



**UE1.1**  
**CHIMIE**

**Fiche de cours : EQUILIBRES CHIMIQUES (PARTIE 1)**

## LISTE DES SYMBOLES DES FICHES DE COURS



- Notion tombée au **concours PASS** :
  - Une étoile ★ → 1 seule fois
  - Deux étoiles ★★ → 2 fois
  - Trois étoiles ★★★ → 3 fois ou plus



- Notion tombée au **concours PACES** :
  - Une étoile ★ → 1 seule fois
  - Deux étoiles ★★ → 2 fois
  - Trois étoiles ★★★ → 3 fois ou plus

**NEW**

- **Nouveauté** au programme cette année



- Partie de cours renvoyant à un **outil de méthodologie**

## **PLAN DU COURS (1<sup>ère</sup> Partie)**

### **ÉQUILIBRES EN PHASE GAZEUSE**

#### **La réaction chimique**

Généralités

Définition de l'état d'équilibre

Les types d'équilibres

#### **Loi d'action des masses**

Equilibres en milieu homogène

Cas des systèmes en phase gazeuse :

Constante d'équilibre fonction des pressions partielles ( $K_p$ )

Constante d'équilibre fonction des concentrations ( $K_c$ )

Relation  $K_p - K_c$

Influence des coefficients stœchiométriques sur l'expression de  $K_p$

Cas des systèmes en phase liquide :

Cas des mélanges

Cas des solutions

Equilibres en milieu hétérogène

#### **Prévision du sens d'évolution des équilibres chimiques**

Influence de la température sur les constantes d'équilibre

A l'aide de la constante d'équilibre

Principe de Le Chatelier

Influence des variations de température

Influence des variations de pression

Influence de la quantité d'un des constituants

#### **Applications pratiques de systèmes en équilibre**

Equilibre de dissociation en milieu homogène

Loi de dilution d'Ostwald

LA RÉACTION CHIMIQUE	
Définitions	<ul style="list-style-type: none"> <li>Soit la réaction : <math>\alpha A_{(g)} + \beta B_{(g)} \rightleftharpoons \gamma C_{(g)} + \delta D_{(g)}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>A et B = <b>réactifs</b> (à gauche de la <math>\rightleftharpoons</math>)</li> <li>C et D = <b>produits</b> (à droite de la <math>\rightleftharpoons</math>)</li> <li>A, B, C et D = <b>réactants</b> (réactifs + produits)</li> <li><math>\alpha, \beta, \gamma</math> et <math>\delta</math> = <b>coefficients stœchiométriques</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Nombres sans dimension, entiers ou fractionnaires</li> </ul> </li> </ul> </li> </ul>
Nombres stœchiométriques $\nu$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coefficients stœchiométriques algébrisés <ul style="list-style-type: none"> <li>Pour les réactifs consommés : <math>\nu &lt; 0</math></li> <li>Pour les produits formés : <math>\nu &gt; 0</math></li> </ul> </li> </ul>

