

L'équilibre chimique

Le concept de l'équilibre

- Peu de réactions chimique se produisent dans un seul sens.
- à un certain point, chaque réaction est réversible, i.e., les produits réagissent pour redonner les réactifs.

La bouteille bleue

http://chemed.chem.purdue.edu/demos/main_pages/19.1.html

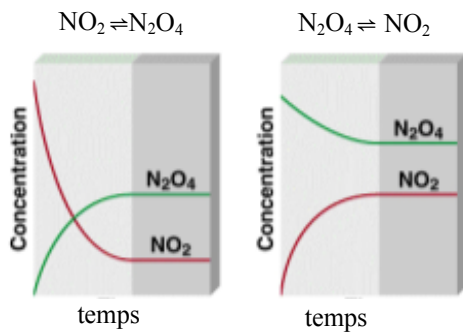
- quand les vitesses des réactions directe et inverse sont égales et que les concentrations des réactifs et des produits ne changent plus dans le temps, l'équilibre chimique est atteint. L'équilibre chimique est donc un processus dynamique.

Animation de l'équilibre $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$

<http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/animations/no2n2o4equilV8.html>

- Cela se produit dans un système fermé, c'est-à-dire, qu'aucune matière ou énergie ne peut entrer ou sortir du système

Le concept d'équilibre



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

La constante d'équilibre

- la constante d'équilibre décrit la concentration des réactifs et des produits à l'équilibre
- la constante d'équilibre n'a pas d'unités
- Soit la réaction réversible suivante : $wA + xB \rightleftharpoons yC + zD$;
à l'équilibre, on peut écrire les concentrations de chaque substance comme suit : $[A]_{\text{eq}}$; $[B]_{\text{eq}}$; $[C]_{\text{eq}}$; $[D]_{\text{eq}}$
et on peut exprimer la constante d'équilibre,

$$K_c = \frac{[C]^{y_{\text{eq}}} \times [D]^{z_{\text{eq}}}}{[A]^{w_{\text{eq}}} \times [B]^{x_{\text{eq}}}}$$

- la valeur de K varie avec la température, donc on spécifie généralement la température

si $K > 100\,000$, on considère la réaction comme complète

si $K > 1$, l'équilibre favorise les produits

si $K < 1$, l'équilibre favorise les réactifs

si $K < 1/100\,000$, on considère qu'il n'y a pas de réaction

La constante d'équilibre

Exemple: Pour la réaction suivante : $A + 2B \rightleftharpoons 2C + 3D$

et $[A]_{\text{eq}} = 0,5$; $[B]_{\text{eq}} = 0,2$; $[C]_{\text{eq}} = 0,4$; $[D]_{\text{eq}} = 0,6$.

Calcule K_c . «Qui» est favorisé par cet équilibre?

$$\frac{[C]_{\text{eq}}^2 \times [D]_{\text{eq}}^3}{[A]_{\text{eq}} \times [B]_{\text{eq}}^2} = \frac{0,4^2 \times 0,6^3}{0,5 \times 0,2^2} = 1,728 \dots$$

$K = 2$
Les Produits

vidéo de la simulation

<http://www.youtube.com/watch?v=C5jDmG4nVV8>



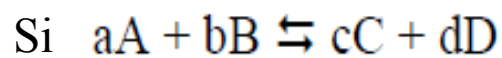
Caractéristiques de l'équilibre chimique

C'est un équilibre dynamique dans un système fermé.

Les concentrations restent constantes.

Les autres propriétés macroscopiques aussi.

La vitesse de la réaction directe est égale à vitesse de la réaction inverse.



l'expression de la constante est
$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

Si $K_c > 1$, [produits] > [réactifs] à l'équilibre

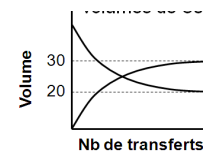
Si $K_c \gg 1$ la réaction est pratiquement complète

Si $K_c < 1$, [réactifs] > [produits] à l'équilibre

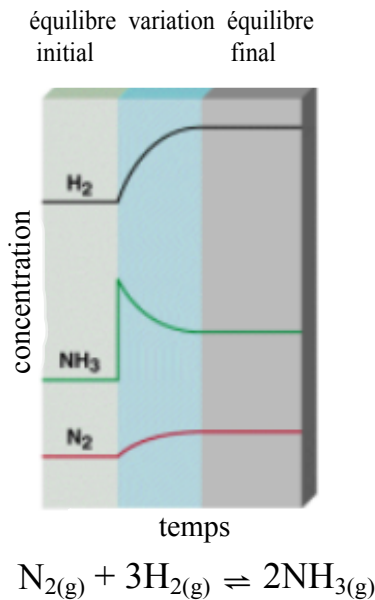
Si $K_c \ll 1$ la réaction ne se passe pratiquement pas

Le principe de Le Chatelier

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



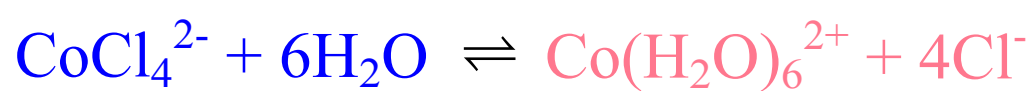
Les modifications de la concentration



- pour la réaction générale, à l'équilibre

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$$
- si on augmente la pression ou concentration d'un seul, ou quelques réactifs, le système évoluera vers les produits.(droite)
- si on augmente la pression ou concentration d'un seul, ou quelques produits, le système évoluera vers les réactifs.(gauche)

AUCUN EFFET SUR K_C



<http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/qt/chemistry/leChateliersPrinciple/1410.html>



Les modifications de la pression et du volume

- des variations de pression ont peu d'effet sur des réactions qui impliquent seulement des solides, liquides, et solutions car ils sont pratiquement incompressibles
- une variation de pression a un grand effet sur des réactions impliquant un ou plusieurs gaz
- une augmentation de pression est souvent obtenue en réduisant le volume dans lequel la réaction se déroule
- contrairement à la section précédente, la variation de la pression est uniforme (i.e., tous les réactifs et tous les produits ont leurs pressions affectées de la même façon)

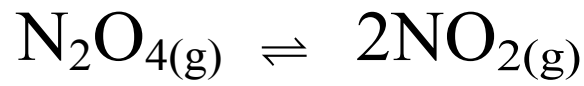
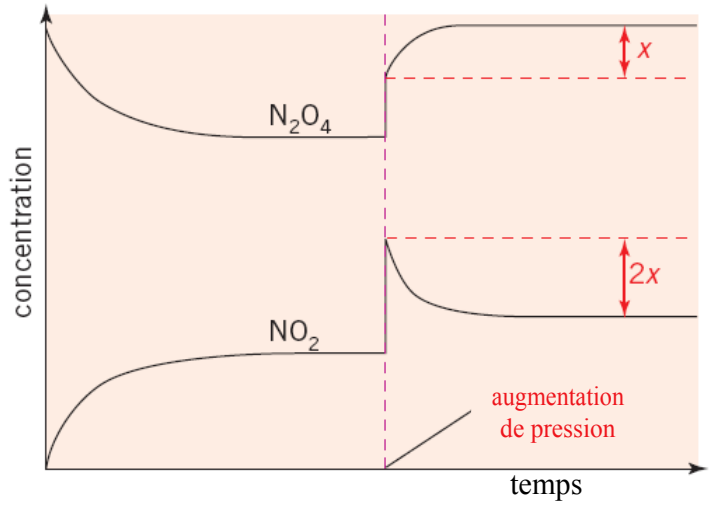
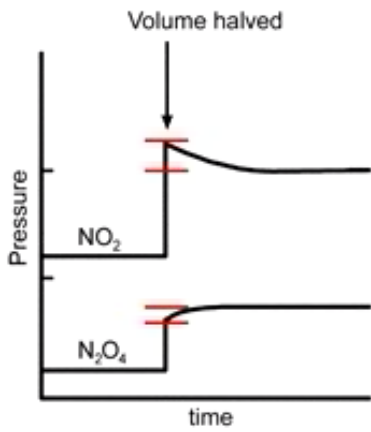
Les modifications de la pression et du volume

en général :

- une augmentation de pression (donc une diminution de volume) déplace l'équilibre vers le côté qui contient le plus petit nombre de moles de gaz
- une diminution de pression (donc une augmentation de volume) déplace l'équilibre vers le côté qui contient le plus grand nombre de moles de gaz
- si on a le même nombre de moles de gaz dans les réactifs et les produits, une modification de la pression (ou du volume) n'a aucun effet sur la position de l'équilibre

AUCUN EFFET SUR K_C

http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/qt/chemistry/NO2-N2O4_eqlbrm/1411.html



Les modifications de la pression et du volume

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

Les modifications de la température

- les modifications des concentrations et des pressions n'ont pas d'effet sur la valeur de K
- cependant, lorsque la température varie, la valeur de K varie
- pour prédire l'effet de la température sur la position d'équilibre, considère la chaleur comme un réactif ou un produit
- pour une réaction endothermique, la chaleur est un "réactif"
$$A + \text{chaleur} \rightleftharpoons B$$
- pour une réaction exothermique, la chaleur est un "produit"
$$A \rightleftharpoons B + \text{chaleur}$$

Les modifications de la température

selon le principe de Le Chatelier :

pour une réaction endothermique:

- une augmentation de la température déplacera la position d'équilibre vers les produits(droite)

LE K_C AUGMENTE

- une diminution de la température déplacera la position d'équilibre vers les réactifs(gauche)

LE K_C DIMINUE

pour une réaction exothermique:

- une augmentation de la température déplacera la position d'équilibre vers les réactifs(gauche)

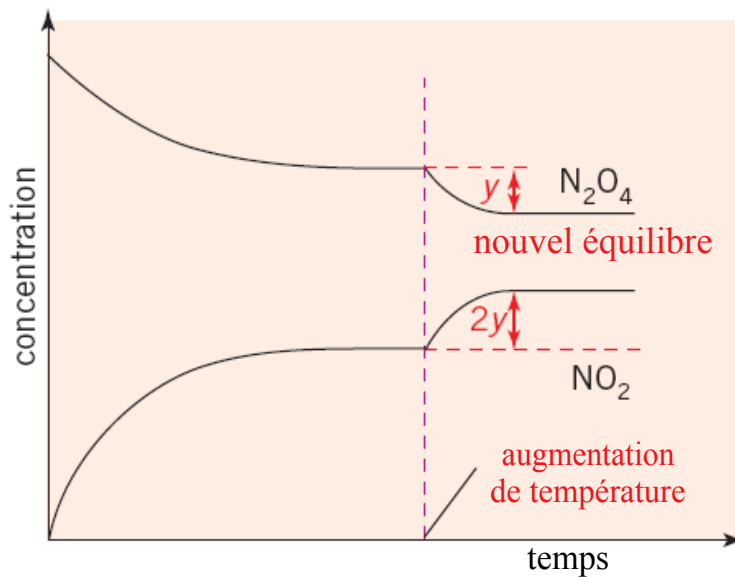
LE K_C DIMINUE

- une diminution de la température déplacera la position d'équilibre vers les produits(droite)

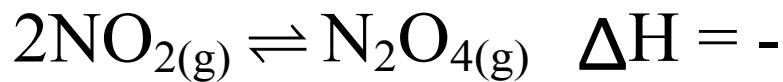
LE K_C AUGMENTE



<http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/qt/chemistry/leChateliersPrinciple/1410.html>



<http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/qt/chemistry/nitrogenTriiodide/1701.html>



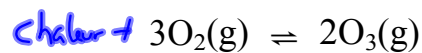
Le rôle d'un catalyseur

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

Aucun effet sur K_c

Le principe de Le Chatelier

- Exemple: Considérez la réaction endothermique suivante



Quel effet sur le système aurait:

- une augmentation de la pression par diminution de volume?
- une augmentation de la pression par addition de $\text{O}_2(\text{g})$?
- une diminution de la température?
- l'ajout d'un catalyseur?

Solution:

(a) position d'équilibre déplacé vers les produits

(b) position d'équilibre déplacé vers les produits

(c) position d'équilibre déplacé vers les réactifs

(d) aucun effet sur la position d'équilibre

droit

(Plus petit nb de mole de gaz)

droit

gauche

→ change K_c

Simulations et autres ...

<http://wps.pearsoned.com.au/ibcs/>



Applications du principe de Le Chatelier

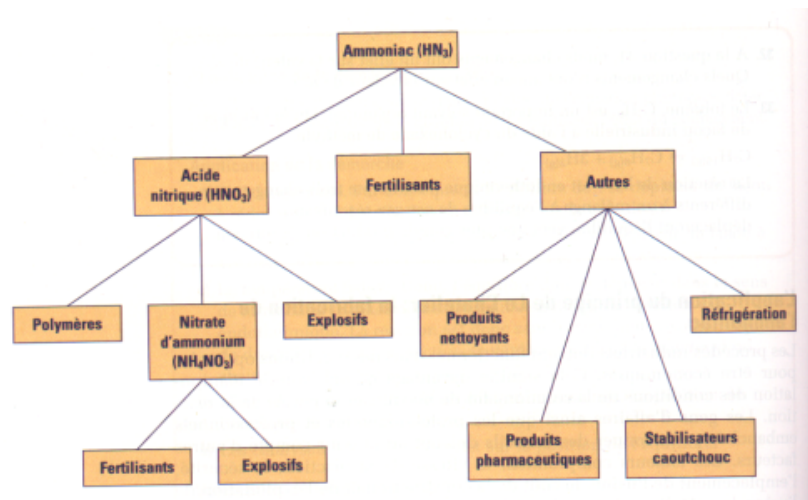
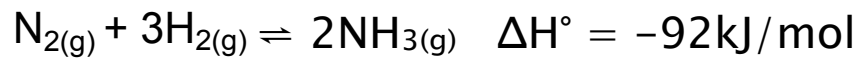
Le but des industries est d'obtenir le meilleur rendement possible dans le plus court temps possible tout en ayant des faibles coûts de production pour maximiser le profit. Le tout en considérant les effets sur l'environnement.

(Du moins on l'espère)

Nous verrons deux exemples, le procédé Haber qui produit de l'ammoniac et le procédé de contact qui produit de l'acide sulfurique.

Le procédé Haber

- On produit de l'ammoniac à partir d'hydrogène obtenu à partir du gaz naturel et d'azote obtenu dans l'air selon l'équation suivante.



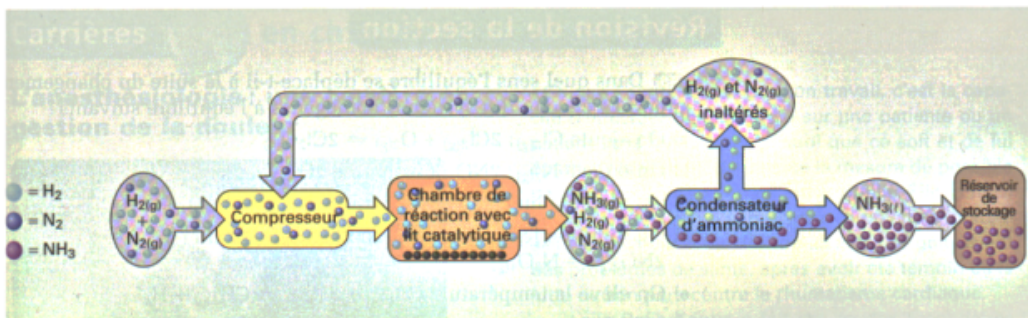
Facteurs qui augmentent la production de NH_3

$4 \text{ vol (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ vol (g)} \rightarrow$ Augmentation pression
(plus vite aussi mais il y a une pression maximale que l'industrie peut supporter)

Exothermique \rightarrow diminuer la température (mais c'est plus lent)

Enlever le NH_3 produit en refroidissant

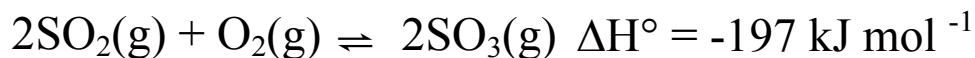
En tenant compte des autres facteurs (temps, coût, ...), les conditions optimales (un compromis entre vitesse et rendement) utilisées sont 350–450° C, 150–250 atm avec un lit catalytique de fer granuleux. (rendement de 15% avec ces conditions)



Le procédé de contact

Le procédé de Contact produit de l'acide sulfurique, le produit le plus fabriqué dans le monde. (Plus de 150 millions de tonnes produit annuellement à travers le monde)

On l'utilise pour fabriquer des fertilisants, de la peinture, des détergents, des fibres et comme catalyseur pour d'autres réactions...



Le dioxyde de soufre provient habituellement de la combustion du soufre ou du minerai de sulfures et le l'oxygène vient de la distillation fractionnée d'air liquide.

Facteurs qui augmentent la production de H_2SO_4

$3 \text{ vol (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ vol (g)} \rightarrow$ Augmentation pression
(plus vite aussi mais il y a une pression maximale que l'industrie peut supporter)

Exothermique \rightarrow diminuer la température (mais c'est plus lent)

Enlever le SO_3 produit en refroidissant

Les conditions optimales de production...

Les conditions utilisées :

Pression ≈ 2 atm

$T^\circ \approx 450^\circ\text{C}$

Catalyseur : oxyde de vanadium (V)



(Le rendement est à 99% dans ces conditions...)

On «mélange» ensuite le $\text{SO}_3(\text{g})$ avec une solution concentrée de H_2SO_4 pour ensuite ajouter de l'eau pour retrouver une solution de H_2SO_4 concentrée.

retour labo pailles-équilibre.ppt