

CH. 1 : LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

I. Les systèmes et leur milieu environnant

Imaginons 3 les bouteilles suivantes :

Dans ces bouteilles, on verse de l'eau chaude.

Pour chaque bouteille, quel(s) échange(s) peu(vent) avoir lieu, entre l'intérieur et l'extérieur ?



- **Définitions**

La **thermodynamique** est l'étude des échanges d'énergie (notamment sous forme de chaleur). Cette science s'est développée au 19^e siècle, avec l'ère industrielle et les machines à vapeur.

En thermodynamique, on appelle **système** l'objet que l'on étudie. Tout ce qui est autour du système est le **milieu extérieur**.

- un système **ouvert**

système qui peut échanger à la fois de la matière et de l' énergie									
avec le milieu extérieur									
- un système **fermé**

système qui peut échanger de l' énergie , mais pas de matière									
avec le milieu extérieur									
- un système **isolé**

système qui peut échanger ni matière ni énergie									
avec le milieu extérieur									

Des exemples de systèmes autour de nous :

- un être vivant : **ouvert**
- une voiture à l'arrêt, moteur coupé : **fermé**
- une voiture en mouvement : **ouvert**
- un réfrigérateur: **fermé (si la porte est fermée)**
- la Terre : **fermé** (très peu de matière est échangée avec l'extérieur)
- l'Univers : **isolé**

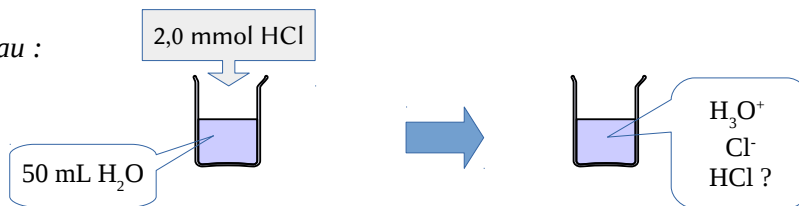
II. Qu'est-ce qu'une réaction totale ?

Exemple de la réaction entre HCl et l'eau :

HCl est un acide qui réagit instantanément au contact de l'eau, selon l'équation :

On introduit 2,0 mmol de HCl dans 50 mL d'eau :

Que contient le mélange final ?



Dressons un tableau d'avancement de la réaction : à compléter avec les élèves

équation de la réaction		HCl + H ₂ O → Cl ⁻ + H ₃ O ⁺			
état du système	avancement (mol)	quantités de matière (mol)			
état initial	x = 0 mol	2,0×10 ⁻³	-	0	~ 0
état intermédiaire	x	2,0×10 ⁻³ - x	-	x	x
état final	x _{max}	2,0×10 ⁻³ - x _{max}	-	x _{max}	x _{max}

Compléter le tableau, avec les quantités de matière exprimées en fonction de l'avancement.

1. Une mesure de pH pour le mélange finale donne pH = 1,4. En déduire la quantité de matière finale d'ions H₃O⁺.
2. En déduire la valeur de l'avancement x_{max}.
3. Que peut-on en conclure sur la quantité finale de HCl ?

1). $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1.4} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ donc $n(H_3O^+) = 2,0 \text{ mmol}$.
2). D'après le tableau d'avancement, $x_{\text{max}} = n(H_3O^+) = 2,0 \text{ mmol}$.
3). On peut en déduire $n(HCl) = 2,0 \text{ mmol} - x_{\text{max}} = 0$: il n'y a plus de HCl en fin de réaction.

Définition :

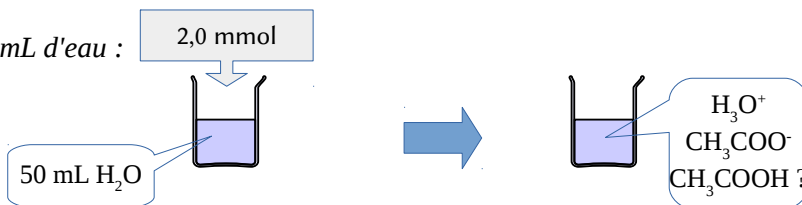
Une réaction est dite totale si elle s'arrête après épuisement d'au moins un réactif.

III. Qu'est-ce qu'une réaction limitée ?

1. Exemple de la dissociation de l'acide éthanoïque

On remplace l'acide précédent par CH_3COOH (acide éthanoïque).

