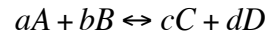


LES EQUILIBRES CHIMIQUES

Les réactions menant à un équilibre sont dites *inversibles*.



- ☞ De *gauche à droite* : **sens direct = formation de produits**
- ☞ De *droite à gauche* : **sens indirect = restitution de réactifs**

À l'état stationnaire = état d'équilibre (= réactifs et produits ont des valeurs constantes, à P et T constantes), l'équilibre n'est qu'apparent car sans arrêt, il y a des réactions dans le sens direct et indirect dans les mêmes proportions.

I. Énergie de la réaction

On construit un diagramme très important :

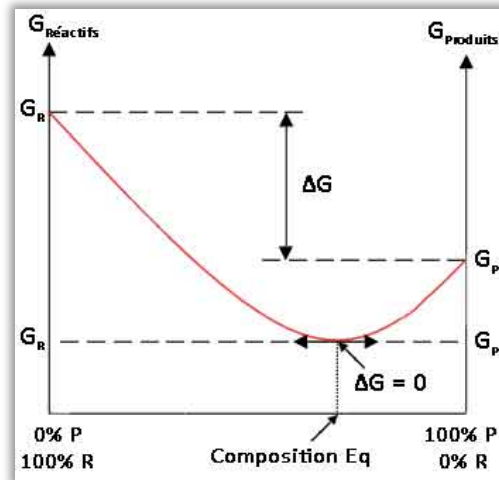
D'un point de vue physique, l'enthalpie libre (G) correspond à l'énergie potentielle.

L'enthalpie libre, initialement G_R , passe par un minimum, et ensuite remonte pour atteindre la valeur finale G_P .

La différence observée entre G_R et G_P est ΔG : variation d'enthalpie libre de la réaction.

Vu que $G_R > G_P$, on a : $\Delta G = G_P - G_R < 0$
→ Réaction thermodynamiquement possible.

Point minimum, $\Delta G = 0$: correspond à la composition du mélange réactionnel à l'équilibre.



Points importants à retenir :

- ☞ *diminution des réactifs* et *augmentation des produits* → **variation de ΔG**
- ☞ G passe par un **minimum** → **$\Delta G = 0$** , le système est à **l'équilibre** (en réactifs et produits)
- ☞ le **système est caractérisé** par **ΔG_{eq} noté ΔG°**
- ☞ **hors équilibre**, **$\Delta G = f(\Delta G_{eq}, R \text{ et } P)$** → avec R et P concentration de réactifs et de produits
- ☞ **plus ΔG est grand**, plus la réaction **tend vers une réaction totale**

II. Réaction en phase gazeuse

Enthalpie libre d'un corps à l'état gazeux est de la forme : $G_T = G^\circ_T + RT \ln P$

Enthalpie libre d'un mélange de i corps gazeux est donc : $G_T(i) = G^\circ_T(i) + RT \ln P(i)$

Chaque corps présent dans le réacteur va exercer sa pression partielle.

L'ensemble des i corps constitue la pression totale :
$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln \frac{(P_C)_{eq}^c \cdot (P_D)_{eq}^d}{(P_A)_{eq}^a \cdot (P_B)_{eq}^b}$$

- ☞ Si **$\Delta G < 0$** → réaction évolue dans le **sens direct** → **formation de produits**
- ☞ Si **$\Delta G > 0$** → réaction évolue dans le **sens indirect** → **restitution de réactifs**

En posant : $K_P = \frac{(P_C)_{eq}^c \cdot (P_D)_{eq}^d}{(P_A)_{eq}^a \cdot (P_B)_{eq}^b}$, et on obtient donc :
$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_P$$

- ✓ K_P est la **constante d'équilibre** du système réactionnel étudié
- ✓ K_P est **indépendante de la composition** initiale du système
- ✓ K_P correspond à la **loi d'action de masse** (= loi de Guldberg et Waage)
- ✓ À l'équilibre, les valeurs des variables A, B, C et D ne sont pas indépendantes : si on en modifie une, on modifie le reste
- ✓ À l'équilibre, la relation fondamentale de la thermodynamique est : $\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_P$

A. K_P exprimée en fonction des fractions molaires

La pression partielle d'un gaz ($P_{i_{eq}}$) est donnée par : $P_{i_{eq}} = X_{i_{eq}} \cdot P_{tot_{eq}}$ avec : $X_{i_{eq}} = \frac{n_i}{n_{tot}}$

$$K_P = \frac{(X_C)^c \cdot (P_{tot_{eq}})^c \cdot (X_D)^d \cdot (P_{tot_{eq}})^d}{(X_A)^a \cdot (P_{tot_{eq}})^a \cdot (X_B)^b \cdot (P_{tot_{eq}})^b}$$
, on pose : $K_X = \frac{(X_C)^c \cdot (X_D)^d}{(X_A)^a \cdot (X_B)^b}$ et $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

En combinant ces 3 formules, on obtient :
$$K_P = K_X \cdot (P_{tot_{eq}})^{\Delta n}$$

B. K_p exprimée en fonction des concentrations

À partir de la relation des gaz parfaits : $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V}RT \Rightarrow P = C \cdot RT$

$$K_P = \frac{[C]^c \cdot (RT)^c \cdot [D]^d \cdot (RT)^d}{[A]^a \cdot (RT)^a \cdot [B]^b \cdot (RT)^b}, \text{ on pose : } K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \text{ et } \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

En combinant ces 3 formules, on obtient : $K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$

III. Réaction en phase liquide

Les réactions en phase liquide correspondent à la plupart des réactions effectuées sur des molécules à visée thérapeutique pour les transformer en médicaments.

