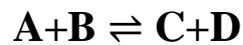


Les équilibres chimiques

1 Définition

Considérons un système fermé qui est le siège de la réaction chimique suivante :



Lorsqu'on part d'un état initial quelconque du système, la thermodynamique chimique indique que ce système va évoluer de façon à minimiser son enthalpie libre G . Selon l'état de départ, cette évolution pourra se faire soit dans le sens 1 (sens direct), soit dans le sens 2 (sens indirect).

Un système physico-chimique évoluera de manière irréversible jusqu'à ce qu'il atteigne un état dans lequel l'équilibre thermique et mécanique est atteint et dont la composition des espèces (réactifs et produits) ne varie plus. Cet état est appelé état d'équilibre du système physico-chimique.

On peut distinguer deux cas :

- Le mélange à l'équilibre a des concentrations significatives tant en produits qu'en réactifs. On parlera de réaction limitée.
- Le mélange à l'équilibre a des concentrations en produits très largement supérieures à celles en réactifs. On parlera dans ce cas de réaction totale.

Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible, il peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variables d'état (P, T, C).

- Si l'équilibre est réalisé entre des constituants se trouvant dans la même phase, il est dit **homogène**.
- Si les constituants se trouvent dans des phases différentes, il est dit **hétérogène**.

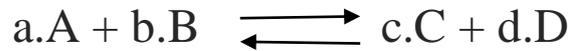
Exemples :

Equilibre hétérogène : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Equilibre homogène : $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$

2 Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.

La formule de la constante d'équilibre a pu être mise en évidence sur base de résultats expérimentaux.



A,B = réactifs C,D = produits	<ul style="list-style-type: none">• a,b,c,d : coefficients stœchiométriques.• [A],[B],[C], [D] : les concentrations molaires respectives des réactifs et des produits.• P_A, P_B, P_C et P_D les pressions respectives des réactifs et des produits.• X_A, X_B, X_C et X_D les fractions molaires des réactifs et des produits.
--	--

K_c = notation de la constante d'équilibre exprimée en fonction des concentrations.

La loi d'action de masse relative aux concentrations s'écrit :

$$K_c = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

K_c ne dépend que de la température.

- Si K_c est grand \longrightarrow on tend vers la réaction complète.
- Si K_c est très petit \longrightarrow on tend vers une réaction impossible.

La loi d'action de masse relative aux pressions partielle s'écrit :

$$K_p = (P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b$$

K_p ne dépend que de la température.

La loi d'action de masse en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_x = (X_C)^c \cdot (X_D)^d / (X_A)^a \cdot (X_B)^b$$

K_p ne dépend que de la température.

Relation entre les trois constantes K_p , K_c et K_x :

D'après l'équation des gaz parfaits que :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \implies P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

Remplaçons les pressions partielles par leurs valeurs en fonction des concentrations :

$$K_p = (P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b = ([C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b) RT^{(c+d)-(a+b)}$$

D'autre part, on sait que selon la loi des gaz parfaits la pression totale P est donnée par la relation :

$$P = \frac{\sum n_i RT}{V} \quad \text{et la pression partielle } P_i \text{ relative à un constituant } i \text{ est donnée par}$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT \quad \text{On sait également que } X_i, \text{ la fraction molaire relative à un constituant } i \text{ est:}$$
$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\implies X_i = \frac{P_i}{P} \implies P_i = X_i P$$

En remplaçant les pressions partielles par leurs valeurs en fonctions des fractions molaires dans l'expression de K_p , on obtient :

$$K_p = (P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b = (X_C)^c \cdot (X_D)^d / (X_A)^a \cdot (X_B)^b \cdot P^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\implies \boxed{K_p = K_x P^\Delta}$$
$$\boxed{K_p = K_x P^\Delta = K_c (RT)^\Delta}$$

Remarque :

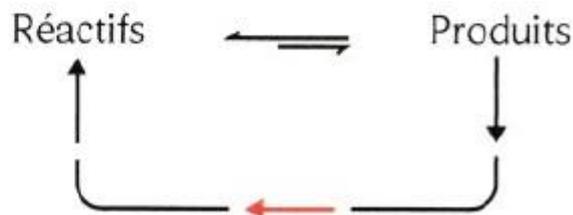
Si le système est en phase gazeuse, les trois constantes sont applicables, par contre, si le système est en phase liquide, on ne peut appliquer que K_x et K_c .

3 Déplacement de l'équilibre (effet de différents facteurs sur l'équilibre)

- Puisqu'à l'équilibre les vitesses des réactions directes et inverses sont égales, les facteurs qui modifient les vitesses de réaction auront un effet sur l'équilibre.
- Si $V_{\text{réaction directe}} > V_{\text{réaction inverse}}$:
- La formation de produit sera favorisée



- Si $V_{\text{réaction inverse}} > V_{\text{réaction directe}}$:
- La formation de réactif sera favorisée



Loi de modération de LE CHÂTELIER.

