

## Equilibres chimiques

### Introduction :

Etat d'équilibre : lorsque les quantités de réactifs et de produits ne varient plus au sein de la réaction chimique, c'est-à-dire quand il y a autant de produits que de réactifs formés. On parle **d'équilibre dynamique**.

Quotient réactionnel noté Q est une grandeur, **sans dimension** (pas d'unité donc pas en mol.L<sup>-1</sup> !) qui caractérise **à chaque instant** de la transformation chimique une réaction, et **varie** donc au cours de la réaction :

$$6X + 4Z = 3Y + W \quad Q = \frac{a^3 \cdot a}{a^6 \cdot a^4} \quad \begin{array}{l} a = \text{activité du constituant W} \\ a = \text{activité du constituant Y} \\ a = \text{activité du constituant X} \\ a = \text{activité du constituant Z} \end{array}$$

La constante d'équilibre K correspond au quotient réactionnel à l'équilibre (K = Q<sub>eq</sub>) et **ne dépend que de la température**.

**Remarque :** Lien direct entre l'enthalpie libre  $\Delta_r G^0$  et la constante K de la réaction

A connaître:  $\Delta_r G^0 = -R.T.\ln K$  ( $\rightarrow K = e^{-\left(\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)}$  moins fréquent)

Température d'inversion de l'équilibre (Ti) :  $\Delta_r G^0 = 0$  et K = 1 Or  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$

$$\Rightarrow \Delta_r H^0 - Ti\Delta_r S^0 = 0 \quad \rightarrow Ti = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}$$

### I-L'activité :

♥♥ Formule à connaître ♥♥ :

Equilibres homogènes gazeux $a_i = \frac{p_i}{p^0} \rightarrow a_i = p_i = \frac{n_i}{n_T} \times P_T$	$p^0 = 1 \text{ bar} \rightarrow a_i = p_i$ $p_i = \frac{n_i}{n_T} \times P_T$ <b>Remarque:</b> $n_i$ et $n_T$ concernent seulement les <b>constituants gazeux</b>
Equilibres homogènes liquide $a_i = \frac{c_i}{c^0} \rightarrow a_i = c_i$	$c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ <b>Remarque:</b> pour les solvants (H <sub>2</sub> O +++) et les corps purs $a_i = 1$
Equilibres hétérogènes Prenons l'exemple de tout à l'heure à l'équilibre : $6X(s) + 4Z(aq) = 3Y(s) + W(g)$ $K = \frac{a(eq)^3 \cdot a(eq)}{a(eq)^6 \cdot a(eq)^4}$ $K = \frac{a(eq)}{a(eq)^4} = \frac{p_W}{c_Z} = \frac{\frac{n_W}{n_T} \times P_T}{c_Z}$	Pour les réactions en solution on écrit généralement la constante d'équilibre en fonction des concentrations sans passer par l'activité  <b>Remarque:</b> Pour un corps pur solide $a_i = 1$

**Notion :** On peut déterminer la composition d'un système à l'équilibre ainsi que son avancement ( $\xi_{eq}$ ) grâce à la constante d'équilibre K

$$n_w = \frac{K \times C_Z \times n_T}{P_T}$$

$$p_w = K \times C_Z$$

**Remarque :** un **tableau d'avancement** peut être utile pour les exercices qui font appel à cette notion (ici  $\xi_{eq} = n_w$ )

## II-Prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique :

Calculer le quotient réactionnel **initial** ( $Q_i$ ) grâce aux **activités initiales** des différents constituants présent **initialement** (si l'on prend un mélange homogène de liquide les activités initiales correspondront aux concentrations initialement présentes  $a_{initial}=C_{initial}$ ).

Puis comparer ce  $Q_i$  à K, la constante d'équilibre associée à cette même réaction (elle vous sera donnée la plupart du temps)

3 cas de figure :

$Q_i < K$	$Q_i = K$	$Q_i > K$
La réaction évolue dans le sens direct 1 : <b>Formation de produits</b>	Le système est à l'équilibre. <b>Pas d'évolution.</b>	La réaction évolue dans le sens indirect 2 : <b>Formation de réactifs</b>

## III-Influence sur l'équilibre chimique :

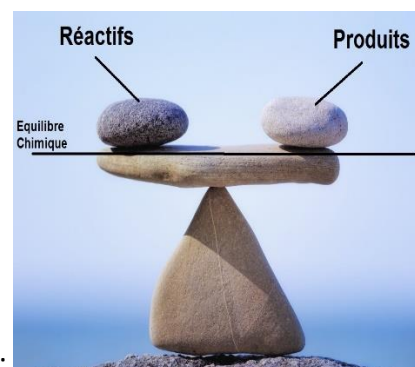
Principe de base à connaître (aussi bien en chimie qu'en biochimie) :

**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** »



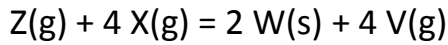
Pour illustrer cela prenons une balance :

Si j'ajoute des produits la balance va pencher à droite. Pour retrouver l'équilibre on va devoir donc produire d'avantage de réactifs pour équilibrer cette balance et retrouver l'équilibre C'est le même principe en chimie !!!

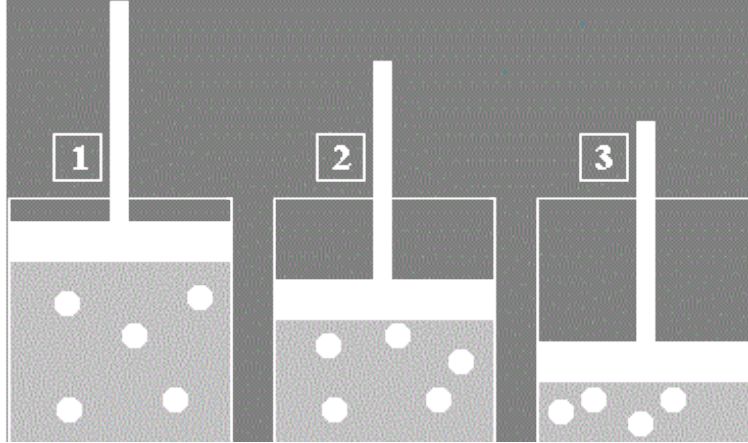
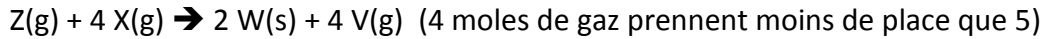


## A) La pression

Concerne les espèces gazeuses. Une augmentation de pression (P) se traduit par une diminution de moles de composés gazeux.



Si P  $\nearrow$  :



## B) La température

Rappel: K varie seulement en fonction de la température

La loi de Van't Hoff résume cela :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (\text{on voit que la température intervient au dénominateur, si vous vous rappelez de ça c'est l'essentiel})$$

### A savoir les Conséquences (+++):

- Une réaction **exothermique** si T  $\nearrow$  alors **formation de réactifs** (sens indirect)  
*Pour s'en rappeler*: une réaction exothermique cède de la chaleur ( $\Delta_r H^0 < 0$ ), lui en apporter ne sert donc à rien pour favoriser la réaction dans le sens direct caractérisé par  $\Delta_r H^0$  et cela aura l'effet inverse
- Une réaction **endothermique** si T  $\nearrow$  alors **formation de produits** (sens direct)  
*Pour s'en rappeler*: cette fois ci la réaction absorbera de la chaleur ( $\Delta_r H^0 > 0$ ), donc lui apporter de la chaleur favorisera la réaction dans le sens direct, caractérisé cette fois ci par un  $\Delta_r H^0$  positif.
- Découle de cette loi la relation de Van't Hoff intégrée qui permet de trouver K à n'importe quelle température (un peu comme la loi de Kirchhoff avec  $\Delta_r H^0$ )

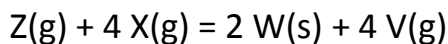
$$\frac{\ln K_2}{\ln K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow K_2 = K_1 e^{\frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Remarque:  $K_2$  est associé à  $T_2$  et  $K_1$  est associé à  $T_1$  enfin ici  $\Delta_r H^0$  (en  $J \cdot mol^{-1}$ ) est indépendant de la température (sinon on s'en sort plus)

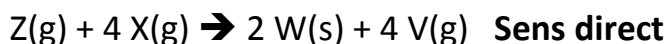
## C) L'ajout d'un constituant

Si ce constituant est un **solide / liquide pure / solvant**, il n'y aura **AUCUN impact** sur l'état d'équilibre, l'équilibre sera inchangée.

Sinon il déplacera l'équilibre dans le sens où il est consommé suivant la loi de Le Chatelier :



Ajout de Z(g) :



Ajout de W(s) :



# FIN

Petite dédicace à ceux qui ont lu nos fiches :

