

## L'équilibre chimique

Introduction :

Certaines transformations chimiques ne sont pas totales et atteignent un état d'équilibre chimique.

Dans ce cours, nous nous intéresserons à la notion d'équilibre chimique.

Pour cela, nous définirons dans un premier temps l'état final et le taux d'avancement final d'une transformation non-totale. Nous expliquerons ensuite une grandeur importante appelée quotient de réaction et nous montrerons que, lorsqu'un système chimique atteint son état d'équilibre, le quotient de réaction prend une valeur particulière appelée constante d'équilibre de la réaction. Enfin, nous verrons comment déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système chimique.

### 1 | État final et taux d'avancement final

#### a. Rappels sur l'évolution d'une transformation chimique

 À retenir

Lors d'une transformation chimique, un système évolue d'un état initial vers un état final. L'état final est atteint lorsque la transformation chimique est finie, c'est-à-dire lorsque le système cesse d'évoluer à l'échelle macroscopique.

Afin de suivre l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours de la transformation chimique, on utilise l'**avancement**  $x$  (en mol).

À l'état final, deux cas peuvent se présenter.

- 1 L'avancement final ( $x_f$ ) est égal à l'avancement maximal théorique ( $x_{\max}$ ). Dans ce cas, la transformation chimique est dite **totale**.
- 2 L'avancement final ( $x_f$ ) est inférieur à l'avancement maximal théorique ( $x_{\max}$ ). Dans ce cas, la transformation chimique est dite **non-totale**.

 Attention

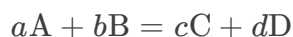
L'avancement maximal théorique ( $x_{\max}$ ) est déterminé en supposant que la transformation est totale, c'est-à-dire qu'au moins un des réactifs a été entièrement consommé à l'état final.

#### b. État final d'une transformation non-totale

Lorsqu'une transformation chimique est non-totale ( $x_f < x_{\max}$ ), tous les réactifs et tous les produits coexistent en proportions constantes dans l'état final.

→ On dit que l'**état final** d'une transformation non-totale est un **état d'équilibre chimique**.

Une transformation chimique non-totale peut être modélisée par une réaction d'équation :



Bien qu'au niveau macroscopique la composition du système n'évolue plus, **l'équilibre atteint par le système est dynamique** au niveau microscopique : la réaction dans le **sens direct** et la réaction dans le **sens indirect** ont continuellement lieu, mais avec des vitesses égales, de telle sorte que les quantités de matière des espèces restent constantes.

Le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction correspond au sens gauche-droite et le sens indirect de l'écriture de l'équation de la réaction correspond au sens droite-gauche.

On s'intéresse à la réaction entre un alcool et un acide carboxylique qui conduit à la formation d'ester et d'eau (réaction d'estérification). Pour cela, on mélange **1 mol** de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) avec **1 mol** d'acide éthanóique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

On suit alors la composition du mélange au cours du temps et on constate que cette composition n'évolue plus lorsqu'il s'est formé **0,67 mol** d'ester et **0,67 mol** d'eau.

Nous pouvons dresser le tableau d'avancement suivant :

Équation chimique		$\text{CH}_3\text{OH}$	$+ \text{CH}_3\text{COOH}$	$= \text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$+ \text{H}_2\text{O}$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{CH}_3\text{OH})$	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$	$n(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$	$n(\text{H}_2\text{O})$
Initial	0	1	1	0	0
Intermédiaire	$x$	$1 - x$	$1 - x$	$x$	$x$
Final	$x_f$	$1 - x_f$	$1 - x_f$	$x_f$	$x_f$

À l'état final,  $n(\text{CH}_3\text{OH})_f = n(\text{CH}_3\text{OH})_i - x_f$  (avec  $n(\text{CH}_3\text{OH})_i = 1 \text{ mol}$  et  $x_f = 0,67 \text{ mol}$ ). Soit,  $n(\text{CH}_3\text{OH})_f = 1 - 0,67 = 0,33 \text{ mol}$ .

→ Ainsi, il reste **0,33 mol** de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) à l'état final.

