

## Séquence 1

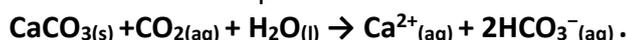
## Les équilibres chimiques

## A. Réaction totale ou équilibre chimique ?

## A.1. Réversibilité des réactions chimiques

Comment les stalactites et les stalagmites, magnifiques concrétions de carbonate de calcium, ont-elles pu se former dans les grottes calcaires ?  $\hookrightarrow$  **Elles sont le produit de la réversibilité des réactions.**

▪ Le **carbonate de calcium** est présent sous forme de calcaire  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  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  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  :

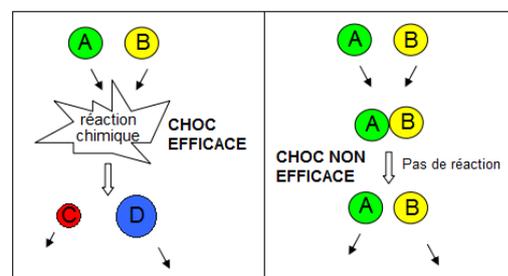


Lorsque cette eau infiltrée riche en minéraux dissous débouche dans une grotte, la réaction inverse se produit, le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  se dégage et le carbonate de calcium précipite :



## A.2. Les équilibres chimiques

▪ 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.



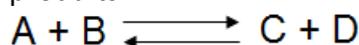
Il est aussi possible que se déroulent des chocs efficaces entre les molécules des produits formés, ce qui les transforme en molécules de réactifs :

$\rightarrow$  **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 : les réactifs forment les 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**

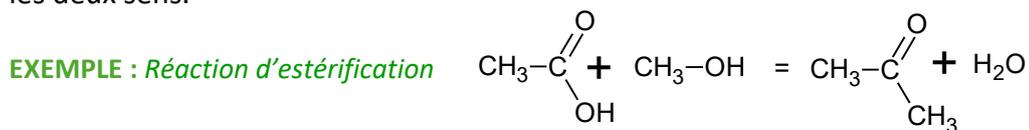
## EXEMPLE :

- 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.



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



▪ 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.

## B. Le quotient de réaction

### B.1. Définition

▪ Le quotient de réaction est une grandeur sans unité qui nous renseigne sur l'évolution d'une réaction chimique

▪ Soit la réaction suivante en solution aqueuse :  $a \text{A}_{(\text{aq})} + b \text{B}_{(\text{aq})} = c \text{C}_{(\text{aq})} + d \text{D}_{(\text{aq})}$

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

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

#### REMARQUE :

- 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.

#### EXEMPLE :

$2 \text{I}_{(\text{aq})}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}{}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}{}_{(\text{aq})}$	$Q = \frac{[\text{I}_2] \times [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{I}^-]^2 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}$
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-{}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+{}_{(\text{aq})}$	$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
$\text{Cu}_{(\text{s})} + 2 \text{Ag}^+{}_{(\text{aq})} = \text{Cu}^{2+}{}_{(\text{aq})} + 2 \text{Ag}_{(\text{s})}$	$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$
$\text{CaCl}_{2(\text{s})} = \text{Ca}^{2+}{}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^-{}_{(\text{aq})}$	$Q = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^2$
$\text{Cu}^{2+}{}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^-{}_{(\text{aq})} = \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	$Q = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2}$

## B.2. Valeur du quotient de réaction à l'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 dépend donc de l'avancement de la réaction.**
- A 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'EQUILIBRE**, notée **K**, le quotient de réaction lorsque la réaction a atteint son état d'équilibre

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

► Si  $K > 10^4$  : la réaction est considérée comme totale

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

Dissolution d'un soluté		
$\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	$K = K_s$	<b>produit de solubilité</b>
Réaction d'un acide avec l'eau		
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$K = K_a$	<b>constante d'acidité</b>
Autoprotolyse de l'eau		
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$K = K_e$	<b>produit ionique de l'eau</b>

- 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.**

## C. Evolution d'un système chimique

- Une transformation chimique est modélisée par l'équation suivante :  $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \xrightleftharpoons[\text{sens 2}]{\text{sens 1}} c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$

**Le quotient de réaction est**

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

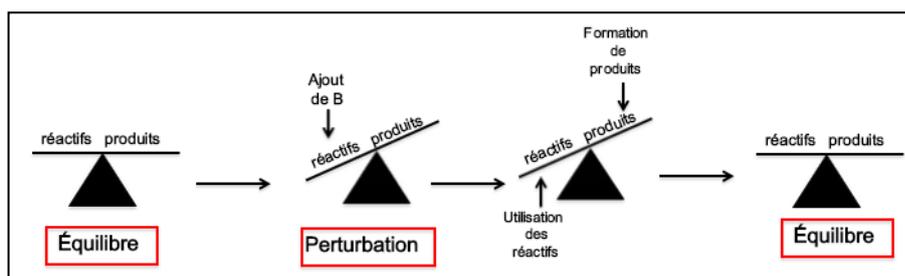
**La constante d'équilibre est**

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

### C.1. Perturbation de l'état d'équilibre

Supposons que la réaction précédente ait atteint son état d'équilibre

- Que se passe-t-il si on perturbe l'équilibre en faisant varier la concentration (ou la température), 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 »*

#### **EXEMPLE : Variation de la concentration des substances**

- 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.

#### **EXEMPLE : Variation de la température**

- Lorsque la réaction est **endothermique**, elle consomme de l'énergie pour se produire. Si on augmente la température, c'est-à-dire que l'on apporte de l'énergie, la réaction la consomme et la réaction est facilitée
- Lorsque la réaction est **exothermique**, elle dégage de l'énergie lorsqu'elle se produit. Si on augmente la température, c'est-à-dire que l'on apporte de l'énergie, on ne facilite en rien la réaction, et, au contraire, on s'oppose à son déroulement

## **C.2. Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique**

▪ Si à l'instant initial les espèces A, B, C et D sont présentes dans le milieu réactionnel, comment peut-on prévoir dans quel sens la réaction va se dérouler spontanément ?

↳ On calcule le quotient de réaction initial  $Q_i$

### **(1) lorsque $Q_i < K$**

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

Pour cela,  $Q$  doit augmenter : les concentrations [C] et [D] des produits doivent alors augmenter et les concentrations [A] et [B] des réactifs doivent diminuer.

Ceci implique la consommation des réactifs A et B au profit de la fabrication des produits C et D :

↳ **la réaction évolue dans le sens direct 1.**

### **(2) lorsque $Q_i = K$**

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 $Q_i > K$**

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

Pour cela,  $Q$  doit diminuer : les concentrations [C] et [D] des produits doivent alors diminuer et les concentrations [A] et [B] des réactifs doivent augmenter.

Ceci implique la consommation des produits C, et D au profit de la fabrication des réactifs A et B :

↳ **la réaction évolue dans le sens indirect 2.**