

5. Equilibres chimiques



Réversibilité d'une réaction

Certaines réactions peuvent être considérées comme totales. Ceci veut dire que si la stoechiométrie est respectée, les réactifs disparaissent entièrement au profit des produits. On parlera alors d'un **rendement**, d'un **taux de réaction** ou d'un **degré d'avancement** de la réaction de 100 %.

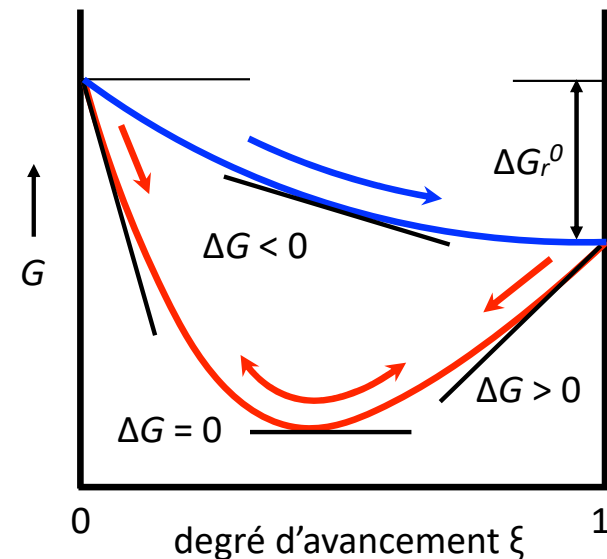
Exemple : $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
est une réaction totale

Toutefois, les transformations physiques et un grand nombre de réactions chimiques ne sont pas totales.

Exemple : $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$

Dans ce cas, le système n'évolue pas au delà d'un certain degré d'avancement, correspondant à un état d'équilibre.

Cet équilibre est dynamique. Il correspond à un point où il se forme par unité de temps autant de moles de réactifs qu'il n'en disparaît pour former les produits. La réaction est **réversible** et on l'indique par l'utilisation d'une double flèche dans son équation.



Enthalpie libre dans un mélange

Nous avons défini les conditions standard à une pression constante $P = 1$ bar et pour des composés purs. Qu'en est-il si la pression varie ou si on considère la pression partielle d'un gaz dans un mélange ?

La définition de la variation de l'enthalpie libre, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, peut être écrite pour une variation infinitésimale et $T = \text{cste}$:

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT = dH - T \cdot dS \quad (T = \text{cste} \Rightarrow dT = 0)$$

De même, la définition de l'enthalpie, $H = U + P \cdot V$, s'écrit sous forme différentielle:

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP$$

Comme $dU = dq + dw$ (1er principe) et $dq_{\text{rév}} = T \cdot dS$ (définition de l'entropie), dans des conditions réversibles où le seul travail échangé est un travail de volume $dw = -P \cdot dV$, on aura:

$$dH = T \cdot dS - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP = T \cdot dS + V \cdot dP \quad \text{et donc :} \quad dG = V \cdot dP$$

Pour un gaz parfait, $V = n \cdot R \cdot T / P$. Lorsque la pression passe de P_i à P_f , on aura alors:

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} V \cdot dP = n R T \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = n R T \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Potentiel chimique et activité

L'enthalpie libre molaire de l'un des constituants d'un mélange ne peut évidemment pas être donnée dans des conditions standard, puisqu'il n'apparaît pas à l'état pur.

Nous venons de voir que pour un gaz parfait : $\Delta G = n R T \ln P_f / P_i$

Pour une opération virtuelle qui consisterait à faire passer une mole de gaz pur à $P = P^0$ jusque dans un mélange de gaz où sa pression partielle serait P_m , on aurait:

$$P_i = P^0, \quad P_f = P_m, \quad \Delta G = G_m - G^0 \text{ et}$$

$$G_m = G^0 + RT \ln P_m / P^0 = G^0 + RT \cdot \ln a_m$$

G_m est l'**enthalpie libre molaire partielle** du constituant dans le mélange. Cette grandeur est plus communément appelée **potentiel chimique** du constituant et notée μ_m . Le rapport adimensionnel $a_m = P_m / P^0$ est appelé son **activité**.

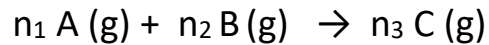
$$G (\text{du mélange}) = \sum_i n_i \mu_i \quad \mu_m = \mu^0 + RT \cdot \ln a_m$$

n_i est le nombre de moles et μ^0 le **potentiel chimique standard** du constituant. Plus l'activité d'un constituant sera élevée, plus son potentiel chimique sera grand.

μ_m renseigne donc sur la potentialité d'un corps à être chimiquement actif.

Quotient réactionnel

Considérons une réaction chimique de la forme:



A un stade intermédiaire de la réaction, dans le mélange réactionnel constitué à la fois de A, B et C (présents avec des activités a_A , a_B et a_C) l'enthalpie libre de la réaction est

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= n_3 G_m (C) - \{ n_1 G_m (A) + n_2 G_m (B) \} \\ &= n_3 [G^0 (C) + RT \ln a_C] - \{ n_1 [G^0 (A) + RT \ln a_A] + n_2 [G^0 (B) + RT \ln a_B] \} \\ &= n_3 G^0 (C) - \{ n_1 G^0 (A) + n_2 G^0 (B) \} + RT \{ n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B \}\end{aligned}$$

Les deux premiers termes représentent l'enthalpie libre standard de la réaction à partir des réactifs purs et jusqu'au produit pur:

$$\Delta G_r^0 = n_3 G^0 (C) - \{ n_1 G^0 (A) + n_2 G^0 (B) \}$$

Le troisième terme peut être réarrangé sous la forme:

$$RT \{ n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B \} = RT \ln \frac{a_C^{n_3}}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2}} = RT \ln Q$$

$$\Rightarrow \quad \Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln Q \quad Q = \frac{\prod_j a_j^{n_j} (\text{produit})_j}{\prod_i a_i^{n_i} (\text{réactif})_i} \text{ est le } \textit{quotient réactionnel}.$$

Mélanges non-idéaux

Pour un solide ou un liquide incompressible, le volume est indépendant de la pression. Pour des solides et des liquides purs on aura donc : $a = 1$ et $G = G^0$.

Dans le cas d'un soluté, l'activité a_m d'un constituant est reliée à sa concentration molaire c : $a_m = \gamma \cdot (c / c^0)$

c^0 est la **concentration standard** du soluté. Par convention, $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

γ est le **coefficient d'activité** (adimensionnel) du constituant.

Dans une solution extrêmement diluée, γ sera pratiquement égal à 1. Par contre, des déviations importantes sont attendues dans le cas où des interactions existent entre les molécules ou les ions du soluté et entre le soluté et les molécules du solvant. Dans ce cas, par analogie avec le cas des gaz, on parlera d'une **solution non-idéale**.

Une interaction attractive entre deux espèces met en jeu une enthalpie libre d'interaction $\Delta G_i < 0$. L'attraction entre molécules ou ions abaissera donc d'autant leur enthalpie libre (ou leur potentiel chimique) et leur activité. Cet effet impliquera par conséquent un coefficient d'activité inférieur à 1.

Pour des solutions très diluées, les interactions entre molécules de soluté sont minimales et $\gamma \approx 1$. Dans le cas contraire, γ variera avec la concentration.

Equation de Debye-Hückel

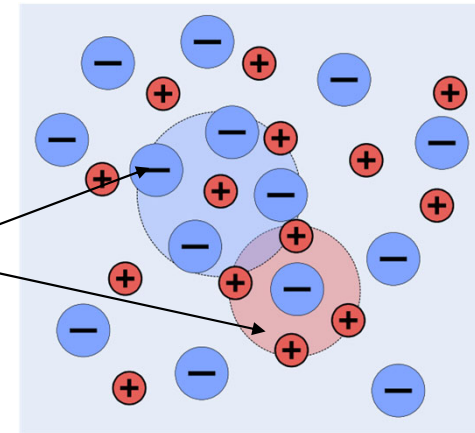
La **théorie de Debye-Hückel** est un modèle destiné à expliquer l'écart à l'idéalité en solution, à travers le calcul des coefficients d'activité. Proposée en 1932, cette théorie considère l'interaction électrostatique entre les atmosphères ioniques constituées de ions de charge opposée entourant un ion déterminé.

La théorie, se basant sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices aboutit à l'expression du coefficient d'activité γ_i d'un ion i :

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{J}}{1 + B \cdot d_i \cdot \sqrt{J}}$$

$$\text{avec : } J = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

atmosphères
ioniques



où J [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$] est **la force ionique de la solution**. c_i et z_i représentent respectivement la concentration molaire et le nombre de charge de l'ion i . d_i est le diamètre effectif de l'ion solvaté (distance minimum d'approche de deux ions). Pour une solution aqueuse à $T = 25^\circ\text{C}$, les constantes A et B valent respectivement $A = 0.509 \text{ M}^{-1/2}$ et $B = 3.281 \text{ nm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1/2}$.

Équation de Debye-Hückel

Le coefficient d'activité d'un ion spécifique en solution ne peut généralement pas être déterminé expérimentalement car un électrolyte doit contenir à la fois des ions positivement et négativement chargés. On considère alors un coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ des ions en solution, défini pour un électrolyte binaire de type A_nB_m par:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_A^n \cdot \gamma_B^m)^{\frac{1}{n+m}} \quad \text{et dans le cas général: } \gamma_{\pm} = \left(\prod_i \gamma_i^{n_i} \right)^{\frac{1}{\sum_i n_i}}$$



[feuille de calcul MS-Excel](#)

Exemple:

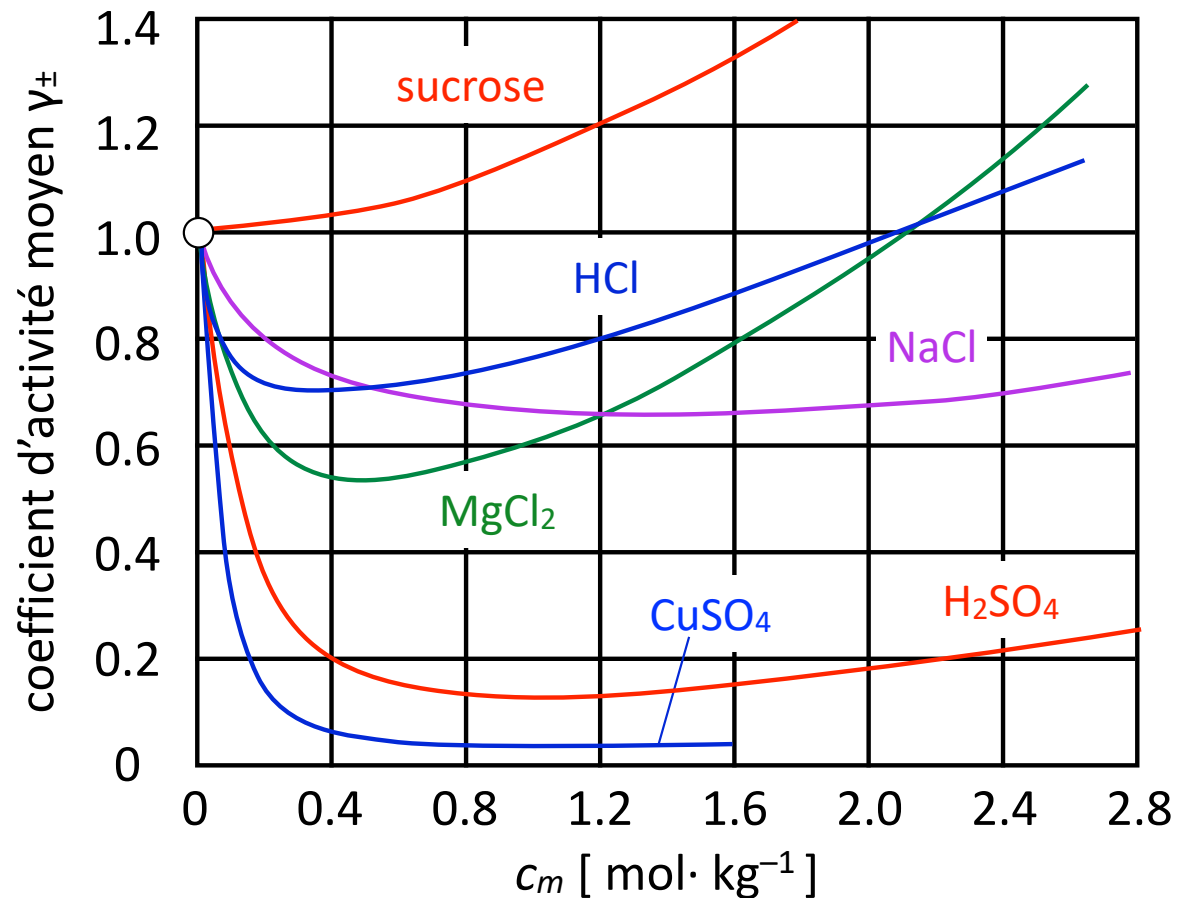
Pour une solution aqueuse de CuSO_4 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on a: $I = 0.4 \text{ M}$, d'où on tire en appliquant l'équation de Debye-Hückel: $g(\text{Cu}^{2+}) = 0.30$ et $g(\text{SO}_4^{2-}) = 0.23$. Le coefficient d'activité moyen des ions est alors: $g_{\pm} = (0.30 \cdot 0.23)^{1/2} = 0.26$ et l'activité des ions Cu^{2+} dans cette solution: $a(\text{Cu}^{2+}) = g_{\pm} \cdot c(\text{Cu}^{2+}) / c^0 = 0.026 [-]$.

d_i [nm]	ions en solution aqueuse
0,2	Rb ⁺ , Cs ⁺ , Br ⁻ , I ⁻
0,3	NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , CN ⁻ , ClO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻
0,4	Na ⁺ , (Me) ₄ N ⁺ , CrO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
0,5	Li ⁺ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻
0,6	K ⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , (Et) ₄ N ⁺ , Cl ⁻
0,7	Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻
0,8	Be ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , OH ⁻ , HS ⁻
0,9	H ⁺ , Al ³⁺
1.1	Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Sn ⁴⁺

Coefficients d'activité moyens

Le graphique ci-dessous présente les coefficients d'activité moyens $\gamma_{\pm}$ des ions d'un électrolyte aqueux en fonction de leur molalité totale c_m . Le sucre (non-électrolyte) est montré pour comparaison. Les attractions entre les ions tend à faire diminuer $\gamma_{\pm}$.

Toutefois, à haute concentration, l'activité du solvant commence à diminuer et cet effet tend au contraire à augmenter l'activité du soluté. En pratique, l'application de l'équation de Debye-Hückel est donc limitée à des concentrations ≤ 0.1 M.



Mélanges de liquides et alliages solides

Dans les conditions standard, un composé A pur sous une pression $P^0 = 1 \text{ bar}$ aura par définition une activité $a_A = 1$. C'est le cas en particulier pour un liquide pur.

Pour un mélange liquide idéal, où l'un des constituants est trop abondant pour être considéré comme un soluté, l'activité définie pour les solutions ne s'applique plus. Par analogie avec le cas des gaz parfaits, où $a_i = x_i \cdot P / P^0$, l'activité de chacun des constituants i du mélange liquide sera donnée par sa fraction molaire : $a_i = x_i$.

On note dans ce cas que l'activité d'un liquide pratiquement incompressible ne dépend pas de la pression P . Ceci est également vrai pour un solide pas ou peu compressible.

Un solide pur, qu'il soit placé dans le vide, ou entouré par un gaz, un liquide ou une solution aura toujours une activité $a_A = 1$.

Dans le cas d'un mélange solide (mélange intime de poudres très fines ou alliage), l'activité de chacun des constituants i du mélange sera donné, comme pour un mélange liquide, par sa fraction molaire x_i : $a_i = x_i$.

Gaz parfait : $a_i = x_i \cdot P / P^0$

Liquide : $a_i = x_i$

avec : $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

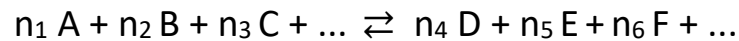
Soluté : $a_i = c_i \cdot \gamma / c^0$

Solide : $a_i = x_i$

$c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Constante d'équilibre

Soit $K = Q_{eq}$ la valeur du quotient réactionnel d'un point d'équilibre atteint par une réaction chimique ou une transformation physique quelconque de la forme



On aura de manière générale :

$$K = Q_{eq} = \frac{a_D^{n_4} \cdot a_E^{n_5} \cdot a_F^{n_6} \cdot \dots}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2} \cdot a_C^{n_3} \cdot \dots}$$

K est appelée la **constante d'équilibre** de la transformation. L'augmentation ou la diminution de l'activité a_i de l'un des constituants du mélange aboutira à une adaptation des autres activités de sorte à rétablir l'équilibre et maintenir $K = \text{cste}$.

A ce point d'équilibre, le mélange réactionnel ne présente plus de tendance à une réaction et $dG_r = 0$:

$$dG_r = 0 = \Delta G_r^0 + RT \ln K \Rightarrow \Delta G_r^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right)$$

Cette relation est l'une des plus importantes de la thermodynamique. Elle relie la constante d'équilibre d'une transformation quelconque (physique ou chimique) à l'enthalpie libre standard de la transformation.

Influence de la température

A une température T_1 , on a : $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T_1 \Delta S_r^0$
et donc : $\ln K_1 = -\Delta H_r^0 / R T_1 + \Delta S_r^0 / R$
A une température T_2 : $\ln K_2 = -\Delta H_r^0 / R T_2 + \Delta S_r^0 / R$

D'où l'on tire :
$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ou encore :

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Cette dernière formule est une forme de **l'équation de van't Hoff**. Si $T_2 > T_1$, le terme entre parenthèse est positif. Il découle que la constante d'équilibre d'une réaction endothermique ($\Delta H_r^0 > 0$) augmente avec la température. L'inverse est vrai pour $\Delta H_r^0 < 0$ et donc la constante d'équilibre d'une réaction exothermique diminue lorsque la température augmente.

Ces conclusions confirment l'observation empirique connue sous le nom de **principe de Le Châtelier** :

Lorsqu'un système en équilibre est soumis à une perturbation, la composition à l'équilibre se modifie de sorte à minimiser l'effet de cette perturbation.

Influence de la pression

On se souvient que ΔG_r^0 est défini comme étant la différence entre les enthalpies libres des substances prises dans leur état standard, donc à $P^0 = 1$ bar. De ce fait ΔG_r^0 a la même valeur quelque soit la pression réelle à laquelle la réaction se déroule. Or, comme $\ln K$ est proportionnel à ΔG_r^0 , on en déduit que K est indépendant de la pression.

Exemple : $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$

$$K = \frac{(P_{\text{HI}}/P^0)^2}{P_{\text{H}_2}/P^0} = \frac{(X_{\text{HI}} \cdot P)^2}{P^0 \cdot X_{\text{H}_2} \cdot P} = \frac{X_{\text{HI}}^2 \cdot P}{P^0 \cdot X_{\text{H}_2}} = \frac{X_{\text{HI}}^2}{X_{\text{H}_2}} \cdot \frac{P}{P^0}$$

où P_{HI} et P_{H_2} et x_{HI} et x_{H_2} sont les pressions partielles et les fractions molaires respectivement de HI et H_2 dans la phase gazeuse.

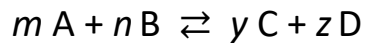
Si K reste bien constant, une augmentation de P entraînera toutefois ici une diminution de la fraction molaire de HI et donc un déplacement de l'équilibre vers la gauche de notre équation.

Cette constatation est généralisable pour tout équilibre où une phase gazeuse est présente et s'exprime comme un cas particulier du principe de Le Chatelier :

Quand on comprime un système à l'équilibre, la composition à l'équilibre se modifie de sorte à réduire le nombre de molécules de la phase gazeuse.

Loi d'action de masses

La constante d'équilibre thermodynamique définie pour une réaction générale de la forme



est donnée par :

$$K = \frac{a_C^y \cdot a_D^z}{a_A^m \cdot a_B^n}$$

Lorsque la concentration des espèces en solution est faible, les interactions intermoléculaires sont négligeables (g » 1) et les activités des espèces peuvent être remplacées par approximation par leurs concentrations molaires [A] divisées par $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$K_c = \frac{([C]/c^0)^y ([D]/c^0)^z}{([A]/c^0)^m ([B]/c^0)^n}$$

Par simplification, la concentration molaire d'un constituant est notée par sa formule entre crochets. Par exemple $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, ...

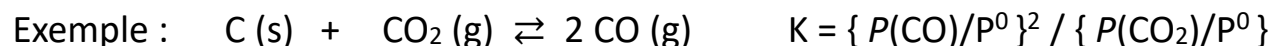
Pour distinguer cette constante d'équilibre exprimée en termes de concentrations de l'expression formelle de la constante thermodynamique contenant les activités, on la note K_c . L'expression $K_c = \text{constante}$ est appelée la **loi d'action de masses**.

On notera que dans le cas de solutions réelles non-idéales les valeurs numériques de K et K_c peuvent être très différentes !

Excédent d'un constituant

Dans le cas d'équilibres hétérogènes (coexistence de plusieurs phases), l'activité d'un solide pur ou d'un liquide pur reste constante et égale à $a = 1$ même si le composé est consommé lors de la réaction. Un solvant contenant une faible concentration de solutés peut être également assimilé en pratique à un liquide pur.

Les solides, les liquides purs et les solvants n'apparaissent donc pas dans l'expression de la loi d'action de masses.



L'introduction de carbone solide C(s) ($a = 1$) supplémentaire dans le mélange réactionnel n'affecte pas l'équilibre. Par contre, une augmentation de la pression partielle de CO_2 déplacera l'équilibre vers la droite dans le sens d'une consommation du gaz carbonique.

De manière générale, un quotient réactionnel $Q < K$ implique une évolution de la réaction dans le sens d'une consommation des réactifs (de gauche à droite dans son équation). $Q > K$ signifie au contraire que l'équilibre sera rétabli par évolution vers la gauche de l'équation. Ceci n'est rien d'autre qu'une nouvelle expression particulière du principe de Le Châtelier:

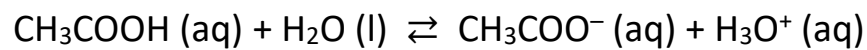
L'augmentation de la concentration ou de la pression partielle de l'un des participants à la réaction déplace l'équilibre dans le sens d'une consommation de cet excédent.

Equilibres ioniques

Dans les solutions aqueuses ou en présence d'un autre solvant polaire, beaucoup de composés ont tendance, par dilution, à se dissocier. Les électrolytes faibles que nous avons introduits dans le Chapitre 2 en sont une bonne illustration.

Exemples: $\text{Ca(OH)}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$

$$K_c = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot (c^0)^{-3}$$



$$K_c = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot c^0)$$

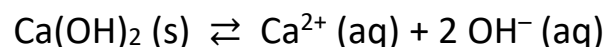
On vérifie que l'expression de la constante d'équilibre ne contient ni la concentration du solvant, ni celle d'un éventuel solide.

Dans le cas d'électrolytes, l'interaction entre les espèces solubilisées, et en particulier entre ions de charges opposées, ne peut pas en général être négligée. La constante d'un équilibre faisant intervenir des électrolytes n'est donc correctement définie qu'en termes d'activités.

Le calcul du coefficient d'activité moyen $g_{\pm}$ des ions dans l'électrolyte par application de l'équation de Debye-Hückel (pages 91, 92) permet d'estimer l'erreur commise en approximant K par K_c . Dans le cas d'une solution saturée de Ca(OH)_2 , par exemple, où $[\text{Ca}^{2+}] \approx 10^{-2} \text{ M}$ et $[\text{OH}^-] \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, on calcule $g_{\pm} \approx 0,74 (\neq 1)$!

