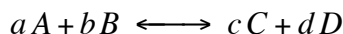


EQUILIBRES CHIMIQUES



I. Définition de l'équilibre chimique

Soit la réaction chimique suivante, se déroulant dans un système fermé :



La thermodynamique nous indique qu'un système, dans un état initial quelconque, va **évoluer de façon à minimiser son enthalpie libre**.

Selon l'état de départ, cette évolution se fera soit :

- ↳ dans le sens 1 = sens direct (de gauche à droite)
- ↳ dans le sens 2 = sens indirect (de droite à gauche)

Ce système évoluera de façon **irréversible**, jusqu'à atteindre l'état d'équilibre du système physico-chimique (= équilibre thermique et mécanique, et composition des espèces ne varie plus).

Lors de cet état d'équilibre, on peut distinguer 2 cas :

- ☞ le mélange a des concentrations significatives tant en produits qu'en réactifs : on parlera de **réaction limitée** (exemple : la réaction d'estérification)
- ☞ le mélange a des concentrations en produits très largement supérieures à celles en réactifs : on parlera de **réaction totale** (exemple : les réactions électrochimiques des piles)



L'état d'équilibre n'est pas un état « statique » !!!

Car les molécules ou ions qui le constituent ne sont pas « immobiles ».

La composition du système **ne varie pas à l'équilibre**, ce qui implique que les vitesses des réactions dans le sens 1 et dans le sens 2 sont identiques. **L'équilibre est donc dynamique !!!**

II. Description de l'état d'un système

A. Quotient réactionnel Q

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

$$Q = \prod_i a_i^{v_i}$$

avec : - a_i = activité du constituant i du système
- v_i = coefficient stœchiométriques algébrique

B. Constante d'équilibre K

Dans le cas où le système se trouve à **l'équilibre**, on a :

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

Ce résultat constitue la **loi d'action de masse** (loi de Guldberg et Waage)

La valeur de la constante d'équilibre **ne dépend pas de la composition initiale du système**, elle **ne dépend que de la température**

Il existe une relation directe entre l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction étudiée et sa constante d'équilibre K :

$$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \text{ou} \quad K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{R \cdot T}}$$

III. Expressions de la constante d'équilibre K

L'expression de K peut prendre plusieurs formes selon la nature des espèces (solide, gaz...)

A. Cas des équilibres homogènes gazeux

Pour un **gaz parfait**, l'activité d'un constituant s'écrit : $a_i = \frac{p_i}{P^0}$

avec : - p_i = pression partielle du constituant i à l'équilibre
- P^0 = pression standard ($P^0 = 1 \text{ bar}$)

La **pression partielle** s'exprime en fonction de la pression totale P_T : $p_i = \frac{n_i}{n_T} \cdot P_T$

avec : - n_i = nombre de mole gazeuse du constituant i
- n_T = nombre de mole total de gaz

B. Cas des équilibres homogènes liquides

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

avec : - C_i = concentration du constituant i à l'équilibre
- C^0 = concentration de référence ($C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Le **solvant** étant présent en large excès dans le milieu, il est **assimilable à un corps pur**.
Son activité est alors égale à 1 !!

C. Cas des équilibres hétérogènes

Un **équilibre hétérogène** est un équilibre chimique dans lequel coexistent des espèces n'appartenant pas à la même phase.

Il peut donc y avoir au sein d'un même système des espèces solides, liquides et gazeuses.

⚠ **L'activité d'un corps pur solide est égale à 1, comme pour les liquides purs (solvants) !!**

IV. Composition d'un système chimique à l'équilibre

Pour déterminer la composition d'un système à l'équilibre, il est nécessaire de poser un tableau d'avancement.

L'**avancement** ξ (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 :

$$\xi = \frac{n_i - n_0}{\nu} \quad \text{soit} \quad n_i = n_0 + \nu \cdot \xi$$

avec : $- n_i - n_0$ = variation du nbre de mole du composé entre l'instant initial et un instant t
 $- \nu$ = coeff stœchiométrique affecté à l'espèce ($\nu < 0$ pour réactifs ; $\nu > 0$ pour produits)

A. Réaction en solution aqueuse

La détermination de l'avancement de la réaction (qui permet de déterminer 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 ξ

Exemple :