LA RÉACTION CHIMIQUE																											
AVANCEMENT DE RÉACTION : X																											
Avancement et quantités de matière	<ul style="list-style-type: none"><li>Avancement : <math display="block">X = \frac{\text{nombre de moles transformées}}{\text{nombre stoechiométrique}} = \frac{\Delta n}{\nu}</math></li><li>A l'instant t, le nombre de moles d'un réactant i est :<ul style="list-style-type: none"><li>pour les réactifs : <math display="block">n_{\text{réactif } t} = n_{\text{réactif } 0} -  \nu_{\text{réactif}}  X</math></li><li>pour les produits : <math display="block">n_{\text{produit } t} = n_{\text{produit } 0} + \nu_{\text{produit}} X</math></li></ul></li></ul>			<ul style="list-style-type: none"><li><math>n_{\text{réactif } t} = \text{nb de mol de réactif à l'instant } t</math></li><li><math>n_{\text{réactif } 0} = \text{nb de mol de réactif initial}</math></li><li><math>\nu_{\text{réactif}} = \text{nb stoechiométrique du réactif}</math></li><li><math>X = \text{avancement de la réaction}</math></li><li><math>n_{\text{produit } t} = \text{nb de mol de produit à l'instant } t</math></li><li><math>n_{\text{produit } 0} = \text{nb de mol de produit initial}</math></li><li><math>\nu_{\text{produit}} = \text{nb stoechiométrique du produit}</math></li></ul>																							
Conditions Stœchio-métriques	<ul style="list-style-type: none"><li>Une réaction se produit dans des conditions stœchiométriques si les quantités de réactifs sont dans les proportions identiques à celles de l'équation-bilan</li></ul>																										
Réactif limitant	<ul style="list-style-type: none"><li><b>Réactif en défaut</b> dans le cas d'une réaction qui s'effectue dans des conditions non-stœchiométriques</li><li><b>Détermination du réactif limitant :</b><ol style="list-style-type: none"><li>On note <math>X_{\text{max}}</math> la valeur de l'avancement maximum de la réaction</li><li>Pour chaque réactif, on cherche la valeur de <math>X_{\text{max}}</math> tel que : <math display="block">n_{A \text{ initial}} - a.X_{\text{max}} = 0 \text{ (a : coefficient stœchiométrique)}</math></li><li><math display="block">X_{\text{max}} = \frac{n_{A \text{ initial}}}{a} = \frac{\text{Nb de moles de réactif initial}}{\text{Coefficient stoechiométrique}}</math></li><li>Le <b>réactif limitant</b> est celui pour lequel on trouve la plus petite valeur de <math>X_{\text{max}}</math></li></ol></li></ul>																										
Exemple	<table><tr><td>Réaction</td><td>1 CH<sub>4</sub> (g)</td><td>+ 2 O<sub>2</sub> (g)</td><td>→</td><td>1 CO<sub>2</sub> (g)</td><td>+ 2 H<sub>2</sub>O (g)</td><td></td></tr><tr><td>n<sub>i,0</sub></td><td>2</td><td>2</td><td></td><td>2</td><td>3</td><td></td></tr><tr><td>n<sub>i,t</sub></td><td>2 - 1X</td><td>2 - 2X</td><td></td><td>2 + 1X</td><td>3 + 2X</td><td>n<sub>tot</sub> = 9</td></tr></table> <div><math display="block">X_{\text{max } 1} = \frac{n_{CH_4}}{1} = \frac{2}{1} = 2 \text{ mol}</math><math display="block">X_{\text{max } 2} = \frac{n_{O_2}}{2} = \frac{2}{2} = 1 \text{ mol}</math></div> <p>⇒ <math>X_{\text{max}} = 1 \text{ mol}</math> et O<sub>2</sub> est le <b>réactif limitant</b></p>						Réaction	1 CH <sub>4</sub> (g)	+ 2 O <sub>2</sub> (g)	→	1 CO <sub>2</sub> (g)	+ 2 H <sub>2</sub> O (g)		n <sub>i,0</sub>	2	2		2	3		n <sub>i,t</sub>	2 - 1X	2 - 2X		2 + 1X	3 + 2X	n <sub>tot</sub> = 9
Réaction	1 CH <sub>4</sub> (g)	+ 2 O <sub>2</sub> (g)	→	1 CO <sub>2</sub> (g)	+ 2 H <sub>2</sub> O (g)																						
n <sub>i,0</sub>	2	2		2	3																						
n <sub>i,t</sub>	2 - 1X	2 - 2X		2 + 1X	3 + 2X	n <sub>tot</sub> = 9																					

DÉFINITION DE L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE	
<b>Réaction totale</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>s'effectue dans un seul sens jusqu'à épuisement d'un des réactifs :  <math>A + B \rightarrow C + D</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>en fin de réaction : produits présents et réactifs absents</li> </ul> </li> </ul>
<b>Réaction limitée</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>peut se produire dans les deux sens :  <math>A + B \rightleftharpoons C + D</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>en fin de réaction : <b>équilibre chimique</b></li> </ul> </li> <li>équilibre dynamique : il se forme autant d'entités qu'il s'en décompose</li> </ul>
<b>Sens de réaction</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sens 1 = sens direct (<math>\rightarrow</math>)</li> <li>Sens 2 = sens inverse (<math>\leftarrow</math>)</li> </ul>

TYPES D'ÉQUILIBRE	
<b>Équilibre Homogène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Une seule phase dans le milieu réactionnel</li> <li>Ex : <math>H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HCl_{(g)}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>une seule phase gazeuse</li> </ul> </li> </ul>
<b>Équilibre hétérogène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Plusieurs phases dans le milieu réactionnel</li> <li>Ex : <math>CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + CaO_{(s)}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>deux phases solides et une phase gazeuse</li> </ul> </li> </ul>

LOI D'ACTION DES MASSES CONSTANTE D'ÉQUILIBRE : K	
Loi d'action des masses	<ul style="list-style-type: none"> <li>Permet de préciser les proportions des composés en équilibre à pression et température données</li> <li>Etude de la réaction : <math>\alpha A_{(g)} + \beta B_{(g)} \rightleftharpoons \gamma C_{(g)} + \delta D_{(g)}</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>à l'équilibre, les variables décrivant la composition du système sont reliées entre elles par la <b>loi d'action des masses</b> : <math display="block">K = \frac{(a_C)_{\text{eq}}^{\gamma} \cdot (a_D)_{\text{eq}}^{\delta}}{(a_A)_{\text{eq}}^{\alpha} \cdot (a_B)_{\text{eq}}^{\beta}} \quad \star</math> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>(a_i)_{\text{eq}}</math> = activité du réactant i <b>à l'équilibre</b> (grandeur sans unité)</li> <li><math>\alpha, \beta, \gamma</math> et <math>\delta</math> = coefficients stœchiométriques</li> <li>K = constante d'équilibre à <b>une température donnée</b></li> </ul> </li> </ul> </li> <li><math>K_P</math> : expression de K en termes de <b>pressions partielles</b></li> <li><math>K_C</math> : expression de K en termes de <b>concentrations</b></li> </ul>
Paramètres influents / non-influents	<ul style="list-style-type: none"> <li>Valeur de <b>K indépendante de la composition initiale du système</b> <math>\star</math></li> <li><b>K ne dépend que de la température</b> <math>\star\star</math></li> <li>Réactifs et produits sous forme de <b>solides ou de liquides purs</b> ne figurent pas dans l'expression de K</li> </ul>

LOI D'ACTION DES MASSES VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE : $\Delta G$	
Réaction étudiée	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha A_{(g)} + \beta B_{(g)} \rightleftharpoons \gamma C_{(g)} + \delta D_{(g)}</math></li> <li><math>\alpha, \beta, \gamma, \delta</math> = coefficients stœchiométriques</li> </ul>
Quotient de réaction (Q) = Monôme des activités (M)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hors équilibre : utilisation du <b>quotient de réaction Q (ou monôme des activités M)</b> <math>\star</math> <math display="block">Q = M = \frac{(a_C)^{\gamma} \cdot (a_D)^{\delta}}{(a_A)^{\alpha} \cdot (a_B)^{\beta}} \quad \star\star\star</math> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>(a_i)</math> = activité du réactant i <b>à un instant donné</b> (grandeur sans unité)</li> </ul> </li> </ul>
Expression	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sauf indication contraire, la variation d'enthalpie libre <math>\Delta G</math> correspond à la réaction dans le <b>sens 1</b> :</li> <li><math>\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln \left( \frac{(a_C)^{\gamma} \cdot (a_D)^{\delta}}{(a_A)^{\alpha} \cdot (a_B)^{\beta}} \right) = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln Q</math></li> </ul>
A l'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta G = 0 \quad \star</math></li> <li><math>\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln \left( \frac{(a_C)_{\text{eq}}^{\gamma} \cdot (a_D)_{\text{eq}}^{\delta}}{(a_A)_{\text{eq}}^{\alpha} \cdot (a_B)_{\text{eq}}^{\beta}} \right)</math></li> <li><math>\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln K</math></li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta G</math> : variation d'enthalpie libre de la réaction</li> <li><math>\Delta G^{\circ}</math> : variation d'enthalpie libre standard de la réaction</li> <li>R : cste des gaz parfaits</li> <li>T : température en K</li> <li><math>a_i</math> : activité du réactant i hors équilibre</li> <li><math>(a_i)_{\text{eq}}</math> : activité du réactant i à l'équilibre</li> <li>K : constante d'équilibre</li> </ul>

