

# Fiche 2 — Equilibres chimiques

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Évolution spontanée : quel est le "moteur" des transformations chimiques ?</b>	<b>1</b>
1.1	L'équilibre chimique . . . . .	1
1.2	Une transformation suit-elle une "pente" énergétique ? . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Q vs K : comment prévoir l'évolution d'un système ?</b>	<b>2</b>
2.1	Loi d'action des masses et constante d'équilibre . . . . .	3
2.2	Quotient de réaction Q : un outil pour suivre l'évolution d'un système . . . . .	5
2.3	Méthode d'étude des équilibres . . . . .	6
2.4	Réaction quantitative ("A vous de jouer" corrigé) . . . . .	7
2.5	Réaction peu avancée . . . . .	8
2.6	Cas intermédiaire . . . . .	10
2.7	Exemples plus complexes (avec résolution numérique) . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Comment optimiser un procédé ?</b>	<b>11</b>
3.1	La stratégie . . . . .	11
3.2	Modification de la constante d'équilibre K (donc de la température) . . . . .	11
3.3	Modification du quotient réactionnel Q . . . . .	11
3.4	En résumé : adapter les conditions au contexte . . . . .	12

# Fiche 2 — Equilibres chimiques

## Objectifs :

- Comprendre les conditions d'apparition d'un état d'équilibre chimique.
- Construire une modélisation rigoureuse à l'aide du *quotient réactionnel* et de la *constante d'équilibre*.
- Étudier l'influence des perturbations (pression, température, concentrations).
- Initier l'intuition de l'*enthalpie libre* (et énergie libre) comme moteur des transformations spontanées.

## 1 Évolution spontanée : quel est le "moteur" des transformations chimiques ?

### 1.1 L'équilibre chimique

#### Définition

Un système chimique est à l'**équilibre** lorsque, dans les conditions expérimentales données (température, pression, concentrations...), plus aucune évolution spontanée n'est possible.

- L'équilibre chimique est un état *stable*, atteint naturellement par les systèmes fermés. Il dépend fortement des conditions du milieu (température, pression, etc.).
- Il est **réversible** : selon les conditions initiales, la transformation se fait dans le sens direct ou dans le sens inverse de l'équation de réaction.
- Il correspond à une transformation **incomplète** : le réactif limitant n'est jamais totalement consommé, les réactifs et les produits coexistent à l'état d'équilibre.
- Il est **dynamique** : les réactions directe et inverse se poursuivent en permanence à l'échelle microscopique, mais à vitesse égale. Ainsi, les concentrations des réactifs et des produits restent constantes à l'échelle macroscopique. Ce caractère dynamique signifie qu'il ne s'agit pas d'une absence de réaction, mais d'un équilibre entre deux flux opposés.

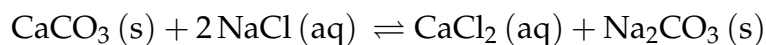
#### À retenir

L'équilibre chimique **n'est pas un état de repos**. A l'échelle microscopique, il correspond à deux transformations inverses qui se compensent en se produisant à la même vitesse.

Pour une écriture, l'équation de réaction, il y a donc deux transformations possibles :

- Dans le sens **direct** : de gauche à droite, tel qu'on a choisi de représenter l'équilibre (c'est un choix arbitraire, on aurait pu choisir l'inverse).
- Le sens **indirect** ou sens inverse : de droite à gauche.

Un équilibre étant réversible, selon les conditions initiales la transformation chimique peut se produire dans le sens direct ou le sens inverse.



## 1.2 Une transformation suit-elle une "pente" énergétique ?

On désigne sous le nom **enthalpie libre** ou énergie de Gibbs, notée  $G$ , la portion de l'énergie chimique utilisable. Et c'est cette fonction qui a été choisie pour jouer le rôle de l'énergie potentielle en chimie. Il est possible de calculer l'enthalpie d'un système chimique comme une fonction  $G(\xi)$  de l'avancement chimique  $\xi$ . L'allure de la fonction  $G$  en fonction de  $\xi$  :

