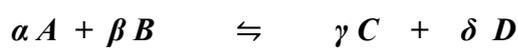


CHAPITRE. I. Equilibres chimiques

I.. Généralités

Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible, il peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variables d'état (P, T, C).



:

La vitesse de la réaction dans le sens directe = La vitesse dans le sens inverse.

Les concentrations des espèces à l'équilibre sont constantes, mais il faut bien se rendre compte qu'il s'agit d'un équilibre « dynamique ».

II. Type d'équilibre

L'ensemble des substances en équilibre forme un milieu d'aspect homogène ou d'aspect hétérogène.

Selon le cas on distingue deux types d'équilibre :

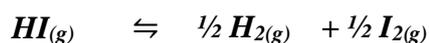
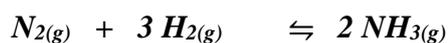
II.1. Équilibre homogène :

1) Équilibre homogène en phase gazeuse :

Tout se passe dans une seule phase (gaz).



Exemples :



2) Equilibres homogène en phase liquide :

Exemples :

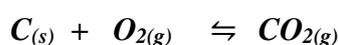
Réaction d'acide faible en solution : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Réaction d'estérification : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

II.2. Equilibre hétérogène :

Echange de constituants entre différentes phases.

Exemples :



I.3. La constante d'équilibre - Loi d'action de masse :

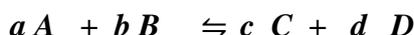
La loi d'action de masse permet d'étudier les équilibres chimiques à une température donnée. Elle s'applique d'une manière rigoureuse aux équilibres en phases homogènes ou en solutions idéales, mais son application n'est que rapprochée quand il s'agit des équilibres en phases hétérogènes, moyennement certaines restrictions.

1) Système homogène :

Dans ces conditions les constituants du système se trouvent dans la même phase (liquide ou gazeuse).

a) Loi d'action de masse en fonction des concentrations

Soit la réaction chimique à la température T:



Ou les grandes lettres désignent les substances et les petites lettres les coefficients de la réaction.

Nous avons à l'équilibre: $K_c(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

$K_c(T)$: constante d'équilibre, sa valeur dépend de la température ; l'indice **c** rappelle que la loi est relative aux concentrations des substances ; [A] , [B] , [C] et [D] sont les concentration molaires respectives des réactifs et des produits.

Cette expression est appelée loi de GULDBERG et WAAGE ou loi d'action de masse. Le terme « action de masse » provient de l'influence des concentrations sur la vitesse des réactions, donc finalement sur la vitesse d'établissement de l'équilibre, plus les concentrations sont grandes, plus l'action est importante, donc plus la vitesse est grande.

Ces lois ne s'appliquent que dans les solutions diluées car dans les solutions concentrées, les ions s'attirent mutuellement d'autant plus fortement que les espèces sont chargées. Il en résulte que certaines particules seront masquées par certaines. Ces mesures ne donneront pas le nombre de particules mais le nombre de particules actives. Pour ce rendre compte de ce phénomène, on remplace dans bon nombre de l'activité d'un électrolyte (soluté) s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration devient trop élevée ($C > 0,05$ M), il peut être nécessaire de devoir corrigé

le terme d'activité par l'introduction du coefficient d'activité γ :

Facteur γ sera inférieur ou égale à 1 car l'activité est toujours inférieure à la concentration.

Dans le cours on considère que l'on est en solution diluée pour que l'activité et la concentration soient égales.

$a_i = \gamma_i \cdot c_i$ telle que : $a_i =$ activité, $\gamma_i =$ coefficient d'activité, $c_i =$ concentration.

b) Loi d'action de masse en fonction des fractions molaires.

Soient X_A , X_B , et X_C , X_D les fractions molaires des réactifs et des produits.

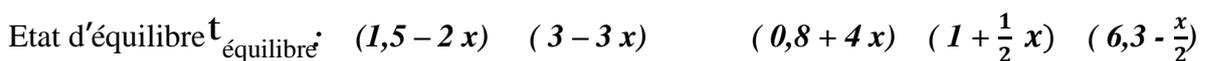
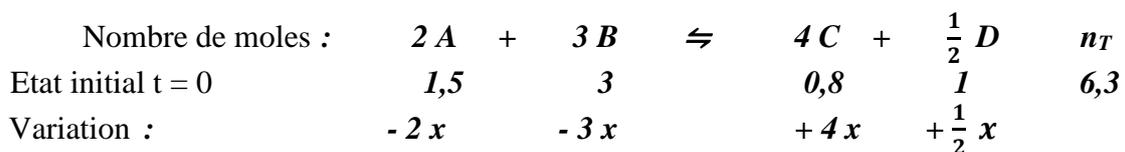
La loi d'action de masse en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_X(T) = \frac{(X_C)^c \cdot (X_D)^d}{(X_A)^a \cdot (X_B)^b}$$

$K_X(T)$: ne dépend que de la température.

