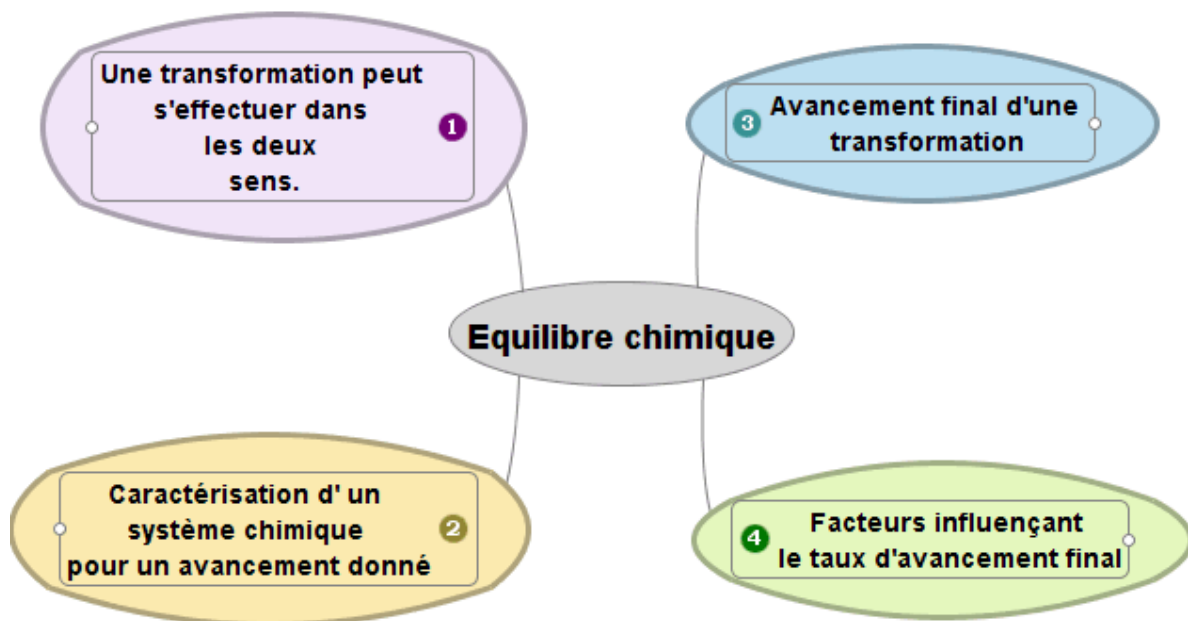


l'équilibre chimique

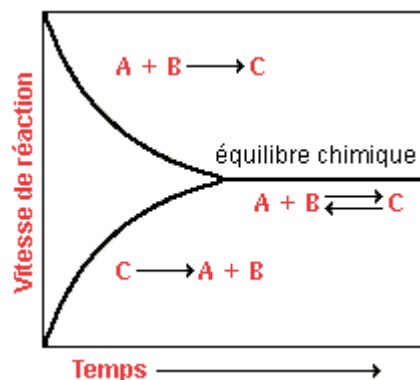
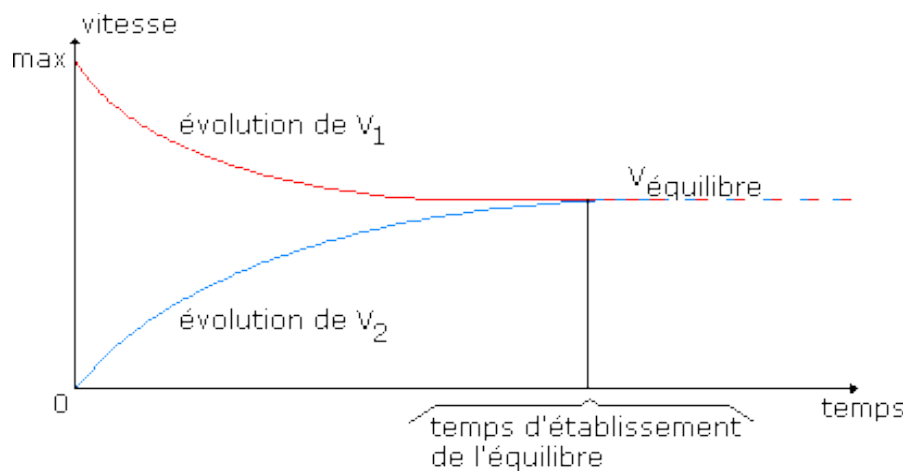
Les notions fondamentales

Qu'est ce qu'un équilibre chimique ?

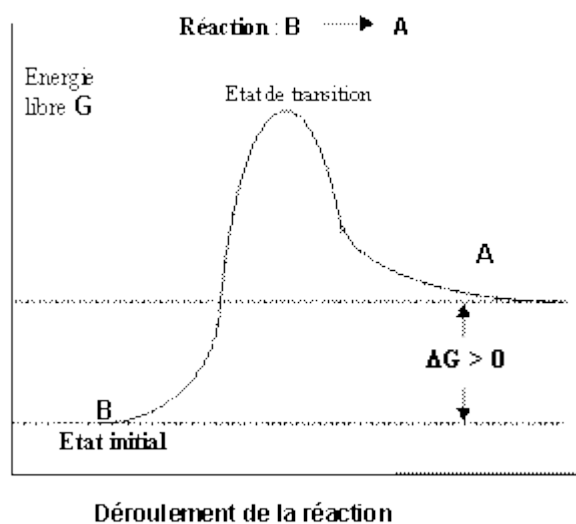


Un **état de repos apparent** atteint par système réactionnel au cours de son évolution .

D' **un point de vue cinétique** , l'état d'équilibre est atteint lorsque la vitesse de la réaction directe compense la vitesse de la réaction inverse .



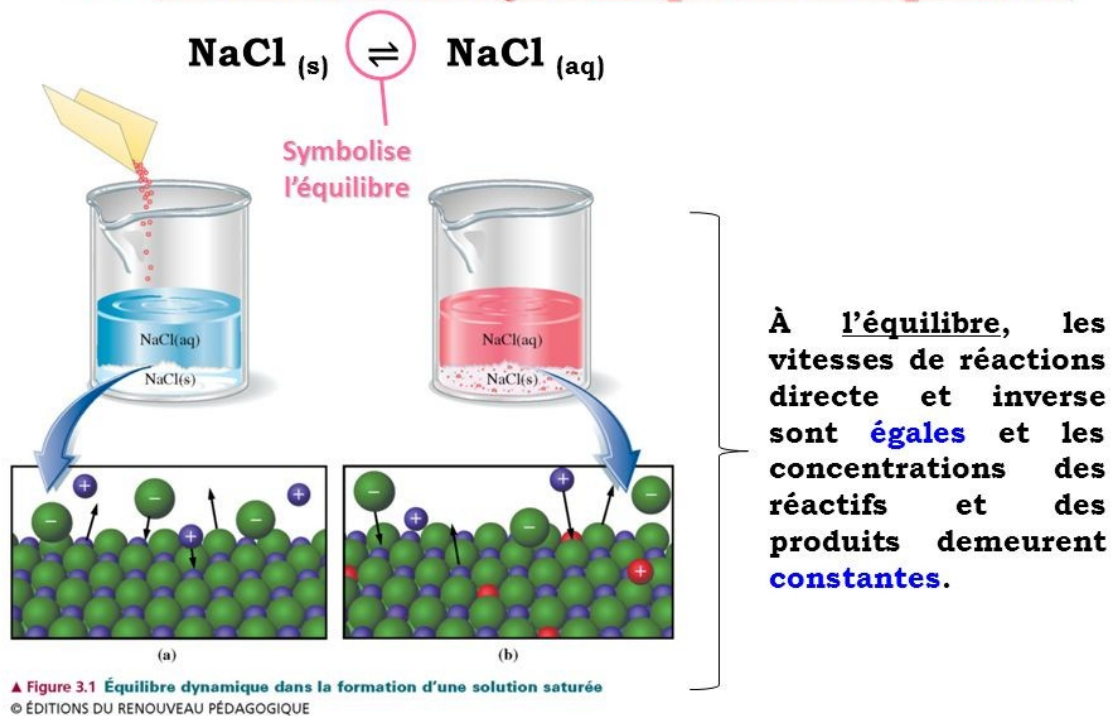
D'un point vue thermodynamique , ce même état est atteint lorsque l'énergie de Gibbs relative aux réactifs compense l'énergie de Gibbs relative aux produits



L'équilibre chimique est un **équilibre dynamique** car une fois qu'il est atteint , la cessation de la réaction n'est qu'apparente , les réactifs continuent à interagir en se

transformant dans les produits et les produits continuent à s'interagir en se transformant en réactifs .

3.1 Le caractère dynamique de l'équilibre



4

Formule chimique d'équilibre de l'eau



Calcium + Eau mélangé avec bicarbonate

Calcaire + Dioxyde de Carbone + Eau

eau avec calcaire dissous

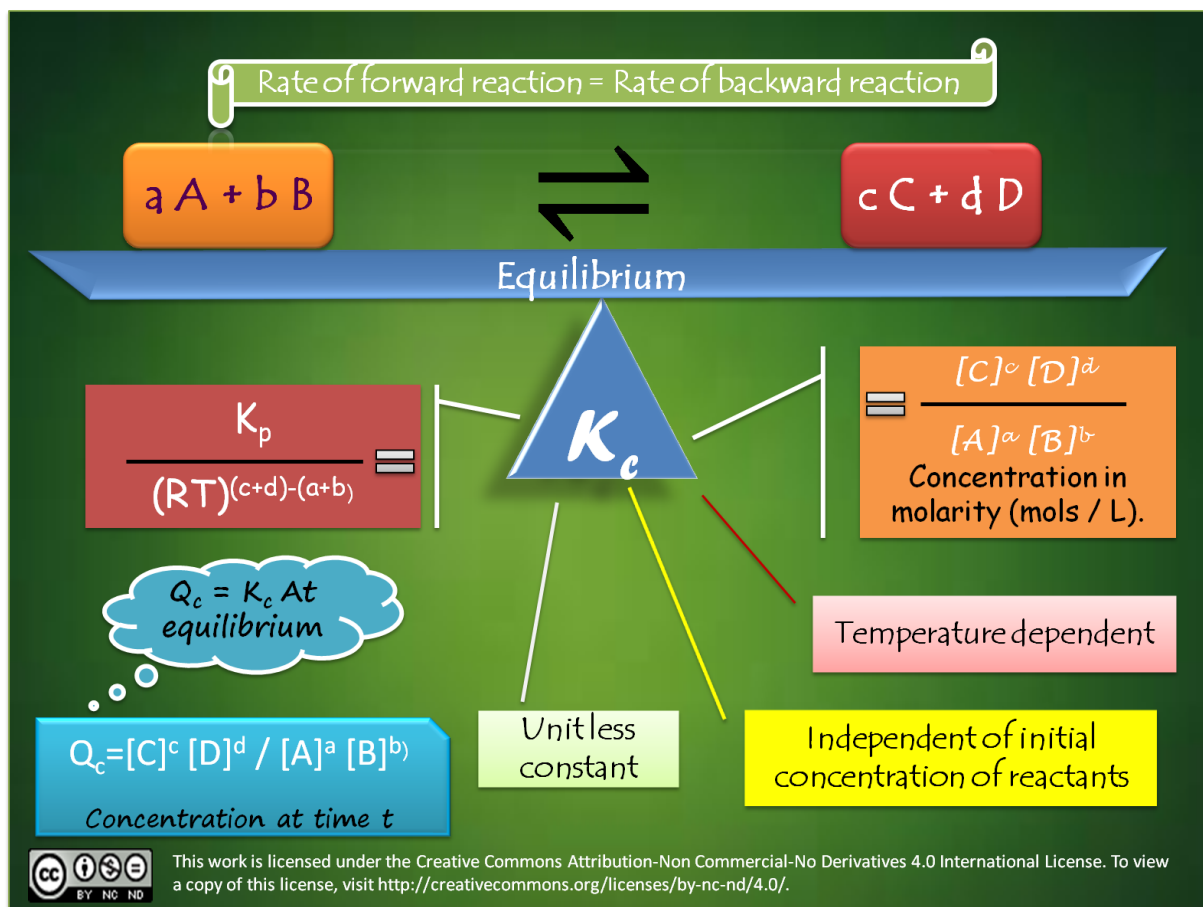
Entartrage ou eau calcaire

Cependant , les vitesses des deux processus étant égales , le système réactionnel ne se modifie plus d'un point de vue global .

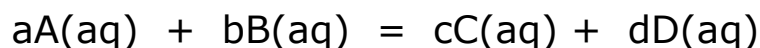
CONSTANTE D' EQUILIBRE

De façon générale , tout équilibre chimique est caractérisé quantitativement par la loi de l'action des concentrations .

Cette loi est représentée par l'expression d'une constante d'équilibre exprimée en termes des concentrations , **K_c**



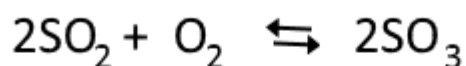
Pour un équilibre général :



Les lettres : a ; b ; c et d sont des coefficients stœchiométriques.

La loi d'action des concentrations s'écrit $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

Exemple:



$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$$

[..] molarité quand l'équilibre est atteint!

Remarque : la loi d'action des concentrations est appelée également loi d' action de masse .

*de manière générale la loi d 'action des concentrations , peut s' appliquer à des équilibres relatifs aux :

*(a) systèmes homogènes en phase gazeuse .

*(b) systemes homogènes en phase liquide .

*(c) systemes hétérogènes (systemes composés d'une phase gazeuse et d 'une /ou plusieurs phases liquides ou solides) est valable pour l état de gaz idéal(parfait) et de solution idéale .

Remarque :

*pour une température donnée , la **valeur de K_{eq}** est **égale** à une constante .

*la valeur de l unité de mesure de **K_{eq}** **dépend** de la manière dont **l' équation chimique** , qui décrit la réaction chimique , a été formulée .

***les espèces chimiques** qui participent à la réaction chimique à **l état solide** ou **liquide ne figurent pas dans l'expression de la constante d' équilibre**. (Les liquides et les solides purs sont presque incompressibles . Pour une temperature donnée , leurs concentrations ne varient pas de manière importante .leur influence sur l'équilibre réactionnel est, par conséquent, constante)

Application :écrire l' expression de la constante d équilibre pour la réaction suivante et indiquer son unité de mesure :



seul le **CO_2** intervient dans l'expression de la constant d équilibre , le carbonate et l'oxyde de calcium sont présents à l état solide la constante d'équilibre aura pour unité de mesure celle de la concentration du **CO_2** : **$[K_c] = \text{mol/l}$**

EXPRESSIONS DE LA CONSTANCE D'EQUILIBRE :

EN TERMES D'ACTIVITE : K_a pour un équilibre général
 $aA(aq) + bB(aq) = cC(aq) + dD(aq)$
ayant lieu dans des conditions isothermes , la constante d'équilibre exprimée en termes d'activités a pour expression

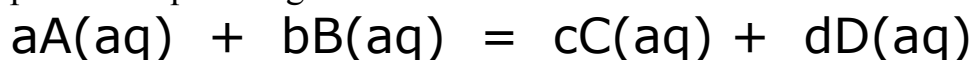
$$K_c = a_C^c \cdot a_D^d / a_A^a \cdot a_B^b$$