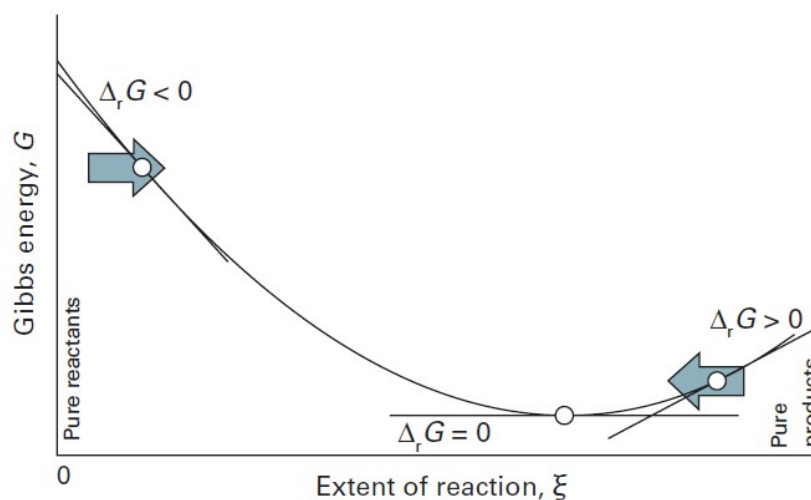


FIGURE 1 – Evolution de l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) en fonction de l'avancement.

L'**enthalpie libre de réaction** est la pente de la courbe en un point donné, autrement dit :

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

- Si  $\Delta_r G < 0$  la transformation se fait dans le sens direct ( $d\xi > 0$ ).
- Si  $\Delta_r G > 0$  la transformation se fait dans le sens indirect ( $d\xi < 0$ ).
- Dans tous les cas, l'équilibre est atteint lorsque  $\Delta_r G = 0$ .

## 2 Q vs K : comment prévoir l'évolution d'un système ?

## 2.1 Loi d'action des masses et constante d'équilibre

### La constante d'équilibre moderne

#### Définition

L'activité  $a_i$  d'un constituant physico-chimique  $A_i$  représente sa propension effective à modifier les autres substances dans son voisinage, en tenant compte des interactions avec les autres espèces présentes. C'est une grandeur **sans dimension** dont l'expression dépend de la nature et de l'état physique de l'espèce considérée :

- Pour un soluté en solution diluée :  $a_i = c_i/c^\circ$  avec  $c^\circ = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la **concentration standard** ;
- Pour un gaz parfait :  $a_i = P_i/P^\circ$  avec  $P^\circ = 1.00 \text{ bar}$ , la **pression standard** ;
- Pour un solide ou un liquide pur :  $a_i = 1.00$ .
- Par extension, pour le solvant dans une solution :  $a_i = 1.00$
- Pour un liquide dans un mélange dit idéal :  $a_i = x_i$  (2e année)

#### Définition

##### Loi d'action des masses

Soit une transformation chimique modélisée par l'équation généralisée :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

Alors le système évolue vers un état d'équilibre caractérisé par :

$$K(T) = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

où  $a_{i,eq}$  désigne l'activité du constituant  $i$  **une fois l'équilibre atteint**.

$K(T)$  est appelé **constante d'équilibre**. C'est une grandeur **sans dimension** propre à l'équilibre considéré (et sa représentation par l'équation de réaction). Elle ne dépend **que de la température**, et **non des conditions initiales du système**.

### Opérations sur les constantes d'équilibre

#### À vous de jouer

Démontrez les 4 propriétés précédentes.

Opération sur le bilan	Effet sur la constante d'équilibre $K^\circ$
<b>Multiplication par un coefficient <math>n</math></b>	$K_{\text{nouveau}} = K^n$
<b>Inversion du sens de la réaction</b>	$K_{\text{nouveau}} = \frac{1}{K}$
<b>Addition de bilans</b>	$E = E_1 + E_2$ , alors $K_{\text{nouveau}} = K_1 \cdot K_2$
<b>Combinaison linéaire générale</b>	Si $E = aE_1 + bE_2 + \dots$ , alors $K = K_1^a \cdot K_2^b \cdot \dots$

TABLE 1 – Règles de transformation des constantes d'équilibre

**📌 À retenir****Règle générale**

$$R = \sum_j \alpha_j R_j \quad \Rightarrow \quad K = \prod_j (K_j)^{\alpha_j}$$

où  $\alpha_j$  est le coefficient multiplicateur de l'équation de réaction  $R_j$  pour obtenir l'équation de réaction  $R$ .

