



# L'équilibre chimique

## 1 Les phases

Une phase est une région de l'espace où toutes les propriétés de la matière sont les mêmes.

### Exemples

- L'eau dans un verre est formé d'une phase. L'eau avec le verre est formé de deux phases : la phase liquide et la phase solide.
- Un bouillon clair est formé de deux phases liquides : les lentilles de graisse qui surnagent et le bouillon proprement dit.

Un échantillon de matière est homogène, s'il est formé d'une phase, il est hétérogène s'il est formé de plusieurs phases.

### Exemple

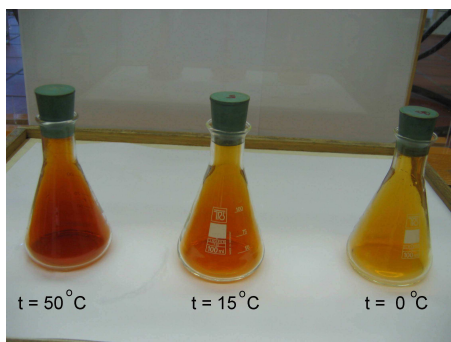
L'air propre est homogène, la fumée est hétérogène, car elle formée de particules solides et d'air.

## 2 Loi de Guldberg et Waage : $K_c$

### ☞ *Expérience* :

Trois erlenmeyers renferment au début chacun un mélange gazeux identique formé de dioxyde d'azote ( $NO_2$  gaz **brun**) et tétroxyde de diazote ( $N_2O_4$  gaz **incolor**). Ils sont à la même température et comme le mélange est identique, l'intensité de la coloration est la même.

Maintenant, on les porte à des températures différentes et voici le résultat :

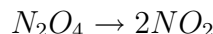




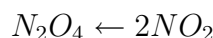
### Interprétation qualitative

Il faut admettre

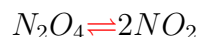
- qu'à  $50^{\circ}\text{C}$ , la couleur brune (de  $\text{NO}_2$ ) étant devenue plus intense, il s'est *plutôt* produit la réaction :



- qu'à  $0^{\circ}\text{C}$ , la couleur brune (de  $\text{NO}_2$ ) étant devenue moins intense, il s'est *plutôt* produit la réaction :



- qu'à  $20^{\circ}\text{C}$ , il se produit les deux réactions précédentes :



Bientôt, il s'établit un équilibre :  $\text{NO}_2$  disparaît aussi vite par la réaction (2) qu'il ne se forme par la réaction (1) et pour  $\text{N}_2\text{O}_4$  c'est l'inverse !

### Interprétation quantitative

En considérant les vitesses par rapport à une des substances en question (p.ex.  $\text{NO}_2$ ), on peut dire :

- La vitesse de la réaction (1) obéit à la loi :

$$v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_4]$$

- La vitesse de la réaction (2)  $\Leftrightarrow$  obéit à la loi :

$$v_2 = k_2[\text{NO}_2]^2$$

Quand l'équilibre est atteint, la substance en question se forme aussi vite par l'une des réactions qu'elle ne disparaît par l'autre, donc :

$$\begin{aligned}v_2 &= v_1 \\k_2[\text{NO}_2]^2 &= k_1[\text{N}_2\text{O}_4]\end{aligned}$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

avec :

$$\text{Constante d'équilibre} = K_c = \frac{k_1}{k_2}$$



### Généralisation

Quand un équilibre (a,b,c,d coefficients ; A,B réactifs ; C,D : produits)



est atteint, on a :

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

La constante d'équilibre  $K_c$  dépend uniquement de la température.

👉 Tutoriel

👉 Exercices

## 3 Loi de Guldberg et Waage : $K_p$

### Pression partielle

La pression partielle d'un gaz dans un mélange gazeux est la pression qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul le volume entier du mélange à la même température.

Par exemple, d'après la loi des gaz parfaits, un mélange de 2 mol d'oxygène et 8 mol d'azote dans un volume de 10 L à 0°C

- possède une pression totale de  $P = \frac{10 \cdot 0,082 \cdot 273,15}{10} = 22,4$  atm
- possède une pression partielle de l'oxygène de  $P_{O_2} = \frac{2 \cdot 0,082 \cdot 273,15}{10} = 4,5$  atm
- possède une pression partielle de l'azote de  $P_{N_2} = \frac{8 \cdot 0,082 \cdot 273,15}{10} = 17,9$  atm

Nous constatons :

La somme des pressions partielles de tous les gaz dans un mélange est égale à la pression totale du mélange

### Pression partielle et molarité

Pour un gaz  $g$  dans un mélange gazeux de volume  $V$ , la pression partielle est donnée par :

$$P_g = \frac{n_g \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n_g}{V} \cdot R \cdot T = [g] \cdot R \cdot T$$

où  $[g]$  est la molarité de  $g$ .



### Pression partielle et constante d'équilibre

Quand un équilibre entre gaz (a,b,c,d coefficients ; A,B réactifs gazeux ; C,D : produits gazeux)



est atteint, on trouve en introduisant l'égalité précédente dans l'expression de  $K_c$  :

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d \dots}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b \dots} = \frac{P_C^c P_D^d \dots}{P_A^a P_B^b \dots} (RT)^{a+b+\dots-(c+d+\dots)}$$

Comme  $K_c$  dépend uniquement de la température, il en est de même pour :

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d \dots}{P_A^a P_B^b \dots}$$

### Relation entre $K_p$ et $K_c$

Il découle du calcul précédent que :

$$K_c = K_p (RT)^{a+b+\dots-(c+d+\dots)}$$

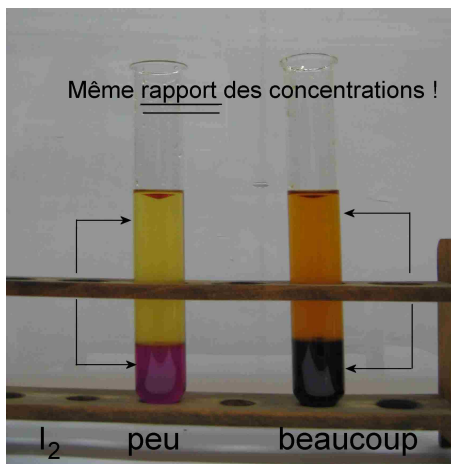
où  $a+b+\dots-(c+d+\dots)$  est la différence entre les sommes des coefficients des réactifs et des produits.

### ☞ Exercices

## 4 Partage entre deux phases

### ☞ *Expérience* :

Deux tubes à essai renferment deux liquides non miscibles : L'eau (en haut) et le tétrachlorure de carbone ( $CCl_4$ , en bas). Il s'agit de deux phases liquide. Le système est hétérogène. Introduisons de l'iode ( $I_2$ ) et attendons l'établissement de l'équilibre. Voici le résultat :



### *Interprétation*

Appelons la phase aqueuse supérieure  $A$  et la phase tétrachlorure inférieure  $B$ . À la limite entre ces phases :

- L'iode passe de  $A$  à  $B$  d'autant plus rapidement que sa concentration en  $A$  est grande :  
 $v_{A \rightarrow B} = k_1[I_2]_A$  (1)  
 $v_{A \rightarrow B}$  est la vitesse de passage de la phase  $A$  vers la phase  $B$ ,  $[I_2]_A$  est la molarité de l'iode dans la phase  $A$  et  $k_1$  est une constante de vitesse qui ne dépend que de la température.
- L'iode passe de  $B$  à  $A$  d'autant plus rapidement que sa concentration en  $B$  est grande :  
 $v_{B \rightarrow A} = k_2[I_2]_B$  (2)  
 $v_{B \rightarrow A}$  est la vitesse de passage de la phase  $B$  vers la phase  $A$ ,  $[I_2]_B$  est la molarité de l'iode dans la phase  $B$  et  $k_2$  est une constante de vitesse qui ne dépend que de la température.

Au moment où les vitesses deviennent égales, il s'établit un équilibre :

$$\begin{aligned}v_{B \rightarrow A} &= v_{A \rightarrow B} \\k_1[I_2]_A &= k_2[I_2]_B \\ \frac{[I_2]_A}{[I_2]_B} &= \frac{k_2}{k_1} = K\end{aligned}$$

### *Généralisation*

Quand une substance  $X$  est en équilibre entre deux phases  $A$  et  $B$ , on a :

$$\frac{[X]_A}{[X]_B} = K$$

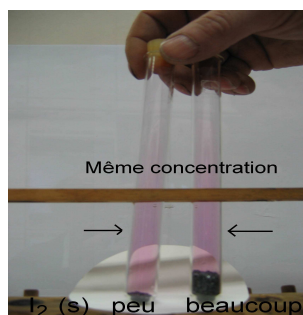
La constante de partage  $K$  dépend uniquement de la température.

### ☞ *Exercices*

## 5 Pression de vapeur saturante

⇒ *Expérience* :

Deux tubes à essai bouchés renferment de l'iode(s) surmonté d'air. Il s'agit d'un équilibre hétérogène entre deux phases : Une phase solide dans laquelle l'iode est pur et une phase gazeuse. Le système est hétérogène. Chauffons et attendons le résultat :



*Interprétation*

Comme l'iode se trouve seul dans la phase inférieure  $B$ , sa concentration  $c$  y est constante, et on a :

$$\frac{[I_2]_A}{[I_2]_B} = K$$
$$\frac{[I_2]_A}{c} = K$$

À l'aide de la loi des gaz parfaits, examinons la pression partielle de l'iode dans la phase gazeuse  $A$  :

$$[I_2]_A = Kc$$
$$(p_{I_2})_A = [I_2]_A RT$$
$$(p_{I_2})_A = K'$$

*Généralisation*

Quand une substance  $X$  est en équilibre entre deux phases  $A$  (gaz) et  $B$  (liquide ou solide), et qu'elle est pure dans la phase inférieure  $B$ , sa pression partielle dans la phase  $A$  est constante à l'équilibre et à une température donnée :

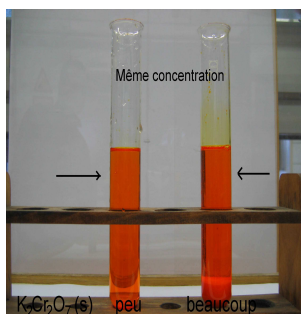
$$(p_X)_A = K'$$

où  $K'$  est une constante à une température donnée qui s'appelle pression de vapeur saturante de la substance  $X$  dans la phase  $A$ .

## 6 Produit de solubilité

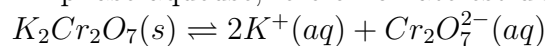
### ☞ *Expérience* :

Deux tubes à essai renferment de du bichromate de potassium(s) surmonté d'une phase aqueuse. Il s'agit d'un équilibre hétérogène entre deux phases : Une phase solide dans laquelle le bichromate de potassium est pur et une phase aqueuse où il se trouve en solution. Le système est hétérogène. Agitons et attendons le résultat :



### *Interprétation*

En phase aqueuse, le bichromate est dissocié en ions. L'équilibre est donc le suivant :

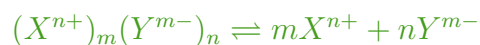


Comme le bichromate de potassium se trouve seul dans la phase inférieure solide, sa concentration  $c$  y est constante, et on a :

$$\frac{[K^+]_{aq}^2 [Cr_2O_7^{2-}]_{aq}}{K_2Cr_2O_7(s)} = K$$
$$\frac{[K^+]_{aq}^2 [Cr_2O_7^{2-}]_{aq}}{c} = K$$
$$[K^+]_{aq}^2 [Cr_2O_7^{2-}]_{aq} = K \cdot c$$
$$[K^+]_{aq}^2 [Cr_2O_7^{2-}]_{aq} = K_s$$

### *Généralisation*

Quand une substance ionique  $(X^{n+})_m(Y^{m-})_n$  est en équilibre entre la phase aqueuse et solide



et qu'elle est pure dans la phase solide, on a :

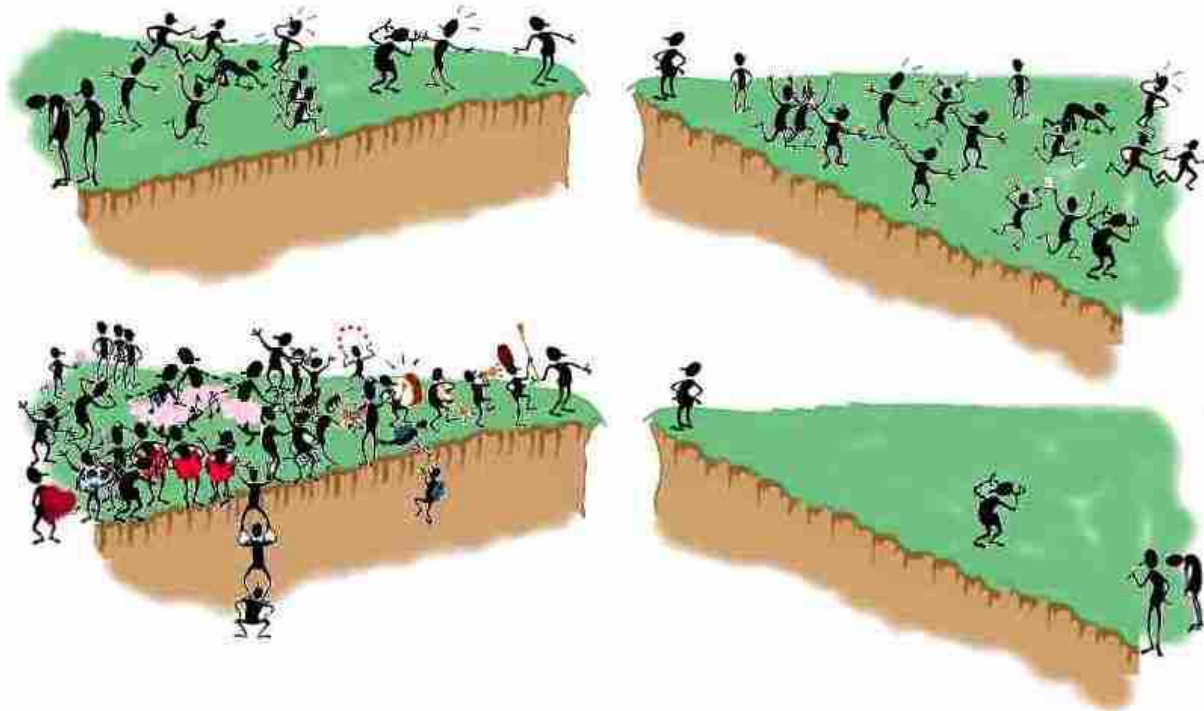
$$[X^{n+}]^m [Y^{m-}]^n = K_s$$

où  $K_s$  est une constante à une température donnée qui s'appelle produit de solubilité de la substance.

### ☞ *Tutoriel*

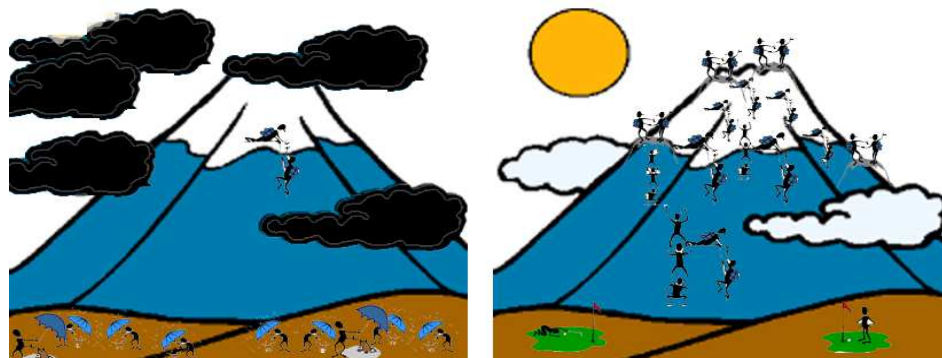
### ☞ *Exercices*

## 7 Déplacements d'équilibre Lois de le Châtelier et Van't Hoff



### 7.1 Influence de la température

*Comparaison*



- Il fait beau : La migration (fatigante!) plaine → montagne est favorisée.
- Il fait moche : La migration (reposante!) montagne → plaine est favorisée.

