

1- Rappel : réactions complètes ou équilibrées

Définitions :

Une réaction chimique est **complète** (irréversible), si elle se poursuit jusqu'à l'épuisement complet de l'un des réactifs. Ce genre de réaction ne peut s'effectuer que dans un seul sens. La réaction inverse est impossible.



Une réaction est **équilibrée** (incomplète, réversible), si elle se poursuit jusqu'à une situation d'équilibre où tous les réactifs sont encore présents.



Paramètres qui influencent le caractère complet ou équilibré d'une réaction :

- Le facteur énergie : Principe de Berthelot

Tout système chimique tend à évoluer spontanément vers un minimum d'enthalpie. En d'autres termes, les réactions exothermiques ($\Delta H_R < 0$) sont favorisées.

- Le facteur désordre : Principe de Matignon

Tout système chimique tend à évoluer spontanément vers l'augmentation du nombre de molécules qu'il contient.

L'entropie est le paramètre qui caractérise le désordre d'un système. On considère que l'entropie d'un système augmente si le nombre de molécules qu'il contient augmente. Autrement dit, tout système chimique tend à évoluer spontanément vers un maximum entropique.

La variation d'entropie qui accompagne une transformation chimique se note ΔS_R

⇒ C'est donc la combinaison de ces deux facteurs qui permet de déterminer si une réaction est complète ou équilibrée. Dans le cadre de ce cours, nous appliquerons simplement la règle suivante :

| | $\Delta S_R < 0$ # mlc ↓ Défavorable | $\Delta S_R > 0$ # mlc ↑ Favorable |
|---|---|---|
| $\Delta H_R > 0$ Endothermique Défavorable | Impossible | Équilibrée |
| $\Delta H_R < 0$ Exothermique Favorable | Équilibrée | Complète |

2- L'équilibre dynamique

L'équilibre chimique est dynamique. C'est-à-dire qu'il est la conséquence de deux phénomènes opposés qui se déroulent à la même vitesse.



Par exemple, dans une bouteille de vinaigre, deux réactions se déroulent simultanément à la même vitesse. D'une part des molécules d'acide acétique se dissocient en ion acétate et H^+ , et d'autre part des ions acétates et des H^+ s'associent pour former de l'acide acétique. Puisque les deux phénomènes se déroulent à la même vitesse, les concentrations des 3 espèces dans la solution restent constantes (à l'équilibre).

Un autre exemple d'équilibre dynamique est le nombre d'élève inscrits dans l'école qui reste plus ou moins le même chaque année. En effet, tous les ans de nouveaux élèves s'y inscrivent tandis que d'autres la quittent. Les deux phénomènes se déroulent à la même vitesse (nombre d'arrivées = nombre de départs) et le nombre total d'élève dans l'école reste à l'équilibre.

3- Notations

Si je dissous une mole de d'acide acétique dans un litre de solution, la concentration de la solution en acide acétique sera de 1 mol/L. Cependant, puisque l'acide acétique se dissocie en ion acétate et H^+ , cette valeur de 1 mol/L ne caractérise pas la concentration réelle de l'acide acétique dans la solution. Il est donc important de distinguer les deux paramètres.



Exemple

On place 60,06 g (1 mol) de CH_3COOH dans un matras de 1 avant d'ajuster au trait avec de l'eau. Dans un tel cas, nous distinguerons les paramètres suivants :

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \text{ mol/L}$ → Concentration initiale

$[\text{CH}_3\text{COOH}] < 1 \text{ mol/L}$ → Concentration à l'équilibre

4- La constante d'équilibre Kc

Loi de Guldberg-Waage

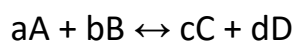
Un système réactionnel, soumis à une réaction chimique ayant atteint un équilibre, est caractérisé par le fait que les concentrations des réactifs de départ et des produits formés sont reliées par une expression dont la valeur est constante à une température donnée.

Exemple

Dans la réaction suivante :

A, B, C et D représentent les composés chimiques impliqués

a, b, c et d représentent les coefficients stœchiométriques des différents composés



Dans ce cas, la constante d'équilibre Kc s'exprime par la relation :

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

Pour une réaction chimique donnée à température donnée, **Kc est une constante**. Si on la connaît, on peut calculer les concentrations à l'équilibre des différentes espèces du système concerné.

5- Sens d'évolution d'une réaction chimique

La constante d'équilibre K_c permet de prédire le sens d'évolution d'un système chimique à partir des concentrations initiales des réactifs et produits qu'il contient.

Le quotient réactionnel Q d'un système chimique se calcule de la même manière que K_c , mais en utilisant les concentrations initiales des différentes espèces présentes plutôt que leurs concentrations à l'équilibre.

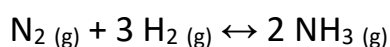
$$Q = \frac{C C^c C D^d}{C A^a C B^b}$$

Trois cas distincts peuvent se présenter :

- $Q < K_c$ → La réaction se déroule dans le sens direct d'écriture jusqu'à l'équilibre.
- $Q = K_c$ → Le système est déjà à l'équilibre et n'évolue pas
- $Q > K_c$ → La réaction se déroule dans le sens inverse de l'écriture jusqu'à l'équilibre.

Exemple

Considérons la réaction de synthèse de l'ammoniaque :



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3} = 60 \quad (\text{à } 200^\circ\text{C})$$

- a- Un chimiste injecte 1 mol de N_2 , 1 mol de H_2 et 1 mol de NH_3 dans un réacteur hermétique de 1L maintenu à une température de 200°C . Dans quel sens se produira la réaction ?

Avec de telles concentrations initiales, le calcul de Q donne comme réponse 1.

Nous avons $Q < K_c$ → La réaction aura lieu dans le sens direct de son écriture. N_2 et du H_2 vont être consommés pour former NH_3 jusqu'à obtention de l'équilibre.

- b- Un chimiste injecte 0,1 mol de N_2 , 0,3 mol de H_2 et 1 mol de NH_3 dans un réacteur hermétique de 1L. Dans quel sens se produira la réaction ?

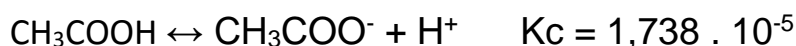
Cette fois le calcul de Q donne comme réponse 370,4

Nous avons $Q > K_c \rightarrow$ La réaction se produira dans le sens inverse de son écriture. NH_3 sera consommé pour former N_2 et H_2 jusqu'à obtention de l'équilibre.

6- Calcul des concentrations à l'équilibre

Jusqu'à présent, nous n'avons réalisé que des problèmes de chimie quantitative où les réactions étaient considérées comme complètes. Voyons maintenant comment utiliser K_c pour résoudre un problème de chimie quantitative dans le cas d'une réaction équilibrée.

Reprenons l'exemple de la dissociation de l'acide acétique dans l'eau :



Un chimiste place 1 mol d'acide acétique CH_3COOH dans un matras de 1L avant d'ajuster au trait avec de l'eau. Quelles seront les concentrations en CH_3COOH , CH_3COO^- et H^+ à l'équilibre ?

| | CH_3COOH | CH_3COO^- | H^+ |
|-----------------|------------|-------------|-------|
| $n_{initial}$ | 1 | 0 | 0 |
| $n_{équilibre}$ | $1-x$ | x | x |

Puisque le volume de solution est de 1L, nous pouvons écrire :

$$\frac{x \times x}{1 - x} = 1,738 \times 10^{-5}$$

En développant, nous obtenons une équation du second degré à une inconnue :

$$x^2 + 1,738 \cdot 10^{-5} x - 1,738 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4ac = 6,952 \cdot 10^{-5}$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$x_1 = 4,16 \cdot 10^{-3}$$

$$x_2 = -4,18 \cdot 10^{-3}$$

La réponse 2 est négative, ce qui impliquerait des concentrations d'équilibre négatives pour CH_3COO^- et H^+ . Puisque c'est impossible, cette réponse peut être exclue.