On introduit 2,0 mmol de CH_3COOH dans 50 mL d'eau :



Dressons un tableau d'avancement de la réaction : à compléter avec les élèves

équation de la réaction		CH_3COOH	$+ \text{H}_2\text{O}$	CH_3COO^-	$+ \text{H}_3\text{O}^+$
état du système	avancement (mol)	quantités de matière (mol)			
état initial	$x=0 \text{ mol}$	$2,0 \times 10^{-3}$	-	0	~ 0
état intermédiaire	x	$2,0 \times 10^{-3} - x$	-	x	x
état final	x_{max}	$2,0 \times 10^{-3} - x_{\text{max}}$	-	x_{max}	x_{max}

Compléter le tableau, avec les quantités de matière exprimées en fonction de l'avancement.

1. Une mesure de pH pour le mélange finale donne $\text{pH} = 3,1$. En déduire la quantité de matière finale d'ions H_3O^+ .
2. En déduire la valeur de l'avancement x_{max} .
3. Que peut-on en conclure ?

1). $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

2). D'après le tableau d'avancement, $x_{\text{max}} = n(\text{H}_3\text{O}^+) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

3). On peut en déduire $n(\text{HCl}) = 2,0 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-5} = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$:
il reste de l'acide CH_3COOH non consommé en fin de réaction.

Définition :

Une réaction est dite 'limitée' ou non totale, lorsqu'il reste des réactifs non consommés, en fin de réaction

2. Interprétation

L'ion CH_3COO^- , versé dans de l'eau, a tendance à faire augmenter le pH. Il a donc des propriétés basiques.

- Proposer une équation de réaction possible entre l'ion CH_3COO^- et l'ion oxonium :



- Comparer cette équation avec celle de la page précédente.

Cette réaction est la réaction inverse de la précédente

Conclusions

Une réaction est **limitée** lorsque la **réaction inverse** est possible.

(On appellera « sens direct » la réaction se faisant vers la droite, et « sens inverse » vers la gauche)

Au cours de la réaction, dès que des produits sont formés, ils réagissent entre eux pour redonner les réactifs de départ.

A la fin, les quantités de matière n'évoluent plus : la réaction a atteint un **état d'équilibre**.

A l'équilibre, les deux réactions inverses continuent à se faire, à la même vitesse.

IV. Constante d'équilibre

1. Définition

On considère la réaction limitée d'équation $a A + b B = c C + d D$

Au cours de la réaction, les concentrations évoluent jusqu'à atteindre l'état d'équilibre final.

A l'état d'équilibre final, il y a coexistence des réactifs A et B et des produits C et D.

On note leur concentration $[A]$, $[B]$...

Quelles que soient les quantités initiales de réactifs, à l'état d'équilibre final, les concentrations à l'équilibre sont reliées par la même relation :

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Animation '[estérification](#)' : calculer K avec différents états initiaux

Remarques :

- La valeur de K, sans unité, est fixée pour une réaction chimique donnée.
- K peut varier avec la température.
- Si, dans l'expression de K, apparaît le **solvant** (souvent H_2O), alors à la place de $[\text{H}_2\text{O}]$, on écrit **1**.

2. Constantes d'équilibre et réactions inverses



Soient deux réactions (1) et (2) inverses l'une de l'autre.
Leurs constantes d'équilibres respectives sont **inverses** l'une de l'autre : $K_2 = 1/K_1$

3. Signification de la valeur de K



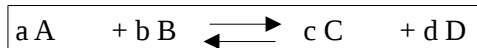
Quantités initiales (mol)	1,0	1,0	0	0
Quantités à l'équilibre (mol)	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$x_{\text{éq}} \sim 1,0$	$x_{\text{éq}} \sim 1,0$

Après avoir complété ce tableau d'avancement, déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.
(le volume total est de 1,0 L)

Conclusion

Une constante d'équilibre **K très élevée** ($> 10^4$ environ) correspond à une **réaction quasi-totale** (c'est-à-dire très favorisée dans le sens direct).
Inversement, une constante **K très faible** ($< 10^{-4}$) reflète une réaction très favorisée dans le sens inverse.
Une valeur de K proche de l'unité signifie qu'aucun sens n'est favorisé par rapport à l'autre.

V. Quotient réactionnel Q_r



1. Définition

Au cours d'une réaction chimique, la valeur de la fraction $\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ évolue, puisque les concentrations évoluent.