Quantités (mol)	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	=	$\text{Ag}_{(\text{s})}$	+	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$
État initial	10^{-1}		$4 \cdot 10^{-2}$		10^{-2}		10^{-3}
État final	$10^{-1} - \xi_{\text{eq}}$		$4 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}}$		$10^{-2} + \xi_{\text{eq}}$		$10^{-3} + \xi_{\text{eq}}$

$$\text{A l'équilibre on a : } K = Q_{\text{eq}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} + \xi_{\text{eq}}}{(1,0 \cdot 10^{-1} - \xi_{\text{eq}})(4,0 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}})} = 3,2 \quad \Rightarrow \quad \xi_{\text{eq}} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

B. Réaction en phase gazeuse

La détermination de l'avancement de la réaction (qui permet de déterminer la composition du système chimique à l'équilibre) est effectuée en remplaçant, dans l'expression de la constante d'équilibre, les **pressions partielles** des espèces à l'équilibre par leur expression en fonction de ξ

Exemple :

	$\text{GeO}_{(\text{s})}$	+	$\text{CO}_{(\text{g})}$	=	$\text{Ge}_{(\text{s})}$	+	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	n_{Tot}
État initial	1,5		2					2
État final	$1,5 - \xi_{\text{eq}}$		$2 - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}	2

$$\text{A l'équilibre on a : } K = \frac{(p_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}}{(p_{\text{CO}})_{\text{eq}}} = \frac{\frac{\xi_{\text{eq}}}{2} \cdot P_T}{\frac{2 - \xi_{\text{eq}}}{2} \cdot P_T} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{2 - \xi_{\text{eq}}} \quad \Rightarrow \quad \xi_{\text{eq}} = \frac{2 \cdot K}{1 + K} = \frac{2 \cdot 0,8}{1 + 0,8} = 0,89$$

V. Prédiction du sens d'évolution d'un système

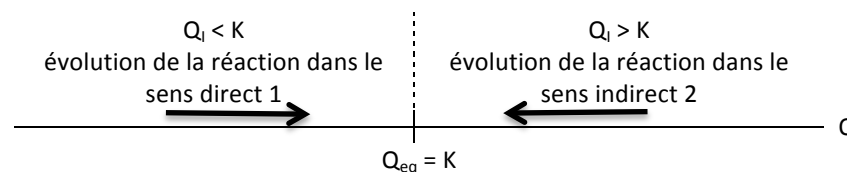
On distingue 2 cas :

- s'il n'y a, à l'état initial, que des réactifs : 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 $Q_i < K$: évolution de la réaction dans le sens direct 1
- ☞ si $Q_i > K$: évolution de la réaction dans le sens indirect 2
- ☞ si $Q_i = K$: le système est à l'équilibre et n'évolue pas



VI. Influence des conditions opératoires sur l'équilibre

Les systèmes en équilibre obéissent à la **loi de Le Chatelier** (= loi de modération) : « *quand un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, il évolue dans le sens qui tend à s'opposer à l'effet de cette perturbation* »

A. 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**.

Donc selon la loi de Le Chatelier, lorsqu'on **comprime un système à l'équilibre** (= **augmentation de la pression**) la réaction tend à évoluer de façon à réduire l'augmentation de pression.

La réaction évoluera donc dans le sens de la **diminution du nombre de moles de gaz**.

B. Influence de la température

Rappel : la constante d'équilibre varie avec la température

La loi qui permet de **quantifier cette variation** est appelée loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R.T^2}$$

Pour une **réaction exothermique** ($\Delta_r H^0 < 0$), on a donc $\frac{d \ln K}{dT} < 0$. Une **élévation de température** ($dT > 0$) déplace la réaction dans le sens de formation des réactifs ($d \ln K < 0$, donc K diminue)

Autre façon de l'expliquer : on a une **réaction exothermique**, donc **augmentation de la chaleur dans le sens direct**, donc si on **augmente la température** d'après la loi de Le Chatelier on va chercher à contrer cette augmentation → il y a donc **déplacement de la réaction dans le sens indirect** (= formation des réactifs)

Et inversement, pour une **réaction endothermique**, il y a déplacement de la réaction dans le sens direct (= 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 :

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

On suppose dans cette expression que $\Delta_r H^0$ ne varie pas avec la température

C. Influence de l'ajout d'un constituant actif à T & P constants

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

A température et à pression constante :

- si le constituant actif est solide ou liquide pur (solvant inclus) : l'ajout de ce constituant n'a **aucun effet sur l'état d'équilibre du système** (les solides et liquides purs n'apparaissent pas dans l'expression de la constante d'équilibre)
- si le constituant actif est gazeux : la loi de Le Chatelier stipule que son ajout **déplace l'équilibre dans le sens où l'espèce introduite est consommée**

VII. Les équilibres d'oxydoréduction

Je sais pas trop si le prof posera des questions sur cette partie, donc je vous la détail quand même, après vous faites quand vous voulez ;)

Les équilibres chimiques sont présents dans différents domaines de la chimie mais aussi de la biologie :

- réaction de consommation et de régénération de l'ATP : son hydrolyse fournissant l'énergie nécessaire aux réactions chimiques dans les cellules
- fixation d'un ligand à son récepteur : fixation d'une protéine à une séquence spécifique de paires de bases de l'ADN augmentant ou diminuant l'expression d'un gène
- et enfin, les équilibres d'oxydoréduction :
 - ☞ **Phénomène de respiration cellulaire** : réaction entre le glucose et l'O₂ qui conduit à la formation de CO₂ et d'H₂O en libérant de l'ATP
 - ☞ Quand le corps humain subit une piqûre ou une coupure, une **cascade de réactions ont lieu pour éviter une possible infection** :
 - ✓ Cellules phagocytaires (globules blancs chargés « d'éliminer » les particules étrangères) contiennent une enzyme (la méloperoxydase) qui produit un antiseptique naturel (l'acide hypochloreux HClO (constituant de l'eau de Javel !)) selon une réaction d'oxydoréduction :

$$H_2O_2 + H^+ + Cl^- = HClO + H_2O$$
 - ☞ **Biosynthèse des acides gras** (comme les omega-3 qui exercent un effet anti-inflammatoire) : a lieu grâce à un réducteur appelé NADPH





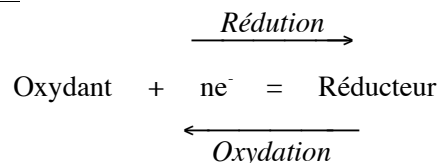
VIII. La réaction d'oxydoréduction

A. Notion de couple redox

- ✓ **Oxydant** : espèce moléculaire ou ionique susceptible de gagner un ou plusieurs électrons
- ✓ **Réducteur** : espèce moléculaire ou ionique susceptible de perdre un ou plusieurs électrons

- ☞ **Oxydation** : réaction au cours de laquelle des électrons sont perdus
- ☞ **Réduction** : réaction au cours de laquelle des électrons sont gagnés

Un oxydant et son réducteur associé sont reliés par une **demi-équation électronique**. On définit alors un couple redox Ox/Red :



Exemple : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

La demi-équation électronique prend, dans de nombreux cas, une **forme plus complexe impliquant d'autres espèces** (protons et H_2O)

Exemple : $\text{NO}_3^- + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

B. Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (noté **n.o.**) ou **degré d'oxydation** permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément :

- soit à l'état atomique
- soit inclus dans un ion
- soit inclus dans une molécule

C'est un nombre entier algébrique, **noté en chiffres romains !!!!**

Le **calcul du nombre d'oxydation** d'un élément suit plusieurs règles :

✓ Règle 1

« Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à sa charge »

Exemple : $\text{n.o.}(\text{Ne}) = 0$; $\text{n.o.}(\text{Fe}^{3+}) = +\text{III}$; $\text{n.o.}(\text{Br}^-) = -\text{I}$

✓ Règle 2

« Quand 2 éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif (cf. Chap 1 pour l'électronégativité) »

Le **nombre d'oxydation** de chaque élément est alors **égal à la différence** entre le nombre d'électrons de valence de l'élément isolé et le nombre d'électrons que l'on va lui attribuer dans la molécule

Exemple : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Configurations électroniques $1\text{H} : 1\text{s}^1$
 $8\text{O} : 1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^4$

Électronégativité : $\chi(\text{O}) > \chi(\text{H}) \Rightarrow$ les électrons des deux liaisons O-H sont donc attribués à l'atome d'oxygène dans cette molécule

- O possède 6 e- de valence, on lui ajoute 1 e- par liaison avec un H \rightarrow Il y a donc **8 e- attribués à O**
- H possède 1 e- de valence, on lui enlève 1 e- de sa liaison avec O \rightarrow Il y a donc **0 e- attribué à H**