À l'état final,  $n(\text{CH}_3\text{COOH})_f = n(\text{CH}_3\text{COOH})_i - x_f$  (avec  $n(\text{CH}_3\text{COOH})_i = 1 \text{ mol}$  et  $x_f = 0,67 \text{ mol}$ ).

Soit,  $n(\text{CH}_3\text{COOH})_f = 1 - 0,67 = 0,33 \text{ mol}$ .

→ Ainsi, il reste **0,33 mol** d'acide éthanóïque ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) à l'état final.

Par conséquent, à l'état final, il reste **0,33 mol** de méthanol et **0,33 mol** d'acide éthanóïque, et il s'est formé **0,67 mol** d'ester et **0,67 mol** d'eau : tous les réactifs et tous les produits coexistent en proportions constantes dans l'état final.

→ Nous pouvons en déduire que la transformation est non-totale.

### c. Taux d'avancement final d'une transformation non-totale



#### Taux d'avancement final :

Le taux d'avancement final ( $\tau$ ) d'une transformation est le rapport entre l'avancement final et l'avancement maximal théorique :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Le taux d'avancement final est une grandeur sans dimension.



Lorsque la transformation chimique est non-totale ( $x_f < x_{\max}$ ), le taux d'avancement final est compris entre 0 et 1.

Lorsque la transformation chimique est totale, le taux d'avancement final est égal à 1 soit  $x_f = x_{\max}$ .



Reprenons l'exemple de la réaction entre le méthanol et l'acide éthanóïque dont le tableau d'avancement est le suivant :

Équation chimique		$\text{CH}_3\text{OH}$	$+ \text{CH}_3\text{COOH}$	$= \text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$+ \text{H}_2\text{O}$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{CH}_3\text{OH})$	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$	$n(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$	$n(\text{H}_2\text{O})$
Initial	0	1	1	0	0

Intermédiaire	$x$	$1 - x$	$1 - x$	$x$	$x$
Final	$x_f$	$1 - x_f = 0,33$	$1 - x_f = 0,33$	$x_f = 0,67$	$x_f = 0,67$

Par définition,  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ . De plus, l'avancement final ( $x_f$ ) est égal à **0,67 mol** et nous savons que l'avancement maximal théorique ( $x_{\max}$ ) est déterminé en supposant que la transformation est totale.

Le méthanol et l'acide éthanóique ayant été introduits dans les proportions stœchiométriques à l'état initial, ces deux réactifs seront entièrement consommés à l'état final (en supposant la transformation totale).

Soit,  $x_{\max} = 1 \text{ mol}$ .

$$\text{Ainsi, } \tau = \frac{0,67}{1} = 0,67.$$

→ Le taux d'avancement final  $\tau$  est égal à **0,67**.

Le taux d'avancement final  $\tau$  étant compris entre 0 et 1, ce résultat confirme que la transformation est non-totale.

Maintenant que nous avons décrit l'état final et le taux d'avancement d'une transformation chimique, essayons de mieux caractériser cette transformation chimique à l'aide du quotient de réaction et de sa valeur particulière : la constante d'équilibre.

## 2 | Quotient de réaction et constante d'équilibre

### a. Quotient de réaction



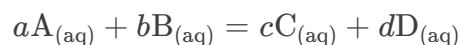
#### Quotient de réaction :

Le quotient de réaction, appelé aussi quotient réactionnel, est une grandeur sans dimension qui permet de caractériser un système chimique dans un état donné.

Sa valeur évolue au cours de la transformation chimique.



Considérons une réaction en solution aqueuse d'équation :



Le quotient de réaction ( $Q_r$ ) associé à cette réaction s'écrit :

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

$[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  et  $[D]$  sont les concentrations molaires des espèces dissoutes. Elles s'expriment en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont les coefficients stœchiométriques.

L'expression du quotient de réaction dépend du sens dans lequel l'équation de la réaction est écrite. Si l'on considère deux réactions inverses, les quotients réactionnels de ces deux réactions seront inverses l'un de l'autre.



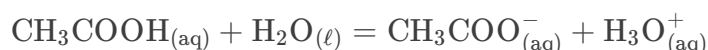
Attention

Seules les concentrations des espèces dissoutes doivent figurer dans l'expression du quotient de réaction. Par conséquent, il ne faut pas tenir compte du solvant et des solides pouvant apparaître dans l'équation de la réaction.



Exemple

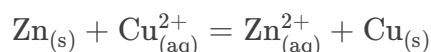
- 1 Considérons la **réaction acido-basique** entre l'acide éthanoïque et l'eau. Cette réaction a pour équation :



L'eau étant le solvant, elle ne doit pas apparaître dans l'expression du quotient de réaction. Alors le quotient de réaction associé à cette réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- 2 Considérons la **réaction d'oxydation** du zinc par les ions cuivre. Cette réaction a pour équation :

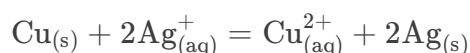


Le zinc (**Zn**) et le cuivre (**Cu**) ne doivent pas apparaître dans l'expression du quotient de réaction, car ce sont des espèces solides.

Alors le quotient de réaction associé à cette réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

- 3 Considérons la **réaction d'oxydation** du cuivre par les ions argent. Cette réaction a pour équation :



Le cuivre (**Cu**) et l'argent (**Ag**) ne doivent pas apparaître dans l'expression du quotient de réaction, car ce sont des espèces solides.

Alors le quotient de réaction associé à cette réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^{2+}]^2}$$

## b. Quotient de réaction et avancement

Le quotient de réaction dépend des concentrations molaires des espèces dissoutes. Il peut donc être exprimé en fonction de l'avancement de la réaction.

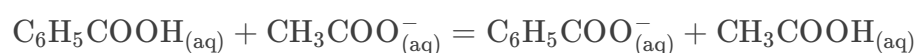


À retenir

La valeur du quotient de réaction dépend de l'avancement de la réaction.

Pour illustrer cette dépendance, prenons l'exemple de la réaction entre l'acide benzoïque ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) et les ions éthanoate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

En solution aqueuse, cette réaction a pour équation :



Soit le tableau d'avancement suivant :

Équation chimique		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+ \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$=$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
		$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$	$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$	
Initial	0	0,02	0,04	0		
Intermédiaire	$x$	$0,02 - x$	$0,04 - x$	$x$		
Final	$x_f$	$0,02 - x_f$	$0,04 - x_f$	$x_f$		

Par définition, le **quotient de réaction** associé à cette réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \times [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

En utilisant le tableau d'avancement (état intermédiaire), nous pouvons exprimer les concentrations des espèces chimiques (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en fonction de l'avancement  $x$  et du volume  $V$  de la solution :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{0,02 - x}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,04 - x}{V}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \frac{x}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{x}{V}$$

Nous pouvons alors exprimer le quotient de réaction en fonction de l'avancement  $x$  :

$$Q_r = \frac{x^2}{(0,02 - x)(0,04 - x)}$$

Calculons la valeur du quotient de réaction pour un avancement  $x = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$  et pour un avancement  $x = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}$  :

- Pour  $x = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$  :

$$Q_r = \frac{0,004^2}{0,016 \times 0,036} \approx 0,028$$

- Pour  $x = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}$  :

$$Q_r = \frac{0,008^2}{0,012 \times 0,032} \approx 0,17$$

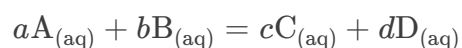
➔ Par conséquent, la valeur du quotient de réaction dépend de l'avancement de la réaction.

### c. Constante d'équilibre

Lorsqu'un système chimique atteint son état d'équilibre, le quotient de réaction ( $Q_{r,eq}$ ) prend une valeur particulière appelée **constante d'équilibre de la réaction** que l'on note  $K(T)$ .



Considérons une réaction en solution aqueuse d'équation :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$K(T) = Q_{r,eq} = \frac{[\text{C}]_{eq}^c \times [\text{D}]_{eq}^d}{[\text{A}]_{eq}^a \times [\text{B}]_{eq}^b}$$

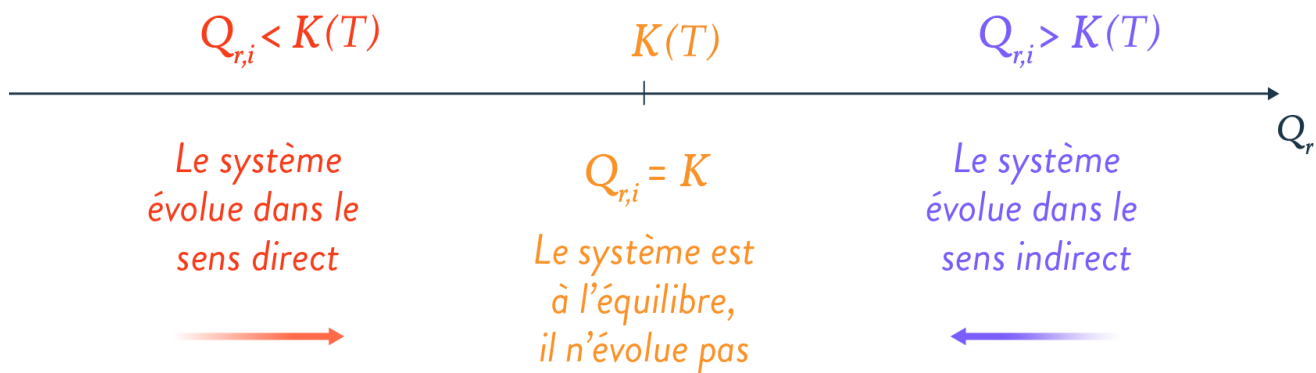
La constante d'équilibre est une grandeur sans dimension. Sa valeur est indépendante de la composition initiale du système chimique, elle ne dépend que de la température.

## 3 | Sens d'évolution spontanée d'un système chimique

Pour déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système chimique, il faut comparer le **quotient de réaction à l'état initial** ( $Q_{r,i}$ ) avec la **constante d'équilibre de la réaction** ( $K(T)$ ).

- Si  $Q_{r,i} < K(T)$  : le système évolue dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.
- Si  $Q_{r,i} = K(T)$  : le système est à l'**équilibre**, aucune évolution n'est observée.

- Si  $Q_{r,i} > K(T)$  : le système évolue dans le **sens indirect** de l'écriture de l'équation de la réaction jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

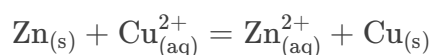


© SCHOOLMOUV



On introduit dans un erlenmeyer un volume  $V_1 = 5 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de zinc de concentration  $C_1 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , un volume  $V_2 = 10 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de cuivre de concentration  $C_2 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , une lame de zinc et une lame de cuivre.

Il se produit la réaction d'oxydoréduction (1) d'équation :



La **constante d'équilibre** associée à cette réaction est  $K(T) = 2 \times 10^{37}$  et le **quotient de réaction initial** qui lui est associé s'écrit :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i}$$

**Remarque :** le zinc (Zn) et le cuivre (Cu) n'apparaissent pas dans l'expression du quotient de réaction, car ce sont des espèces solides.

Soit,

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2} \\ &= 0,5 \end{aligned}$$

Ainsi,  $Q_{r,i} < K(T)$ .

Dans cet exemple, la transformation chimique modélisée par la réaction d'oxydoréduction d'équation (1) est une transformation chimique spontanée : le système va évoluer dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction, c'est-à-dire vers la formation d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  et de cuivre métallique.

Conclusion :



Afin de caractériser un système chimique en réaction dans un état donné, on utilise une grandeur appelée quotient de réaction. Sa valeur dépend de l'avancement de la réaction et lorsque le système chimique atteint son état d'équilibre, le quotient de réaction prend une valeur particulière appelée constante d'équilibre de la réaction. En comparant le quotient de réaction à l'état initial avec la constante d'équilibre de la réaction, il est possible de déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système chimique.