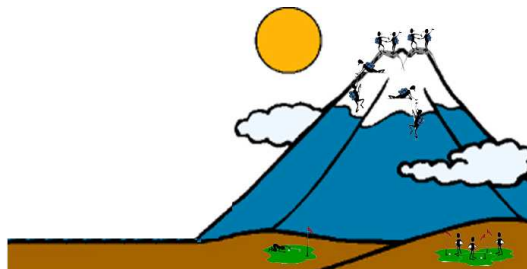
*En général*

Une élévation de température favorise la réaction endotherme (qui absorbe de l'énergie), un abaissement de température favorise la réaction exotherme

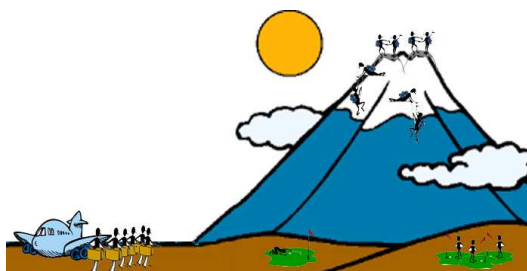


## 7.2 Influence des concentrations

### Comparaison



Notre petit paradis de vacances n'est pas trop surpeuplé : 8 vacanciers se dépensent en montagne, 4 dans la plaine, le rapport montagne/plaine est de  $K = \frac{8}{4} = 2$ . C'est un bel équilibre.



Un beau jour, 6 nouveaux touristes débarquent dans la plaine, le rapport est maintenant de  $\frac{8}{10} = \frac{4}{5}$ . L'équilibre est rompu.



Les nouveaux venus se lancent dans les sports de plaine ou de montagne, 4 abordent les cimes, 2 préfèrent le golf en plaine. Le rapport est maintenant de  $\frac{8+4}{4+2} = \frac{12}{6} = 2 = K$ . L'équilibre est rétabli. Après rupture de l'équilibre, **il y a eu un déplacement net de la plaine vers la montagne!**

### En général

Une augmentation de la concentration d'un réactif favorise la réaction de gauche à droite (qui fait disparaître ce réactif), de même une diminution de la concentration d'un réactif favorise la réaction de droite à gauche (qui fait apparaître ce réactif)

Une augmentation de la concentration d'un produit favorise la réaction de droite à gauche (qui fait disparaître ce produit), de même une diminution de la concentration d'un produit favorise la réaction de gauche à droite (qui fait apparaître ce produit)

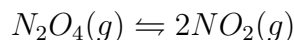
### ☞ Expérience

## 7.3 Influence de la pression

### Calcul



Dans un récipient fermé, à une température donnée, considérons l'équilibre :



Supposons que les pressions partielles valent :

$$p_{N_2O_4} = 1 \text{ atm et } p_{NO_2} = 1 \text{ atm}$$

La pression totale vaut alors 2 atm et la constante

$$\text{d'équilibre } K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{1^2}{1} = 1 \text{ atm}$$

**Doublons la pression totale** à 4 atm : Un nouvel équilibre s'établit, mais la constante  $K_p$  reste inchangée (même température !). Calculons les pressions partielles des deux gaz dans ce nouvel équilibre :

$$p_{NO_2} = x \text{ atm et } p_{N_2O_4} = 4 - x \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$$

$$1 = \frac{x^2}{4-x}$$

$x = 1,56 \text{ atm}$ . L'autre racine est à écarter, car négative.

Dans le nouvel équilibre, les deux pressions partielles ne sont plus égales :

$$p_{NO_2} = 1,56 \text{ atm et } p_{N_2O_4} = 4 - 1,56 = 2,44 \text{ atm}$$

**L'équilibre s'est déplacé vers la gauche, c.à.d. vers le côté où le volume se contracte** (2 mole  $NO_2$  occupent un volume plus grand qu'une mole  $N_2O_4$  !)

### En général

Une augmentation de la pression totale sur un équilibre gazeux favorise la réaction qui se fait avec contraction de volume (vers moins de moles de gaz), de même une diminution de la pression totale sur un équilibre gazeux favorise la réaction qui se fait avec dilatation de volume (vers plus de moles de gaz),

### ☞ Exercices