Notion d'activité L'[activité chimique](#) d'une espèce est l'influence de la quantité d'une espèce sur l'[énergie libre](#) du système. Elle se définit schématiquement comme la « [concentration](#) active » de l'espèce en solution. Elle est :

- égale à 1 si l'espèce est un [solvant](#), ou plus généralement une phase pure ;
- égale à la concentration de l'espèce sur la concentration de référence C^0 que l'on choisit égale à 1 [mol·L⁻¹](#) si l'espèce est un [soluté](#) ;
- égale au rapport de la [pression partielle](#) (en [bars](#)) de l'espèce rapportée à une pression de référence p^0 que l'on choisit égale à 1 bar si l'espèce est un [gaz](#).

Constance d'équilibre exprimée en termes de concentrations K_c :

pour un équilibre général



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

Son expression littérale fait intervenir les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques participants à l'équilibre

Constante d'équilibre exprimée en termes des fractions molaire K_x :



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

Pour rappel , par **fraction molaire** d' un gaz i , X_i , appartenant à un mélange gazeux , de moles présentes dans le mélange gazeux : $X_i = n_i/n_t$ ou :

X_i – fraction molaire du gaz i appartenant à un mélange gazeux

n_i - nombre de moles de gaz i qu' il y a dans le mélange gazeux

n_t – nombre total de moles présentes dans le mélange gazeux

Constante d'équilibre exprimé en termes de pressions partielles , K_p :



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

d un point de vue mathématique P_i a pour expression :

$$P_i = X_i P_t$$

Ou : P_i – pression partielle du gaz i appartenant à un mélange gazeux

X_i - fraction molaire du gaz i appartenant à un mélange gazeux ;

P_t – pression totale du mélange gazeux

Relation entre les différentes expressions de la constante d'équilibre

dans le cas d' un **équilibre chimique homogène gazeux ayant lieu sans variation du nombre de mole de gaz** , les trois constantes d'équilibre K_c , K_p , K_x sont égales entre elles : $K_c = K_p = K_x$

dans le cas d' un **équilibre chimique homogène gazeux ayant lieu avec variation du nombre de moles de gaz** , les trois constantes K_c , K_p , K_x ont des valeurs numériques différentes :

$$K_c = K_x (P/RT)^{\Delta n}$$

$$K_p P^{-\Delta n}$$

$$= K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_x = \frac{K_p}{P^{\Delta n}}$$

Calcul de la constante d'équilibre à partir de constantes d'équilibre des réactions chimiques :

*Ce type de calcul s'applique dans les cas des réactions chimiques dont les constantes d'équilibre sont difficilement déterminées la constante d'équilibre d'une réaction chimique, K_3 qui résulte de l'addition algébrique de deux réactions chimiques, est égale au produit des constantes d'équilibre, K_1 et K_2 des deux réactions additionnées

$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

*La constante d'équilibre d'une réaction chimique K qui résulte d'une réaction chimique dont les coefficients stœchiométriques ont été multipliés n fois, est égale à la constante d'équilibre de la réaction

chimique originale à l'exposant n : $K = K_1^n$

*La constante d'équilibre de l'équation chimique qui décrit la réaction indirecte est égale à l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction directe :

$$K(\text{indirecte}) = \frac{1}{K(\text{directe})}$$

Calcul de la constante d'équilibre à partir de

la variation d'énergie de Gibbs standard :

En thermodynamique , l' équilibre chimique est atteint lorsque l'énergie de Gibbs relative aux réactifs compense l' énergie de Gibbs relative aux produits de réaction , cela se traduit par une valeur minimale de l'énergie de **Gibbs** (**$\Delta G_{\text{réaction}} = 0$**) sachant que :

$$\Delta G_{\text{Réaction}} = \Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} + RT \ln Q$$

à l'équilibre **$\Delta G_{\text{réaction}} = 0$**

$Q = K_{\text{eq}}$ on aura **$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_{\text{eq}}$** c'est la relation qui permet de calculer la constante d'équilibre à partir d'énergie de Gibbs standard .