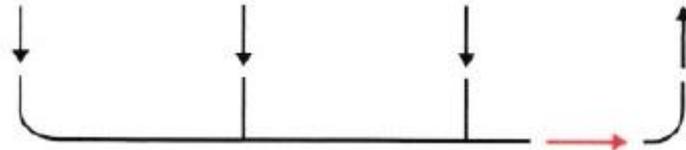
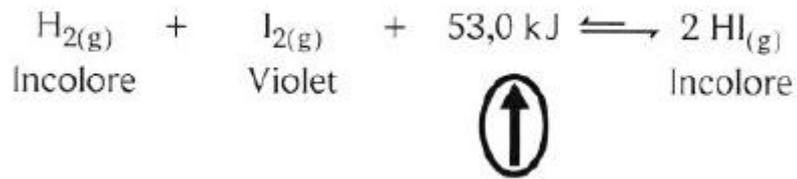
Soit un système en équilibre. Lorsque l'on modifie un des facteurs de l'équilibre, le système évolue dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification.

3.1 Effet de la température.

Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où $\Delta_r H$ est positif

Exemple d'une réaction endothermique:

Une augmentation de température favorise la réaction directe

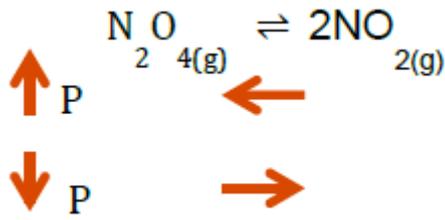


De même, une diminution de température favorisera la réaction inverse.

Changement imposé	Schématisation
Augmentation de la température	$\text{Réactifs} \rightleftharpoons \text{Produits} + \text{Énergie}$
	$\text{Réactifs} + \text{Énergie} \rightleftharpoons \text{Produits}$
Diminution de la température	$\text{Réactifs} \rightleftharpoons \text{Produits} + \text{Énergie}$
	$\text{Réactifs} + \text{Énergie} \rightleftharpoons \text{Produits}$

3.2 Variation de la pression totale.

Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

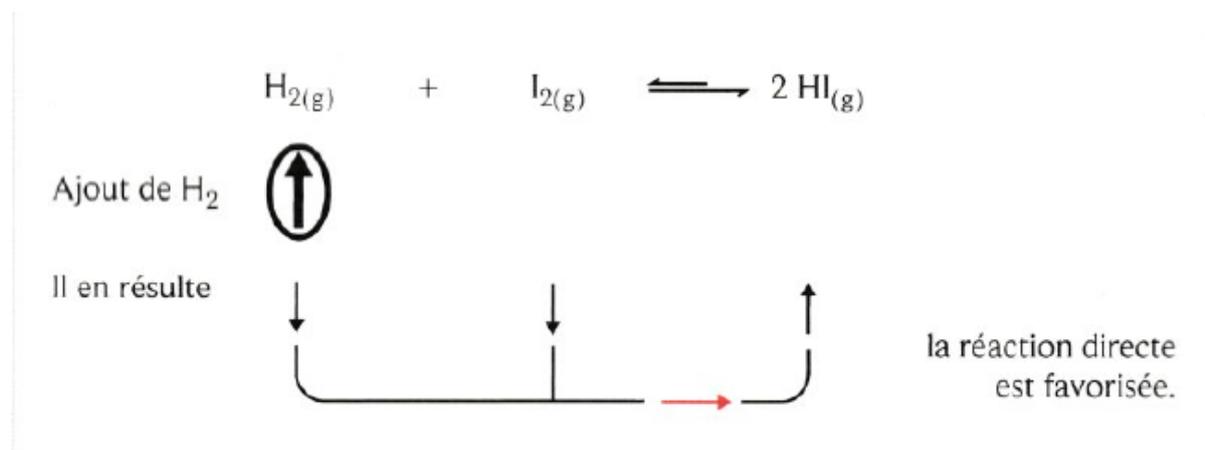


De même, si on diminue la pression, l'équilibre se déplacera du côté où il y a le plus grand nombre de moles afin de ré-augmenter cette pression.

3.3 Effet des variations de concentration (ou de pression partielle).

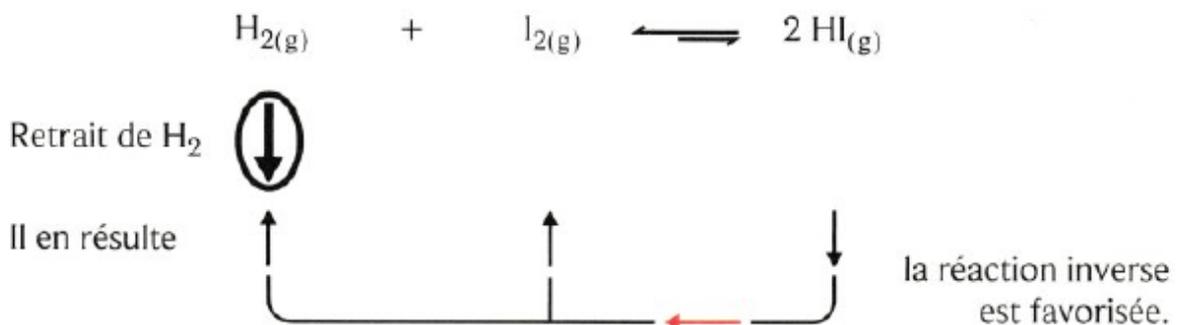
Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté.

- Il favorise alors la réaction directe, donc la formation de produits.



En réalité, l'augmentation de la concentration d'un réactif augmente la vitesse de la réaction directe.

- À l'inverse, lorsqu'on diminue la concentration d'un des réactifs, le système cherche à l'augmenter et favorise ainsi la réaction inverse (formation de réactifs).



En réalité, la vitesse de la réaction directe diminue et la réaction inverse devient donc plus rapide ce qui favorise la formation de réactifs.