Conseil : faire le tableau suivant pour ne pas se tromper

Élément	Nbre d'e- de valence	Nbre d'e- attribués à l'élément	n.o.
H	1	0	+I
O	6	8	-II

D'une manière générale, les **nombre d'oxydation** des éléments **H et O** sont respectivement égaux à **+I et -II** \rightarrow n'est pas valable si :

- l'élément lié à l'O a une **électronégativité supérieure** (donc s'il est lié au Fluor)
- l'élément lié à l'H a une **électronégativité inférieure** (donc s'il est lié à un élément qui est à gauche et/ou en dessous de l'atome de C dans le tableau périodique)

✓ Règle 3

« Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation est égale à la charge globale de l'édifice »

Exemple : CO_2

\rightarrow On sait que si O est lié à un élément autre que le Fluor, il a automatiquement $\text{n.o.} = -\text{II}$
 $2 \text{ n.o.}(\text{O}) + \text{n.o.}(\text{C}) = \text{charge}$
 $2 (-\text{II}) + \text{n.o.}(\text{C}) = 0$
 $\text{n.o.}(\text{C}) = +\text{IV}$

✓ Détermination de l'oxydant et du réducteur en fonction de n.o.

Dans un couple redox :

- **Oxydant** : espèce dont l'élément central possède le **nombre d'oxydation le plus grand**
- **Réducteur** : espèce dont l'élément central possède le **nombre d'oxydation le plus petit**

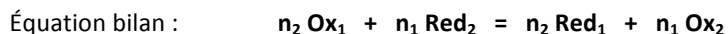
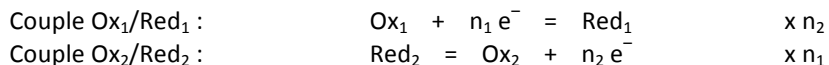
Exemple : couple Cl_2/Cl^- dans Cl_2 : $\text{n.o.}(\text{Cl}) = 0$
dans Cl^- : $\text{n.o.}(\text{Cl}) = -\text{I}$

Cl_2 est donc l'oxydant du couple, et Cl^- le réducteur

C. Réaction d'oxydoréduction

Une **réaction d'oxydoréduction** (ou réaction redox) met en jeu l'oxydant d'un couple redox et le réducteur d'un autre couple redox.

L'**équation bilan** de cette réaction est obtenue en combinant les demi-équations électroniques de chacun des couples redox de manière à éliminer les électrons



A toute réaction d'oxydoréduction, on peut associer une **constante d'équilibre K** :

$$K = \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} \cdot [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} \cdot [\text{Red}_2]^{n_1}}$$

IX. Le potentiel d'oxydoréduction

A. Équation de Nernst

Le **potentiel redox** (en volts V) est une grandeur thermodynamique qui contrôle le sens d'évolution d'une réaction électrochimique.

L'expression de ce potentiel est donnée par l'**équation de Nernst** : $a \text{ Ox} + n e^- = b \text{ Red}$

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$$

Pour simplifier les calculs, on admet que : $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,06}{n} \log$

Le potentiel redox devient donc :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$$

B. Réaction redox spontanée

Dans un **milieu contenant différents oxydants et/ou réducteurs**, la réaction redox a lieu entre :

- ☞ **l'oxydant le plus fort** : appartenant au couple dont le potentiel est le plus élevé
- ☞ **le réducteur le plus fort** : appartenant au couple dont le potentiel est le plus bas

C. Potentiel transmembranaire

Encore une fois, je sais pas trop si le prof posera des questions sur cette partie, donc je vous la détail quand même, après vous faites quand vous voulez ;)

C'est une notion très présente en **neurophysiologie**. Le neurone est une cellule « excitable » et est responsable de l'émission et de la propagation du message nerveux (signaux électriques).

Cette propriété est due à la présence de canaux ioniques dans la membrane plasmique.

Il y a une différence de potentiel (ddp) entre l'intérieur des cellules (pôle négatif) et le milieu extérieur (pôle positif), appelée **potentiel de repos** ou **potentiel de membrane**. Elle est variable d'une cellule à l'autre, et vaut environ -60 mV pour les cellules nerveuses.

Au niveau des cellules nerveuses, lors d'une stimulation on peut observer une inversion de la polarisation (due à l'ouverture de canaux ioniques) qui provoque un **potentiel d'action**.