I.4. Composition d'une réaction chimique à l'équilibre :

Exemple 1 :



n_T : représente le nombre de moles total.

$n_i x$: représente la quantité du réactif qui a réagit (dissociée) ou la quantité du produit formée.

Avec n_i = coefficient stoechiométrique (exemple : $2x$; $3x$; $\frac{1}{2}x$ ).

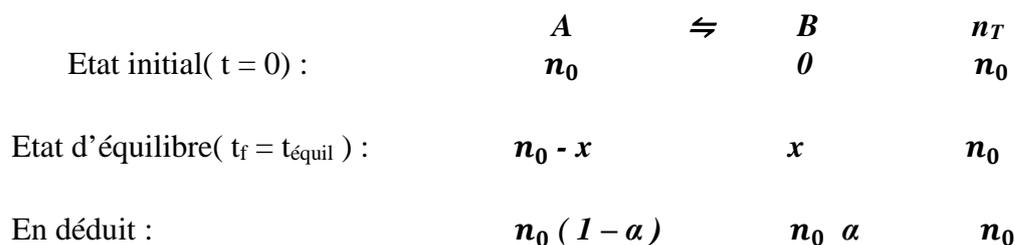
On définit le coefficient de dissociation d'un réactif α par la relation :

$$\alpha = \frac{\text{quantité qui a réagit (dissociée)}}{\text{quantité initiale}} \quad \text{avec :} \quad 0 < \alpha < 1$$

$$\text{Pour A : } \alpha_A = \frac{2x}{1,5}$$

$$\text{Pour B : } \alpha_B = \frac{3x}{3}$$

Exemple.2 :



Démonstration :

$$\text{Comme :} \quad = \frac{\text{nombre de moles dissociée}}{\text{nombre de moles initiale}} = \frac{x}{n_0}, \quad \text{donc : } x = n_0 \alpha,$$

$$: n_0 - x = n_0 - n_0 \alpha = n_0 (1 - \alpha)$$

Remarques :

La quantité peut être exprimée en mole, concentration ou pression.

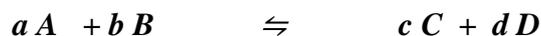
Ainsi l'expression de α peut être :

$$\alpha = \frac{x}{n_0} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{C_x}{C} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{P_x}{P}$$

- Le coefficient de dissociation α peut être exprimé en pourcentage.

II. La constante d'équilibre

Soit l'équilibre chimique suivant :



Le Quotient de la réaction Q_r ou la constante d'équilibre K s'exprime par la relation :

$$K = \frac{\pi a_{(\text{produits})}^{n_i}}{\pi a_{(\text{réactifs})}^{n_i}} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

a_i : représente l'activité du composé et n_i : son coefficient stoechiométrique.

Cette activité est :

- égale à 1 si l'espèce est un solvant, ou plus généralement une phase pure (par exemple un solide).
- égale à la concentration molaire du composé sur la concentration de référence C° que l'on choisit égale à 1 mol.l^{-1} si l'espèce est un soluté (par exemple une solution aqueuse).

$$\text{Donc} \quad : \quad a_i = \frac{C_i}{C^\circ}.$$

- égale au rapport de pression partielle (en bar \approx atm) de l'espèce rapportée à une pression de référence P° que l'on choisit égale à $1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$, si l'espèce est un gaz.

$$\text{Donc} : \quad a_i = \frac{P_i}{P^\circ}.$$

Conclusion :

Les activités sont sans unité, cela conduit à une constante d'équilibre sans unité.

On définit :

- $K = K_p$: dans le cas ou nous avons des composés gazeux.
 K_p ne prend en compte que les gaz et ignore toutes les autres phases liquides ou solides.

II.1. Système hétérogène

Dans le cas où le système est en équilibre hétérogène, la loi d'action de masse s'applique mais {condition de ne considérer que les constituants se trouvant en phase gazeuse ou en solution}.

Ainsi lors de l'étude de l'équilibre suivant :



La loi d'action de masse s'écrit : $K_p = P_{(\text{CO}_2)}$ ou $K_c = [\text{CO}_2]$

Exemple :

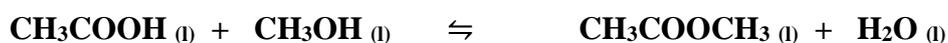


$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1}{P^\circ \cdot P^\circ} = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{avec } K_p \text{ sans unité (ça se simplifie).}$$

- $K = K_c$: dans le cas ou nous avons des solutés liquides (sans gaz).

K_c ne prend en compte que les solutés et ignore les phases solides.

Exemple :



$$K_c = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{c^\circ}}{\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{c^\circ}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]} \quad \text{avec } K_c \text{ encore sans unité.}$$

Cas particulier :

Dans le cas de dissociation d'un acide faible ou d'une base faible dans l'eau, K_c sera noté K_a et K_b respectivement.

II.2. Applications des constantes d'équilibre :

La valeur de la constante va indiquer quels sont les constituants majoritaires à l'équilibre :

Une très grande valeur indiquera que nous aurons principalement des produits de la réaction, une très petite valeur indiquera que nous aurons principalement des réactifs.

Le quotient de réaction (Q).

$$Q = \frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b}$$

Cette valeur représente le quotient des concentrations (ou des pressions) initiales. Si le quotient est supérieur à la valeur de **K**, cela signifie que les concentrations des produits sont trop élevées par rapport aux réactifs, et donc la réaction se déplacera vers la gauche. Si $Q = K$, le système est à l'équilibre ; si $Q < K$, le système se déplace vers la droite.

- Plus **K** est petite (typiquement, $K < 10^{-3}$) et plus la réaction a des chances d'être nulle.
- *plus K est grande (typiquement, $K > 10^3$) et plus la réaction a des chances d'être totale.*

II.3. Loi des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

R : constante des gaz parfaits. Son unité dépend de celle de P et celle de V

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T}$$

- Si la Pression est atm et le Volume en l alors $R = 0,082 \text{ atm.l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Si la Pression est en pa et le Volume en m³ alors $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Par une simple conversion du *Joule* en *cal* ($1 \text{ cal} = 4,18 \text{ j}$) on trouve $R = 1,98 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Pour la température : dans toute la chimie, elle est en *Kelvin noté* (°K).

II.3.1. Pression partielle d'un gaz parfait

Soit deux gaz parfaits A et B séparés (voir schéma).

Gaz (A) n_A	Gaz (B) n_B
-------------------------	-------------------------

La pression de chaque gaz (avant mélange) est :

$$P_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V_A} \quad \text{et} \quad P_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T}{V_B}$$

Si on mélange ces deux gaz, chacun va occuper un volume total V_T

Gaz (A) + Gaz (B)
$n_T = n_A + n_B$
$V_T = V_A + V_B$

Dans le cas du mélange de plusieurs gaz, on calcule la pression partielle de chaque gaz dans le mélange.

$$P'_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V_T} \quad \text{et} \quad P'_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T}{V_T} \quad \text{et} \quad P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V_T}$$

$$\frac{P'_A}{P_T} = \frac{n_A}{n_T} = X_A \quad \text{ainsi on aura : } P'_A = X_A \cdot P_T \quad \text{et} \quad P'_B = X_B \cdot P_T$$

Avec X_i : Représente la fraction molaire du gaz i.

On déduit aussi : $P_T = \sum P_i = P'_A + P'_B$.

II.3.2. Relation entre la pression d'un gaz et sa concentration :

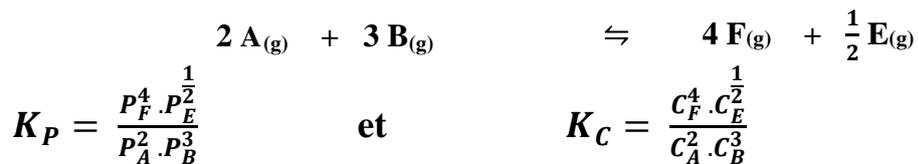
Soit : $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$

Pour le constituant A : on peut écrire

$$P_A = \frac{n_A}{V} \cdot R \cdot T = [A] \cdot R \cdot T = C_A \cdot R \cdot T$$

II.4.3. Relation entre K_P et K_C :

Soit l'équilibre suivant :



En remplaçant chaque P_i par $C_i \cdot R \cdot T$, dans l'expression de K_P , on trouve :

$$K_P = \frac{C_F^4 \cdot (RT)^4 \cdot C_E^{\frac{1}{2}} \cdot (RT)^{\frac{1}{2}}}{C_A^2 \cdot (RT)^2 \cdot C_B^3 \cdot (RT)^3} = \frac{C_F^4 \cdot C_E^{\frac{1}{2}}}{C_A^2 \cdot C_B^3} \cdot (RT)^{\left(\left(4 + \frac{1}{2}\right) - (2+3)\right)}$$

On déduit ainsi la relation : $K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$

Avec : $\Delta n = \sum n_{(gaz\ produits)} - \sum n_{(gaz\ réactifs)}$

II.4. Relation entre K et la température : Loi de Van't Hoff

Si on passe de K_1 à T_1 \longrightarrow vers K_2 à T_2

La relation de Van't Hoff permet d'écrire :

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Avec ΔH_R : l'enthalpie de la réaction qu'on considère généralement constante dans

l'intervalle $[T_1, T_2]$.

Constat sur l'évolution de la valeur de K avec le sens de l'équilibre

L'expression de K est : $K = \frac{\text{Produits}}{\text{Réactifs}}$

Si T change et fait déplacer l'équilibre dans le sens direct, cela veut dire que la quantité des produits va augmenter et celle des réactifs diminuera. Donc le rapport de K va augmenter

II.5. Relation entre K_P et ΔG° :

Lorsqu'une réaction ne peut plus évoluer, elle est à l'équilibre et le $\Delta G_R = 0$.

On sait que : $\Delta G_R = \Delta G^\circ_R + R T \ln K_P$

Avec ΔG°_R : variation d'enthalpie libre standard

A l'équilibre, on aura : $\Delta G_R = 0$ et on tire ainsi la relation :

$$\Delta G^\circ_R = -R.T \ln K_P \quad \text{ou :} \quad K_P = e^{\frac{-\Delta G^\circ_R}{RT}}$$

II.6. Déplacement d'équilibre réactionnel :

Il existe des lois qualitatives et des lois quantitatives qui permettent de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre, lorsque celui-ci est soumis à une contrainte extérieure, qui provoque la variation de l'une de ses variables (P, T,C) .

II.6.1. Lois qualitatives

Les lois qualitatives découlent toutes de la loi de modération.

Loi de modération : Chaque fois qu'une action extérieure tend { modifier l'état d'équilibre d'un système, celui-ci évolue spontanément dans le sens qui modère l'effet recherché.

a) Influence de la température. Loi de Van't Hoff :

Les constantes d'équilibres K (K_C ou K_p) varient avec la température suivant

la relation : $\frac{d \text{Log} K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ appelée équation de VAN'T HOFF.

ΔH est l'enthalpie de la réaction directe, T la température absolue. Il en résulte que :

- Si $\Delta H > 0$, K croît avec la température ;

- Si $\Delta H < 0$, K décroît avec la température.

Exemple :

Soit la réaction : $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \quad \Delta H > 0$

Le sens directe (1) correspond à la réaction de dissociation : réaction endothermique.

Le sens inverse(2) correspond à la réaction de synthèse de l'ammoniac : réaction exothermique.

D'après la loi de modération si on chauffe le système, il doit évoluer dans le sens qui absorberait de la chaleur, c'est-à-dire dans le sens 1, où l'on favorise la réaction de dissociation. Par contre si on le refroidit, il doit dégager de la chaleur et par conséquent il doit évoluer dans le sens 2, où l'on favorise la réaction de synthèse.

- *Enoncé de la loi de Van't Hoff :*

Une élévation de température à pression constante (ou à volume constant), d'un système en équilibre chimique, entraîne une transformation qui, si elle s'effectue à température et à pression constantes ou à (volume et à températures constants), absorberait de la chaleur.

b) Principe de Le Chatelier :

- **Enoncé du principe de Le Chatelier :**

« Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico chimique perturbe son équilibre, celui-ci va s'opposer à ces modifications et évoluera vers un nouvel état d'équilibre ».

II.6.2. Influence de la température

Une augmentation de température (chauffage) entraîne une évolution de l'équilibre vers le sens endothermique (absorption de la chaleur) et vice versa.

Exemple :



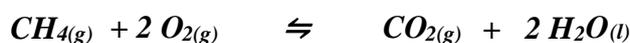
C'est le ΔH du sens 1 = sens direct = vers la droite = sens exothermique.

Si T augmente, on va favoriser le sens endothermique, donc sens 2 ou opposé = sens indirect = vers la gauche.

II.7.3. Influence de la pression :

Une augmentation de pression appliquée à un équilibre provoque son déplacement dans le sens d'une diminution de nombre de mole des gaz.

Exemple :

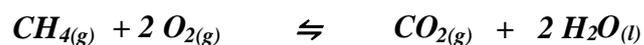


Si P augmente, on va favoriser le sens 1, car on passe de 3 moles de gaz vers 1 mole de gaz (sens de diminution des gaz).

II.7.4. Influence de la quantité d'un composé :

Une augmentation de la quantité d'un composé appartenant à un équilibre provoque le déplacement de la réaction dans le sens d'une diminution de nombre de mole de ce composé ajouté et vice versa.

Exemple:



Si la pression P_{O_2} augmente, alors l'équilibre évoluera dans le sens 1 (sens ou O_2 réagit) et si par contre la pression P_{O_2} diminue, alors cet équilibre va se déplacer dans le sens 2 (sens ou le gaz O_2 se formera).