LOI D'ACTION DES MASSES : ÉQUILIBRES EN MILIEU HOMOGÈNE SYSTÈMES EN PHASE GAZEUSE		
Réaction étudiée	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\alpha A_{(g)} + \beta B_{(g)} \rightleftharpoons \gamma C_{(g)} + \delta D_{(g)}</math></li> </ul>	
Systèmes étudiés	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Gaz parfaits : <ul style="list-style-type: none"> <li>○ <math>P.V. = n.R.T</math></li> <li>○ <math>P = [ ] . R.T = C.R.T</math></li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ P : pression</li> <li>▪ V : volume</li> <li>▪ n : quantité de matière</li> <li>▪ R : cste des gaz parfaits</li> <li>▪ T : température</li> <li>▪ [ ] = C : concentration molaire</li> </ul>
Activité d'un gaz	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>a_i = \frac{p_i}{p_0} = \frac{p_i \text{ (atm)}}{1 \text{ atm}} = \frac{p_i \text{ (Pascal)}}{10^5 \text{ Pascal}}</math></li> <li>▪ <b>Activité d'un gaz = pression partielle du gaz <math>p_i</math> (en atm)</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>a_i</math> : activité du gaz i</li> <li>▪ <math>p_i</math> : pression partielle du gaz i</li> <li>▪ <math>p_0</math> : pression standard <ul style="list-style-type: none"> <li>○ <math>p_0 = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}</math></li> </ul> </li> </ul>

SYSTÈMES EN PHASE GAZEUSE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE FONCTION DES PRESSIONS PARTIELLES ( $K_P$ )		
Réaction étudiée	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\alpha A_{(g)} + \beta B_{(g)} \rightleftharpoons \gamma C_{(g)} + \delta D_{(g)}</math></li> <li>▪ <math>\alpha, \beta, \gamma, \delta</math> = coefficients stœchiométriques</li> </ul>	
Expression de $K_P$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>K_P = \frac{(p_C)_{\text{eq}}^{\gamma} \cdot (p_D)_{\text{eq}}^{\delta}}{(p_A)_{\text{eq}}^{\alpha} \cdot (p_B)_{\text{eq}}^{\beta}}</math> ★★★</li> <li>▪ <math>\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_P</math> ★</li> <li>▪ <math>K_P = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}</math> ★★★</li> <li>▪ <b><math>K_P</math> ne dépend que de la température ★★</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>(p_i)_{\text{eq}}</math> : pression partielle du réactant i à l'équilibre</li> <li>▪ <math>\Delta G^\circ</math> : variation d'enthalpie libre standard de la réaction en <math>\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}</math></li> <li>▪ R : cste des gaz parfaits = <math>8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}</math></li> <li>▪ T : température en K</li> <li>▪ <math>K_P</math> : constante d'équilibre relative aux pressions partielles</li> </ul>
Unités	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Toutes les pressions partielles doivent avoir la même unité (en atm en général)</li> <li>▪ <math>K_P</math> : sans unité</li> </ul>	
Sens d'évolution de la réaction	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Si <math>K_P &lt; 1</math> : évolution de la réaction dans le <b>sens 2</b> ⇒ Réactifs favorisés</li> <li>▪ Si <math>K_P &gt; 1</math> : évolution de la réaction dans le <b>sens 1</b> ⇒ Produits favorisés</li> <li>▪ <b>Plus <math>\Delta G^\circ</math> est négatif, plus <math>K_P</math> est grand et plus la réaction est quantitative dans le sens 1 ★</b></li> </ul>	

SYSTÈMES EN PHASE GAZEUSE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE FONCTION DES CONCENTRATIONS ( $K_C$ )		
Réaction étudiée	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\alpha A_{(g)} + \beta B_{(g)} \rightleftharpoons \gamma C_{(g)} + \delta D_{(g)}</math></li> <li>▪ <math>\alpha, \beta, \gamma, \delta</math> = coefficients stœchiométriques</li> </ul>	
Expression de $K_C$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>K_C = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ [ ] : concentration molaire du réactant i à l'équilibre</li> <li>▪ <math>K_C</math> : constante d'équilibre relative aux concentrations</li> </ul>

SYSTÈMES EN PHASE GAZEUSE RELATION ENTRE $K_P$ ET $K_C$		
Réaction étudiée	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\alpha A_{(g)} + \beta B_{(g)} \rightleftharpoons \gamma C_{(g)} + \delta D_{(g)}</math></li> <li>▪ <math>\alpha, \beta, \gamma, \delta</math> = coefficients stœchiométriques</li> </ul>	
Relation entre $K_P$ et $K_C$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>K_P = K_C \times (R \cdot T)^{\Delta n}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>K_P</math> est calculé avec les <math>p_i</math> en atm</li> <li>▪ <math>K_C</math> est calculé avec les <math>C_i</math> en mol.L<sup>-1</sup></li> <li>▪ <math>R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}</math> (donné dans l'énoncé)</li> <li>▪ T : température en K</li> <li>▪ <math>\Delta n = n_{\text{PRODUITS}} - n_{\text{RÉACTIFS}} = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)</math></li> </ul>
Influence des coefficients stœchiométriques	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Lorsque tous les coefficients stœchiométriques d'une réaction sont multipliés par un nombre n : <ul style="list-style-type: none"> <li>○ son <math>\Delta G</math> devient : <math>n \times \Delta G</math></li> <li>○ sa constante d'équilibre K devient : <math>(K)^n</math> ★★</li> </ul> </li> </ul>	

