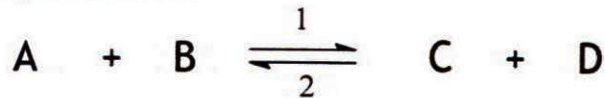


## L'équilibre chimique

- L'équilibre chimique est un *phénomène dynamique*, c'est à dire :

L'équilibre chimique ne signifie pas que tout est arrêté et qu'aucune transformation chimique ne s'effectue, mais que les deux réactions (directe [1] et inverse [2]) se font à la même vitesse.

Soit l'équilibre chimique suivant :



Dans cette réaction, les produits C et D ont une stabilité du même ordre de grandeur que la stabilité des réactifs A et B, d'où les deux flèches de la même taille dans les deux sens (1 et 2). On arrive ici à un équilibre chimique noté par une double flèche. En effet, **lorsque l'équilibre est atteint**, à chaque seconde, il y aura autant de molécules A et B qui disparaissent (→) que de molécules A et B qui se reforment à partir de C et D (←).

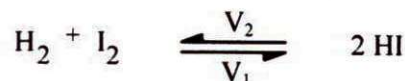
**ATTENTION** : les concentrations des réactifs et des produits sont généralement très différentes lorsque l'équilibre chimique est atteint !

Exemple :  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$   $K = 50$  à  $25^\circ C$   
 Lorsque l'équilibre est atteint, on peut avoir  $[HI]_{eq} = 5M$   $[H_2]_{eq} = 1M$   
 $[I_2]_{eq} = 0,5M$

L'équilibre chimique peut être déplacé plutôt dans un sens ou plutôt dans un autre.

- Exemple :  $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$   $\Rightarrow K = 10^{-10}$   
 concentrations très faibles de  $Ag^+(aq)$  et de  $Cl^-(aq)$  à l'équilibre ! déplacé vers la gauche
- Exemple :  $Ag^+(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons AgI(s)$   $\Rightarrow K = 10^{16}$   
 concentrations très faibles de  $Ag^+$  et de  $I^-$  à l'équilibre ! déplacé vers la droite

Exemple d'un équilibre dynamique : la réaction de formation de HI à partir de  $H_2$  et de  $I_2$ . L'équation chimique de cette réaction est la suivante :



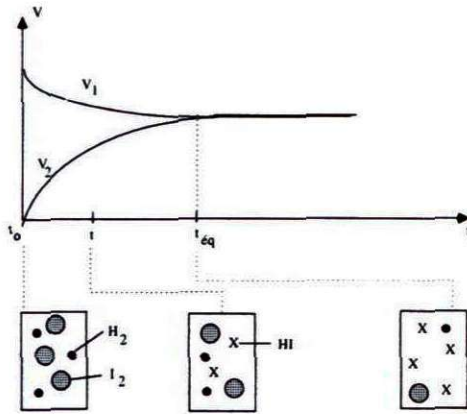
Cette réaction est réversible, c'est à dire que HI peut reformer  $H_2$  et  $I_2$  (par la réaction inverse).

- Au début il n'y a que  $H_2$  et  $I_2$ ,  $V_1$  sera donc beaucoup plus grand que  $V_2$ .
- À mesure que HI se forme,  $V_2$  (inverse) augmentera et  $V_1$  diminuera (directe). À un certain moment on aura  $V_1 = V_2$ , lorsque le système sera à l'équilibre.
- À partir de ce moment les concentrations de  $H_2$ ,  $I_2$  et HI ne vont plus varier, on dit que l'on a atteint l'équilibre chimique (dynamique).

Cet équilibre est plus ou moins déplacé *en faveur des réactifs ou des produits*, on dit alors que l'équilibre est *déplacé* vers la gauche ou vers la droite.

