

Équilibre chimique

Plan du cours

I	Notion d'équilibre chimique	1
II	Évolution d'un système chimique	2
II.A	Activité chimique	2
II.B	Quotient réactionnel.	4
II.C	Loi d'action des masses	5
II.D	Sens d'évolution	6
III	État final d'une transformation chimique	6
III.A	Équilibre chimique ou réaction totale?	6
III.B	Résolution numérique de la loi d'action des masses	8
III.C	Approximation de transformation quasi-totale.	10
III.D	Approximation de transformation peu déplacée	10

(R) Résultat à connaître par cœur.

(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

(D) Démonstration à savoir refaire.

(Q) Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

I - Notion d'équilibre chimique

• Rappels de vocabulaire

- Dans l'état final d'une transformation chimique, le réactif limitant n'est pas toujours épuisé. Lorsque tous les produits et tous les réactifs sont présents en quantité non-nulle dans l'état final, la transformation est dite **équilibrée**. Lorsque le réactif limitant est entièrement consommé, la transformation est **totale**.
- La nature totale d'une transformation se symbolise dans l'équation de réaction par une simple flèche $\longrightarrow$, la nature équilibrée par une double flèche $\rightleftharpoons$. Le symbole $=$ ne préjuge pas de la nature de l'état final, et peut être utilisé dans tous les cas.
- Une réaction chimique peut avoir lieu dans un sens ou l'autre, selon les quantités apportées des réactifs ou des produits : elle est **renversible**. Toutes les réactions sont renversables en théorie ... mais ça peut être plus compliqué en pratique.
- Si la transformation a lieu dans le sens réactifs $\longrightarrow$ produits de l'équation de réaction, elle est dite **en sens direct**. Si elle a lieu dans le sens produits $\longleftarrow$ réactifs, elle est dite **en sens inverse**.

• Interprétation microscopique

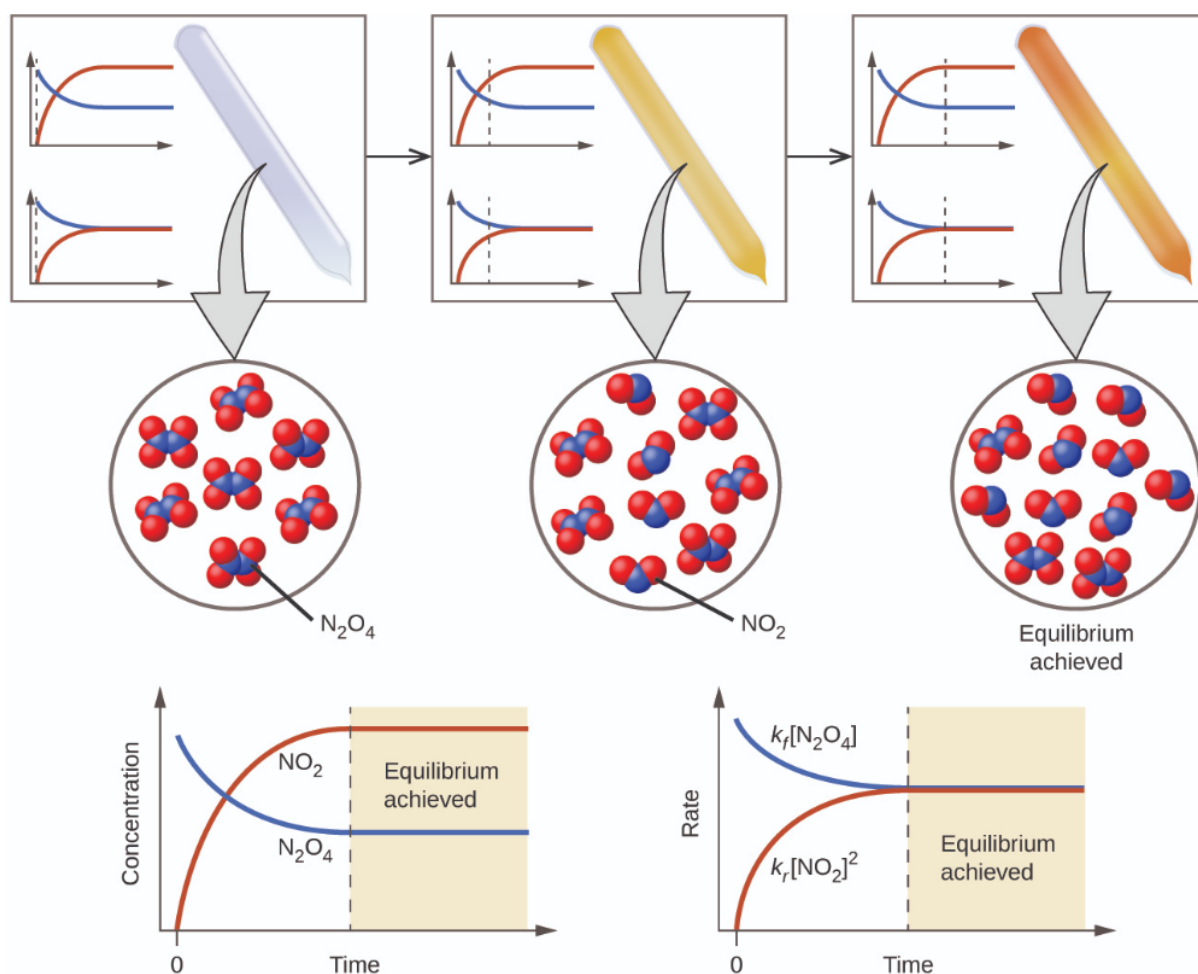


Au niveau microscopique, les deux réactions en sens direct et en sens inverse ont lieu simultanément. Lorsque le système évolue, l'un des sens est plus rapide que l'autre. Lorsque l'équilibre est atteint, les deux sens de réaction ont lieu à la même vitesse, si bien que la composition du système n'évolue plus.

→ il ne se passe jamais « rien » à l'échelle microscopique : on parle d'**équilibre dynamique**.

Illustration : voir figure 1, qui illustre la réaction $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2$, pour laquelle les lois de vitesse des réactions directe et inverse s'écrivent respectivement (les indices f et r signifient « forward » et « reverse »)

$$v_{\rightarrow} = k_f[\text{N}_2\text{O}_4] \quad \text{et} \quad v_{\leftarrow} = k_r[\text{NO}_2]^2.$$



Source image : <https://ecampusontario.pressbooks.pub/genchempourlesgeeegees>

Figure 1 – Interprétation microscopique de l'équilibre chimique.

II - Évolution d'un système chimique



Un peu d'histoire : Les notions introduites dans ce paragraphe ont marqué un tournant dans l'histoire de la chimie, passée d'une science purement expérimentale à une approche plus quantitative et prédictive. C'est en 1864 que les chimistes norvégiens Cato Guldberg et Peter Waage énoncent la loi d'action des masses et définissent la constante d'équilibre, uniquement en solution. Ils partent pour cela d'une intuition théorique (une transformation est due à une force motrice des réactifs, proportionnelle à leurs concentrations, et contrée par une force motrice des produits), qu'ils testent expérimentalement sur des réactions simples. À la fin du XIX^e siècle, van't Hoff établit le lien entre constante d'équilibre et thermodynamique, ouvrant la voie à une compréhension plus générale. Mais les concentrations s'avèrent insuffisantes, en particulier pour les systèmes gazeux : Gilbert Lewis introduit alors la notion d'activité en 1907, et formalise le quotient réactionnel.

II.A - Activité chimique

Pour décrire le comportement d'un mélange du point de vue des transformations chimiques, il s'avère que la composition n'est pas suffisante.



L'**activité chimique** a_i d'une espèce chimique A_i est une grandeur sans dimension qui caractérise le comportement de l'espèce A_i au sein du mélange.

Elle dépend de l'état physique dans lequel se trouve l'espèce A_i , et potentiellement de la composition complète du mélange.

Les expressions des activités sont admises en CPGE, mais peuvent se démontrer (au moins sur les systèmes modèles, p.ex. gaz parfait) avec des outils au programme des filières MP et PSI.

• Préambule : fraction molaire

La fraction molaire permet de décrire les proportions dans lesquelles sont présentes les différentes espèces chimiques constituant une phase donnée.



On appelle **fraction molaire** d'une espèce chimique A_i dans une phase φ

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j \in \varphi} n_j}$$

où la somme porte sur toutes les espèces A_j présentes dans la phase φ .

(R)

Propriété importante :

(R)

Espace 1

• Corps pur solide ou liquide

Un **corps pur** est constitué d'une unique espèce chimique seule dans sa phase.



L'activité d'un corps pur solide ou liquide est toujours égale à 1.

(R)

• Mélange



L'activité d'une espèce A_i dans un mélange est égale à sa fraction molaire x_i .

(R)

• Solution

Une solution est un mélange dans lequel l'un des constituants, appelé **solvant**, est en très large excès par rapport à tous les autres, appelés **solutés**.



Dans une solution diluée, l'activité du solvant est égale à 1 et l'activité du soluté A_i vaut

$$a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$$

où $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la **concentration standard de référence**.

(R)

Remarque : L'activité du solvant est cohérente avec le fait qu'il soit presque pur.

►► **Pour approfondir** : La transition entre une solution diluée et un mélange a lieu pour une concentration en soluté $c \sim 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sachant que 1 L d'eau contient 55 mol, cela correspond à une fraction molaire de 0,2 %. Autour et au delà de cette limite, les expressions de l'activité dans un mélange et d'un soluté ne sont pas cohérentes, car il ne s'agit que d'expressions approchées. Formellement, on ajoute un coefficient d'activité :

$$a_i = \gamma_i \frac{[A_i]}{c^\circ} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \lim_{[A_i] \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \\ \lim_{[A_i] \rightarrow c^\circ} \gamma_i \neq 1 \end{cases}$$

Les coefficients d'activité dépendent notamment des concentrations de toutes les espèces présentes dans le milieu. Les déterminer est particulièrement ardu, et ne peut que se faire numériquement, hors de quelques modèles simplifiés. ■

• Gaz parfait pur

R



L'activité d'un corps pur gazeux à la pression P est égale à

$$a = \frac{P}{p^\circ}$$

où $p^\circ = 1 \text{ bar}$ est appelée **pression standard de référence**.

⚠⚠⚠ **Attention !** L'unité de p° est le bar, et non pas le pascal Pa.

• Mélange gazeux

R



L'activité d'un gaz A_i dans un mélange à la pression P est égale à

$$a_i = x_i \frac{P}{p^\circ} = \frac{p_i}{p^\circ}$$

La grandeur $p_i = x_i P$ est appelée **pression partielle** du constituant A_i .

Interprétation physique de la pression partielle :

Espace 2

Q

↪ la pression partielle p_i représente la pression qui règnerait dans le réacteur si le gaz A_i était seul, et représente également sa contribution à la pression totale.

II.B - Quotient réactionnel

Considérons une réaction générique

$$\sum_{\text{réactifs } r} \nu_r A_r = \sum_{\text{produits } p} \nu_p A_p \quad \text{ou} \quad 0 = \sum_i \nu_i A_i$$

où A_i désigne les espèces chimiques et ν_i leur nombre stœchiométrique, éventuellement algébrique.

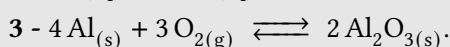
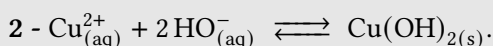
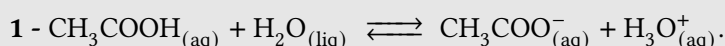
On appelle **quotient réactionnel** ou **quotient de réaction** $Q_r(\xi)$

$$Q_r(\xi) = \prod_{\text{espèces } i} a_i^{v_i} = \frac{\prod_{\text{produits } p} a_p^{v_p}}{\prod_{\text{réactifs } r} a_r^{v_r}}$$

Le quotient réactionnel est sans dimension.
Il dépend de l'avancement de la réaction, et donc des conditions initiales.

Application 1 : Écriture du quotient réactionnel

Exprimer le quotient réactionnel pour chacune des transformations ci-dessous.



II.C - Loi d'action des masses

Loi de Guldberg et Waage ou loi d'action des masses :

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, le quotient réactionnel prend toujours la même valeur K° , appelée **constante d'équilibre de la réaction**,

$$Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^\circ(T).$$

La constante d'équilibre ne dépend que de la température T , mais pas du tout des conditions initiales.

Remarque : Cette relation est admise en MPSI, mais vous la démontrerez l'année prochaine avec des outils de thermodynamique. Ainsi, toutes les propriétés relatives aux équilibres chimiques sont qualifiées de propriétés « thermodynamiques ».

Quel que soit l'état initial, la réaction se fait toujours de sorte que le quotient réactionnel dans l'état final d'équilibre vaille K° , quelles que soient les conditions initiales. C'est l'avancement de réaction ξ_{eq} qui « s'auto-ajuste » à partir des conditions initiales jusqu'à ce que $Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^\circ$.

⚠⚠⚠ **Attention !** La loi d'action des masses ne s'applique **que** dans l'état d'équilibre. Si l'un des réactifs vient à être totalement consommé avant que l'équilibre chimique ne soit atteint, la réaction ne peut plus avancer : il y a **rupture d'équilibre**, et dans ce cas $Q_{r,F} \neq K^\circ$ et $\xi_F \neq \xi_{\text{eq}}$.

⚠⚠⚠ **Attention !** Ne pas se tromper d'interprétation : la constante d'équilibre ne dépend **PAS** des concentrations à l'équilibre ... ce sont les concentrations à l'équilibre qui dépendent de K° .

⚠⚠⚠ **Attention !** Ne pas confondre constante d'équilibre et constante cinétique : $K^\circ \gg 1$ ne signifie pas du tout que la transformation est rapide. Bien que très favorisées thermodynamiquement, certaines transformations peuvent être très lentes (p.ex. rouille d'une pièce en fer), voire ne pas avoir lieu du tout en pratique. On parle alors de blocage cinétique.

Interprétation qualitative : les constantes d'équilibre peuvent prendre des valeurs qui s'étendent sur une très large gamme, sans problème de 10^{-50} à 10^{50} , voire au delà.

► $K^\circ \gg 1$:

▷ $K^\circ \ll 1$:

Espace 4

▷ $K^\circ \sim 1$: aucun des deux sens n'est significativement favorisé, les produits et les réactifs sont présents à l'équilibre en des quantités comparables.

II.D - Sens d'évolution

Méthode : comparer la valeur instantanée du quotient réactionnel $Q_r(t)$ à la constante d'équilibre K° : le système évolue vers l'équilibre, donc dans le sens qui rapproche Q_r de K° .

- ▷ si $Q_r < K^\circ$ alors le système évolue dans le sens qui fait augmenter Q_r , c'est-à-dire dans le sens qui fait augmenter les activités des produits et diminuer celles des réactifs : la réaction a lieu dans le sens direct.
- ▷ si $Q_r > K^\circ$ alors le système évolue dans le sens qui fait diminuer Q_r , c'est-à-dire dans le sens qui fait diminuer les activités des produits et augmenter celles des réactifs : la réaction a lieu dans le sens inverse.

Si $Q_r < K^\circ$ alors la réaction a lieu dans le sens direct.
Si $Q_r > K^\circ$ alors la réaction a lieu dans le sens inverse.



Application 2 : Sens d'évolution

On réunit dans un même b cher une masse m de chlorure de plomb $\text{PbCl}_{2(s)}$, un volume V d'une solution contenant des ions chlorure Cl^- à la concentration c et le même volume V d'une seconde solution contenant des ions plomb Pb^{2+} à la même concentration c . On s'intéresse à la dissolution du solide, de constante d'équilibre $K^\circ = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

- 1 -  crire l'équation de réaction de dissolution.
- 2 - Exprimer la concentration initiale des ions Cl^- et Pb^{2+} en fonction de c .
- 3 - Montrer que le solide ne peut se dissoudre (au moins partiellement) que si la concentration c est inférieure à une valeur seuil à déterminer.
- 4 - On suppose cette condition remplie. Déterminer la masse m minimale pour que le solide se dissolve, au moins partiellement.

III -  tat final d'une transformation chimique

III.A - équilibre chimique ou réaction totale ?

Idée : il y a une constante d'équilibre associée à chaque réaction (  chaque équation bilan), dont on peut calculer la valeur numérique ... mais  a ne veut pas dire que la transformation chimique (= ce qui se passe dans le réacteur) atteint cet état d'équilibre.

• Réactif limitant

Considérons la réaction

$$\sum_r \nu_r A_r = \sum_p \nu_p A_p,$$

en supposant que tous les réactifs sont présents à l'état initial I en quantité de matière $n_{r,I}$.

Quantité de matière du réactif A_r pour un avancement quelconque :

Espace 5

Valeur d'avancement pour laquelle ce réactif s'épuise :

Espace 6



Le **réactif limitant** d'une transformation est celui qui s'épuise en premier, c'est-à-dire celui pour lequel le rapport $\frac{n_{r,I}}{\nu_r}$ est minimal.

On appelle **avancement maximal** $\xi_{\max}$ l'avancement pour lequel le réactif limitant est épuisé.

(R)

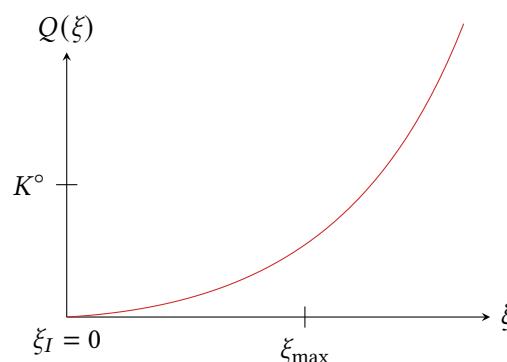
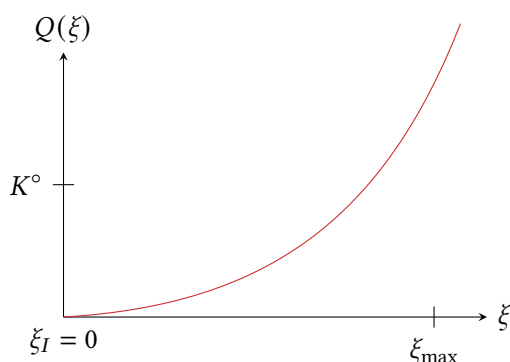
• Principe de détermination de l'état final

- Le bilan de matière permet de calculer l'avancement maximal $\xi_{\max}$: si le système atteint $\xi = \xi_{\max}$, la transformation s'arrête car le réactif limitant est épuisé ;
- La loi d'action des masses et les conditions initiales permettent de calculer un avancement d'équilibre $\xi_{\text{éq}}$: si le système atteint $\xi = \xi_{\text{éq}}$, la transformation s'arrête par définition de l'équilibre.

→ la transformation s'arrête au premier rencontré :

$$\xi_F = \min(\xi_{\max}, \xi_{\text{éq}})$$

(R)



*** **Attention !** Si la transformation est équilibrée, le réactif limitant n'est pas épuisé dans l'état final.

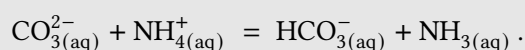
*** **Attention !** Si la transformation est totale, la loi d'action des masses ne s'applique pas dans l'état final.

• Exemple en solution

Application 3 : Réaction entre les ions ammonium et carbonate

(M)

Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = 12$. On part d'une même concentration $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions carbonate et ammonium.

- Construire le tableau d'avancement de la réaction. En déduire l'avancement volumique maximal $x_{\max}$.
- En raisonnant sur la loi d'action des masses, établir une équation polynômiale vérifiée par l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$.
- Les deux racines de cette équation valent numériquement $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure : donner les différentes concentrations dans l'état final.

On constate sur l'écriture de la loi d'action des masses dans l'exemple précédent que l'équilibre chimique sera atteint quelle que soit la valeur de C_0 : lorsque $x \rightarrow x_{\max} = C_0$, le terme $C_0 - x$ au dénominateur fait diverger le quotient réactionnel, qui atteindra donc toujours la valeur K° avant que x n'atteigne $x_{\max}$.

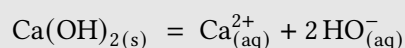
Généralisation :

Lorsque le réactif limitant est un soluté, la transformation ne peut pas être totale, et atteint toujours un état d'équilibre.
On admet qu'il en est de même lorsque le réactif limitant est un gaz.

• Exemple impliquant un solide

Application 4 : Dissolution de la chaux

Considérons la réaction de dissolution de la chaux :



Sa constante d'équilibre vaut $K_s = 10^{-5,2}$. On se place dans un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution.

- 1 - Déterminer l'avancement d'équilibre ξ_{eq} . On trouve numériquement $\xi_{\text{eq}} = 11 \text{ mmol}$.
- 2 - On part d'une quantité initiale $n_0 = 50 \text{ mmol}$ de Ca(OH)_2 . Déterminer les quantités de matière finales.
- 3 - Même question pour une quantité initiale $n'_0 = 5 \text{ mmol}$.

• Exemple impliquant un gaz

Application 5 : Calcination du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ est le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre. La chaux vive CaO est obtenue par une réaction de calcination à 1100 K :



La constante d'équilibre de la réaction à cette température vaut $K^\circ = 0,20$. Dans un récipient indéformable de volume V , vidé au préalable de son air et maintenu à température constante (c'est un exercice théorique ...), on introduit $n = 0,10 \text{ mol}$ de carbonate de calcium.

- 1 - Déterminer la composition du système à l'état final et la pression régnant dans le réacteur pour $V = 10 \text{ L}$.
- 2 - Même question pour $V = 100 \text{ L}$.
- 3 - Représenter l'allure de la courbe donnant la pression P dans le réacteur en fonction de son volume.

III.B - Résolution numérique de la loi d'action des masses

Les exemples précédents étaient suffisamment simples pour déterminer l'avancement d'équilibre ξ_{eq} « à la main » à partir de la loi d'action des masses, mais ce n'est pas toujours le cas. On se tourne alors vers une résolution numérique.

• Algorithme de dichotomie

L'algorithme de **dichotomie** permet de déterminer la valeur numérique d'un zéro d'une fonction f continue avec une précision ε fixée par l'utilisateur. Notons $[a, b]$ l'intervalle de recherche, tel que $f(a)$ et $f(b)$ soient de signe différent. L'algorithme consiste à calculer $f(m)$ avec $m = (a + b)/2$ et à comparer les signes de $f(a)$ et $f(m)$:

- ▷ s'ils sont de signe différent, c'est qu'un zéro se trouve entre a et m ;
- ▷ s'ils sont de même signe, c'est qu'un zéro se trouve entre m et b .

On réduit alors l'intervalle de recherche à $[a, m]$ ou $[m, b]$, et on réitère la procédure jusqu'à aboutir à un intervalle de largeur inférieure ou égale à ε .

Implémentation Python : a , b , ϵ et f sont supposés déjà définis.

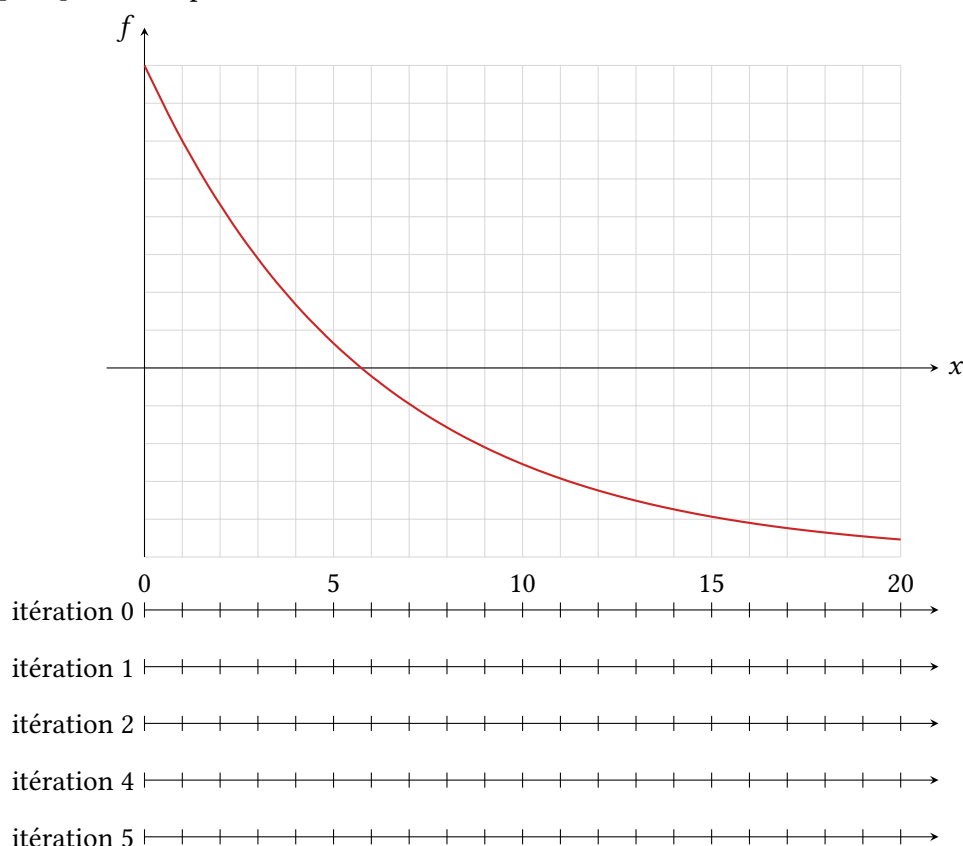
```

1 while b-a > eps :
2     m=(a+b)/2
3     if f(a)*f(m) <=0 :
4         b=m
5     else :
6         a=m
7 print(m)

```

(R)

Illustration : imaginons résoudre numériquement l'équation $f(x) = 0$ pour la fonction représentée ci-dessous sur l'intervalle $[0, 20]$ avec une précision $\epsilon = 1$.



(Q)

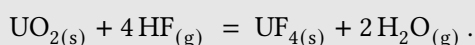
Limitation : si la fonction n'est pas monotone et s'annule plusieurs fois dans $[a, b]$, l'algorithme renvoie un seul des zéros, et il n'est pas possible de savoir a priori lequel.

→ l'intervalle de recherche doit donc être défini « au plus juste ».

• Mise en pratique

Application 6 : Fluoruration du dioxyde d'uranium

L'extraction d'uranium à partir du minerai en vue de fabriquer du combustible nucléaire inclut une étape de fluoruration, décrite par la réaction



La transformation est réalisée à 700 K sous une pression constante $P = 1$ bar. La constante d'équilibre vaut $K^\circ = 6,8 \cdot 10^{-4}$. On raisonne sur 1 mol de fluorure d'hydrogène, introduite en présence d'un excès de dioxyde d'uranium. On cherche l'avancement ξ à l'équilibre avec une précision de $1 \cdot 10^{-8}$ mol.

- 1 - On pose $x = \xi/n$. Écrire la loi d'action des masses sous la forme d'une équation $f(x) = 0$.
- 2 - Écrire le code définissant la fonction f correspondante en Python.
- 3 - Quel intervalle de recherche choisir ? Donner les valeurs de a , b et ϵ à utiliser.

(M)

III.C - Approximation de transformation quasi-totale

Plutôt qu'une résolution analytique exacte ou numérique, il est également possible pour certaines valeurs de K° de déterminer l'avancement à l'équilibre par approximation.

R



Lorsque $K > 10^3 - 10^4$ et que l'équilibre est atteint, la transformation peut généralement être considérée comme **quasi-totale**.

Remarque : Ce critère doit être un peu nuancé, ne serait-ce que parce que la valeur du quotient de réaction et de K° dépend des nombres stœchiométriques : tous les multiplier par une même constante change Q_r et K° ... mais pas l'état final de la transformation. Il existe donc des exceptions.

Méthode d'étude d'une transformation quasi-totale :

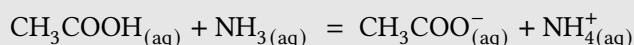
- 1 Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_{\text{eq}} \simeq \xi_{\text{max}}$, sauf celle du réactif limitant;
- 2 Utiliser la LAM pour calculer la quantité de matière finale du réactif limitant dans le cadre de l'approximation (c'est-à-dire en utilisant les valeurs approchées des concentrations);
- 3 Valider l'hypothèse quasi-totale, en vérifiant qu'elle est très inférieure à toutes les autres.

Si la concentration du réactif limitant calculée en dernier avec la loi d'action des masses n'est pas négligeable devant les autres, c'est le signe d'une incohérence et cela invalide l'approximation de transformation quasi-totale. Il faut alors revenir sur cette hypothèse et résoudre l'équation polynomiale issue de la loi d'action des masses. En particulier, partir de conditions initiales stœchiométriques met régulièrement en défaut l'approximation.

M

Application 7 : État final d'une transformation quasi-totale

Considérons la réaction



qui a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{4.4}$. À l'état initial, les concentrations en CH_3COOH et NH_3 sont respectivement $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 - Identifier le réactif limitant de la transformation et déterminer toutes les concentrations à l'équilibre hormis la sienne.

2 - Déterminer la concentration à l'équilibre du réactif limitant.

Pour se convaincre au moins sur un exemple de la validité de l'approximation, nous allons maintenant procéder à un calcul exact.

3 - Écrire l'équation polynômiale vérifiée par x_{eq} .

4 - Une résolution numérique de cette équation donne $x_{\text{eq}} = 0,999\,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure sur la pertinence de l'approximation.

III.D - Approximation de transformation peu déplacée

R



Lorsque $K < 10^{-3} - 10^{-4}$ et que l'équilibre est atteint, la réaction peut généralement être considérée comme **limitée** ou **peu déplacée**.

Méthode d'étude d'une transformation peu déplacée : la méthode est la réciproque de la transformation quasi-totale.

- 1 Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_{\text{eq}} \simeq 0$, sauf celles des espèces absentes dans l'état initial;
- 2 Utiliser la LAM pour calculer ξ_{eq} et donc les quantités de matière finales de ces espèces dans le cadre de l'approximation (c'est-à-dire en utilisant les valeurs approchées des concentrations);
- 3 Valider l'hypothèse peu déplacée, en vérifiant qu'elles sont très inférieures à toutes les autres.

Application 8 : État final d'une transformation peu déplacée

On apporte en solution par dissolution d'un sel solide des cations ammonium NH_4^+ (et un anion inerte) à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces cations réagissent avec l'eau par une réaction acido-basique.

Donnée : $\text{p}K_a = 9,2$ pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

- 1 - Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et donner la valeur de sa constante d'équilibre.
- 2 - Calculer le pH de la solution à l'équilibre.