LOI D'ACTION DES MASSES : ÉQUILIBRES EN MILIEU HOMOGÈNE SYSTÈMES EN PHASE LIQUIDE	
Cas des mélanges	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ aucun constituant ne joue un rôle particulier</li> <li>▪ composition du mélange décrite par les fractions molaires des constituants</li> <li>▪ dans le cas d'une réaction sans variation du nombre total de moles : utilisation possible des <b>concentrations (<math>C_i</math>)</b> et de <math>K_C</math></li> <li>▪ <i>aucun exemple ne sera traité</i></li> </ul>
Cas des Solutions diluées	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ systèmes constitués d'un solvant et d'espèces dissoutes</li> <li>▪ activité des espèces dissoutes = <b>concentration</b> en mol.L<sup>-1</sup></li> <li>▪ activité du solvant = 1 <ul style="list-style-type: none"> <li>○ ne pas en tenir compte dans l'expression de la loi d'action des masses</li> </ul> </li> </ul>



LOI D'ACTION DES MASSES ÉQUILIBRES EN MILIEU HÉTÉROGÈNE	
Activité d'un solide	<ul style="list-style-type: none"> <li>À chaque solide correspond une phase</li> <li>Un solide est pur dans sa phase</li> <li><b>activité d'un solide = 1</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>ne pas en tenir compte dans l'expression de la loi d'action des masses</li> </ul> </li> </ul>
Mélanges Solide - Gaz Ou Liquide - Gaz	<ul style="list-style-type: none"> <li>seule la phase gazeuse intervient</li> <li>seules les pressions partielles <math>p_i</math> des gaz interviennent dans l'expression de K</li> <li>exemple : <math>\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{CaO}(s)</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>l'activité des solides = 1 <math>\Rightarrow K_p = P_{\text{CO}_2}</math></li> <li>à une <math>T^\circ</math> donnée : <math>K_p = \text{cste} \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = \text{cste}</math> à l'équilibre quelle que soit la quantité de solide</li> </ul> </li> <li><b>L'addition d'un constituant solide ne provoque AUCUN déplacement de l'équilibre</b> (l'activité de ce solide reste = à 1) ★</li> </ul>
Mélanges Solide - Liquide	<ul style="list-style-type: none"> <li>seule la phase liquide intervient</li> </ul>

PRÉVISION DU SENS D'ÉVOLUTION DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE	
Lien entre $\Delta H^\circ$ et K	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Si T est modifiée <math>\Rightarrow</math> K est modifiée ★★</b></li> <li><b>A l'équilibre : <math>\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K</math> ★★</b></li> <li><b>L'effet d'une modification de la <math>T^\circ</math> dépend du signe du <math>\Delta H^\circ</math> associé à la réaction ★</b></li> </ul>
Loi de Van't Hoff	<div> <ul style="list-style-type: none"> <li> <math display="block">\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)</math> </li> </ul> </div> <ul style="list-style-type: none"> <li>★</li> <li><math>K_1</math> = constante d'équilibre à la température <math>T_1</math> (exprimée en Kelvin)</li> <li><math>K_2</math> = constante d'équilibre à la température <math>T_2</math> (exprimée en Kelvin)</li> <li><math>\Delta H^\circ</math> = variation d'enthalpie standard de la réaction (en <math>\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}</math>) supposée constante entre <math>T_1</math> et <math>T_2</math></li> <li><math>R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}</math></li> </ul>
Prévision d'évolution d'un équilibre	<ul style="list-style-type: none"> <li>Si <math>\Delta H^\circ &gt; 0</math> dans le sens 1 et si la <math>T^\circ</math> augmente : <b>K augmente ★★</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Produits ↗ et Réactifs ↘</li> <li>La réaction évolue dans le sens 1</li> </ul> </li> <li>Si <math>\Delta H^\circ &lt; 0</math> dans le sens 1 et si la <math>T^\circ</math> augmente : <b>K diminue ★</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Produits ↘ et Réactifs ↗</li> <li>La réaction évolue dans le sens 2</li> </ul> </li> <li><i>RQ : On préférera utiliser le principe de Le Chatelier dans les exercices</i></li> </ul>