**Et les transformations "totales" ?****📌 À retenir**

Hypothèses sur la nature de la réaction :

$K > 10^4 \quad \Rightarrow \quad$  **Réaction quantitative (totale)**  
Équilibre très déplacé en faveur des produits

$K < 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad$  **Réaction très peu avancée**  
Équilibre très déplacé en faveur des réactifs

$10^{-4} < K < 10^4 \quad \Rightarrow \quad$  **Réaction équilibrée**  
On ne peut pas faire d'hypothèse sur l'état final a priori

## 2.2 Quotient de réaction $Q$ : un outil pour suivre l'évolution d'un système

### Définition

Le **quotient de réaction**  $Q$  est une fonction sans dimension, calculée à partir des activités des espèces chimiques à un instant donné. Pour l'équation :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

on définit (avec  $a_i$  l'activité de l'espèce chimique  $A_i$ ) :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

### Remarque

Le quotient réactionnel  $Q$  est évalué à un *instant donné*, contrairement à la constante d'équilibre  $K$ .  $Q$  permet donc de suivre l'évolution du système.

Nous avons vu dans la section précédente que le sens d'une transformation dépend du signe de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ . Or la thermodynamique cette dernière s'écrit :

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q}{K} \right)$$

### À retenir

#### Critère d'évolution :

- $Q < K \Rightarrow$  Évolution dans le sens direct (réactifs  $\rightarrow$  produits)
- $Q > K \Rightarrow$  Évolution dans le sens inverse (produits  $\rightarrow$  réactifs)
- $Q = K \Rightarrow$  Équilibre : aucune évolution spontanée

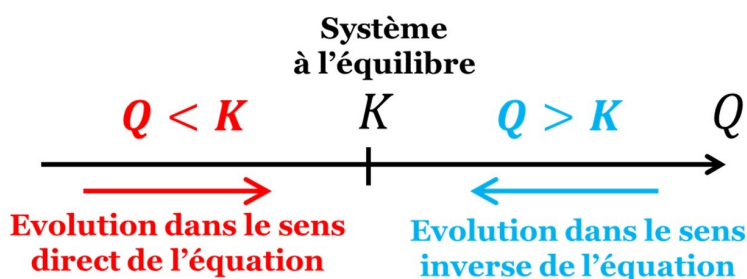


FIGURE 2 – Evolution d'un système chimique selon la valeur initiale de  $Q$ .

## 2.3 Méthode d'étude des équilibres

### Point Méthode

#### Détermination de la composition du système à l'état final

1. (si besoin) Calculer les quantités de matière à l'état initial.
2. Écrire l'équation de réaction et le tableau d'avancement.
3. Écrire l'expression de la constante d'équilibre en fonction de l'avancement. On obtient alors une équation ( $K =$ ) à une inconnue ( $\xi$ ), plus ou moins facile à résoudre selon son degré.
4. Résoudre l'équation **en faisant les approximations judicieuses**.
5. Une fois le résultat numérique obtenu (valeurs de  $\xi_{eq}$ ), vérifier la validité des approximations effectuées.

**Approximations** : on distingue 3 cas selon la valeur de  $K$  :

- Réaction quantitative ( $K > 10^4$ ), le réactif limitant est presque intégralement consommé :  $\xi_{eq} \simeq \xi_{max}$ .
- Réaction très peu avancée ( $K < 10^{-4}$ ), les réactifs ne sont presque pas consommés :  $\xi_{eq} \simeq 0$ .
- Réaction équilibrée ( $10^{-4} < K < 10^4$ ), les réactifs sont partiellement consommés :  $0 < \xi_{eq} < \xi_{max}$ .

### Attention

#### La vérification des hypothèses est indispensable ! :

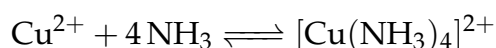
Lorsqu'une approximation est faite (par exemple  $\xi_{eq} \approx \xi_{max}$  si  $K \gg 1$ ), elle doit *toujours être vérifiée ex post* (a posteriori) une fois le résultat numérique obtenu. Ce contrôle est indispensable pour valider le résultat numérique obtenu : une approximation ne devient légitime que si elle *reproduit fidèlement la réalité du système*.

## 2.4 Réaction quantitative (“A vous de jouer” corrigé)

### ? À vous de jouer

Calculer les concentrations molaires des diverses espèces à l'équilibre lorsqu'on mélange 10 mL d'une solution de sulfate de cuivre à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et 90 mL d'une solution d'ammoniac à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On suppose que la réaction qui se déroule est la suivante :



La constante de cette réaction vaut  $10^{12,6}$ .