Produit de solubilité

L'équilibre entre un composé ionique peu soluble comme Ca(OH)_2 et ses ions en solution s'écrit:



La constante d'équilibre de ce type d'équilibre, sachant que le solide n'apparaît pas dans l'expression parce que son activité est 1 est le **produit de solubilité**, noté K_s .

$$K_s = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{OH}^-)^2$$

Le plus souvent, le produit de solubilité est donné dans les tables en termes de K_c :

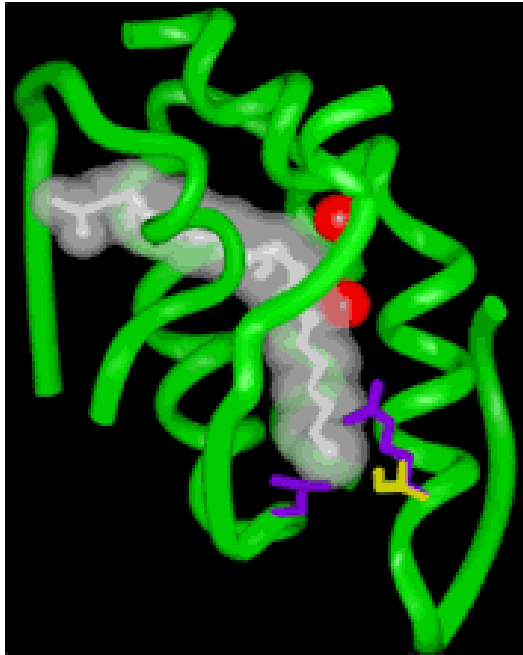
$$K_{s(c)} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot (c^0)^{-3}$$

Dans l'exemple ci-dessus, l'addition en solution de NaOH très soluble va augmenter $[\text{OH}^-]$, et par conséquent diminuer $[\text{Ca}^{2+}]$ et déplacer l'équilibre en faveur de la précipitation de Ca(OH)_2 . C'est **l'effet d'ion commun**.

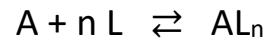
Produits de solubilité à 25°C

Composé	$K_{s(c)}$
AgCl	$1.6 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$7.7 \cdot 10^{-13}$
AgI	$1.5 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ S	$6.3 \cdot 10^{-51}$
BaCO ₃	$8.1 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1.1 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$8.7 \cdot 10^{-9}$
Ca(OH) ₂	$5.5 \cdot 10^{-6}$
CaSO ₄	$2.4 \cdot 10^{-5}$
Fe(OH) ₂	$1.6 \cdot 10^{-14}$
Fe(OH) ₃	$2.0 \cdot 10^{-39}$
PbCl ₂	$1.6 \cdot 10^{-5}$
PbSO ₄	$1.6 \cdot 10^{-8}$
PbS	$3.4 \cdot 10^{-28}$

Equilibres d'association



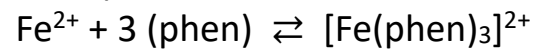
Les liaisons réversibles établies entre une molécule ou un ion et une autre espèce sont d'une importance capitale dans tous les processus biologiques. Elles sont à la base des mécanismes de reconnaissance moléculaire et de catalyse enzymatique.



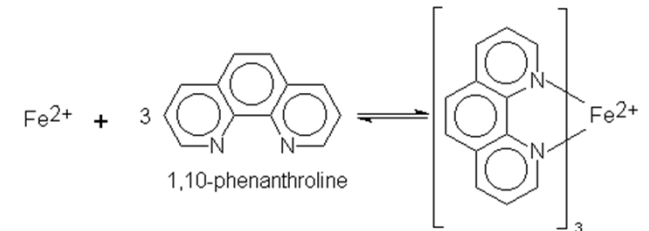
$$K_c = ([AL_n]/c^0) / (\{ [A]/c^0 \} \cdot \{ [L]/c^0 \}^n)$$

De même la formation de **complexes** par association d'un ligand organique à un ion d'un élément de transition est à la base de toute une branche de la chimie appelée chimie de coordination.

Exemple :



$$K_c = [Fe(phen)_3^{2+}] \cdot (c^0)^3 / ([Fe^{2+}] \cdot [phen]^3)$$



La constante d'équilibre de l'association entre A et le ligand L est une mesure de l'énergie (enthalpie libre) de la liaison A–L.