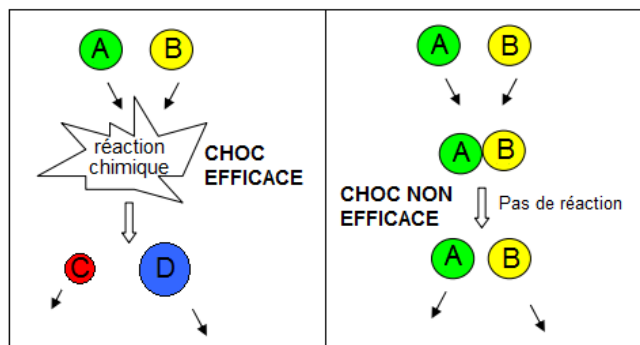


Réaction totale ou équilibre chimique ?

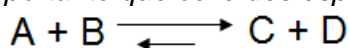


▪ Pour qu'une transformation chimique ait lieu, il faut que les entités chimiques des réactifs subissent des chocs efficaces. Ceci est le cas lorsque l'énergie des entités est suffisante pour permettre de rompre leurs liaisons.

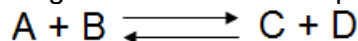
Il est aussi possible que se déroulent des chocs efficaces entre les molécules des produits formés, ce qui les transforme en molécules de réactifs :

→ **La réaction directe et la réaction inverse ont lieu simultanément dans le système.**

▪ La vitesse de la réaction directe est dans un premier temps plus importante (*car la concentration des espèces A et B est beaucoup plus importante que celle des espèces C et D*)



Lorsque les vitesses des réactions directes et inverses sont égales, le système n'évolue plus (*au niveau macroscopique*), **on atteint un équilibre** : le mélange réactionnel contient un mélange des réactifs et des produits



► ► **Certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu dans les deux sens : des réactifs forment des produits, mais ces produits peuvent à leur tour redonner les réactifs.**

► ► **Une réaction chimique ne se traduit pas toujours par la disparition complète du réactif minoritaire ; de nombreuses réactions sont partielles et aboutissent à un équilibre entre les réactifs de départ et les produits de la réaction**

Exemple:

- Dans une réaction de combustion, comme celle du propane avec l'oxygène, la réaction s'arrête lorsque l'un des deux réactifs est totalement épuisé ; ce type de réaction dans lequel le réactif minoritaire disparaît totalement est qualifié de **réaction totale, complète ou irréversible**.

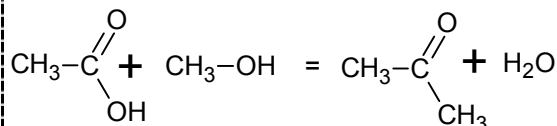
- D'autres réactions, comme l'estérification ou l'hydrolyse sont partielles et aboutissent à **un équilibre** entre les réactifs de départ et les produits de la réaction ; ce type de réaction est qualifié de réaction **réversible et incomplète**

▪ Le symbole de la simple flèche « \rightarrow » n'est pas adapté à la modélisation des réactions qui aboutissent à un état d'équilibre.

On lui préfère un symbole symétrique, le symbole « $=$ » signifiant que la réaction peut se produire dans les deux sens.

Exemple:

Réaction d'estérification



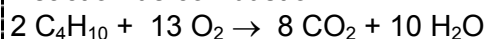
Remarque

Dans l'étude systématique des réactions chimiques à l'aide du tableau d'avancement, cela se traduit par le fait que l'avancement x atteint une valeur finale x_f qui n'est pas la valeur x_{\max} (*obtenue avec la disparition du réactif limitant, c'est-à-dire si la réaction est totale*). On peut toujours prévoir x_{\max} par la théorie, mais pour connaître x_f , il faut nécessairement disposer d'une donnée expérimentale (pH, conductance, etc...).

▪ On réservera la simple flèche « \rightarrow » aux réactions que l'on sait être totales :

Exemple:

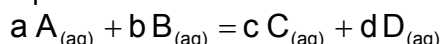
Réaction de combustion



▪ Si aucune information n'apparaît concernant la nature totale/limitée d'une réaction, on garde le symbole « $=$ », en considérant que les réactions totales constituent un cas limite (et finalement moins général) de réactions limitées.

Le quotient de réaction

▪ Étudions la réaction suivante en solution aqueuse:



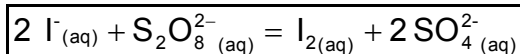
► ► Le quotient de réaction, noté Q_r , pour cette réaction dans un état donné du système est :

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

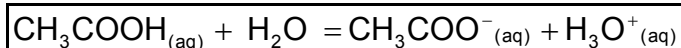
Remarques

- La valeur du coefficient de réaction s'exprime par un nombre sans unité.
- Par convention, l'eau, solvant, n'intervient pas dans l'écriture de l'expression de Q_r (même s'il intervient dans l'équation de la réaction).
- Les espèces chimiques solides n'apparaissent pas dans l'expression du quotient des réactions.

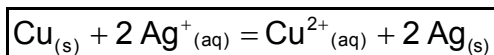
Exemples :



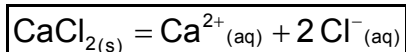
$$Q_r = \frac{[I_2] \times [SO_4^{2-}]^2}{[I^-]^2 \times [S_2O_8^{2-}]}$$



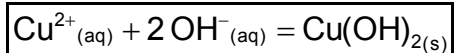
$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$



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



$$Q_r = [Ca^{2+}] \times [Cl^-]^2$$



$$Q_r = \frac{1}{[Cu^{2+}] \times [OH^-]^2}$$

La constante d'équilibre

▪ Le quotient de la réaction dépend des concentrations des réactifs et des produits. Ces concentrations évoluent au cours de la réaction : **le quotient de réaction Q_r dépend donc de l'avancement de la réaction.**

▪ Puis, à un moment donné, la réaction cesse d'évoluer (du moins au niveau macroscopique) ; la réaction a atteint alors son état d'équilibre.

► ► On appelle constante d'équilibre, notée K , le quotient de réaction lorsque la réaction a atteint son état d'équilibre

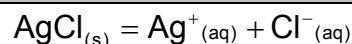
$$K = Q_{r_{eq}} = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}$$

► ► Lorsque $K \gg 1$: la réaction est considérée comme totale

▪ On peut montrer que la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction est indépendante de la composition initiale du système, **elle ne dépend que de la température.**

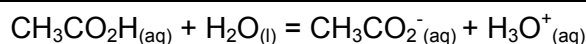
▪ La constante d'équilibre a dans certain cas un autre nom selon l'équilibre chimique :

Réaction de dissolution d'un soluté



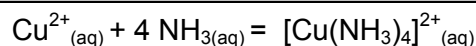
$K = K_s$: « produit de solubilité »

Réaction d'un acide avec l'eau



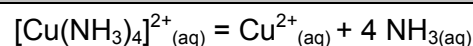
$K = K_a$: « constante d'acidité »

Réaction de formation d'un complexe



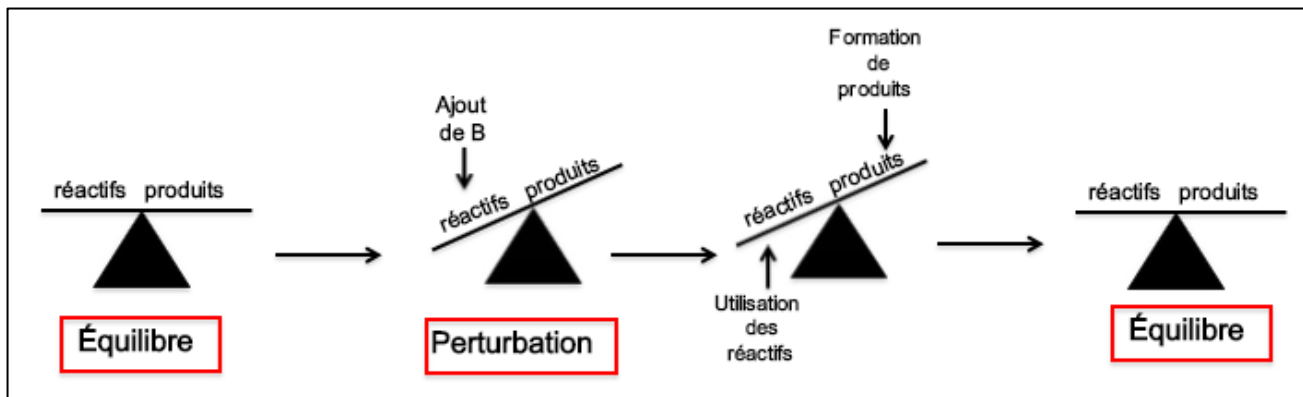
$K = K_f$: « constante de formation »

Réaction de dissociation d'un complexe

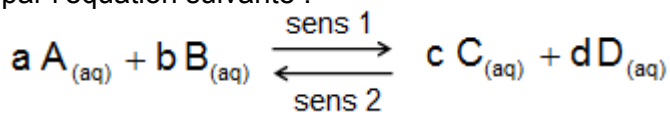


$K = K_d$: « constante de dissociation »

Evolution d'un système chimique



- Soit une transformation chimique modélisée par l'équation suivante :



$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \quad \text{et} \quad K = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \times [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \times [B]_{\text{éq}}^b}$$

Perturbation de l'état d'équilibre

- Que se passe-t-il si on perturbe un équilibre en faisant varier la température, ou la concentration des substances?

↳ L'équilibre sera momentanément rompu, l'une des deux réactions va d'abord dominer au détriment de l'autre. Puis, selon une loi valable pour la plupart des phénomènes naturels, **le système va trouver un nouvel état d'équilibre.**

Principe de Le Chatelier (1850-1936) :

« Si un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, il réagit de façon à s'opposer à cette perturbation. La réaction capable de diminuer la perturbation est favorisée »

Application

- Si la concentration d'un des constituants *augmente*, le système évolue dans le sens de sa *disparition*.
- Réciproquement si la concentration d'un des constituants *diminue*, le système évolue dans le sens de sa *formation*.

Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique

(1) lorsque $Q_r < K$

Le système évolue de façon à obtenir $Q_r = K$

Pour cela, Q_r doit augmenter : les concentrations des produits doivent alors augmenter et les concentrations des réactifs doivent diminuer.

Ceci implique la consommation des réactifs au profit de la fabrication des produits, donc la réaction évolue dans le sens direct 1.

Remarque

Dès que les réactifs se forment, la réaction dans le sens 2 est alors possible ; mais la concentration des produits étant faible, la réaction dans le sens 2 a une cinétique faible et globalement **la réaction se fait dans le sens 1**

(2) lorsque $Q_r = K$

L'état d'équilibre est atteint. Macroscopiquement, le système n'évolue plus.

Remarque :

Les concentrations de ces espèces n'évoluent pas au **niveau macroscopique**, et restent donc constantes, mais cela n'indique pas qu'au **niveau microscopique**, plus rien ne se passe...

En réalité la vitesse dans un sens est « compensée » par la vitesse dans l'autre sens.

(3) lorsque $Q_r > K$

Le système doit évoluer dans le sens 2, sens de la consommation des espèces C et D afin de diminuer les concentrations [C] et [D] et d'augmenter les concentrations [A] et [B], correspondant à la diminution de Q_r