trop faible. Le sens réactionnel qui l'emportera sera donc celui qui correspondra à la consommation des constituants du système dont les concentrations ou les pressions partielles figurent au numérateur dans l'expression de la constante d'équilibre, c'est-à-dire les constituants du membre de droite (ceci ayant pour conséquence une production des constituants du membre de gauche). Nous pouvons donc nous attendre à obtenir une solution négative pour x.

b) Si on ajoute 1,00 mole de I_2 , on peut prévoir (par application du principe de Le Chatelier), que l'équilibre va se déplacer dans le sens de la consommation de celui-ci, donc vers la gauche. Calculons la composition du système, une fois le nouvel état d'équilibre atteint.

	$2HI(g)$	\rightleftharpoons	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$
Nombre de moles au "nouveau" départ	6,66		5,17		1,17
Nombre de moles au "nouvel" l'équilibre	$6,66+2x$		$5,17-x$		$1,17-x$

Nous avons choisi d'écrire les nombres de moles à l'équilibre de manière telle que x soit positif, sachant que la réaction va progresser vers la gauche pour atteindre l'équilibre.

A l'équilibre, il faut que :

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{n_{H_2}}{2,00L} \frac{n_{I_2}}{2,00L}}{\left(\frac{n_{HI}}{2,00L}\right)^2} = \frac{(5,17-x)(1,17-x)}{(6,66+2x)^2} = 0,020$$

Après réarrangement algébrique, on obtient une équation du deuxième degré :

$$0,9200 x^2 - 6,8728 x + 5,1618 = 0$$

Cette fois, les racines sont : $x_1 = 6,623$ (à rejeter) et $x_2 = 0,847$. Les quantités de HI, H_2 et I_2 à l'équilibre seront donc, respectivement, 8,35 mol , 4,32 mol et 0,32 mol. On vérifie que :

$$\frac{4,32 \cdot 0,32}{(8,35)^2} = 0,020 = K$$

Question 21

A 158,6°C, la constante K_p du système $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ est égale à 9,256 atm.

a) On introduit, dans une enceinte de volume $V = 10,00 \text{ L}$, préalablement évacuée, 1,000 mole de SO_2 et 0,5000 mole de Cl_2 . Calculez les pressions partielles et la pression totale à l'équilibre si le mélange est porté à 158,6°C.

b) On réduit ensuite de moitié le volume de l'enceinte. Prévoyez qualitativement le sens du déplacement de l'équilibre, puis calculez les pressions partielles une fois atteint le nouvel état d'équilibre.

Réponse 21**Partie a**

Nous avons affaire, ici, à un équilibre entre gaz,



pour lequel une différence entre les sommes des coefficients stœchiométriques des réactants et des produits apparaît : une mole de réactant (SO_2Cl_2) est convertie en deux moles de produits, soit une mole de SO_2 et une mole de Cl_2 . Les constantes K_c et K_p seront donc différentes. Puisqu'il s'agit d'un équilibre entre gaz, la démarche la plus naturelle est d'utiliser la constante K_p exprimée en fonction des pressions partielles à l'équilibre. Nous allons procéder en plusieurs étapes.

1. Nous exprimerons tout d'abord les relations entre les quantités de matière (nombres de moles) à l'équilibre et au départ, pour les réactants et les produits, en prenant soin de respecter la stœchiométrie de la réaction.
2. Nous chercherons ensuite les relations entre les pressions partielles des trois gaz et leurs nombres de moles.
3. Enfin, nous introduirons ces relations dans l'expression de la constante d'équilibre K_p et nous résoudrons l'équation résultante pour en déduire la composition du système à l'équilibre.

1. Quantités de matière au départ et à l'équilibre

Les nombres de moles de SO_2Cl_2 , de SO_2 et de Cl_2 à l'équilibre et au départ sont reliés par les relations ci-dessous.

	SO_2Cl_2	\rightleftharpoons	SO_2	+	Cl_2
Nombre de moles au départ	0,0000		1,000		0,5000
Nombre de moles à l'équilibre	x		1,000 - x		0,5000 - x

Le nombre de moles total à l'équilibre vaut donc :

$$n_{\text{total}} = n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{Cl}_2} = 1,500 - x$$

2. Pressions partielles et quantités de matière à l'équilibre

Le système est à l'équilibre dans une enceinte de volume V ne contenant que les constituants du système. On peut écrire, en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} V = n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} R T \quad [1]$$

$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ et $n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ sont, respectivement, la pression partielle de SO_2Cl_2 et sa quantité de matière à l'équilibre.

Par conséquent :

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \frac{R T}{V} \quad [2]$$

On pourra écrire de même que :

$$P_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2} \frac{R T}{V} \quad [3]$$

$$P_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} \frac{R T}{V} \quad [4]$$

$$P_{\text{totale}} = n_{\text{total}} \frac{R T}{V} \quad [5]$$

P_{totale} est la pression totale au sein de l'enceinte et n_{total} représente la quantité de matière totale. On a bien sûr les relations suivantes :

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{Cl}_2} \quad [6]$$

$$n_{\text{total}} = n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{Cl}_2} \quad [7]$$

Notons qu'on peut déduire des relations [2] à [5], que :

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}{n_{\text{total}}} P_{\text{totale}} \quad [8]$$

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{total}}} P_{\text{totale}} \quad [9]$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{total}}} P_{\text{totale}} \quad [10]$$

Ces relations sont générales :

Dans un mélange de gaz, la pression partielle d'un constituant i est à la pression totale comme sa quantité de matière (nombre de moles) est à la quantité de matière totale :

$$\frac{P_i}{P_{\text{totale}}} = \frac{n_i}{n_{\text{totale}}}$$

Tenant compte des nombres de moles à l'équilibre déterminés au point 1 et des relations [2] à [4], on peut écrire que :

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = x \frac{RT}{V} \quad [11]$$

$$P_{\text{SO}_2} = (1,000 - x) \frac{RT}{V} \quad [12]$$

$$P_{\text{Cl}_2} = (0,5000 - x) \frac{RT}{V} \quad [13]$$

Nous avons donc bien obtenu ainsi des relations entre pressions partielles et quantités de matière correspondantes.

3. Constante d'équilibre et composition du système à l'équilibre

La constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}} \quad [14]$$

Tenant compte des relations [11] à [13], on peut réécrire la constante d'équilibre sous la forme suivante :

$$K_p = \frac{(1,000 - x)(0,5000 - x)}{x} \frac{RT}{V} \quad [15]$$

On sait, d'après l'énoncé, que $K_p = 9,256 \text{ atm}$, que $V = 10,00 \text{ L}$ et que $T = 273,15 + 158,6 \text{ K} = 431,75 \text{ K}$. Par conséquent :

$$\frac{RT}{V} = \frac{0,082057 \text{ L.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 431,75 \text{ K}}{10,00 \text{ L}} = 3,5428 \text{ atm.mol}^{-1} \quad [16]$$

Remarquons que, comme la constante d'équilibre est fournie dans l'unité "atm" et que le volume est exprimé en litres, nous avons trouvé plus commode d'utiliser pour R la valeur exprimée en L.atm.mol⁻¹.K⁻¹, valeur que nous avons calculée dans l'exercice 17.

On peut donc transformer l'équation [15] en l'équation [17] ci-dessous :

$$\frac{(1,000 - x)(0,5000 - x)}{x} = \frac{K_p}{\frac{RT}{V}} = \frac{9,256 \text{ atm}}{3,5428 \text{ atm.mol}^{-1}} = 2,6126 \text{ mol} \quad [17]$$

Les nombres de moles (1,000 - x), (0,5000 - x) et x doivent évidemment être positifs, ce qui impose que : $0 < x < 0,5000$ [18]

Cette équation se transforme en une équation du second degré :

$$x^2 - 4,1126 x + 0,5000 = 0, \quad [19]$$

qui admet deux racines :

$$x = \frac{4,1126 \pm \sqrt{(4,1126)^2 - 4 \cdot 0,5000}}{2} = \begin{cases} 3,9872 \text{ mol} \\ 0,12540 \text{ mol} \end{cases}$$

La racine la plus élevée n'est pas acceptable car elle rendrait les pressions partielles de SO₂ et de Cl₂ négatives. Elle ne répond en effet pas à la condition [18].