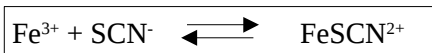
La valeur de cette fraction, hors état d'équilibre, s'appelle le **quotient réactionnel** :

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

concentrations en mol.L⁻¹

Q est sans unité

2. Exemple



a. Donner l'expression du quotient de réaction.

b. Calculer le quotient de réaction à différents avancements :

	[Fe ³⁺] (mol.L ⁻¹)	[SCN ⁻] (mol.L ⁻¹)	[FeSCN ²⁺] (mol.L ⁻¹)	Q_r
x = 0	1,0	1,0	0	0
x = 0,10	0,90	0,90	0,10	0,123
x = 0,60	0,40	0,40	0,60	3,75
x = 0,80	0,20	0,20	0,80	20

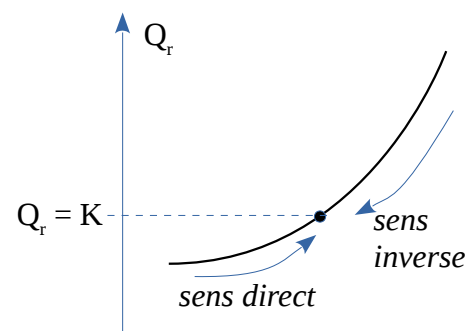
Cette réaction a pour constante $K = 125$. L'avancement final est-il $x_{max} = 0,80$?

Non, car la valeur de Q_r continue à augmenter jusqu'à atteindre K .

Si on versait dans de l'eau pure des ions $FeSCN^{2+}$ uniquement, quelle serait la valeur de Q_r ?

Que se passerait-il ? La valeur de Q_r serait infinie. La réaction se ferait dans le sens inverse (production d'ions Fe^{3+} et SCN^-), et Q_r diminuerait jusqu'à atteindre K .

- La valeur de Q_r est différente de la valeur de K .
- La valeur de Q_r **évolue** au cours de la réaction, alors que la valeur de K est une **constante**.
- Lorsque la réaction atteint l'**état d'équilibre**, alors la valeur de Q_r **devient égale** à celle de K .
- Si $Q_r < K$, alors Q_r **augmente**, et la réaction chimique évolue dans le **sens direct** (→) jusqu'à $Q_r = K$
- Si $Q_r > K$, alors Q_r **diminue**, et la réaction chimique évolue dans le **sens inverse** (←) jusqu'à $Q_r = K$



3. Déplacement d'équilibre

a. Avec la température :

Certaines réactions chimiques, comme les combustions, **dégagent de la chaleur**. Ces réactions sont **exothermiques**.
D'autres réactions, à l'inverse, **consommant de la chaleur** : elles sont **endothermiques**.



Si une réaction est exothermique dans un sens,
alors elle est endothermique dans l'autre sens.

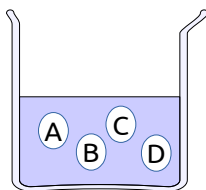
(Loi de Van't Hoff) Si un système chimique est à l'équilibre :

- en **augmentant** la température, on déplace l'équilibre dans le sens **endothermique** (c'est-à-dire le sens qui consomme de la chaleur).
- en **diminuant** la température, on déplace l'équilibre dans le sens **exothermique** (c'est-à-dire le sens qui dégage de la chaleur).

b. Avec la composition du mélange :



Exprimer le quotient réactionnel $Q_r =$



Supposons l'état d'équilibre atteint : alors $Q_r = K$

Si l'on retire une partie de l'espèce D du mélange, comment évolue Q_r ?

La valeur de Q_r diminue

La réaction ne se trouve plus à l'équilibre. Dans quel sens va évoluer le système ?

Q_r va **augmenter** pour retrouver la valeur de K . Pour cela, le système évolue dans le sens **direct**

Même question en faisant disparaître l'espèce A.

En détruisant A, on fait augmenter Q_r . En réponse, le système va évoluer dans le sens **inverse**

Loi de Le Châtelier :

Si on **diminue** la concentration d'un constituant du mélange à l'équilibre, la réaction évolue dans le sens qui **reform**e ce même constituant.
Si on **augmente** la concentration d'un constituant du mélange à l'équilibre, la réaction évolue dans le sens qui **détruit** ce même constituant.

Autrement dit, toute modification de la concentration d'un constituant à l'équilibre provoque une évolution du système dans le sens qui s'oppose à cette modification.

Animation : *estérification avec déplacement d'équilibre par élimination de l'ester.*

VI. Sens spontané d'une réaction chimique

1. L'enthalpie libre

L'**enthalpie libre G** est une grandeur, similaire à une énergie, qui caractérise un système constitué d'espèces chimiques. Au cours d'une transformation chimique, l'enthalpie libre du système évolue : sa variation est notée $\Delta_r G$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$\Delta_r G$ dépend de plusieurs paramètres : la constante d'équilibre de la réaction, la température, la quantité de chaleur dégagée ou consommée lors de la réaction, les quantités de matière mises en jeu.

2. Conditions standard

En chimie, on appelle par convention les **conditions 'standard'** la situation où tous les solutés ont pour concentration molaire $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (et par conséquent, lorsque le $\text{pH} = 0$).

