

# Équilibre chimique

## Cours de sciences physiques - niveau Terminale

Plonge un pH-mètre dans une solution d'acide éthanóique à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : il indique un pH de 3,41 alors qu'un acide fort de même concentration donnerait 2,00. La réaction de l'acide avec l'eau ne va donc pas jusqu'au bout. Ce constat est le point de départ de l'**équilibre chimique** : un état stable en apparence, mais où deux réactions opposées se poursuivent sans cesse, décrit par une grandeur, le **quotient de réaction**  $Q_r$ .

Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

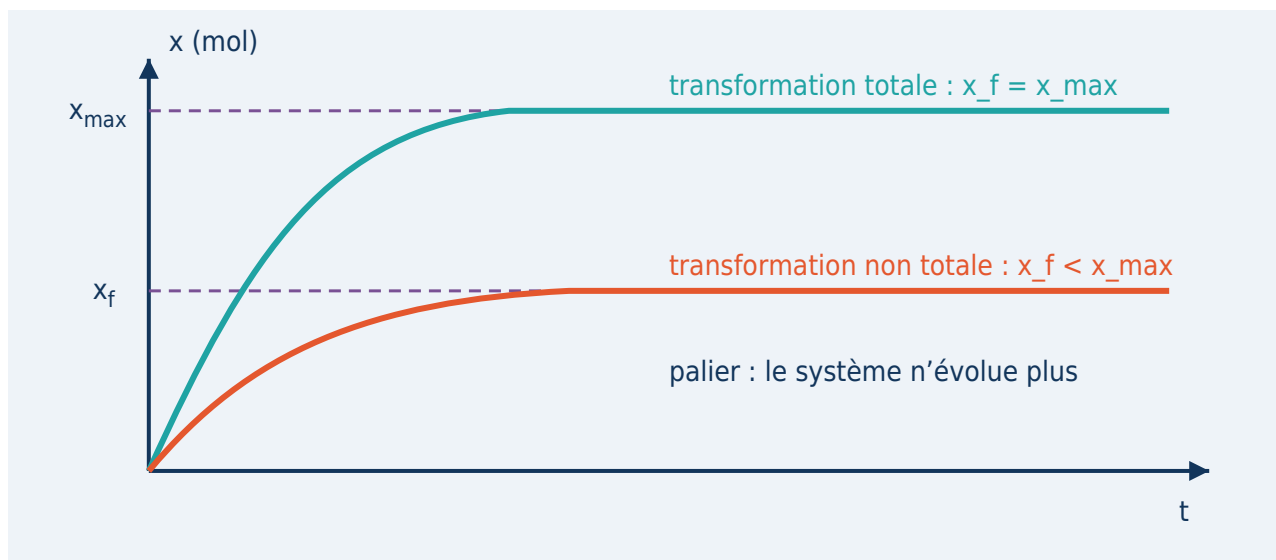
## Réaction totale, réaction non totale

Dans une transformation **totale**, le réactif limitant est entièrement consommé : l'avancement final  $x_f$  est égal à l'avancement maximal  $x_{\max}$ . Dans une transformation **non totale** (ou limitée), l'avancement final reste inférieur :  $x_f < x_{\max}$ . Le système contient alors, à l'état final, **tous** les réactifs et tous les produits.