- À  $t_0$  il n'y a que  $H_2$  et  $I_2$ . Par exemple  $[H_2] = [I_2] = 1 \text{ M}$  et  $[HI] = 0 \text{ M}$ .
- La vitesse de réaction  $V_1$  est maximale à  $t_0$  puis diminue régulièrement.  $V_2$  est nulle à  $t_0$  puis augmente régulièrement.
- À  $t_{eq}$ ,  $V_1 = V_2$ , et les molécules de HI se forment à la même vitesse qu'elles se détruisent, on atteint alors une situation d'équilibre chimique. Les  $[H_2]$ ,  $[I_2]$  et  $[HI]$  restent constantes. Cela ne signifie pas forcément qu'elles sont égales !

Le schéma ci-dessous illustre cet équilibre :



### Applications de l'équilibre chimique : températures de fusion et d'ébullition

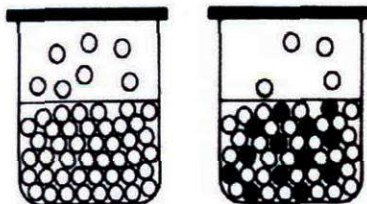
Les variations des températures d'ébullition et de fusion des solutions en fonction de la concentration du soluté s'expliquent très bien à partir de la notion d'équilibre chimique. Cette étude va permettre de mieux comprendre cette notion.

#### a) Pression de vapeur des solutions

Un liquide (un solide aussi) est toujours en équilibre avec sa vapeur.

C'est pourquoi si l'air d'une pièce est très sec, une solution aqueuse va s'évaporer petit à petit tant que la pression de vapeur de  $H_2O$  dans la pièce sera moins importante que celle de la solution.

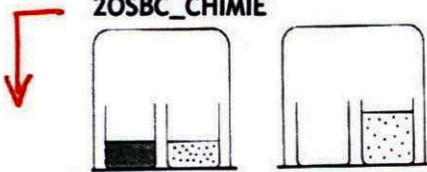
Quand on dissout un soluté dans un solvant, cela *diminue la pression de vapeur de ce dernier* :



Solvant pur et solution avec un soluté non volatil

**Exercice :** expliquer l'expérience suivante.

Deux verres sont à moitié remplis, l'un avec de l'eau pure et l'autre avec de l'eau salée (solvant :  $H_2O$  et soluté  $NaCl$ ). On les place dans une enceinte fermée pour isoler le système, on attend pendant plusieurs jours que l'équilibre chimique se fasse. On observe finalement que l'un des verres se vide et l'autre se remplit d'eau.



### b) élévation de la température d'ébullition

La température d'ébullition d'un liquide est le moment où sa pression de vapeur est égale à la pression atmosphérique.

Si on abaisse sa pression de vapeur avec un soluté, il faudra donc davantage chauffer la solution pour que sa pression de vapeur atteigne la pression atmosphérique. Cette augmentation est généralement très petite et a peu d'importance dans la vie pratique (une solution aqueuse de sucre 0.1M bout à -100.05°C à une pression de 1 atmosphère.....).

### c) Abaissement de la température de solidification

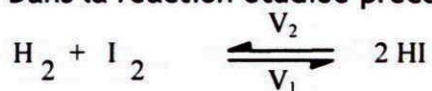
Le raisonnement est similaire au précédent.

La présence du soluté fait diminuer la vitesse à laquelle les molécules du liquide retournent en phase solide. La vitesse de passage de l'état solide à l'état liquide reste cependant inchangée. Ainsi, pour une solution aqueuse qui contient suffisamment d'un soluté ionique (comme NaCl, par exemple), seule la phase liquide existera encore à une température égale à 0°C. Les implications pratiques de ce phénomène sont importantes.

- L'eau de mer ne gèle qu'en dessous de -7°C environ.
- On procède souvent à l'épandage de sels (électrolytes forts, complètement dissociés dans H<sub>2</sub>O) sur les trottoirs et sur les routes, pour empêcher la formation de glace qui rendrait la circulation périlleuse.