Nous obtenons donc :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 - x = 0,9958 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x = 0,00416 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = x = 0,00416 \text{ mol/L}$$

7- Déplacement d'équilibre

Les chimistes sont souvent confrontés au besoin de modifier l'équilibre d'un système. Lors de la synthèse de l'ammoniaque en industrie par exemple, dont nous avons vu la réaction plus haut, le caractère équilibré de la réaction limite la quantité d'ammoniaque produite. Il est donc important de pouvoir modifier cet équilibre afin de le pousser vers une production d'ammoniaque plus élevée.

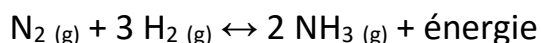
Le principe de Le Chatelier

Si on exerce une modification sur un système à l'équilibre, celui-ci réagit afin de minimiser cette modification

Application du principe de La Chatelier

En appliquant le principe de Le Chatelier, nous pouvons distinguer 3 méthodes qui permettent de modifier l'équilibre d'un système.

Prenons à nouveau l'exemple de la synthèse de l'ammoniaque qui est exothermique.

**- Modification de la concentration d'une espèce**

Quand le système est à l'équilibre, on peut modifier celui-ci en y injectant plus de N_2 . D'après le principe de Le Chatelier, le système réagit pour minimiser cette modification et donc diminuer la concentration en N_2 . Du N_2 et du H_2 vont donc être consommés pour former plus de NH_3 . Nous dirons dans ce cas que l'équilibre est déplacé vers la droite.

Inversement, nous pourrions rajouter du NH_3 plutôt que du N_2 . Dans ce cas le système réagira pour faire baisser la concentration en NH_3 et l'équilibre sera déplacé vers la gauche.

- Modification de la pression

Dans le cas d'une réaction qui s'accompagne d'une modification du nombre de moles de gaz dans le système, nous pouvons jouer sur la pression pour modifier l'équilibre.

Dans le cas présent, si l'on augmente la pression, le système réagira pour la faire baisser et l'équilibre sera déplacé du côté qui contient le moins de moles de gaz. Du N_2 et du H_2 vont donc être consommés pour former plus de NH_3 et l'équilibre est déplacé vers la droite.

Inversement, si l'on diminue la pression, le système réagira pour la faire remonter et l'équilibre sera déplacé vers la gauche.

- Modification de la température

Dans le cas d'une réaction thermique (endo ou exo), nous pouvons également modifier l'état d'équilibre en jouant sur la température du système.

Dans le cas de la synthèse de l'ammoniaque qui est une réaction exothermique, si l'on diminue la température, le système va réagir pour la faire remonter et donc pousser la réaction dans son sens exothermique. Du N_2 et du H_2 vont donc être consommés pour former plus de NH_3 et l'équilibre est déplacé vers la droite.

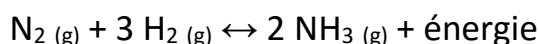
Inversement, une augmentation de la température poussera le système dans son sens endothermique afin de la faire baisser. NH_3 sera donc consommé pour former plus de N_2 et de H_2 et l'équilibre sera déplacé vers la gauche.

8- Rendement d'une réaction chimique

De manière générale, un rendement se calcule en faisant le rapport d'une valeur réelle par une valeur théorique. Si par exemple vous avez 80 mots de vocabulaire à assimiler pour la prochaine interro de néerlandais et que finalement vous n'en assimilez que 60, le rendement de votre étude est de 60/80, donc 75%.

Dans le cas d'une réaction chimique, la valeur théorique s'obtient en calculant la quantité d'un produit donné formée si l'on considère la réaction complète. Quant à la valeur réelle, elle correspond à la quantité de ce produit obtenue à l'équilibre.

Exemple



Un chimiste injecte 1 mole de N_2 et 1 mole de H_2 dans un réacteur hermétique de 1L maintenu à une température de 200°C.