### Étape 1 – Données initiales

On mélange :

- $V_1 = 10 \text{ mL} = 0,010 \text{ L}$  d'une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  à  $C_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,
- $V_2 = 90 \text{ mL} = 0,090 \text{ L}$  d'une solution de  $\text{NH}_3$  à  $C_2 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Volume total après mélange :  $V = V_1 + V_2 = 0,100 \text{ L}$ .

Quantités de matière initiales :

$$n_0(\text{Cu}^{2+}) = C_1 \times V_1 = 0,1 \times 0,010 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0(\text{NH}_3) = C_2 \times V_2 = 0,1 \times 0,090 = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

### Étape 2 – Bilan de matière (tableau d'avancement)

On construit le tableau d'avancement :

<i>mol.</i>	$\text{Cu}^{2+}$	+	$4\text{NH}_3$	=	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
État initial (mol)	$1,0 \times 10^{-3}$		$9,0 \times 10^{-3}$		0
État final (mol)	$1,0 \times 10^{-3} - \xi$		$9,0 \times 10^{-3} - 4\xi$		$\xi$

### Étape 3 – Hypothèse de réaction quantitative

La constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 10^{12,6} \gg 10^4$ . Donc on suppose la réaction **quasi-totale** :  $\xi = \xi_{\max} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  (le réactif limitant est  $\text{Cu}^{2+}$ ).

### Étape 4 – Détermination de l'état final

$$n_f(\text{Cu}^{2+}) = 0 \quad n_f(\text{NH}_3) = 9,0 \times 10^{-3} - 4 \times 1,0 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_f([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On peut maintenant déterminer les concentrations à l'équilibre (dans  $V = 0,100 \text{ L}$ ) :

$$[\text{NH}_3] = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{0,100} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{0,100} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0$$

### Étape 5 – Vérification de l'hypothèse réaction totale ( $[\text{Cu}^{2+}] = 0$ )

La constante d'équilibre associée est donnée par :

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4} = 10^{12,6}$$

Avec :

$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}}}{K \cdot [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4} = \frac{1,00 \times 10^{-2}}{10^{12,6} \cdot (5,00 \times 10^{-2})^4} \approx 4,00 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**Conclusion.** La concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  à l'équilibre est inférieure à  $10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , soit 7 ordres de grandeur de moins que la concentration initiale. L'hypothèse  $[\text{Cu}^{2+}] = 0$  est donc rigoureusement justifiée a posteriori.

## 2.5 Réaction peu avancée

### 🔍 À vous de jouer

Soit la réaction en phase aqueuse entre l'acide acétique et l'eau :



Donnée initiale :  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1. Déterminer complètement l'état d'équilibre.
2. Proposer une définition du taux de dissociation de l'acide, et calculer celui-ci.

**Étape 1 – Données initiales :** C'est fait! Next.

**Étape 2 – Bilan de matière (tableau d'avancement)** On nous donne une concentration initiale, il n'y a pas de dilution, on peut donc travailler directement avec un tableau d'avancement volumique :

vol.	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
État initial (mol)	$C_0 = 0,10$		$\approx \text{constante}$		0		0
État final (mol)	$C_0 - x$		—		$x$		$x$

### 3. Expression de la constante d'équilibre

L'activité de l'eau est  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  (solvant), donc :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

### 4. Hypothèse (réaction très peu avancée) et détermination de l'état final

Puisque  $K = 10^{-4,8} \approx 1,6 \times 10^{-5} \ll 1$ , on suppose que  $x \ll C_0$  :

$$C_0 - x \approx C_0 \Rightarrow K \approx \frac{x^2}{C_0} \Rightarrow x = \sqrt{KC_0} \approx 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

### 5. Validation des hypothèses

$$x \approx 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll C_0$$

### 6. Définition et détermination du taux de dissociation $\alpha$

Il s'agit du pourcentage d'acide effectivement dissocié à l'équilibre :

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} \quad (\text{sans unité, car rapport de concentrations})$$

On peut donc écrire :

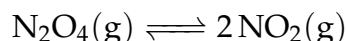
$$\alpha = \frac{x}{C_0} = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{0,10} \approx 0,0126 \Rightarrow \alpha \approx 1,3 \%$$

Cette réaction n'est que faiblement engagée : seul 1,3 % de l'acide initial est dissocié. Cela justifie l'approximation  $C_0 - x \approx C_0$ . Une telle hypothèse est standard pour les acides faibles en solution diluée, et permet de simplifier grandement le calcul de  $x$ .