### La constante d'équilibre

Dans la réaction étudiée précédemment, on a constaté que :



- On a mesuré les vitesses  $V_1$  et  $V_2$ , puis on a déterminé expérimentalement les lois de vitesse pour les deux réactions de sens opposés.
- $V_1 = k_1 [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$  et  $V_2 = k_2 [\text{HI}]^2$   $k_1$  et  $k_2$  étant les constantes de vitesse.
- À l'équilibre on a  $V_1 = V_2$  donc  $k_1 [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2$  d'où on tire :

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Cela signifie que lorsque l'état d'équilibre est atteint, il y a un rapport constant entre  $[\text{HI}]^2$  et  $[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$ . Cette constante  $K$  est appelée : Constante d'équilibre pour cette réaction.

- La constante d'équilibre dépend de la température uniquement et elle n'est valable que pour la réaction considérée.

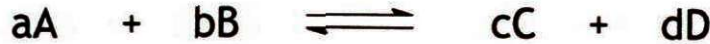
(pas au test)

2113

Septembre 2010!

**La loi d'action de masse, ou loi de Guldberg et Waage**

On peut généraliser les résultats précédents à toute réaction *chimique quelconque* :



Où a, b, c, d sont les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique

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

**Signification de la constante d'équilibre K**

La constante d'équilibre K peut prendre des valeurs très diverses. Ces valeurs permettent de prédire dans quel sens sera déplacé l'équilibre chimique.

Exemples :

- $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$   $K = 10^{10}$  à  $25^\circ\text{C}$   
Cela signifie qu'il n'y a pratiquement pas de NaCl non dissocié. La réaction est complètement déplacée vers la droite : *très peu de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{Cl}^-$  à l'équilibre*
- $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$   $K = 10^{-10}$  à  $1727^\circ\text{C}$   
De même dans l'équilibre suivant, on peut considérer que la réaction est complètement déplacée vers la gauche : *très peu de  $\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2$  à l'équilibre*
- $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$   $K = 45,9$  à  $490^\circ\text{C}$   
Dans ce cas là toutes les molécules existent à une concentration importante, et on ne peut pas négliger le numérateur ou le dénominateur.

**Équilibre dans les mélanges hétérogènes**

L'expression de K se simplifie lorsqu'il apparaît des corps solides ou liquides dans l'équation chimique.

Exemple:



- Zn et Cu sont des solides, alors que  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sont en solution aqueuse.  $[\text{Cu}^{2+}]$  et  $[\text{Zn}^{2+}]$  peuvent varier alors que  $[\text{Cu}]$  et  $[\text{Zn}]$  sont constantes.
- Si on ajoute ou on retranche un peu de Zn ou de Cu, le volume du solide augmente ou diminue mais  $[\text{Zn}]$  et  $[\text{Cu}]$  dans le solide restent constantes. *(comme  $[\text{Cu}]$  et  $[\text{Zn}]$  sont des constantes (tant qu'il reste du solide) on peut directement les intégrer dans la constante d'équilibre qui sera alors nommée  $K'$  !)*

On peut alors définir une nouvelle constante  $K' = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ , où  $K' = K \cdot \frac{[\text{Zn}]}{[\text{Cu}]}$

**Déplacement de l'équilibre chimique**

Nous avons vu que K a une valeur définie pour une certaine température. Une fois que l'état d'équilibre est atteint, les concentrations des réactifs et des produits ne varient plus, tant que le système n'est pas perturbé.

Que se passera-t-il si on perturbe un équilibre en faisant varier la température, la pression ou la concentration des réactifs ou des produits ?

- L'équilibre sera momentanément rompu, mais selon une loi valable pour la plupart des phénomènes naturels : le système évolue vers un nouvel état d'équilibre..... L'une des deux réactions va dominer au détriment de l'autre.
- On peut facilement prévoir dans quel sens va se déplacer l'équilibre soumis à une contrainte physique (comme une variation de la température, de la pression ou des concentrations).

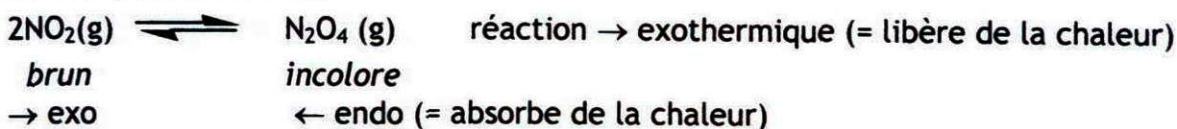
### Principe de Le Chatelier (1850-1936)

Si un système à l'équilibre est soumis à une contrainte (variations de la pression, de la température ou des concentrations), il réagit de façon à s'opposer..... à cette contrainte. La réaction capable d'éliminer..... cette contrainte est favorisée.

