

# CHAPITRE 2 : ÉTAT D'ÉQUILIBRE ET ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Novembre 2021

# THÈME 1 - CHAPITRE 2 : 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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  $\text{CH}_3\text{COONa}$  qui va libérer la base faible  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  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  $\tau$  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