
Les équilibres chimiques

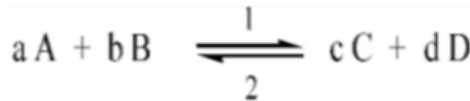
I. Définition de l'équilibre chimique

Lors d'une réaction chimique, les **réactifs** vont réagir afin de former des **produits**.

Une réaction est dite **totale** lorsque l'un des réactifs est totalement consommé. Les concentrations des produits sont très largement supérieures à celles des réactifs.

Une réaction est dite **limitée**

réactifs coexistent entre atteignent un **état** dit concentrations sont produits qu'en réactifs.



lorsque les produits et les eux. Ces réactions **d'équilibre**. Les significatives tant en

L'état d'équilibre n'est pas un état statique. Le système n'est pas figé ! Il y a toujours des réactions chimiques qui se passent. La composition du système ne variant pas à l'équilibre, cela implique donc que les vitesses des réactions dans le sens direct (1) et dans le sens indirect (2) soient **identiques**.

L'équilibre est dit dynamique !

II. Description de l'état d'un système

a) Le quotient réactionnel Q

= Grandeur sans dimension qui caractérise un système chimique dans un état donné. Au cours de la réaction, sa valeur nous renseigne sur l'évolution du système considéré.

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

\prod pour produit
 a pour l'activité

v_i pour les coefficients stoechiométriques (positif pour un produit / négatif pour un réactif)

b) La constante d'équilibre K

Lorsque le système est à l'équilibre, le quotient réactionnel Q prend une valeur particulière, sans dimension, appelée **constante d'équilibre K** :

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

Cette loi constitue la loi d'action de masse.

La valeur de la constante d'équilibre ne dépend **que de la température**, et non de la composition initiale du système (pour cette raison, on la note aussi K(T)).

Il existe une relation directe entre l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction étudiée et de sa

constante d'équilibre K : $\Delta_r G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln (K)$ ou $K = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{R \cdot T}}$

Remarque :

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.

c) La température d'inversion T_i

La constante d'équilibre dépend de la **température**.

Une réaction initialement favorisée dans le sens 1 peut être rendu 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 $\Delta_r G^\circ = 0$**

III. Expressions de la constante d'équilibre K

a) Cas des équilibres homogènes gazeux

Pour un gaz parfait, l'activité s'écrit $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$

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 ($p^\circ = 1 \text{ bar}$).*

b) Cas des équilibres homogènes liquides

L'activité d'une espèce diluée en solution (soluté) s'écrit $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$

c° = la concentration de référence fixée à 1 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

c) Cas des équilibres hétérogènes

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

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

Pour déterminer la composition d'un système à l'équilibre, on pose 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 : $\xi = \frac{n_t - n_o}{\nu}$ soit $n_t = n_o + \nu \cdot \xi$
 ν 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

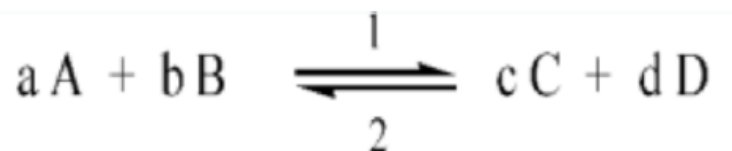
- les **concentrations** des espèces à l'équilibre par leur expression en fonction de ξ
- les **pressions partielles** des espèces à l'équilibre par leur expression en fonction de ξ

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

a) 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)



VI. Influence des conditions opératoires sur l'équilibre

Les systèmes en équilibre obéissent à la 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."

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.

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. Elle diminue le nombre de moles dans la phase gazeuse = Augmenter la pression revient à diminuer le volume.

b) 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.

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

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

Pour une **réaction endothermique** ($\Delta_r H^\circ > 0$), 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 T2 connaissant sa valeur K1 à une température T1.

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

c) 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.