- Réaction de gauche à droite  $\longrightarrow$  réaction directe.....
- Réaction de droite à gauche  $\longleftarrow$  réaction inverse.....

### Influence de la température sur la constante d'équilibre

Soit l'équilibre suivant:



Si la contrainte correspond à une élévation de la température, l'équilibre est rompu..... et va se déplacer vers la gauche..... car ainsi le système peut éliminer..... l'excès de chaleur (réaction  $\leftarrow$ , qui est endothermique).

- *T augmente* : équilibre déplacé vers la gauche  $\longleftarrow$  (= réaction inverse)
- *T diminue* : équilibre déplacé vers la droite  $\longrightarrow$  (= réaction directe)

Autre exemple : la lampe à vapeurs d'iode.

Les lampes ordinaires sont constituées d'un filament de tungstène. Si on le porte à une température trop élevée, le métal s'évapore, le fil s'amincit, son diamètre diminue, la température s'élève (loi de Joule :  $P = U \cdot I$ ) et il fond.

La lampe à iode est constituée d'un filament de zirconium et l'ampoule renferme de l'iode  $\text{I}_2$  à basse pression. Ainsi, à la température de fonctionnement du filament, on a la réaction suivante, qui est réversible :



La réaction directe ( $\rightarrow$ ) est endothermique.

la réaction inverse ( $\leftarrow$ ) est exothermique.

Comme la réaction inverse est endothermique, une élévation de la température déplace l'équilibre à droite. Si le diamètre du filament s'amincit en un certain point, la température s'élève. Le  $\text{ZrI}_4$  gazeux proche de ce point très chaud se décompose pour donner Zr solide qui se dépose sur le fil et augmente ainsi son diamètre. La réaction inverse se produit là où le filament est le plus épais. Le diamètre du fil reste constant sur toute sa longueur, on peut ainsi fortement élever la température du fil et donc son pouvoir éclairant.

## Influence de la pression sur l'équilibre chimique

Considérons encore la réaction :



brun

incolore

La réaction  $\rightarrow$  est exothermique

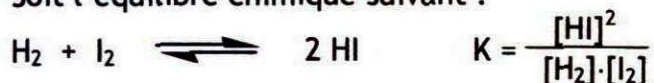
la réaction  $\leftarrow$  est endothermique

On sait qu'une mole de gaz occupe aux conditions standard de pression et de température, un volume de 22,4 litres.

- Si l'on fait totalement réagir deux moles de NO on ne forme qu'une seule mole de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Le volume occupé par les produits vaut donc la moitié de celui occupé par les réactifs.
- En réduisant (compression) le volume du système, l'équilibre se déplacera vers la droite afin de diminuer la contrainte. Ceci s'explique aussi très bien par la théorie des collisions : les chocs entre molécules de  $\text{NO}_2$  sont plus fréquents à haute pression qu'à basse pression !

## Influence de la concentration sur l'équilibre chimique

Soit l'équilibre chimique suivant :



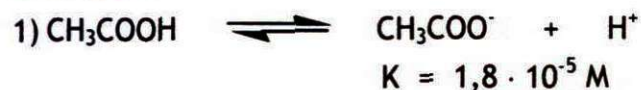
Si on augmente la concentration de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), le dénominateur de l'expression mathématique de la constante d'équilibre ci-dessus augmente.

- Il faut donc que  $[\text{I}_2]$  diminue et que  $[\text{HI}]$  augmente pour rétablir l'équilibre, puisque  $K$  est constant et doit le rester.
- La théorie des collisions est toujours en accord avec le nouvel équilibre : s'il y a plus de  $\text{H}_2$ , les molécules de  $\text{H}_2$  rencontreront plus facilement des molécules de  $\text{I}_2$  pour former du HI. On assiste donc bien à un déplacement de l'équilibre vers la droite !

Exemples :  $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

- Si on ajoute du  $\text{H}_2$  au système à l'équilibre  $\Rightarrow$  équilibre déplacé vers la droite pour éliminer la contrainte
- Si on enlève du  $\text{NH}_3$  au système à l'équilibre  $\Rightarrow$  équilibre déplacé vers la droite pour éliminer la contrainte

## Exercices



- Déterminer la concentration de chaque ion à l'équilibre, sachant que la concentration de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est de 2M à l'équilibre.
- On a mis 20 grammes d'acide acétique dans un récipient puis on a complété le tout à un litre avec de l'eau. Déterminer la concentration de chaque espèce en solution et à l'équilibre.

2) Soit la réaction :



- La réaction  $\rightarrow$  est endothermique.
- Faut-il augmenter ou diminuer la température pour favoriser la formation de NO ?  $\Rightarrow$  il faut augmenter  $T$  et on favorise la réaction endo ( $\rightarrow$ )  $\Rightarrow [\text{NO}] \uparrow$
- Faut-il diminuer ou augmenter la pression pour favoriser la formation de NO ? On ne peut rien faire car  $V(\text{réactifs}) = V(\text{produits})$

3) Soit la réaction :



- a) La réaction  $\rightarrow$  est exothermique.  
 b) Faut-il augmenter ou diminuer la température pour favoriser la formation de  $\text{SO}_3$ ? Il faut diminuer T et on favorise la réaction exo ( $\rightarrow$ )  $\Rightarrow$   $[\text{SO}_3]$  ?  
 c) Faut-il diminuer ou augmenter la pression pour favoriser la formation de  $\text{SO}_3$ ? il faut augmenter p car  $V(\text{réactifs}) > V(\text{produits})$   
 $3 \text{ gaz } (2M) \quad 2 \text{ gaz}$

4) Soit la réaction (dans un gazogène) :



Indiquer quelles sont les conditions qui favorisent la formation de CO (réaction hétérogène, haute ou basse pression, haute ou basse température).

5) L'ammoniac s'obtient par la réaction de synthèse :



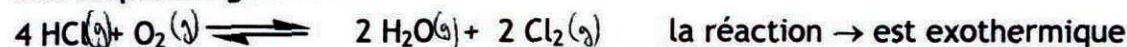
À la pression ordinaire, le rendement en  $\text{NH}_3$  à  $550^\circ$  est de 0,07% à  $650^\circ$  de 0,03% et à  $750^\circ$  il n'est plus que de 0,016%. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

6) La réaction en solution aqueuse :



est-elle réversible ? On connaît  $K_s(\text{AgCl}) = 2.8 \cdot 10^{-10}$ , sachant que  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ . Dans le cas de la formation d'un précipité (ici  $\text{AgCl}$ ), on appelle  $K_s$  constante de solubilité de  $\text{AgCl}$ .

7) Soit l'équilibre gazeux :



Qu'advient-il :

- a) En présence de déshydratant (élimine  $\text{H}_2\text{O}$  formée) ? on déplace vers la droite car la  $[\text{H}_2\text{O}]$  et le système élimine la contrainte en déplaçant l'équilibre vers la droite!  
 b) Si on diminue  $[\text{O}_2]$ . déplacé vers la gauche  
 c) Si la pression augmente ?  
 d) Si on refroidit le système ?

(la réaction exo est favorisée  $\Rightarrow$  déplacé vers la droite ( $\rightarrow$ ) pour éliminer la contrainte.)

déplacé vers la gauche car  $V(\text{réactifs}) > V(\text{produits})$   
 $5 (4+1) \text{ gaz} \quad 4 (2+2) \text{ gaz}$

3)

Réponse 5) Plus T ↑ moins il y a de produit formé  
 $\Rightarrow$  la réaction directe doit être exothermique car la contrainte n'est pas éliminée de ce fait  
 [ si elle était endo, on aurait de plus en plus de produits ] (1)