La racine physiquement acceptable est donc $x = 0,12540$ mol. Les quantités de matière valent dès lors :

$$n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = x = 0,1254 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_2} = (1,000 - x) = 0,8746 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = (0,5000 - x) = 0,3746 \text{ mol}$$

En faisant appel aux relations [11] à [13], on peut calculer les pressions partielles.

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = x \frac{RT}{V} = 0,4443 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2} = (1,000 - x) \frac{RT}{V} = 3,099 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = (0,5000 - x) \frac{RT}{V} = 1,327 \text{ atm}$$

La pression totale est donc égale à : $P_{\text{totale}} = 4,870 \text{ atm}$.

Partie b

D'après le principe de Le Chatelier, si la pression exercée sur le système augmente, celui-ci évoluera dans le sens correspondant à une diminution du nombre de moles de gaz. L'équilibre envisagé dans ce problème se déplacera donc vers la gauche, puisque ce sens mène à la conversion de deux moles de gaz en une seule.

Avant d'aborder la résolution quantitative, une remarque importante s'impose. Il ne faut pas croire que, parce que le volume total est divisé par deux, la pression totale après établissement du nouvel équilibre sera, elle, multipliée par deux ! Ceci serait vrai uniquement si la quantité de matière totale ne changeait pas, ainsi que la loi $PV = nRT$ le montre : si n et T sont constants, $PV = \text{constante}$, de sorte que, si le volume, V , est réduit de moitié, la pression, P , est doublée. Dans l'exercice que nous résolvons maintenant, par contre, puisque les sommes des coefficients stœchiométriques des réactants et des produits ne sont pas égales, le déplacement de l'équilibre entraînera automatiquement une variation du nombre total de moles de gaz.

L'état d'équilibre atteint lors de la partie (a) de cet exercice constitue le point de départ de la partie (b). Suite à la perturbation provoquée par la réduction du volume de l'enceinte, le système va atteindre un nouvel état d'équilibre. Précisons tout d'abord les relations existant entre les quantités de matière initiales, c'est-à-dire celles obtenues dans la partie (a) et celles du nouvel équilibre.

	SO_2Cl_2	\rightleftharpoons	SO_2	+	Cl_2
Nombre de moles au "nouveau" départ	0,1254		0,8746		0,3746
Nombre de moles au "nouvel" équilibre	$0,1254 + x$		$0,8746 - x$		$0,3746 - x$

Le schéma de résolution de l'exercice est tout à fait similaire à celui de la partie (a). Il suffit de remplacer le volume, V , par sa nouvelle valeur, soit 5,000 L.

$$K_p = \frac{\frac{P_{\text{SO}_2}}{P} \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P}}{\frac{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}{P}} = \frac{(0,8746 - x)(0,3746 - x)}{(0,1254 + x)} \frac{RT}{V} = 9,256 \text{ atm}$$

Les nombres de moles devant être positifs, il faut que :

$$-0,1254 < x < 0,3746$$

Cette fois :

$$\frac{RT}{V} = \frac{0,082057 \text{ L.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 431,75 \text{ K}}{5,000 \text{ L}} = 7,0856 \text{ atm.mol}^{-1}$$

Par conséquent :
$$\frac{(0,8746 - x)(0,3746 - x)}{(0,1254 + x)} = 1,3063 \text{ mol}$$

Cette équation peut se réécrire comme suit :

$$x^2 - 2,5555x + 0,16382 = 0$$

Les deux racines de cette équation valent respectivement $x_1 = 2,4897$ mol et $x_2 = 0,065799$ mol. La racine x_2 est physiquement acceptable, au contraire de x_1 . On constate que cette racine est positive et que l'équilibre est donc bien déplacé vers la gauche comme le prévoit le principe de Le Chatelier. Calculons pour terminer les pressions partielles caractérisant ce nouvel équilibre :

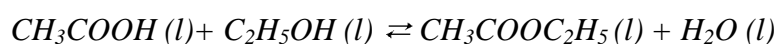
$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = (0,1254 + x) \frac{RT}{V} = 1,355 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2} = (0,8746 - x) \frac{RT}{V} = 5,731 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = (0,3746 - x) \frac{RT}{V} = 2,188 \text{ atm}$$

Question 22

La constante K_c de la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque (acide acétique) et l'éthanol (alcool éthylique) pour former de l'éthanoate (acétate) d'éthyle et de l'eau,



est pratiquement indépendante de la température et vaut 4,0 à la température ordinaire.

Calculez le rendement de cette réaction, si l'on part, dans un volume de V litres :

- a) de 1,0 mole d'acide et de 1,0 mole d'alcool ;
- b) de 2,0 moles d'acide et de 1,0 mole d'alcool ;
- c) de 1,0 mole d'acide, de 1,0 mole d'alcool et de 1,0 mole d'eau.

Le rendement de la réaction est égal au quotient de la quantité de produit obtenue effectivement et de celle que l'on aurait dû obtenir si la réaction avait été complète.

Réponse 22

- a) Dans la première situation, seuls les réactants sont initialement présents. De plus, ils sont en quantités équivalentes : 1,0 mol d'acide et 1,0 mol d'alcool. On dit que les réactants sont présents en quantités stœchiométriques (Pour rappel, consulter le module : "La matière et ses quantités : la stœchiométrie"). Si la réaction était complète, on devrait donc produire 1,0 mol d'ester et 1,0 mol d'eau. Mais la réaction n'est pas complète, elle est limitée à un équilibre. Nous allons donc calculer les concentrations effectivement atteintes à l'équilibre. Nous suivons la méthodologie qui nous est maintenant, espérons-le du moins, devenue familière.

	Acide	+	Alcool	\rightleftharpoons	Ester	+	Eau
	CH_3COOH	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	H_2O
Au départ	1,0		1,0		0,0		0,0
A l'équilibre	$1,0 - x$		$1,0 - x$		x		x

Nous sommes, comme dans la question 20, devant un cas où les sommes des coefficients des réactants et des produits sont égales, de sorte que les facteurs de volume se simplifient dans l'expression de la constante d'équilibre K_c .

On obtient ainsi :

$$K_c = \frac{[\text{Ester}] [\text{Eau}]}{[\text{Acide}] [\text{Alcool}]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1,0-x}{V}\right)^2} = \frac{x^2}{(1,0-x)^2} = 4,0$$

Par conséquent,

$$\frac{x}{1,0-x} = 2,0$$

et donc, $x=0,67$. Si la réaction avait été complète, on aurait produit 1,0 mol d'ester et 1,0 mol d'eau. Le rendement vaut donc :

$$\text{Rendement} = \eta = \frac{0,67}{1,0} = 0,67 \text{ (67\%)}$$

- b) Cette fois, on a introduit une difficulté supplémentaire. L'acide et l'alcool ne sont plus, initialement, en quantités stœchiométriques. L'acide est le réactant en excès et l'alcool le réactant limitant. C'est bien entendu le réactant limitant qui va déterminer la quantité de produit que l'on pourrait produire si la réaction était complète : on pourrait donc produire 1,0 mol d'ester et 1,0 mol d'eau, comme dans le cas précédent. En effet,

l'alcool, qui est le réactant limitant, se trouve en même quantité au départ (1,0 mol). La quantité d'acide au départ est, elle, plus importante (2,0 mol au lieu de 1,0 mol), ce qui nous permet de prévoir, grâce au principe de Le Chatelier, que le rendement va être meilleur. En effet, un moyen de réaliser la situation correspondant au cas b) consisterait à mettre d'abord en présence, comme dans le cas a), 1,0 mol d'acide et 1,0 mol d'alcool, puis, une fois l'état d'équilibre atteint, à ajouter la seconde mole d'acide. Ceci provoquerait un déplacement de l'équilibre vers la droite, avec une production supplémentaire d'ester. Analysons maintenant le problème quantitativement.

	Acide	+	Alcool	\rightleftharpoons	Ester	+	Eau
	CH_3COOH	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	H_2O
Au départ	2,0		1,0		0,0		0,0
A l'équilibre	$2,0 - x$		$1,0 - x$		x		x

Par conséquent :

$$K_c = \frac{\left[\frac{\text{Ester}}{V} \right] \left[\frac{\text{Eau}}{V} \right]}{\left[\frac{\text{Acide}}{V} \right] \left[\frac{\text{Alcool}}{V} \right]} = \frac{\left(\frac{x}{V} \right)^2}{\left(\frac{2,0-x}{V} \right) \left(\frac{1,0-x}{V} \right)} = \frac{x^2}{(2,0-x)(1,0-x)} = 4,0$$

La résolution de cette équation fournit $x = 0,85$. Le rendement est donc égal à :

$$\eta = \frac{0,85}{1,0} = 0,85 \text{ (85\%)}$$

Nous voyons ainsi qu'un moyen d'améliorer le rendement d'une réaction limitée à un équilibre consiste à utiliser un excès d'un des réactants. D'un point de vue économique, on choisira d'utiliser un excès du réactant le moins cher. Un autre moyen de déplacer l'équilibre dans le sens intéressant est d'éliminer systématiquement un des produits formés. C'est ainsi que, dans le cas qui nous occupe, on peut améliorer le rendement de la formation d'ester en fixant l'eau produite au moyen d'un agent déshydratant.

- c) Si l'on compare ce cas-ci à celui de la question a), on peut d'emblée prévoir que le rendement sera, cette fois, plus faible. On peut, en effet, imaginer que l'on part de 1,0 mol d'acide et de 1,0 mol d'alcool - comme dans le cas a) - et qu'une fois l'équilibre atteint, on ajoute 1,0 mol d'eau. Cet ajout fera régresser l'équilibre vers la gauche, avec comme conséquence une diminution de la quantité d'ester. C'est ce qui explique que, lorsqu'on désire obtenir un bon rendement en ester, il est impératif d'utiliser des réactants secs (acide acétique « glacial », alcool « absolu »). Du point de vue quantitatif, la résolution est similaire à celle des cas a) et b).

	Acide	+	Alcool	\rightleftharpoons	Ester	+	Eau
	CH_3COOH	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	H_2O
Au départ	1,0		1,0		0,0		1,0
A l'équilibre	$1,0 - x$		$1,0 - x$		x		$1,0 + x$

Par conséquent :

$$K_c = \frac{\left[\text{Ester} \right] \left[\text{Eau} \right]}{\left[\text{Acide} \right] \left[\text{Alcool} \right]} = \frac{\left(\frac{x}{V} \right) \left(\frac{1,0+x}{V} \right)}{\left(\frac{1,0-x}{V} \right)^2} = \frac{x(1,0+x)}{(1,0-x)^2} = 4,0$$

La résolution de cette équation fournit $x = 0,54$. Le rendement est donc égal à :

$$\eta = \frac{0,54}{1,0} = 0,54 \text{ (54\%)}$$

Ce rendement est bien, comme prévu, inférieur au rendement calculé en a).

D) Equilibres chimiques en phase hétérogène

Jusqu'à présent, nous n'avons traité quantitativement que des systèmes homogènes, c'est-à-dire tels que les divers constituants de l'équilibre sont tous présents dans la même phase : phase liquide (par exemple dans le cas de la question 22), phase gazeuse (par exemple dans le cas des questions 18 à 21). En chimie, on observe très fréquemment que plusieurs phases sont en présence à l'équilibre. C'est le cas des deux situations suivantes :

- une phase solide coexiste avec une phase gazeuse ;
- une phase solide coexiste avec une phase liquide.

Considérons, pour fixer les idées, la réaction suivante :



Les concentrations des constituants présents **en phase solide** – il s’agit ici de deux phases solides, une contenant CaCO_3 et l’autre contenant CaO – restent constantes quel que soit l’état d’équilibre atteint, **tant que la (ou les) phase(s) solide(s) est (sont) toujours présentes**. Dans l’exemple considéré, si les phases solides disparaissent suite à un déplacement important de l’équilibre, par exemple en pompant le CO_2 produit au fur et à mesure de son apparition, on ne pourra évidemment plus parler d’équilibre en phase hétérogène et la question de la coexistence de plusieurs phases ne se posera plus. Sauf mention contraire, on considérera donc toujours dans la suite que la phase solide est bien présente. Les concentrations au sein des phases solides restent constantes quelle que soit la position de l’équilibre, il ne sera pas nécessaire de les faire apparaître explicitement dans l’expression de la constante d’équilibre. Dans le cas de l’équilibre



la constante K_p s’écrit dès lors très simplement :

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

Une seconde situation extrêmement importante concerne les sels faiblement solubles dans l’eau, dont le chlorure d’argent, AgCl , représente un exemple typique. Lorsqu’une réaction en solution aqueuse mène à la production d’un tel sel, on peut observer la **précipitation** de ce dernier : une fraction plus ou moins importante du sel passe en phase solide et se dépose au fond du récipient.

Le traitement détaillé des équilibres de précipitation sort toutefois du cadre de ce module introductif. Nous nous limiterons ici au cas de la coexistence d’une ou de plusieurs phases solides et d’une phase gazeuse, ce que nous allons illustrer par deux exercices, en guise de conclusion.

Question 23

La constante K_p du système $\text{NH}_4\text{HS} (s) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (g) + \text{H}_2\text{S} (g)$ vaut $0,11 \text{ bar}^2$ à 25°C .

Calculez les pressions partielles en ammoniac et en sulfure d'hydrogène en équilibre avec le sel pur dans une enceinte fermée à 25°C .

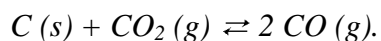
Question 24

Considérons la réaction suivante :



A 1000K , la pression de $\text{CO}_2 (g)$ en équilibre avec $\text{CaCO}_3 (s)$ et $\text{CaO} (s)$ est égale à $89,6 \text{ mbar}$.

D'autre part, en présence de carbone, le $\text{CO}_2 (g)$ réagit selon l'équation ci-dessous :



On demande de calculer la constante d'équilibre de cette dernière réaction à 1000 K sachant que, si on introduit suffisamment de $\text{C} (s)$, de $\text{CaO} (s)$ et de $\text{CaCO}_3 (s)$ dans une enceinte fermée, pour pouvoir atteindre l'équilibre à 1000 K , la pression partielle en $\text{CO} (g)$ à l'équilibre vaut 396 mbar .

Réponse 23

A 25°C, la réaction considérée,



est caractérisée par la constante d'équilibre suivante :

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,11 \text{ bar}^2.$$

On ne fait en effet pas intervenir la pression partielle en NH_4HS , puisque ce sel est présent en phase solide.

La stœchiométrie de la réaction montre que les quantités de matière, et donc aussi les pressions partielles, de NH_3 (g) et de H_2S (g) sont égales :

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} = P$$

Par conséquent :

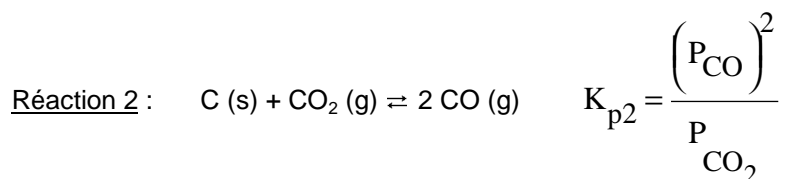
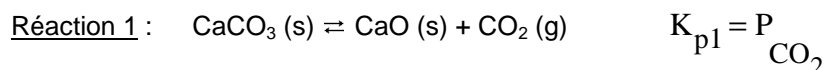
$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} = P^2 = 0,11 \text{ bar}^2,$$

et donc :

$$P = \sqrt{K_p} = 0,33 \text{ bar}$$

Réponse 24

Nous sommes en présence de deux réactions faisant intervenir à la fois une phase gazeuse et une ou deux phases solides. Il est essentiel de constater que CO_2 (g) intervient dans les deux réactions. A l'équilibre, les pressions partielles doivent satisfaire aux **deux** constantes d'équilibre.



La pression partielle en CO_2 (g) est donc déterminée par l'équilibre associé à la réaction n°1.

L'énoncé indique que, à 1000 K, $K_{p1} = P_{\text{CO}_2} = 0,0896$ bar

D'autre part, on sait également que, lorsqu'on met en présence des quantités suffisantes de C (s), de CaO (s) et de CaCO_3 (s) en enceinte fermée, la pression partielle en CO (g) vaut 0,396 bar à 1000 K. Les pressions partielles en CO (g) et CO_2 (g) à l'équilibre étant dictées par la constante K_{p2} , on en déduit que :

$$K_{p2} = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(0,396 \text{ bar})^2}{0,0896 \text{ bar}} = 1,75 \text{ bar (à } T = 1000\text{K)}$$