



## Notion d'équilibre chimique

### Totale ou non-totale

Une réaction chimique n'est pas toujours totale. Dans ce cas, aucun des réactifs n'a totalement disparu lorsque le système cesse d'évoluer. Une telle réaction est dite limitée.

L'avancement final,  $x_f$ , d'une réaction chimique est l'avancement de la réaction à l'état final. Cette valeur est obtenue expérimentalement.

L'avancement maximal,  $x_{\max}$ , d'une réaction chimique est l'avancement de la réaction lorsque celle-ci est considérée comme totale. Cette valeur est une valeur théorique, obtenue à partir des quantités de matière initiales et du tableau d'avancement.

Si  $x_f = x_{\max}$ , la réaction est totale.

Si  $x_f < x_{\max}$ , la réaction est limitée.

### Un système évolue dans les deux sens

Une transformation chimique d'un système donné est une transformation de ce système entre un état initial et un état final. A l'échelle microscopique, cette transformation consiste en des chocs entre entités présentes au sein du mélange réactionnel.

Ces chocs sont aléatoires, et peuvent avoir lieu entre réactifs, mais aussi entre produits.

On a alors deux réactions qui ont lieu simultanément au sein du système :

- Les réactifs interagissent pour former les produits. On parle de réaction directe.
- Les produits interagissent pour former les réactifs. On parle de réaction inverse.

### Vers un état d'équilibre dynamique

La concentration des réactifs diminue au cours de la transformation, ce qui entraîne une diminution de la réaction directe. La concentration des produits augmente au cours de la transformation, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de la réaction inverse. Le système évolue ainsi jusqu'à ce que les deux vitesses de réaction s'égalisent. On a atteint l'état final. Dans l'état final, il peut y avoir coexistence des réactifs et des produits, qui restent alors en proportions constantes. Un tel état, sans aucune évolution macroscopique apparente, est appelé état d'équilibre.

Un état d'équilibre chimique n'est pas figé. En effet, à l'échelle microscopique, les deux réactions continuent à avoir lieu. On parle donc d'**état d'équilibre dynamique**.

### Description quantitative de l'équilibre

#### 1. Constante d'équilibre.

A chaque équation de réaction est associée une constante appelée constante d'équilibre, notée  $K_{eq}$ . Soit une transformation chimique résumée par l'équation de réaction  $aA_{aq} + bB_{aq} = cC_{aq} + dD_{aq}$

La constante d'équilibre associée à cette transformation chimique s'écrit :

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

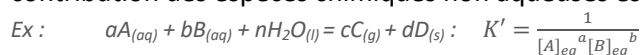
K est un nombre sans unité, caractéristique d'une équation de réaction. Sa valeur ne dépend de la température.



## 2. Une rigueur indispensable.

### a. État physique des espèces chimiques mises en jeu.

Seules les espèces chimiques en solution permettent d'établir la constante d'équilibre. La contribution des espèces chimiques non aqueuses est posée comme étant égale à 1.



### b. Coefficients stœchiométriques.

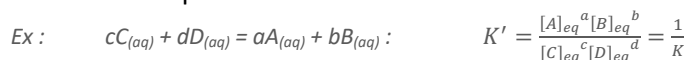
Une équation de réaction doit toujours être écrite avec des coefficients stœchiométriques les plus petits possibles.



### c. Sens d'écriture de l'équation de réaction.

Même si le système évolue dans les deux sens, on conserve les conventions d'écriture et de dénomination des espèces chimiques mises en jeu. Celles qui sont sur la gauche sont les réactifs, alors que celles qui sont sur la droite sont les produits.

Le sens d'écriture d'une équation de réaction va alors avoir une influence sur l'expression de la constante d'équilibre.



## 3. Constante d'équilibre et évolution d'une transformation chimique.

### a. Quotient de réaction.

En prenant modèle sur l'expression de la constante d'équilibre, on peut établir un quotient de réaction à un instant quelconque de la transformation :

$$Q_{r,t} = \frac{[C]_t^c [D]_t^d}{[A]_t^a [B]_t^b}$$

Rq : Le quotient de réaction est principalement utilisé à l'état initial et à l'équilibre :

$$Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b} \quad Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = K$$

### b. Constante d'équilibre vs. Quotient de réaction.

Au cours d'une transformation chimique, le système évolue de l'état initial jusqu'à l'état final, souvent un état d'équilibre.

Le quotient de réaction évolue donc jusqu'à atteindre une valeur égale à la constante d'équilibre.

3 cas peuvent se présenter :

- $Q_r < K$  : Le quotient de réaction va augmenter pour atteindre K. Pour cela, le système va évoluer dans le sens direct.
- $Q_r > K$  : Le quotient de réaction va diminuer pour atteindre K. Pour cela, le système va évoluer dans le sens indirect.
- $Q_r = K$  : Le système a atteint l'état d'équilibre, et n'évolue plus à l'échelle macroscopique.

## Taux d'avancement d'une transformation chimique

On peut définir le taux d'avancement d'une réaction, noté  $\tau$  :

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

$\tau$  est un nombre sans dimension, compris entre 0 et 1, qui permet de déterminer le caractère total ou non d'une transformation chimique.

Si  $\tau = 0$ , la réaction n'a pas eu lieu.

Si  $\tau = 1$ , la réaction est totale.

Si  $\tau < 1$ , la réaction est limitée.

Rq : Le taux d'avancement d'une réaction chimique dépend de l'état initial et de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction.