

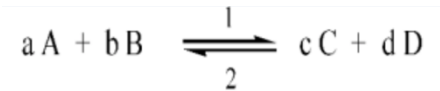
## Équilibres chimiques

Lors d'une réaction, des réactifs se transforment en produits.

Une réaction est dite **totale** quand l'un des réactifs est totalement consommé.

Une réaction est dite **limitée** s'il y a coexistence des produits et des réactifs. Elle atteint alors un **état d'équilibre**.

L'état d'équilibre n'est pas un état statique car il est toujours le siège de réactions chimiques. La composition du système ne variant pas à l'équilibre, cela implique donc que les vitesses des réactions dans le sens direct (1) et indirect (2) soient identiques. L'équilibre est dit **dynamique**.



### I/ Description de l'état du système

#### 1. Quotient réactionnel Q

Le quotient réactionnel Q est une grandeur sans dimension qui caractérise un système chimique dans un état donné. Sa valeur au cours de la réaction nous renseigne sur l'évolution du système considéré.

Il correspond au produit des activités des constituants du système affectées des coefficients stœchiométriques  $\nu_i$  de la réaction.

Le coefficient  $\nu_i$  est positif pour un produit et négatif pour un réactif.

#### 2. Constante d'équilibre K

Dans le cas où le système se trouve à l'équilibre et que tous les constituants de la réaction sont présents, le quotient réactionnel prend une valeur particulière, sans dimension, appelée **constante d'équilibre K**. C'est la loi d'action de masse.

$$K = Q_{eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

La valeur de la constante d'équilibre dépend **que de la température** et non de la composition initiale du système. Elle est notée K(T).

Il existe une relation directe entre l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^0$  de la réaction étudiée et de sa constante d'équilibre K :  $\Delta_r G^0 = - R \cdot T \cdot \ln K$  ou  $K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{R \cdot T}}$

Un équilibre est dit **homogène** lorsque tous les constituants sont dans le même état.

Un équilibre est dit **hétérogène** lorsque coexistent des espèces n'appartenant pas à la même phase.

### 3. Température d'inversion

Une réaction initialement favorisée dans le sens 1 peut être rendue spontanée dans le sens 2 par changement de température. La température à laquelle a lieu ce changement est appelée **température d'inversion  $T_i$  d'équilibre**.

À cette température,  $K = 1$  et  $\Delta_r G^\circ = 0$

## II/ Expression de la constante d'équilibre K

### 1. Cas des équilibres homogènes gazeux

Pour un gaz parfait, l'activité s'écrit  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

La pression partielle  $P_i$  d'un gaz dans un mélange gazeux s'exprime en fonction de la pression totale  $P_T$  régnant dans le système :  $P_i = \frac{n_i}{n_T} \cdot P_T$

Attention, la pression doit être exprimée en bar ( $P^0 = 1 \text{ bar}$ )

### 2. Cas des équilibres homogènes liquides

L'activité d'une espèce diluée en solution (soluté) s'écrit  $a_i = \frac{C_i}{C^0}$

$C^0$  = la concentration de référence fixée à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (on ne l'écrit pas dans l'expression de K)

Le solvant (en large excès) est considéré comme un corps pur donc activité (solvant) = 1

### 3. Cas des équilibres hétérogènes

L'activité d'un corps pur solide = 1, comme pour le solvant

## III/ Composition d'un système chimique à l'équilibre

On pose un tableau d'avancement.

L'avancement  $\xi$  (en mol) d'une réaction est relié au nombre de mole de réactif consommé ou de produit formé à l'instant  $t$  par la relation suivante :  $\xi = \frac{n_t - n_0}{\nu}$

$\nu$  représente le coefficient stœchiométrique ( $\nu < 0$  pour les réactifs et  $\nu > 0$  pour les produits)

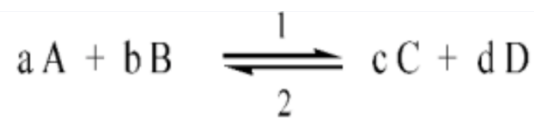
La détermination de l'avancement de la réaction et donc de la composition du système chimique à l'équilibre est effectuée en remplaçant dans l'expression de la constante d'équilibre

- les **concentrations** des espèces à l'équilibre par leur expression en fonction de  $\xi$
- les **pressions partielles** des espèces à l'équilibre par leur expression en fonction de  $\xi$

## IV/ Prévision du sens d'évolution d'un système

### 1. Principe

- Si à l'état initial on ne retrouve **que des réactifs**, alors la réaction ne peut évoluer que dans le **sens direct**
- Si à l'état initial coexistent les réactifs et les produits, il faut
  - 1) Calculer le quotient de réaction à l'état initial  $Q_i$
  - 2) Comparer  $Q_i$  et  $K$ 
    - ✓ Si  $Q_i < K$  : la réaction évolue dans le sens direct (1)
    - ✓ Si  $Q_i = K$  : le système est à l'équilibre et n'évolue pas
    - ✓ Si  $Q_i > K$  : la réaction évolue dans le sens indirect (2)



### 2. Loi de le Chatelier

Quand un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, il évolue dans le sens qui tend à s'opposer à cette perturbation.

- Influence de la pression

Les effets de la pression ne se rencontrent que pour des systèmes constitués d'une ou plusieurs espèces gazeuses.

L'effet d'une variation de pression sur les corps liquides ou solides est négligeable.

Lorsque l'on comprime un système gazeux à l'équilibre, à température et composition constantes, la réaction tend à évoluer de façon à réduire l'augmentation de cette pression. Augmenter la pression revient à diminuer le volume.

- Influence de la température

La constante d'équilibre varie avec la température. La loi qui permet de quantifier les variations de la constante d'équilibre  $K$  en fonction de la température est appelée **Loi de Van't Hoff**.

Elle montre que le sens de variation de la constante d'équilibre  $K$  dépend du signe de l'enthalpie standard de réaction.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

- Pour une **réaction exothermique** ( $\Delta_r H^0 < 0$ ), une élévation de la température déplace la réaction dans le sens de formation des **réactifs**.
- Pour une **réaction endothermique** ( $\Delta_r H^0 > 0$ ), une élévation de la température déplace la réaction dans le sens de formation des **produits**.

La relation de Van't Hoff intégrée permet de trouver la valeur de la constante d'équilibre à une température  $T_2$  connaissant sa valeur  $K_1$  à une température  $T_1$ .

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- Influence de l'ajout d'un constituant actif

Un constituant actif est un réactif ou un produit de l'équilibre considéré.

- Si le constituant actif est **solide** ou s'il s'agit d'un **liquide** pur, son ajout n'aura **aucun effet** sur l'état de l'équilibre du système ; son activité reste égale à 1
- Si le constituant actif est **gazeux**, alors la **loi de Le Chatelier** stipule que son ajout, à température et pression constantes, déplace l'équilibre dans le sens où l'espèce introduite est consommée.