

CHAPITRE 9 : ÉTAT D'ÉQUILIBRE ET ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Janvier 2021

THÈME 1 - CHAPITRE 9 : ÉTAT D'ÉQUILIBRE ET ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

I. Notion d'équilibre chimique

1. Exemple de réaction non totale
2. État d'équilibre d'un système
3. Taux final d'avancement

II. Caractérisation de l'état d'équilibre

1. Quotient de réaction
2. Quotient de réaction à l'équilibre
3. Propriétés de la constante d'équilibre

III. Critère d'évolution spontanée

1. $Q_{r,i} < K$
2. $Q_{r,i} > K$
3. $Q_{r,i} = K$

I. Notion d'équilibre chimique

1. Exemple de réaction non totale

- $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- Considérons une solution d'acide chlorhydrique de concentration en soluté apporté $c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Si la réaction était totale, alors on aurait $x_{\text{max}} = n^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})$ et par conséquent, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{max}} = \frac{x_{\text{max}}}{V} = \frac{n^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} = c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Si la réaction était totale, on aurait donc $\text{pH} = 2,00$
- En réalité, on mesure $\text{pH} = 3,37$ d'où une concentration effective en ion oxonium dans la solution $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = c^\circ \times 10^{-\text{pH}} = 4,27 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- On a donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_f \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{max}}$ soit $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f \ll n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{max}}$ donc $x_f \ll x_{\text{max}}$: **la réaction n'est pas totale** et elle est très peu avancée.

I. Notion d'équilibre chimique

2. État d'équilibre d'un système

- Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide CH_3COOH pur dans la solution, le pH diminue. On en déduit donc que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente de même que l'avancement x_f : **la réaction a lieu dans le sens direct.**
- Si l'on ajoute une spatule de CH_3COONa qui va libérer la base faible CH_3COO^- dans la solution, le pH augmente. On en déduit donc que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue de même que l'avancement x_f : **la réaction a lieu dans le sens inverse.**
- **LA RÉACTION A DONC LIEU DANS LES DEUX SENS**
- Dans l'état d'équilibre, les quantités de matière des espèces constitutives du système n'évoluent plus mais cet état d'équilibre est dynamique à l'échelle moléculaire.
- En effet, les réactions directe et inverse ont alors lieu en même temps mais à des vitesses identiques, si bien que la composition du système reste constante.

I. Notion d'équilibre chimique

3. Taux final d'avancement

- On définit le taux final d'avancement τ par le rapport de l'avancement x_f atteint à l'équilibre à l'avancement x_{max} qui serait atteint si la réaction était totale.

- En d'autres termes, on a $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ où $\tau \leq 1$

- Si le taux final d'avancement vaut 1, alors la réaction est totale.
- Si le taux final d'avancement est inférieur à 1, alors la réaction mène à un état d'équilibre.

II. Caractérisation de l'état d'équilibre

1. Quotient de réaction

- Soient A et B des réactifs et C et D des produits. Soient a, b, c, d les coefficients stœchiométriques de l'équation de réaction équilibrée entre A et B.
- On considère la réaction générique : $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$
- À chaque instant, on définit le quotient de réaction par le rapport suivant :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^\circ}\right)^c \times \left(\frac{[D]}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^\circ}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{c^\circ}\right)^b}$$

- Ce quotient de réaction est sans dimension, donc sans unité.
- Q_r est calculé à partir de concentrations. Il s'ensuit que les espèces solides ne figurent pas dans le quotient de réaction, ni le solvant s'il intervient dans la réaction.

II. Caractérisation de l'état d'équilibre

2. Quotient de réaction à l'équilibre

- Lorsque l'état d'équilibre est atteint, on peut calculer le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$

- On a donc son expression :
$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{\left(\frac{[C]_{\text{éq}}}{c^\circ}\right)^c \times \left(\frac{[D]_{\text{éq}}}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{[A]_{\text{éq}}}{c^\circ}\right)^a \times \left(\frac{[B]_{\text{éq}}}{c^\circ}\right)^b}$$
- Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre est aussi appelé **constante d'équilibre**, notée K . Autrement dit, $Q_{r,\text{éq}} = K$.

II. Caractérisation de l'état d'équilibre

3. Propriétés de la constante d'équilibre

- La constante d'équilibre est indépendante de la composition initiale du système.
- La constante d'équilibre ne dépend que de la température.
- Lorsque la constante d'équilibre est très grande, on peut considérer que la réaction est totale. On considère souvent que la réaction est totale si $K > 10^4$.
- Lorsque la constante d'équilibre est petite, alors la réaction mène à un état d'équilibre.
- Lorsque la réaction considérée est celle d'un acide faible avec l'eau, la constante d'équilibre est appelée K_A (voir le chapitre sur les acides et les bases).

III. Critère d'évolution spontanée

Introduction

- D'une façon générale, un système évolue spontanément vers un état d'équilibre.
- La valeur du quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ va donc petit-à-petit s'ajuster au cours de la réaction jusqu'à atteindre sa valeur finale qui est celle de $Q_{r,eq}$ (ou de K).
- Plusieurs cas de figure peuvent donc se présenter selon la composition initiale du système.

III. Critère d'évolution spontanée

1. $Q_{r,i} < K$

- Dans ce cas, Q_r va augmenter pour finir par tendre vers sa limite K .
- Ainsi, $[A]$ et $[B]$ diminuent alors que $[C]$ et $[D]$ augmentent.
- **La réaction a donc lieu dans le sens direct.**

2. $Q_{r,i} > K$

- Dans ce cas, Q_r va diminuer pour finir par tendre vers sa limite K .
- Ainsi, $[A]$ et $[B]$ augmentent alors que $[C]$ et $[D]$ diminuent.
- **La réaction a donc lieu dans le sens indirect.**

3. $Q_{r,i} = K$

- **Le système n'évolue pas car il est déjà dans son état d'équilibre.**

EXERCICES :

① EXERCICES PP145-157 n°14, 15, 33, 45