

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

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

I – GENERALITES SUR LA NOTION D'EQUILIBRE

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**. 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.

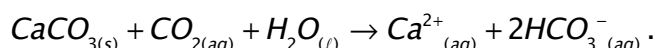
Il ne faut pas confondre l'état d'équilibre d'un système isolé avec un **système stationnaire**. Un système est stationnaire par rapport à une variable physique si cette dernière reste constante au cours du temps, cependant, il n'y a pas d'équilibre. Par exemple, si on s'intéresse à la masse d'eau contenue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

2-1 Exemple

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 = en France (\rightleftharpoons dans le reste du monde !) :



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 suivant (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)

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.

Exemple :

$$\bullet S_{(s)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}, \quad Q = \frac{a_{SO_2}}{a_S \times a_{O_2}} = \frac{P_{SO_2}/P_0}{1 \times P_{O_2}/P_0} = \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}}$$

$$\bullet H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq), \text{ ici l'eau est le solvant.}$$

$$Q = \frac{a_{H_3O^+} \times a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3} \times a_{H_2O}} = \frac{[H_3O^+]/C_0 \times [HCO_3^-]/C_0}{[H_2CO_3]/C_0 \times 1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]C_0}$$

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 :

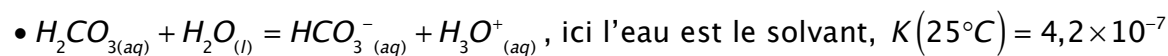
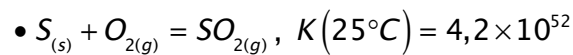
$$\text{Constante d'équilibre: } K \equiv \prod_i (a_{i,eq})^{v_i}$$

K est 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**.

Exemple :



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.

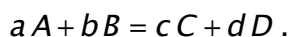
$K \ll 1$: La réaction inverse est favorisée et, à l'équilibre, les concentrations des réactifs sont nettement plus grandes que celle des produits.

Lorsque la valeur de K est voisine de 1, il est difficile de savoir *à 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.

III – PREVISION DU SENS D'EVOLUTION D'UNE REACTION 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).

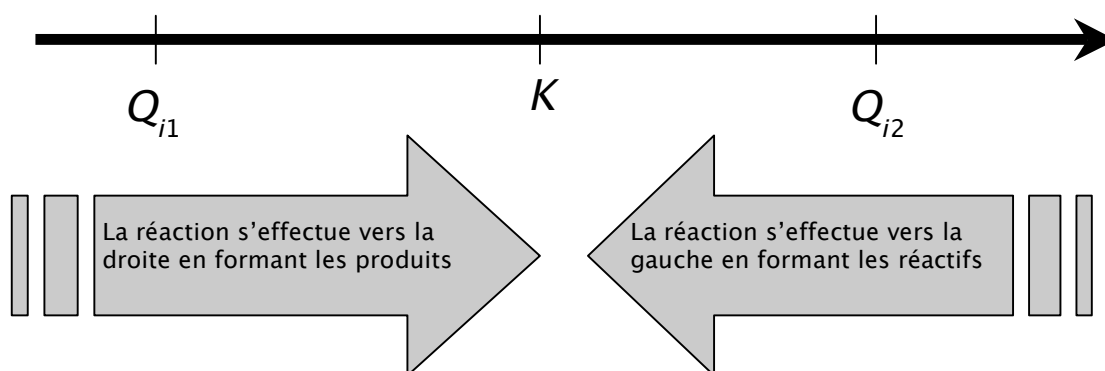
La comparaison du quotient de réaction à l'instant initial Q_i et de la constante de réaction K va nous permettre de prédire le sens d'évolution de la réaction, nous retiendrons alors :

$Q_i < K$: 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**.

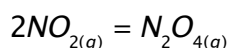
$Q_i > K$: La réaction n'est pas à l'équilibre, elle évolue vers la **formation des réactifs** (réaction inverse).

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



Exemple :

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



Dans quelle direction le système évolue-t-il ?

$$Q_i = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_i}{[\text{NO}_2]_i^2} = \frac{0,025}{0,015^2} = 1,1 \times 10^2. \text{ Comme } Q_i \text{ est inférieur à } K, \text{ la réaction évolue vers la droite et}$$

une partie de $\text{NO}_{2(g)}$ se transforme en $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$.

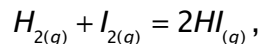
3-2 Calcul des concentrations à l'équilibre

Nous allons étudier un exemple.

Exemple:

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

Connaissant la valeur de la constante d'équilibre de la réaction :



($K = 55,64$ à 425°C), calculez les concentrations à l'équilibre des espèces présentes dans le mélange à cette température.

Effectuons un tableau d'avancement :

Concentration (mol.L ⁻¹)	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	=	$2HI_{(g)}$
Initialement	$\frac{1,00}{0,50} = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$		$2,00 \text{ mol.L}^{-1}$		0
Equilibre	$2,00 \text{ mol.L}^{-1} - x$		$2,00 \text{ mol.L}^{-1} - x$		$2x$

$$K = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = 55,64 = \left(\frac{2x}{2,00 - x}\right)^2. \text{ On a une équation du second degré en } x \text{ à résoudre ce qui}$$

nous donne :

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = 0,42 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HI]_{eq} = 3,15 \text{ mol.L}^{-1}$$

Par la suite, quand on sait que l'on calcule les grandeurs à l'équilibre, il n'est plus nécessaire de mettre l'indice *eq*.

Il est toujours utile de vérifier la réponse en recalculant la constante d'équilibre avec les concentrations que l'on a trouvées.

IV – LES EQUATIONS DE REACTIONS ET LES CONSTANTES D'EQUILIBRE

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

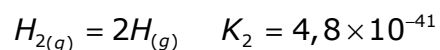
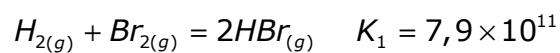
→ Quand les nombres stœchiométriques d'une équation de réaction (préalablement ajustée) sont multipliés par un facteur donné, la constante d'équilibre correspondant à la nouvelle équation de réaction est égale à l'ancienne élevée à la puissance du facteur multiplicatif.

→ 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 :

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



Trouvez la valeur de la constante d'équilibre K de :