### FORMULE À RETENIR

$$\tau = x_f \div x_{\max}$$

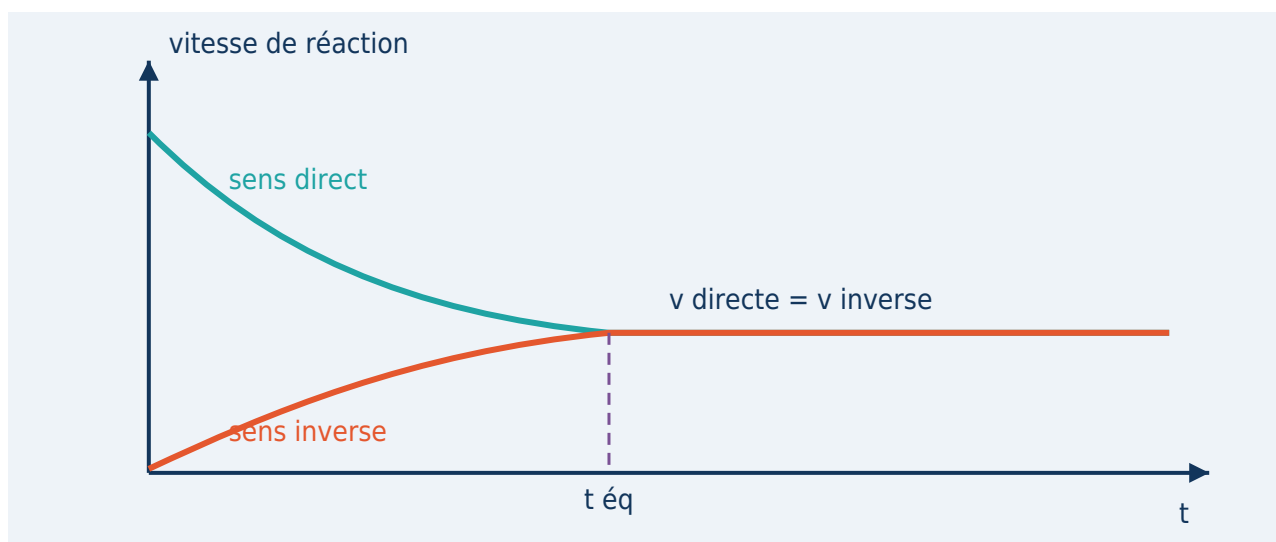
$\tau$  est le **taux d'avancement final**, sans unité, compris entre 0 et 1 (ou entre 0 % et 100 %). Réaction totale :  $\tau = 1$ . Réaction non totale :  $\tau < 1$ .



Dans une transformation non totale, l'avancement cesse de croître avant d'atteindre  $x_{\max}$  : le système est à l'équilibre.

## L'équilibre chimique est un état dynamique

Quand les grandeurs mesurables (concentrations, pH, couleur) ne changent plus, le système est dans un **état d'équilibre**. Pourtant, au niveau microscopique, rien ne s'arrête : la réaction dans le sens direct (réactifs → produits) et la réaction dans le sens inverse (produits → réactifs) se poursuivent à la même vitesse. On écrit l'équation avec une double flèche :



Au début, seule la réaction directe est possible ; à l'équilibre les deux vitesses sont égales et les quantités ne varient plus.

### DÉFINITION

Un système est dans un **état d'équilibre chimique** lorsque sa composition ne varie plus au cours du temps, les deux sens de la réaction se produisant à la même vitesse. Cet état est **atteint à partir des réactifs comme à partir des produits**.

### APPLICATION NUMÉRIQUE

Une solution d'acide éthanóïque de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a un pH de 3,41. Alors  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3,41} = 3,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pour un volume  $V$ ,  $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V$  et  $x_{\text{max}} = c \times V$  (l'eau est le solvant). Donc  $\tau = 3,9 \times 10^{-4} \div 1,0 \times 10^{-2} = 3,9 \%$  : seules quatre molécules d'acide sur cent ont réagi.

## Le quotient de réaction $Q_r$

Pour une réaction d'équation  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$ , le quotient de réaction se calcule à tout instant à partir des concentrations des espèces **dissoutes**. Le solvant et les solides n'y figurent pas (leur « activité » vaut 1).

### FORMULE À RETENIR

$$Q_r = ([\text{C}]^c \times [\text{D}]^d) \div ([\text{A}]^a \times [\text{B}]^b)$$

Les concentrations sont exprimées en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et divisées par  $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  :  $Q_r$  est **sans unité**.

### EXEMPLE

Pour  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  :  $Q_r = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \div [\text{CH}_3\text{COOH}]$ . L'eau n'apparaît pas. Pour  $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  :  $Q_r = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$ .

## La constante d'équilibre $K$

À l'état d'équilibre, le quotient de réaction prend une valeur particulière notée  $Q_{r,\text{éq}}$ . Elle est la même quelle que soit la composition initiale du système, à température donnée.

