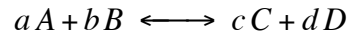


## EQUILIBRES CHIMIQUES



### 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**  $\xi$  (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 :

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

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  $\xi$

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  $\xi$

Exemple :

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

$$\text{A l'équilibre on a : } K = \frac{(p_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}}{(p_{\text{CO}})_{\text{eq}}} = \frac{\frac{\xi_{\text{eq}}}{2} \cdot P_{\text{T}}}{\frac{2 - \xi_{\text{eq}}}{2} \cdot P_{\text{T}}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{2 - \xi_{\text{eq}}} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = \frac{2 \cdot K}{1 + K} = \frac{2 \cdot 0,8}{1 + 0,8} = 0,89$$

## 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