PRÉVISION DU SENS D'ÉVOLUTION DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES A L'AIDE DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE		
Relation entre Q et K	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(Q)</math> avec <math>\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K)</math>  <math>\Rightarrow \Delta G = -RT \cdot \ln(K) + RT \cdot \ln(Q)</math></li> <li>▪ <math>\Delta G = RT \cdot \ln\left(\frac{Q}{K}\right)</math></li> <li>▪ Déduction du sens d'évolution de la réaction par la comparaison entre la valeur de la constante d'équilibre K et celle du quotient de réaction Q</li> </ul>	
Comparaison entre Q et K ★★★	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\Delta G = RT \cdot \ln\left(\frac{Q}{K}\right)</math></li> <li>▪ Si <math>Q &gt; K</math> ou <math>Q / K &gt; 1 \Rightarrow \Delta G &gt; 0</math> ★★★  <math>\Rightarrow</math> Évolution dans le <b>sens 2</b> (= sens indirect) ★★★</li> <li>▪ Si <math>Q &lt; K</math> ou <math>Q / K &lt; 1 \Rightarrow \Delta G &lt; 0</math> ★★★  <math>\Rightarrow</math> Évolution dans le <b>sens 1</b> (= sens direct) ★★★</li> <li>▪ Si <math>Q = K</math> ou <math>Q / K = 1 \Rightarrow \Delta G = 0</math> ★★  <math>\Rightarrow</math> Équilibre ★★</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Q = quotient de réaction</li> <li>▪ K = constante d'équilibre</li> <li>▪ T = température</li> <li>▪ R = 8,31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></li> <li>▪ ΔG = variation d'enthalpie libre de la réaction</li> </ul>

## PRÉVISION DU SENS D'ÉVOLUTION DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

### PRINCIPE DE LE CHATELIER

Principe de modération	<ul style="list-style-type: none"> <li>Si on modifie un facteur d'équilibre, l'équilibre évolue de manière à s'opposer à cette modification</li> </ul>
------------------------	--

### PRINCIPE DE LE CHATELIER

#### INFLUENCE DES VARIATIONS DE TEMPÉRATURE

Si T augmente	<ul style="list-style-type: none"> <li>l'équilibre évolue dans le sens <b>Endothermique</b> (<math>\Delta_R H &gt; 0</math>) ★★★⊕</li> </ul>
Si T diminue	<ul style="list-style-type: none"> <li>l'équilibre évolue dans le sens <b>Exothermique</b> (<math>\Delta_R H &lt; 0</math>) ★★★</li> </ul>

### PRINCIPE DE LE CHATELIER

#### INFLUENCE DES VARIATIONS DE PRESSION (OU DE VOLUME)

<ul style="list-style-type: none"> <li>Ne concerne que les équilibres comportant un ou plusieurs gaz</li> </ul>	
Si $P_{\text{Totale}}$ augmente	<ul style="list-style-type: none"> <li>↗ de la pression totale (<math>P_{\text{Totale}}</math>) équivalente à ↘ de volume (V) ★★★</li> <li>l'équilibre évolue dans le sens de la formation du plus petit nombre de moles de gaz ★★★</li> </ul>
Si $P_{\text{Totale}}$ diminue	<ul style="list-style-type: none"> <li>↘ de la pression totale (<math>P_{\text{Totale}}</math>) ★ équivalente à ↗ de volume (V) ★</li> <li>l'équilibre évolue dans le sens de la formation du plus grand nombre de moles de gaz ★★</li> </ul>
Si $n_{\text{Gaz}}(\text{réactifs}) = n_{\text{Gaz}}(\text{produits})$	<ul style="list-style-type: none"> <li>une modification de pression sera pratiquement <b>sans effet</b> sur le système <ul style="list-style-type: none"> <li>Dans ce cas, la pression n'est pas un facteur d'équilibre (elle est précisée pour définir l'état du système)</li> </ul> </li> </ul>

