

EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE VERS UN ETAT D'EQUILIBRE. LOI DE L'EQUILIBRE CHIMIQUE



« Toute modification d'un facteur d'un équilibre chimique réversible provoque, si elle se produit seule, un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré »

Henry Louis Le Chatelier (1850-1936)

Les notions abordées dans ce chapitre seront précisées et justifiées dans le cours de thermodynamique physique et chimique de PTSI et de PT.

I – Généralité sur la notion d'équilibre

La thermodynamique classique s'intéresse tout particulièrement aux **états d'équilibre** et aux transformations d'un état d'équilibre vers un autre. Par exemple, en mécanique, un système est en **équilibre mécanique** si la somme des forces qui s'applique au système est nulle. En thermodynamique, la notion d'équilibre est plus vaste et n'intègre pas seulement l'équilibre des forces mais aussi l'équilibre d'autres grandeurs physiques. Ainsi on parle **d'équilibre thermique** (lié à la température), **d'équilibre de phase** et enfin **d'équilibre chimique** qui est le propos principal de ce chapitre. De façon simple, on peut utiliser le critère suivant pour savoir si un système est en équilibre :

Pour un **système isolé** (qui n'échange pas de matière et d'énergie avec son environnement), si aucune grandeur physique ne change au cours du temps, il est en **état d'équilibre dynamique**. Il n'y a pas de changement observable à l'échelle macroscopique.

Un système isolé peut bien sûr évoluer d'un état d'équilibre vers un autre. En effet, si une variable intensive du système (la température, la pression...) n'est pas uniforme à l'intérieur du système, elle va évoluer pour devenir uniforme. Par exemple, si la température du système n'est pas homogène, il y a transfert d'énergie sous forme de chaleur des points de température la plus élevée au point de température la plus faible jusqu'à ce que la température soit uniforme dans tout le système, ce dernier atteint alors l'équilibre thermique. Si la pression du système n'est pas homogène, il y a transfert d'énergie sous forme de travail mécanique des points de pression la plus élevée au point de pression la plus faible jusqu'à ce que la pression soit uniforme dans tout le système, ce dernier atteint alors l'équilibre mécanique.

Il ne faut pas confondre l'état d'équilibre d'un système isolé avec un **système stationnaire**. Un système est stationnaire par rapport à une variable physique si cette dernière reste constante au cours du temps, cependant, il n'y a pas d'équilibre. Par exemple, si on s'intéresse à la masse d'eau

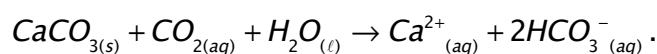
contenue dans un barrage, cette dernière peut rester constante au cours du temps, s'il y a autant d'eau qui arrive dans la retenue qu'il y a d'eau qui s'échappe des vannes.

Les systèmes stationnaires sont en général **des systèmes ouverts** qui peuvent échanger de l'énergie et/ou de la masse avec leur environnement.

II – L'équilibre chimique

2-1 Illustration

Comment les stalactites et les stalagmites, magnifiques concrétions de carbonate de calcium, ont-elles pu se former dans les grottes calcaires ? Elles sont le produit de la **réversibilité** des réactions. Le carbonate de calcium est présent sous forme de calcaire dans tous les dépôts souterrains, héritage des océans disparus. Sous l'action de l'eau infiltrée contenant du dioxyde de carbone, le calcaire se dissout en produisant des ions Ca^{2+} et HCO_3^- :



Lorsque cette eau infiltrée riche en minéraux dissous débouche dans une grotte, la réaction inverse se produit, CO_2 se dégage et le carbonate de calcium précipite :

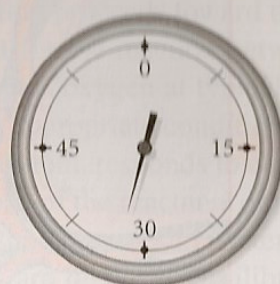
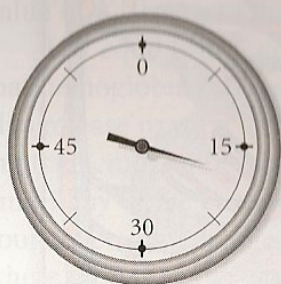
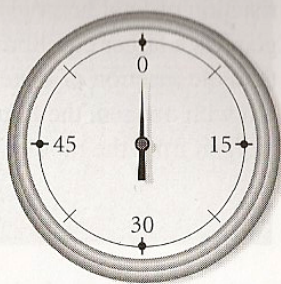


Que se serait-il passé si la solution initiale d'ions Ca^{2+} et $2HCO_3^-$ avait été placée dans un récipient fermé plutôt que laissée à l'air libre ? Au début, les ions réagissent et donnent les produits à une certaine vitesse. Les concentrations des réactifs diminuent avec le temps et la réaction devient plus lente. Cependant, en même temps, les produits H_2O , CO_2 et $CaCO_3$ commencent à se combiner pour redonner Ca^{2+} et HCO_3^- à un rythme qui s'accroît sous l'effet de l'augmentation de leurs concentrations. Il arrive à un moment où la vitesse de la réaction directe, la formation de $CaCO_{3(s)}$, et celle de la réaction inverse, la dissolution de $CaCO_{3(s)}$, deviennent égales et il ne se passe **plus rien à l'échelle macroscopique**. Le système a alors atteint **l'équilibre chimique**, un état dans lequel les deux réactions directe et inverse ont toujours lieu, mais à la même vitesse, si bien **qu'aucun changement net n'est visible**, on parle **d'équilibre dynamique**. Cet équilibre est représenté par le symbole $\rightleftharpoons$ en France ($\rightleftharpoons$ dans le reste du monde !) :

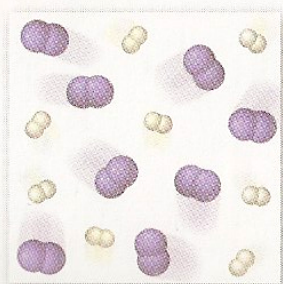
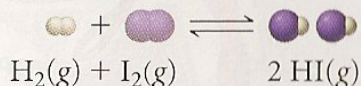


Dynamic Equilibrium

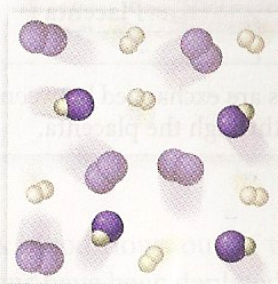
Time



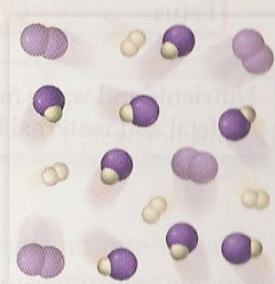
A reversible reaction



(a)



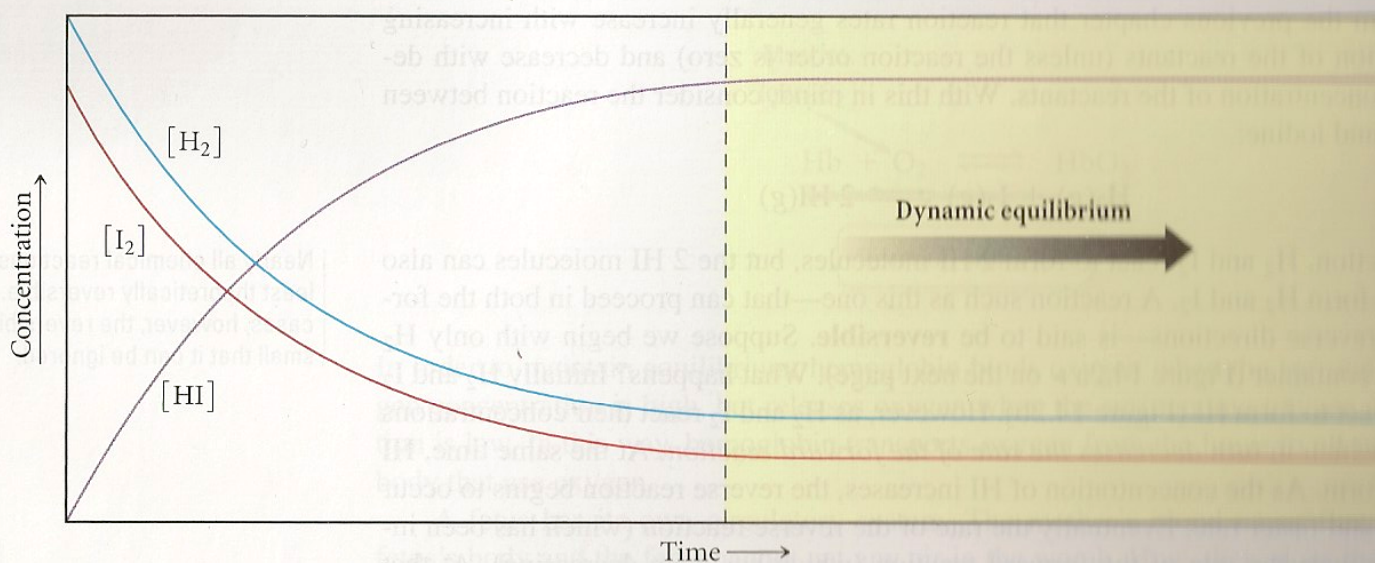
(b)



(c)



(d)



As concentration of product increases, and concentrations of reactants decrease, rate of forward reaction slows down and rate of reverse reaction speeds up.

Dynamic equilibrium: Rate of forward reaction = rate of reverse reaction. Concentrations of reactant(s) and product(s) no longer change.

▲ FIGURE 14.2 Dynamic Equilibrium Equilibrium is reached in a chemical reaction when the concentrations of the reactants and products no longer change. The molecular images on the bottom depict the progress of the reaction $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. The graph on the top shows the concentrations of H_2 , I_2 , and HI as a function of time. When equilibrium is reached, both the forward and reverse reactions continue, but at equal rates, so the concentrations of the reactants and products remain constant.

2-2 L'activité chimique

L'activité chimique est une grandeur thermodynamique introduite par G.N Lewis qui sera étudiée en détail dans le cours de deuxième année. Elle joue un rôle important dans l'étude de l'équilibre chimique. De façon simple, cette année, nous retiendrons que l'activité chimique, notée a_i , d'une espèce chimique A_i est une **grandeur intensive et sans unité** qui caractérise le « comportement » de A_i dans un système physico-chimique.

Son expression dépend de l'état de l'espèce considérée et nous retiendrons les résultats suivants (cf. cours de PT pour la justification) :

→ pour un solvant: $a_i = 1$

→ pour un soluté: $a_i = \frac{[A_i]}{C_0}$ avec $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

→ pour un solide ou liquide pur: $a_i = 1$

→ cas d'un gaz ou mélange de gaz: $a_i = \frac{P_i}{P_0}$ avec $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ (P_i = pression partielle)

Remarque importante : Dans notre cours, les gaz que l'on rencontre sont toujours supposés parfaits, on a alors $PV = nRT$. Ainsi pour un gaz parfait A_i , on a la relation utile suivante :

$$P_i = [A_i]RT \quad \text{pour un gaz parfait}$$

2.3 Le quotient de réaction

Il s'agit d'une grandeur sans dimension qui nous renseigne **sur le sens d'évolution** d'une réaction chimique. Soit une réaction chimique symbolisée par l'équation de réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$ avec ν_i les **coefficients stoechiométriques algébriques** ($\nu_i > 0$ si A_i = produit et $\nu_i < 0$ si A_i = réactif). Le quotient de réaction noté généralement Q , à un instant t , s'écrit :

$$\text{Quotient de réaction: } Q \equiv \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

Q est en général fonction de la température T , de la pression P (ou du volume V) et de la composition du mélange, c'est-à-dire de l'avancement de la réaction $\xi(t)$ à un instant donné. L'expression de Q dépend de l'écriture de l'équation de réaction.

Exercice d'application 1

- $S_{(s)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$, $Q = ?$
- $H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$, ici l'eau est le solvant, $Q = ?$

2-4 La constante d'équilibre

Lorsque la réaction chimique a **atteint l'équilibre**, la composition du mélange ne varie plus, l'avancement a atteint sa valeur d'équilibre ξ_e qui n'évolue plus dans le temps.

A l'équilibre, le quotient de réaction prend une valeur particulière très importante que l'on appelle la **constante d'équilibre**, notée généralement K , qui s'écrit :

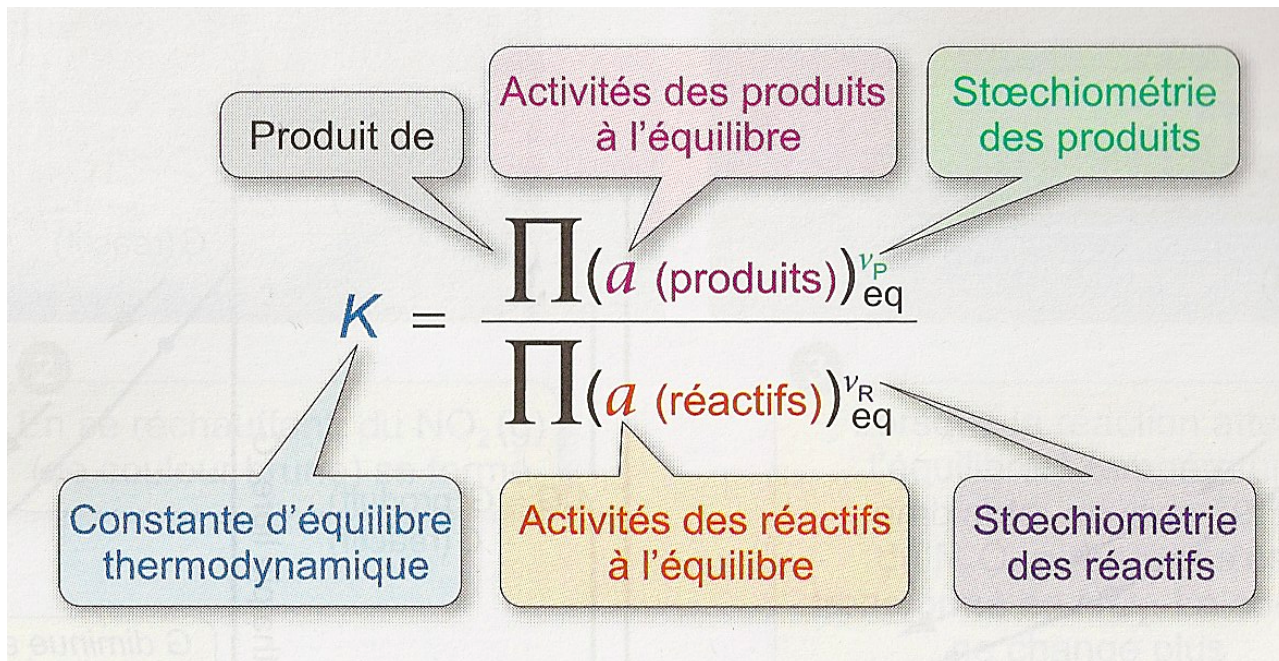
$$\text{Constante d'équilibre: } K \equiv \prod_i (a_{i,eq})^{v_i}$$

K est, par définition, le quotient de réaction à l'équilibre, $Q_{eq} = K$

Il est important de noter que :

- Les activités sont exprimées à **l'équilibre**, c'est la raison de l'indice *eq*.
- L'expression de K dépend de l'écriture de l'équation de réaction.
- La valeur numérique (sans unité) de K dépend, en plus de la réaction étudiée évidemment, uniquement de la **température**, on note pour cela $K(T)$.
- Quel que soit l'état initial (pression, composition), l'état final vérifie la valeur de $K(T)$ pour la température en question.
- L'avancement à l'équilibre, ξ_{eq} , dépend lui de l'état initial. Le système adapte ξ_{eq} pour que la valeur de $K(T)$ soit vérifiée.
- A l'équilibre, tous les réactifs et tous les produits sont présents.
- La constante d'équilibre est une **constante thermodynamique**.

Si les coefficients stoechiométriques sont non algébriques, on peut retenir le schéma suivant :



Exemple

- $S_{(s)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$, $K(25^\circ\text{C}) = 4,2 \times 10^{52}$
- $H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = HCO_{3(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$, ici l'eau est le solvant, $K(25^\circ\text{C}) = 4,2 \times 10^{-7}$

Une valeur élevée de K signifie qu'à l'équilibre les réactifs sont transformés en produits, en grande quantité : la réaction directe ($\rightarrow$) est favorisée dans ce cas.

$K \gg 1$: La réaction directe est favorisée et, à l'équilibre, les concentrations des produits sont nettement plus grandes que celles des réactifs.

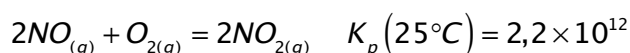
A l'inverse, une très faible valeur de K signifie que très peu de réactifs ont été transformés en produits et que la réaction inverse ($\leftarrow$) est favorisée.

$K \ll 1$: La réaction inverse est favorisée et, à l'équilibre, les concentrations des réactifs sont nettement plus grandes que celle des produits.

Lorsque la valeur de K est voisine de 1, il est difficile de savoir *a priori* laquelle des deux réactions, directe ou inverse, est favorisée. Cela dépend des nombres stœchiométriques : il est alors nécessaire de calculer les concentrations à l'équilibre pour connaître le sens de la transformation.

Exercice d'application 2

Le monoxyde d'azote, un polluant ici des automobiles, est oxydé en dioxyde d'azote dans l'atmosphère selon la réaction :



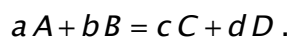
K_p est la constante d'équilibre exprimée en terme de pression.

Déterminer la constante d'équilibre K_c en terme de concentration en supposant tous les gaz parfaits.

III – Prévision du sens d'évolution d'une réaction chimique

3-1 Utilité du quotient de réaction

On considère l'équation de réaction suivante :



Si à l'instant initial, A, B, C et D **sont présents** et si la réaction conduit à l'équilibre, il faut être capable de prévoir le sens d'évolution directe ($\rightarrow$) ou inverse ($\leftarrow$).

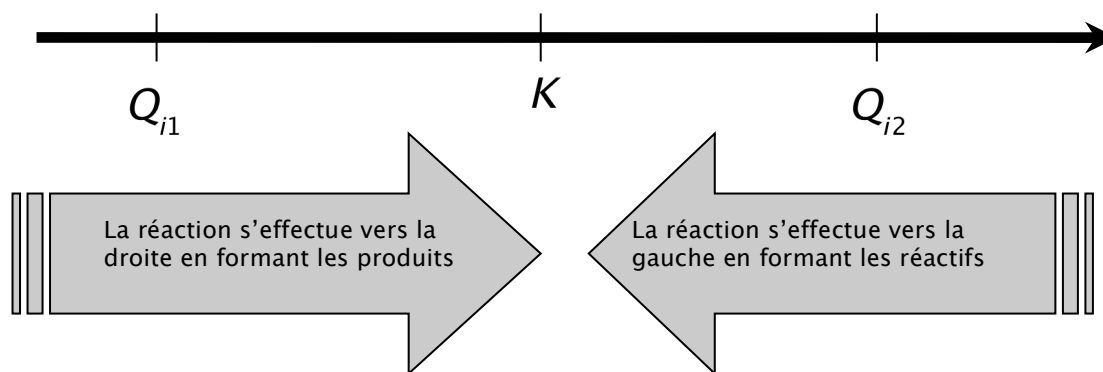
La comparaison du quotient de réaction à l'instant initial Q_i et de la constante de réaction K va nous permettre de prédire le sens d'évolution de la réaction, nous retiendrons alors :

$Q_i < K$: La réaction n'est pas en équilibre, elle évolue vers la **formation des produits** (réaction directe).

$Q_i = K$: La réaction est à **l'équilibre**.

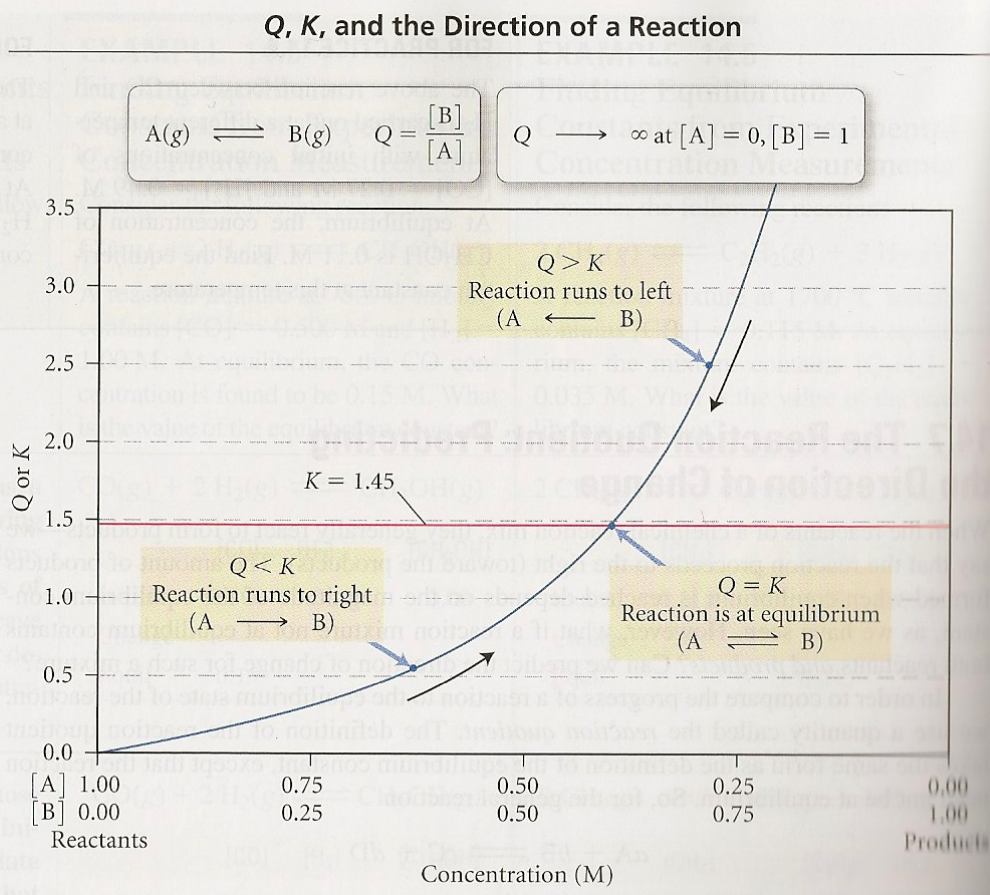
$Q_i > K$: La réaction n'est pas à l'équilibre, elle évolue vers la **formation des réactifs** (réaction inverse).