## 2.6 Cas intermédiaire

### ? À vous de jouer

On introduit à la température  $T = 298 \text{ K}$ ,  $n_0(\text{N}_2\text{O}_4) = 12,5 \text{ mmol}$  de tétraoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_4$  dans un récipient de volume  $V = 1,00 \text{ L}$ . Il se produit alors une dissociation partielle selon :



Soit  $\xi$  l'avancement volumique de la réaction.

1. Sachant que la pression finale dans le récipient vaut  $p = 0,39 \text{ bar}$ , calculer  $\xi$ .
2. Calculer la constante d'équilibre  $K(T)$  à  $298 \text{ K}$ .

#### 1. Tableau d'avancement

État	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO}_2(\text{g})$
Initial	$n_0$		0
Final	$n_0 - \xi$		$2\xi$

#### 2. Quantité de gaz total à l'équilibre

$$n_{\text{tot}} = n_0 - \xi + 2\xi = n_0 + \xi$$

#### 3. Loi des gaz parfaits

$$pV = n_{\text{tot}}RT \Rightarrow n_0 + \xi = \frac{pV}{RT} = \frac{0,39 \times 1,00}{0,08314 \times 298} \approx 0,0157 \text{ mol}$$

Donc :

$$\xi = 0,0157 - 0,0125 = 0,0032 \text{ mol}$$

#### 4. Constante d'équilibre

$$K = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2\xi}{V}RT\right)^2}{\left(\frac{n_0 - \xi}{V}RT\right)} = \frac{4\xi^2}{n_0 - \xi} \cdot \frac{RT}{V}$$

Numériquement :

$$K = \frac{4 \cdot (3,2 \times 10^{-3})^2}{1,25 \times 10^{-2} - 3,2 \times 10^{-3}} \cdot \frac{0,08314 \times 298}{1,00} \approx \frac{4,10 \times 10^{-5}}{9,3 \times 10^{-3}} \cdot 24,8 \approx 0,109$$

**Conclusion :** La constante d'équilibre est modérée ( $K \approx 0,1$ ) : la dissociation est partielle. Aucune approximation simple ne permettrait d'éviter un calcul explicite de  $\xi$ . La pression finale est ici un bon levier pour retrouver l'état du système sans résoudre l'équation d'équilibre directement.

## 2.7 Exemples plus complexes (avec résolution numérique)

Cf chapitre complet

# 3 Comment optimiser un procédé?

## 3.1 La stratégie

### Définition

**Principe de Le Chatelier, ou loi de modération** : La perturbation d'un équilibre chimique (modification de concentration, pression ou température) modifie la valeur instantanée du quotient  $Q$ , qui devient différente de  $K$ . Le système va alors réagir spontanément dans le sens qui *tend à contrecarrer cette perturbation* pour tenter de **retrouver l'équilibre**.

## 3.2 Modification de la constante d'équilibre $K$ (donc de la température)

La constante d'équilibre ne dépend que de la température, donc pour la modifier, il faut modifier  $T$ .

## 3.3 Modification du quotient réactionnel $Q$

### 1. Modifier la pression (réactions gazeuses)

Pour les réactions impliquant des gaz, une variation de la pression totale peut influencer l'équilibre :

- **Augmenter la pression** favorise le sens avec **moins de moles de gaz**.
- **Diminuer la pression** favorise le sens avec **plus de moles de gaz**.

### 2. Utiliser un excès de réactif

Augmenter la concentration d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens direct.

### 3. Retirer un des produits au fur et à mesure

Diminuer la concentration d'un produit pousse la réaction à le régénérer.

### 3.4 En résumé : adapter les conditions au contexte

Voici un résumé des stratégies selon le type de réaction :

Levier	Effet sur le sens de la réaction
Ajout de réactif	Favorise les produits
Retrait de produit	Favorise les produits
Augmentation de la pression (si $\Delta n < 0$ )	Favorise les produits
Augmentation de la température (si $\Delta_r H^\circ > 0$ )	Favorise les produits