### PRINCIPE DE LE CHATELIER

#### INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'UN DES CONSTITUANTS

<ul style="list-style-type: none"> <li>L'évolution d'un système à l'équilibre lors de l'ajout d'un constituant dépend de son <b>état physique</b></li> </ul>	
Addition d'un solide	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'addition d'un constituant <b>solide</b> n'entraîne <b>aucun déplacement de l'équilibre</b> (l'activité de ce solide reste = à 1) ★★</li> </ul>
En phase liquide	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'addition d'une <b>espèce dissoute</b> entraîne une évolution dans le sens de la <b>consommation de cette espèce</b> ★</li> <li>L'addition de solvant entraîne une diminution des concentrations de tous les solutés <ul style="list-style-type: none"> <li>Effet d'une dilution</li> <li>Addition d'eau à un acide faible en solution aqueuse entraîne une augmentation de la dissociation de l'acide</li> </ul> </li> </ul>
En phase gazeuse à T et V constants	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'addition d'une <b>espèce gazeuse</b> entraîne une augmentation de sa pression partielle, ce qui entraîne une évolution dans le sens de la <b>consommation de cette espèce</b> ★★</li> </ul>

## APPLICATIONS PRATIQUES DE SYSTÈMES EN ÉQUILIBRE ÉQUILIBRE DE DISSOCIATION EN MILIEU HOMOGÈNE

- Pour une réaction de dissociation, on définit le **coefficient ou degré de dissociation  $\alpha$**  :

$$\alpha = \frac{\Delta n}{n_{i,0}} = \frac{\text{nb de moles de réactif dissocié}}{\text{Nb de moles de réactif initial}} = \frac{x}{n_{i,0}} = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} ; \text{ avec } \Delta n = v.X$$

- $0 \leq \alpha \leq 1$

Exemple : Tableau d'avancement :

Équation de réaction	1 SO <sub>3</sub> (g)	⇌	1 SO <sub>2</sub> (g)	+	½ O <sub>2</sub> (g)	n <sub>Total</sub> (mol)
État initial (t = 0)	n <sub>i,0</sub>		0		0	n <sub>i,0</sub>
État d'équilibre ★★	n <sub>i,0</sub> - 1.X <sub>éq</sub> ★		1.X <sub>éq</sub> ★		½.X <sub>éq</sub> ★	n <sub>i,0</sub> + ½.X <sub>éq</sub> ★
	n <sub>i,0</sub> - n <sub>i,0</sub> .α		n <sub>i,0</sub> .α		½.n <sub>i,0</sub> .α	n <sub>i,0</sub> + ½.n <sub>i,0</sub> .α
	= n <sub>i,0</sub> (1 - α)					= n <sub>i,0</sub> (1 + ½.α) ★
Fraction molaire x <sub>i</sub> = n <sub>i</sub> / n <sub>Total</sub> ★	$\frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$		$\frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$		$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$	$K_p = \frac{(p_{SO_2}) \cdot (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{SO_3})}$
Pression partielle p <sub>i</sub> = x <sub>i</sub> X P <sub>Totale</sub> ★	$\frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} \cdot P_{totale}$		$\frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} \cdot P_{totale}$		$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} \cdot P_{totale}$	

- Loi de dilution d'Ostwald** : la dilution d'une solution augmente la fraction dissociée

Exemple :

Équation de dissociation	A <sup>+</sup> B <sup>-</sup> (aq)	⇌	A <sup>+</sup> (aq)	+	B <sup>-</sup> (aq)	
État initial (t = 0)	n <sub>i,0</sub>		0		0	
Équilibre (en mol)	n <sub>i,0</sub> - n <sub>i,0</sub> .α		n <sub>i,0</sub> .α		n <sub>i,0</sub> .α	
Équilibre (en mol.L <sup>-1</sup> )	C - C.α		C.α		C.α	n <sub>Total</sub> = C + C.α = C.(1 + α)

- Constante associée à cet équilibre :  $K_c = \frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C - C\alpha} = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$ 
  - Si α négligeable devant 1 :  $K_c \approx C \cdot \alpha^2$  (on n'envisagera que ce cas-là)
  - **K<sub>c</sub> est une constante d'équilibre qui ne varie qu'avec la température**
  - Si C ↗ ⇒ α ↘
  - **Si C diminue** ⇒ la solution est plus diluée ⇒ **la dissociation (α) augmente**