Remarque : souvent, en plus de fixer des conditions standard de concentrations molaires, on fixe une température de référence : $T = 298 \text{ K}$ (soit $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

3. Variation d'enthalpie libre standard : $\Delta_r G^\circ$

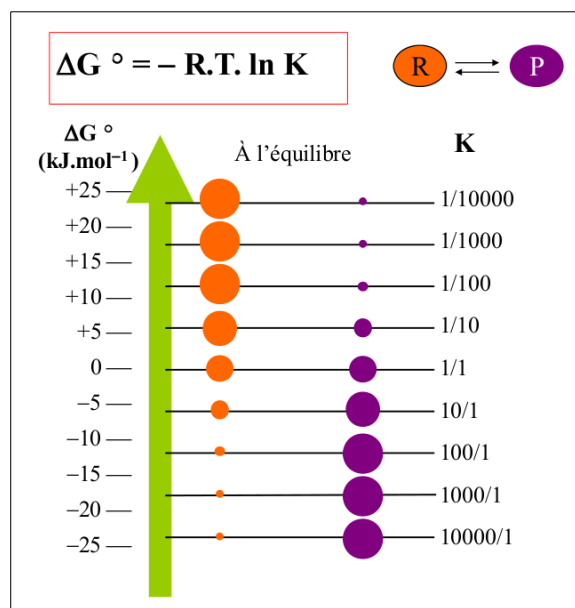
Lorsque la variation d'enthalpie libre d'une réaction est déterminée dans les conditions standard, elle est notée $\Delta_r G^\circ$.

$$\Delta_r G^\circ = -R.T.\ln K$$

$$R = 8,31 \text{ J/K/mol}$$

T en K

- Cas d'une réaction très favorisée dans le sens **direct** : **K est très élevée** (souvent au moins 1000). $\Delta_r G^\circ$ possède une valeur très **négative** (en dessous de $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- Cas d'une réaction très favorisée dans le sens **inverse** : **K est très faible** (souvent au moins 1000). $\Delta_r G^\circ$ possède une valeur **positive**.
- Cas où la réaction n'est favorisée dans aucun sens : K est proche de 1 $\Delta_r G^\circ$ est proche de 0



4. Sens d'évolution d'une réaction chimique

Lorsqu'une transformation chimique est réalisée, les conditions réelles sont différentes des conditions standard.

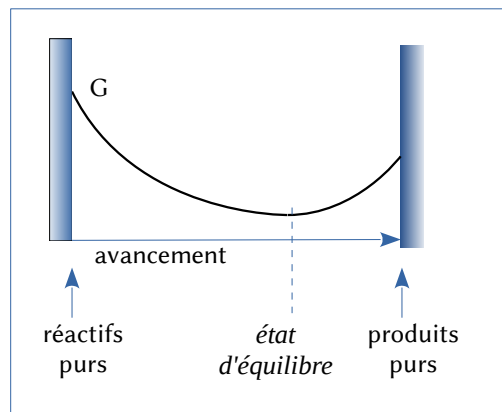
Pour déterminer si une réaction est possible spontanément, on a besoin de considérer à la fois $\Delta_r G^\circ$ et les concentrations réelles des constituants :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R.T.\ln Q_r$$

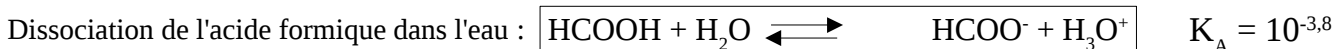
ce terme indique la faisabilité dans les conditions standard

ce terme prend en compte les concentrations réelles

- Tout système évolue **spontanément** vers un état de **plus faible enthalpie libre**.
- Une réaction caractérisée par $\Delta_r G < 0$ est possible **spontanément** : c'est une réaction **exergonique**.
- Une réaction caractérisée par $\Delta_r G > 0$ est **impossible spontanément** : c'est une réaction **endergonique**.
- Si l'enthalpie libre ne varie plus ($\Delta_r G = 0$), alors le système n'évolue pas : l'état d'**équilibre** est atteint.



Exemple :



Dans les conditions standard, à 25 °C : $\Delta_r G^\circ = -R.T.\ln K_A = -R.T.\ln 10^{-3,8} \simeq +22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La réaction est endergonique.

Mais des conditions particulières de concentrations molaires peuvent modifier le sens de la réaction :

Si $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est très faible, par exemple, ou si $[\text{HCOOH}]$ est particulièrement élevée, alors Q_r peut atteindre une valeur très faible (disons $Q_r = 10^{-4}$), alors :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R.T.\ln Q_r$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R.T.\ln Q_r = +22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + R.T.\ln 10^{-4} = +22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + -23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \simeq -1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est devenue exergonique.