Enthalpie libre d'un corps à l'état liquide est de la forme : $G_T(i) = G_T^\circ(i) + RT \ln C_i$

On peut confondre l'activité et la concentration car :

- ↳ **l'activité** décrit des systèmes théoriques
- ↳ **la concentration** décrit des systèmes où ont lieu des réactions

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

À l'équilibre : $K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ et $\Delta_r G_T = 0$

$$\Rightarrow \Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_C$$

Autre façon d'écrire K_C : avec $C_i = \frac{n_i}{V}$, et $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

$$\Rightarrow K_C = \frac{(n_C)^c \cdot (n_D)^d}{(n_A)^a \cdot (n_B)^b} \times \frac{1}{V^{\Delta n}}$$

IV. Déplacement d'un équilibre

Il existe un certain nombre de règles :

- ↳ à l'équilibre, les **grandeurs du système** ont des valeurs constantes
- ↳ la **variation d'une des grandeurs** modifie l'équilibre du système, et le système évolue vers un nouvel état d'équilibre.
- ↳ Les grandeurs appelées **facteurs d'équilibre** sont :
 - ↳ la pression P
 - ↳ la température T
 - ↳ les variables caractérisant l'état du système (X_i , P_i ou C_i)

Loi de Le Chatelier : lorsqu'un facteur d'équilibre et un seul est modifié, le système évolue pour s'opposer (s'adapter) à la modification imposée.

A. Variation de la pression

À l'équilibre : si **P augmente** \rightarrow équilibre déplacé vers le côté où il y a moins de moles de gaz.

Si $\Delta n = 0$: pas d'effet de P , P n'est donc pas un facteur d'équilibre, l'équilibre n'est pas déplacé.

B. Variation de la quantité des constituants du système

À l'équilibre :

- ↳ **Ajout d'un des constituants** : déplacement dans le sens de disparition du constituant ajouté.
- ↳ **Ajout de solvant** (variation du volume du système) : diminution de la concentration (par dilution) de toutes les espèces du système.

En considérant $\Delta n > 0$ et que par définition, K_C est constant :

- ↳ **V augmente** \rightarrow (n_C et n_D) augmentent + (n_A et n_B) diminuent \rightarrow déplacement sens direct
- ↳ **V diminue** \rightarrow (n_C et n_D) diminuent + (n_A et n_B) augmentent \rightarrow déplacement sens indirect

En considérant $\Delta n = 0$: pas d'effet de V , V n'est donc pas un facteur d'équilibre.

C. Variation de la température

Qualitativement :

- ↳ Si **T augmente** \rightarrow déplacement dans le sens endothermique de la réaction
 - ↳ Si $\Delta_r H < 0$ (réaction exothermique) \rightarrow déplacement dans le sens indirect
 - ↳ Si $\Delta_r H > 0$ (réaction endothermique) \rightarrow déplacement dans le sens direct
- ↳ Si **T diminue** \rightarrow déplacement dans le sens exothermique de la réaction
 - ↳ Si $\Delta_r H < 0$ (réaction exothermique) \rightarrow déplacement dans le sens direct
 - ↳ Si $\Delta_r H > 0$ (réaction endothermique) \rightarrow déplacement dans le sens indirect

Quantitativement :

- ☞ La modification de T modifie la valeur de la constante d'équilibre K_{eq}
- ☞ La loi de Van't Hoff permet de déterminer la valeur de K_{eq} pour toute T

$$-RT \ln K_{eq} = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ \Rightarrow \ln K_{eq} = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R} \Rightarrow \boxed{\frac{d(\ln K_{eq})}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{R \cdot T^2}}$$

Cette relation permet de calculer la valeur de K pour n'importe quelle T, et permet ainsi de prévoir ce qu'on va obtenir en fin de réaction.

En jouant sur la température, on peut obtenir plus de produit pour une même quantité de réactifs.