On peut retenir ces résultats à l'aide du graphique ci-dessous :



► **FIGURE 14.7 Q , K , and the Direction of a Reaction**

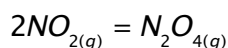
The graph shows a plot of Q as a function of the concentrations of the reactants and products in a simple reaction $A \rightleftharpoons B$, in which $K = 1.45$ and the sum of the reactant and product concentrations is 1 M. The far left of the graph represents pure reactant and the far right represents pure product. The midpoint of the graph represents an equal mixture of A and B. When Q is less than K , the reaction moves in the forward direction ($A \rightarrow B$). When Q is greater than K , the reaction moves in the reverse direction ($A \leftarrow B$). When Q is equal to K , the reaction is at equilibrium.



Exercice d'application 2

On mélange $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{NO}_{2(g)}$ et $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ dans un récipient de $1,0 \text{ L}$ à 298 K . Les gaz sont parfaits.

A cette température, la constante d'équilibre K de la réaction suivante est égale à 171 .



Dans quelle direction le système évolue-t-il ?

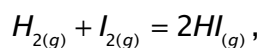
3-2 Calcul des concentrations à l'équilibre

Nous allons étudier un exemple.

Exercice d'application 3

Un récipient fermé de 0,50 L contient initialement 1,00 mol de $H_{2(g)}$ et 1,00 mol de $I_{2(g)}$. Les gaz sont parfaits.

Connaissant la valeur de la constante d'équilibre en terme de concentration de la réaction :



($K = 55,64$ à 425°C), calculez les concentrations à l'équilibre des espèces présentes dans le mélange à cette température. Commencez par remplir le tableau d'avancement :

Concentration (mol.L ⁻¹)	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	=	$2HI_{(g)}$
Initialement					
Equilibre					

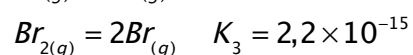
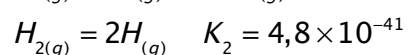
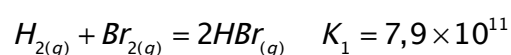
IV - Les équations de réactions et les constantes d'équilibre

Du fait de l'expression de la constante d'équilibre $K \equiv \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$, on peut noter les résultats pratiques suivants:

- Quand les nombres stœchiométriques d'une équation de réaction (préalablement ajustée) sont multipliés par un facteur donné, la constante d'équilibre correspondant à la nouvelle équation de réaction est égale à l'ancienne élevée à la puissance du facteur multiplicatif.
- Les constantes d'équilibre des équations de réaction directe et indirecte sont inverses l'une de l'autre.
- Quand on additionne les équations de réaction de plusieurs réactions pour obtenir une nouvelle équation de réaction globale, la constante d'équilibre de cette dernière est égale au produit des constantes de toutes les équations de réaction additionnées.

Exercice d'application 4

On connaît les constantes d'équilibre des réactions suivantes à 500 K.



Trouvez la valeur de la constante d'équilibre K de $H_{2(g)} + 2Br_{(g)} = 2HBr_{(g)}$.