### PROPRIÉTÉ

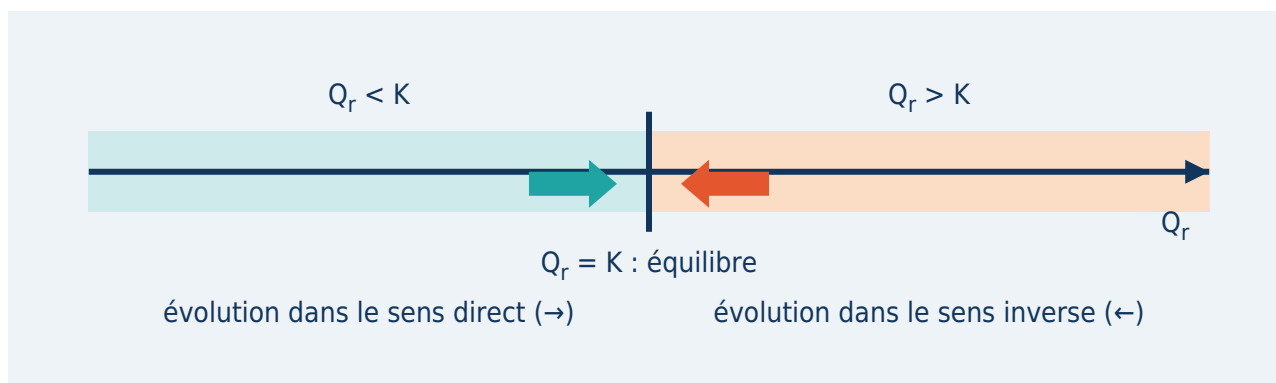
$Q_{r,\text{éq}} = K$ , la **constante d'équilibre** associée à l'équation de la réaction.  $K$  ne dépend que de l'équation écrite et de la **température**. Un catalyseur ne modifie ni  $K$  ni la composition finale : il accélère seulement l'approche de l'équilibre.

### APPLICATION NUMÉRIQUE

Pour  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , à l'équilibre :  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,0 \times 10^{-2} - 3,9 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Alors  $K = (3,9 \times 10^{-4})^2 \div 9,6 \times 10^{-3} = 1,6 \times 10^{-5}$ . Si l'on dilue dix fois,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on retrouve la même valeur de  $Q_{r,\text{éq}}$  : mais  $\tau$  augmente (12 %). Plus la solution est diluée, plus le taux d'avancement est grand.

## Prévoir le sens d'évolution : comparer $Q_r$ et $K$

Un système hors équilibre évolue spontanément pour que  $Q_r$  se rapproche de  $K$ . Si  $Q_{r,i} < K$ , il y a trop de réactifs : la réaction se fait dans le **sens direct**,  $Q_r$  augmente. Si  $Q_{r,i} > K$ , il y a trop de produits : **sens inverse**,  $Q_r$  diminue.



Critère d'évolution : la comparaison de  $Q_{r,i}$  à  $K$  donne le sens de l'évolution spontanée.

### EXEMPLE

Pour  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ ,  $K = 1,4 \times 10^2$ . Avec  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{SCN}^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{FeSCN}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $Q_{r,i} = 1,0 \times 10^{-4} \div (1,0 \times 10^{-3})^2 = 1,0 \times 10^2 < K$  : le système évolue dans le **sens direct** (la solution rougit davantage).

## Déterminer la composition à l'équilibre

Méthode : (1) écrire le tableau d'avancement ; (2) exprimer les concentrations en fonction de  $x$  ; (3) écrire  $Q_{r,\text{eq}} = K$  ; (4) résoudre en  $x$  (équation du second degré si besoin) ; (5) vérifier  $0 \leq x \leq x_{\text{max}}$ . Exemple : estérification d'une mole d'acide et d'une mole d'alcool,  $K = 4$ . Alors  $x^2 \div (1 - x)^2 = 4$  donne  $x \div (1 - x) = 2$ , soit  $x_f = 2/3 \text{ mol}$  et  $\tau = 67 \%$ .

### ERREUR FRÉQUENTE

« Équilibre » ne veut pas dire « quantités égales » ni « réaction arrêtée ». Autre piège : écrire l'eau (solvant) ou un solide dans  $Q_r$ , ou confondre  $Q_r$  (valable à tout instant) et  $K$  (valeur de  $Q_r$  à l'équilibre seulement).

## L'essentiel à retenir

- Transformation totale :  $x_f = x_{\text{max}}$  ; non totale :  $x_f < x_{\text{max}}$ , avec  $\tau = x_f \div x_{\text{max}}$ .
- À l'équilibre, la composition est constante mais les réactions directe et inverse continuent à même vitesse.
- $Q_r = ([C]^c[D]^d) \div ([A]^a[B]^b)$  : ni solvant ni solide, sans unité.
- $Q_{r,\text{eq}} = K$ , qui dépend seulement de l'équation et de la température.
- $Q_{r,i} < K$  : sens direct ;  $Q_{r,i} > K$  : sens inverse ;  $Q_{r,i} = K$  : équilibre.
- Pour un même  $K$ ,  $\tau$  dépend de l'état initial (la dilution augmente  $\tau$ ).