À l'équilibre, on mesure les concentrations suivantes dans le système :

$$[\text{N}_2] = 0,73 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2] = 0,19 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,54 \text{ mol/L}$$

Quel est le rendement de cette réaction ?

1- Calculer la quantité de NH_3 qui serait produite si la réaction était complète

Dans ce cas, le réactif limitant est H_2 et le nombre de moles de NH_3 produit si la réaction est complète s'obtient par la relation suivante :

$$n_{\text{p,NH}_3} = n_{\text{c,H}_2} \times \frac{2}{3} = 0,666 \text{ mol} \rightarrow \text{Valeur théorique}$$

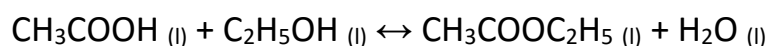
2- Calculer le rendement

$$\begin{aligned} \text{Rendement} &= \text{valeur réelle} / \text{valeur théorique} \\ &= 0,54 / 0,666 = 0,811 = 81,1\% \end{aligned}$$

Bien entendu, améliorer le rendement d'une réaction consiste simplement à déplacer son équilibre vers la droite.

Exercices

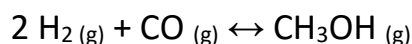
- 1- Émilie pèse exactement 52 kg depuis plusieurs mois. S'agit-il d'un exemple d'équilibre dynamique ? Justifier.
- 2- Le vélo de M. Vaes pèse 11 kg. S'agit-il d'un exemple d'équilibre dynamique ? Justifier.
- 3- Un étudiant souhaite évaluer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'acétate d'éthyle. A cette fin, il réalise la série d'expériences suivante (à 100°C dans un solvant mixte).



| | Avant réaction | | À l'équilibre | | | |
|-------|---|--|---------------------------------------|--|---|-----------------------------------|
| | $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (mol/L) | $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ (mol/L) | $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ (mol/L) | $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ (mol/L) | $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ (mol/L) | $[\text{H}_2\text{O}]$ (mol/L) |
| Exp 1 | 1,00 | 0,33 | 0,70 | 0,03 | 0,30 | 0,30 |
| Exp 2 | 1,00 | 0,50 | 0,58 | 0,08 | 0,42 | 0,42 |
| Exp 3 | 1,00 | 1,00 | 0,34 | 0,34 | 0,66 | 0,66 |
| Exp 4 | 1,00 | 2,00 | 0,15 | 1,15 | 0,85 | 0,85 |

→ Écrire l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction et évaluer sa valeur.

- 4- Le méthanol est synthétisé par réaction du dihydrogène sur le monoxyde de carbone

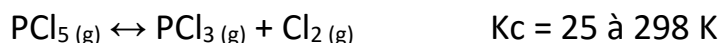


En réalisant cette expérience en laboratoire dans un réacteur hermétique, un chimiste mesure les concentrations suivantes à l'équilibre :

- $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,8 \text{ mol/L}$
- $[\text{H}_2] = 0,5 \text{ mol/L}$
- $[\text{CO}] = 1,6 \text{ mol/L}$

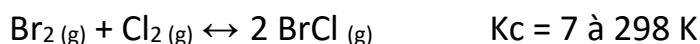
→ Écrire l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur.

- 5- On considère la réaction suivante :



Un chimiste introduit 5 moles de PCl_5 dans un réacteur hermétique de 3L. Calculer les concentrations et les nombres de moles à l'équilibre de chaque espèce.

- 6- On fait réagir 1 mole de Br_2 avec 0,5 mole de Cl_2 dans un réacteur hermétique de 2L. La réaction suivante se produit :



Déterminer les concentrations et nombres de moles de chaque espèce à l'équilibre.

- 7- On fait réagir 2 moles de N_2 avec 5 moles de H_2 dans un réacteur hermétique de 1L à 200°C



Déterminer les concentrations et nombres de moles de chaque espèce à l'équilibre.

Rmq : L'équation obtenue ne peut être résolue qu'à l'aide de l'outil informatique.

- 8- La réaction de fixation du dioxygène par l'hémoglobine du sang est légèrement exothermique.



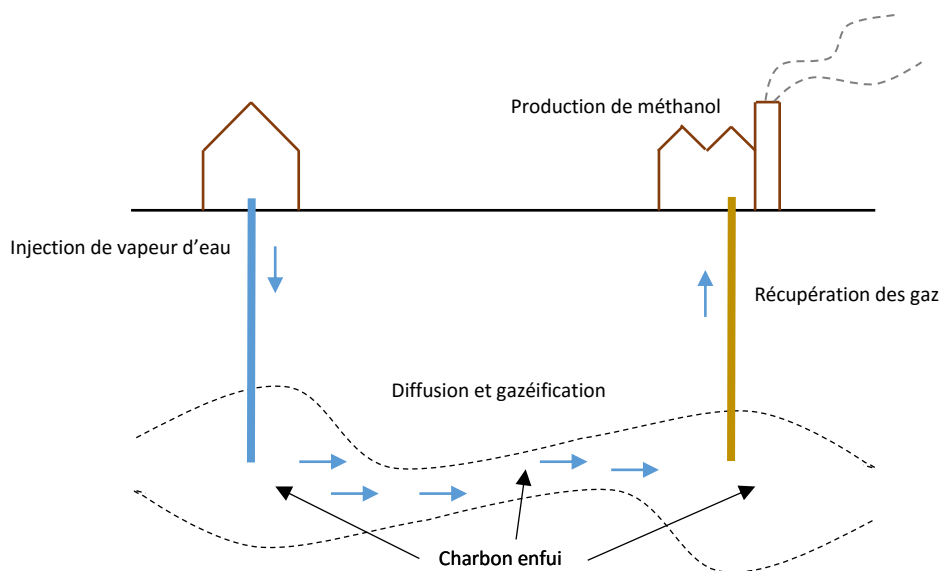
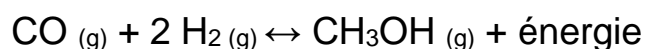
- a- L'oxygénation du sang est-elle favorisée ou défavorisée en cas de fièvre ? Justifier
- b- L'oxygénation du sang est-elle favorisée ou défavorisée en altitude ? Justifier

- 9- Actuellement, la majeure partie des réserves de charbon se trouve à des profondeurs supérieures à 700 m (20 milliards de tonnes en Belgique). A cette profondeur, l'extraction classique est difficile.

La gazéification du charbon consiste à injecter de la vapeur d'eau sous pression dans les couches de charbons enfuies en profondeur. La réaction suivante se produit :



On fait ensuite réagir les gaz recueillis dans des conditions bien définies pour produire du méthanol, un excellent combustible.



Dans quelles conditions un industriel devrait-il travailler pour optimiser le rendement de la production de méthanol ?

- 10- Considérons le système suivant à l'équilibre :



- Comment évoluera l'équilibre dans le cas d'une diminution de la pression ?
- Comment évoluera l'équilibre dans le cas d'une diminution de la température ?
- Comment évoluera l'équilibre si du dioxygène est injecté dans le réacteur ?

11- Considérons le système suivant à l'équilibre :



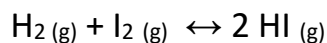
- a- Comment évoluera l'équilibre dans le cas d'une diminution de la pression ?
- b- Comment évoluera l'équilibre dans le cas d'une diminution de la température ?

12- Considérons le système suivant à l'équilibre :



- a- Comment évoluera l'équilibre dans le cas d'une augmentation de la pression ?
- b- Comment évoluera l'équilibre dans le cas d'une augmentation de la température ?
- c- Comment évoluera l'équilibre si du dihydrogène est injecté dans le réacteur ?

13- On fait réagir 2 g de dihydrogène avec 254 g de diiode dans un réacteur de 1 L. La réaction suivante se produit :



- a- Calculer le rendement en HI si l'on obtient 200 g de ce produit.
- b- Proposer une stratégie permettant d'optimiser ce rendement.
- c- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_c .