1. Application : calcul de K_{eq} et détermination de $\Delta_r H^\circ$ **a. Calcul de K_{eq}**

- Si on connaît : - $\Delta_r H^\circ$ *supposée indépendante de T*
- K_{eq} à une température T_1

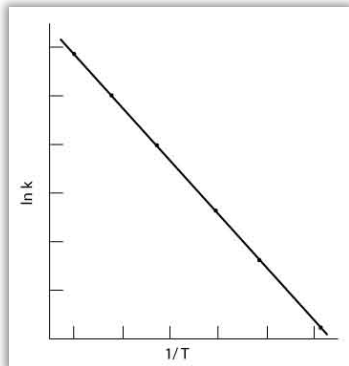
On peut calculer la valeur de K_{eq} pour une température T_2 , par intégration de la loi de Van't Hoff :

$$\int_{K_1}^{K_2} d(\ln K_{eq}) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{K_{2eq}}{K_{1eq}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln K_{2eq} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_{1eq}}$$

b. Calcul de $\Delta_r H^\circ$

- Il faut : ☞ déterminer K_{eq} pour différentes valeurs de T
☞ représenter graphiquement $\ln(K_{eq})$ en fonction de $1/T$
☞ en déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ$

➤ $\Delta_r H^\circ$ ne dépendant pas de la température T

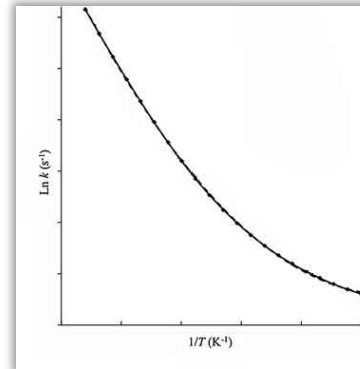
Les **points expérimentaux sont alignés**, ce qui prouve que $\Delta_r H^\circ$ ne dépendant pas de T.

$$\text{Si on considère : } \ln K_{eq} = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R}$$

Cette expression correspond bien à une fonction affine, avec :

$$\hookrightarrow \text{coefficient directeur : } -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{R}$$

$$\hookrightarrow \text{ordonnée à l'origine : } \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R}$$

➤ $\Delta_r H^\circ$ dépendant de la température T

Les **points expérimentaux ne sont pas alignés**, ce qui prouve que $\Delta_r H^\circ$ dépendant de T.

La valeur de $\Delta_r H^\circ$ est donnée par le calcul de la pente de la tangente à la courbe.

$\Delta_r H^\circ$ sera donc différente à chaque T.

D. Équilibre avec formation de complexe

C'est une réaction particulière mettant en jeu 2 moles de réactifs (A et B), conduisant à 1 mole de complexe (AB).

Réaction trouvée surtout en pharmacologie, biochimie, immunologie et toxicologie.

Les complexes formés sont des **complexes à liaisons faibles** (ce ne sont pas des liaisons covalentes) : liaisons hydrogènes...

	$A + B \rightleftharpoons AB$
Pharmacologie	Récepteur + Médicament \rightleftharpoons RM
Biochimie	Enzyme + Substrat \rightleftharpoons ES
Immunologie	Antigène + Anticorps \rightleftharpoons AgAc
Toxicologie	Cible + Toxique \rightleftharpoons CT

La constante d'équilibre est de la forme :
$$K_{eq} = \frac{(AB)_{eq}}{(A)_{eq}(B)_{eq}}$$

Remarque : comme dans ce cas, $\Delta n < 0$:

☞ **V diminue** \rightarrow C augmente \rightarrow équilibre déplacé dans sens direct \rightarrow **formation de AB augmente**

En diminuant le volume, on peut former plus de complexe que dans la réalité \rightarrow cste surestimée.

1. Calcul du complexe formé

Considérons un récepteur R et un médicament M, formant le complexe RM.

Et appelons : ➤ (R_T) : la totalité de R mis en jeu dans la réaction

➤ (M_T) : la totalité de M mis en jeu dans la réaction

On en déduit que : ➤ $(R)_{eq} = (R_T) - (RM)$

➤ $(M)_{eq} = (M_T) - (RM)$

En utilisant la formule de la constante d'équilibre ci-dessus, et en la développant, on en déduit une **équation du second degré** qui admet 2 racines :

$$(RM)_{eq}^2 - \left(R_T + M_T + \frac{1}{K_{eq}} \right) \cdot (RM)_{eq} + R_T \cdot M_T = 0$$

Mais seule la racine RM dont la valeur est inférieure à R_T et compatible : en effet, il ne peut pas se former plus de complexe que ce qu'il y a de récepteur.

La racine a donc pour formule :

$$(RM) = \frac{\left(R_T + M_T + \frac{1}{K_{eq}} \right) - \sqrt{\left(R_T + M_T + \frac{1}{K_{eq}} \right)^2 - 4R_T M_T}}{2}$$

En travaillant avec R_T **constant et différents M_T** , on a fait des calculs pour différentes valeurs de M_T . On peut ensuite tracer l'isotherme de formation de RM (= complexe), avec la **valeur de saturation de RM en fonction de M_T** .

En connaissant 2 des 3 valeurs parmi M_T , R_T et K_p , on peut calculer la 3^{ème} : donc **si on connaît R_T et K** , on peut prévoir les doses à administrer pour avoir la bonne fraction libre de médicament ($M_{libre} = M_T - RM$) et éviter les surdosages ou un sous dosage.