PHYSIQUE-CHIMIE · TERMINALE / COURS

Équilibre chimique et évolution spontanée

Astrolab Cours · astrolabcours.fr

01 Le problème

Quand on mélange un acide faible et de l'eau, une partie seulement de l'acide réagit (voir Force des acides et des bases). Pourquoi la réaction s'arrête-t-elle en route ? Et si on ajoute un réactif, ou un produit, dans quel sens le système va-t-il évoluer ?

01 L'idée : deux salles et des portes

Imagine deux salles de fête reliées par des portes. À gauche, la salle des réactifs ; à droite, celle des produits. Les invités passent dans les deux sens.

- Au début, tout le monde est à gauche : beaucoup de gens passent à droite, presque personne ne revient.
- Plus la salle de droite se remplit, plus il y a de gens qui en ressortent.
- À un moment, autant de gens passent dans chaque sens par minute. Le nombre d'invités dans chaque salle ne change plus, et pourtant tout le monde continue de circuler.

C'est l'équilibre dynamique. L'état final d'une transformation non totale n'est pas un arrêt, c'est un match nul entre deux réactions opposées.

01 Le quotient de réaction

Pour la réaction $a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \rightleftharpoons c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D}$ en solution :

Quotient de réaction (sans unité) :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[\mathrm{C}]}{c^\circ}\right)^c \left(\frac{[\mathrm{D}]}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{[\mathrm{A}]}{c^\circ}\right)^a \left(\frac{[\mathrm{B}]}{c^\circ}\right)^b}$$

Le **solvant** (l'eau) et les **solides** n'y figurent pas : on leur attribue la valeur 1.

Constante d'équilibre K : valeur de Q_r à l'équilibre. Elle ne dépend que de la réaction et de la **température**.

$$Q_{r,\text{éq}} = K$$

Q_r mesure le remplissage de la salle de droite par rapport à celle de gauche. K est le remplissage du match nul.

Une constante d'acidité K_A est un cas particulier : c'est la constante d'équilibre de la réaction d'un acide avec l'eau.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/equilibre-chimique/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

Le critère d'évolution spontanée

On calcule $Q_{r,i}$ dans l'état initial et on le compare à K :

- $Q_{r,i} < K$: le système évolue spontanément dans le **sens direct** (gauche → droite) ;
- $Q_{r,i} = K$: le système est **à l'équilibre**, pas d'évolution macroscopique ;
- $Q_{r,i} > K$: il évolue dans le **sens indirect** (droite → gauche).

Q_r évolue toujours vers K. Si la salle de droite est trop vide, des invités y vont ; si elle est trop pleine, ils en reviennent.

Conséquence pratique : si on ajoute un réactif, Q_r diminue, devient inférieur à K, et le système repart dans le sens direct. Si on retire un produit au fur et à mesure (par distillation, par exemple), la réaction continue jusqu'à épuisement d'un réactif. C'est ainsi qu'on améliore un rendement.

Totale ou non totale ?

Le **taux d'avancement final** $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$ dit si la transformation est totale ($\tau = 1$) ou non ($\tau < 1$).

Ordre de grandeur utile : si $K > 10^4$, la transformation peut généralement être considérée comme **totale** ; si $K < 10^{-4}$, elle est très peu avancée. Entre les deux, on a un équilibre avec des quantités notables de réactifs et de produits. Ce critère reste indicatif, τ dépend aussi des quantités initiales.

Exemple guidé

On mélange 1,0 mol d'acide éthanoïque et 1,0 mol d'éthanol : $\text{acide} + \text{alcool} \rightleftharpoons \text{ester} + \text{eau}$, avec $K = 4{,}0$. Dans quel sens évolue le système ? Quel avancement à l'équilibre ? Puis on ajoute 1,0 mol d'eau.

1. **Au départ**, il n'y a ni ester ni eau : $Q_{r,i} = 0 < K$. Le système évolue dans le **sens direct**.
2. **À l'équilibre**, avec un avancement x : $\dfrac{x \times x}{(1-x)(1-x)} = 4{,}0$, donc $\dfrac{x}{1-x} = 2$, soit $x = \dfrac{2}{3} \approx 0{,}67$ mol.
3. **Le rendement** : 67 %, la réaction n'est pas totale.
4. **On ajoute 1,0 mol d'eau** : $Q_r = \dfrac{\frac{2}{3} \times \frac{5}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 10 > K$. Le système évolue dans le **sens inverse** : une partie de l'ester est hydrolysée.

La comparaison de Q_r et de K suffit toujours à prévoir le sens. Le système avance jusqu'à ce que Q_r atteigne K.

Retour au problème

La réaction ne s'arrête pas en route : elle continue dans les deux sens, à la même vitesse. Les deux salles échangent autant de monde dans chaque direction. Ajouter un réactif ou un produit modifie Q_r, et le système repart dans le sens qui le ramène vers K.

Les pièges

- L'eau (solvant) et les solides ne figurent **pas** dans Q_r.
- Chaque concentration est élevée à la puissance de son **coefficient stœchiométrique**.
- K dépend de la température, pas des quantités initiales.
- À l'équilibre, la réaction continue dans les deux sens : il est **dynamique**.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/equilibre-chimique/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/equilibre-chimique/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits