



# L'équilibre chimique

### UN ASPECT MAJEUR DE L'ÉTUDE DES RÉACTIONS



La chimie est une discipline qui trouve sa place au sein des sciences naturelles. Elle étudie la matière qui nous entoure et les différents éléments chimiques qui la composent (le fer, le carbone, l'hydrogène, etc.). Les domaines d'étude de la chimie sont nombreux : ils vont de la chimie minérale, qui définit l'étude des composés inorganiques (sans carbone) à l'atomistique (étude de l'atome), en passant par la chimie organique (composés carbonés) et bien d'autres disciplines encore. Un point central de la chimie est l'étude des réactions entre différentes espèces chimiques. Notre monde est le théâtre permanent de réactions chimiques qui s'enchaînent : ainsi, l'étude de ces réactions permet à l'homme de créer, d'innover dans des domaines aussi variés que l'industrie pharmaceutique, la fabrication de pneumatique, l'industrie pétrolière, etc. Dans cette perspective, l'équilibre chimique constitue un des aspects majeurs de l'étude des réactions chimiques.

### UN PEU DE CHIMIE...

#### ÉTATS PHYSIQUES - PHASES.

Les substances chimiques existent naturellement sous différentes formes. On distingue principalement les états solide, liquide ou gazeux. Prenons l'exemple de l'eau (H<sub>2</sub>O) :



elle est présente sur Terre comme liquide bien sûr, mais aussi sous forme de glace et de vapeur d'eau. Lorsqu'au sein d'un même réacteur coexistent plusieurs états physiques de plusieurs constituants chimiques, on dit qu'il se forme des phases, c'est-à-dire des zones de localisation des espèces chimiques. Ainsi si l'on plonge un morceau de nickel et un morceau d'argent dans de l'eau, on distinguera trois phases : deux phases solides qui correspondent à

l'argent solide et au nickel solide et une troisième phase qui est la phase aqueuse (l'eau liquide).

#### SYSTÈME CHIMIQUE

Pour débuter une réaction, il faut commencer par mettre les espèces chimiques qui vont réagir ensemble dans un même récipient : ce sont les réactifs. Selon la cinétique de la réaction, ils vont réagir plus ou moins vite pour former les produits de la réaction. L'ensemble des constituants chimiques est contenu dans le récipient appelé réacteur : le tout forme alors un système chimique.

Prenons l'exemple de la réaction entre l'ammoniac NH<sub>3</sub> et l'eau. On note la réaction comme suit :



Il se forme des ions ammonium et de la soude. Les notations (aq) indiquent que les ions sont dans une phase aqueuse, c'est-à-dire qu'ils sont dissous dans l'eau, (l) indique que l'eau est dans son état liquide. Le travail du chimiste consiste alors à suivre l'évolution de la réaction en effectuant des mesures. Il existe différentes grandeurs de réaction que l'on peut mesurer et qui permettent de caractériser l'avancement de la réaction. On citera en premier lieu les variables incontournables utilisées par le chimiste que sont la température T, la pression P et les concentrations de chaque espèce chimique contenue dans le réacteur. Ces concentrations sont notées [X] où X est le symbole du constituant. Une concentration s'exprime en quantité de matière par volume ce qui donne dans les unités du système international des moles par litre.

#### SOLUTION AQUEUSE

Une solution aqueuse est une solution dans laquelle les espèces chimiques baignent dans l'eau. L'eau est alors le solvant, c'est-à-dire que tous les autres constituants sont présents en très faible quantité par rapport à celle de l'eau. Une méthode courante pour préparer des solutions aqueuses consiste à dissoudre un solide dans l'eau. Lorsqu'on dit qu'une espèce est dissoute par l'eau, cela veut dire que l'eau a permis de « séparer » la molécule originelle en deux ions (voire en plusieurs ions) qui portent alors des charges opposées. Prenons par exemple la dissolution de sel dans de l'eau :



Pour que la réaction s'effectue au mieux, on peut agiter le mélange afin que l'ensemble du solide puisse

être dissous, à condition qu'on n'en ait pas mis trop sans quoi la solution serait alors saturée. Cette explication est tout à fait compréhensible lorsqu'on réalise l'expérience. Lorsque l'on a versé trop de sel



dans le verre d'eau, même si l'on mélange, on n'arrivera pas à faire « disparaître » tout le sel : la solution est saturée. Au contraire, si la solution n'est pas saturée en sel, il n'y a plus de sel solide ; il s'est entièrement dissous. L'état final de la réaction est caractérisé par les concentrations [Na<sup>+</sup>]<sub>final</sub> et [Cl<sup>-</sup>]<sub>final</sub>.

#### QU'EST-CE QU'UN ION ?

Un **atome**, constituant unitaire de la matière, est neutre



électriquement. Le nombre de charges positives portées par les protons de son noyau est compensé par le nombre de charges négatives portées par les électrons qui compte l'atome. Lorsque l'atome perd des électrons ou en gagne, l'électronneutralité de l'atome est rompue et on parle alors d'ions. Exemple : Fe donne Fe<sup>2+</sup>, Cl donne Cl<sup>-</sup>, Na donne Na<sup>+</sup>.

#### L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE : PRÉSENTATION

##### DÉFINITION

On dit qu'un système chimique est à l'équilibre lorsque les variables macroscopiques décrivant le système (température, pression, concentrations) n'évoluent plus. Cependant, l'équilibre chimique est un équilibre dynamique. Cela veut dire que même si à l'œil nu plus rien ne se passe, microscopiquement il s'effectue toujours des transformations mais dans les deux sens de la réaction et à la même « vitesse ». Ainsi globalement, les quantités de réactifs et de produits sont conservées. Prenons l'exemple d'un équilibre entre deux phases : de l'eau liquide est en équilibre avec de la vapeur d'eau. La pression, la quantité d'eau

liquide, la température ne sont pas modifiées mais pourtant, à l'échelle moléculaire des molécules d'eau passent de la phase liquide à la phase gazeuse et vice versa, et ceci dans les mêmes proportions. Le système se trouve hors équilibre dès lors qu'un des deux sens de la réaction s'effectue de manière prépondérante par rapport à l'autre.

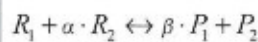
#### LA LOI D'ACTION DE MASSE

La loi d'action de masse, dite aussi loi de Guldberg et de Waage du nom des deux scientifiques qui l'énoncèrent en 1863, est un outil précieux dans l'étude des équilibres chimiques. Elle permet en effet d'apprécier de manière quantitative l'influence des paramètres intensifs de la réaction (qui ne dépendent pas du volume de solution préparée) tels que la concentration des espèces en solution aqueuse.

En solution aqueuse, elle s'énonce comme suit :

$$\frac{[P_1]_{\text{eq}} [P_2]_{\text{eq}}}{[R_1]_{\text{eq}} [R_2]_{\text{eq}}} = K_{\text{eq}}(T)$$

Un système chimique en équilibre est caractérisé par le fait que le rapport des concentrations des produits sur celles des réactifs est constant à une température donnée. La constante ainsi définie est appelée constante d'équilibre. Pour la réaction suivante, on peut formaliser cette loi dans l'écriture suivante :



Dans ce cas, une mole (unité de quantité de matière) de R<sub>1</sub> et α moles de R<sub>2</sub> donnent β moles de P<sub>1</sub> et une mole de P<sub>2</sub>.

Dans le cas où le solvant (par exemple l'eau) est un réactif, sa concentration est alors égale à 1 par convention. D'autre part, il faut savoir que cette expression se généralise à n'importe quel système chimique. Les concentrations sont alors remplacées par les activités de chaque constituant : un solide a une activité égale à 1, la concentration est une bonne approximation de l'activité d'un constituant en solution aqueuse, l'activité d'un gaz est, elle, un peu plus complexe.

#### SENS D'ÉVOLUTION DE LA RÉACTION

##### VERS UN ÉTAT D'ÉQUILIBRE

À l'instant t, on définit le quotient de réaction qui s'exprime de la même manière que la loi d'action de masse, mais à un instant hors équilibre :

$$Q(t) = \frac{[P_1]_t [P_2]_t}{[R_1]_t [R_2]_t}$$

La quantité Q évolue de manière à tendre vers K<sub>eq</sub>. Ainsi si Q < K<sub>eq</sub>, il faut que les concentrations en réactifs diminuent et celles en produits augmentent : la réaction évolue donc en sens direct (le sens de formation des produits). Si Q > K<sub>eq</sub>, c'est l'inverse.

#### UN ÉQUILIBRE BIEN CONNU : L'AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

Par nature, l'eau se dismute ce qui veut dire que deux molécules d'eau réagissent pour former un ion hydronium et un ion hydroxyde. Cet équilibre chimique est très peu déplacé vers la gauche, c'est-à-dire que la réaction ne s'effectue pratiquement pas et les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup> ne sont présents qu'en très faible quantité. La réaction s'écrit :



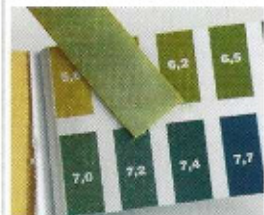
En écrivant la loi d'action de masse pour cette réaction, on a alors :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HO}^-(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HO}^-(\text{aq})]}{1} = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HO}^-(\text{aq})] = K_e = 10^{-14}$$

Cette constante K<sub>e</sub> est la constante d'autoprotolyse de l'eau. Cet équilibre existe lorsque l'on a de l'eau pure, c'est-à-dire sans minéraux. C'est une des raisons pour lesquelles on utilise généralement en chimie de l'eau déminéralisée lorsque l'on réalise des expériences.

#### NOTION DE pH

Le pH est une notion chimique assez connue puisqu'elle caractérise l'acidité des solutions. L'échelle de pH va de 0 à 14. Ainsi dit-on souvent que le citron (pH=2) est plus acide que le vinaigre (pH=3). L'eau de javel, à l'inverse, est très basique puisqu'elle est de pH=11. On peut



mesurer le pH à l'aide de « papier pH » qui a la propriété de changer de couleur selon l'acidité/basicité de la solution. Mais qu'est-ce que le pH ? Le pH est défini comme l'inverse du

#### Le bon équilibre

1862

Premières expériences d'estérification réalisées par Marcellin Berthelot.

1863

Loi d'action des masses, énoncée par Guldberg et Waage.

1884

Le Châtelier présente sa théorie sur le déplacement de l'équilibre chimique.

1909

Wilhelm Ostwald reçoit le prix Nobel de chimie pour ses travaux sur l'équilibre chimique.

K<sub>e</sub>

Constante d'autoprotolyse de l'eau.

pH

Paramètre introduit en 1909, mesurant l'acidité des solutions.

pH

0

acidité maximale

pH

14

basicité maximale

Le pH le plus faible

Le pH le plus fort



logarithme de la concentration en ions  $H_3O^+$  :

$$pH = -\log([H_3O^+])$$

Si une solution contient « beaucoup » d'ions hydronium, alors le pH étant une fonction décroissante de leur concentration, le pH sera plutôt faible, et donc la solution sera acide ! Prenons l'exemple de la dissolution d'acide chlorhydrique dans de l'eau déminéralisée. HCl est un acide fort, c'est-à-dire que lorsqu'il est dissous dans l'eau il se transforme complètement en ions  $H_3O^+$  et  $Cl^-$ . L'équilibre est ici complètement déplacé vers la gauche : on parle de réaction totale et non d'équilibre (d'où la flèche à sens unique).



Si l'on dissout 0,5 mole d'acide chlorhydrique dans un litre d'eau, on aura donc une concentration  $[H_3O^+] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et un bref calcul donne  $pH = 0,3$  : la solution est très acide !

### POUR COMPRENDRE CE QU'EST L'ÉQUILIBRE : L'ESTÉRIFICATION

#### INTRODUCTION

Les esters sont des molécules chimiques qui existent naturellement sur terre et qui se distinguent souvent par les arômes agréables dont ils sont à l'origine. C'est pourquoi les esters sont très utilisés tant dans la parfumerie ainsi que dans l'industrie agroalimentaire. Ce fort intérêt pour ces molécules a donc naturellement poussé les hommes à les fabriquer eux-mêmes : on nomme estérification la réaction qui permet de synthétiser des esters.

C'est au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle que commence l'étude des réactions d'estérification par **Marcelin Berthelot** et son ami Léon Péan de

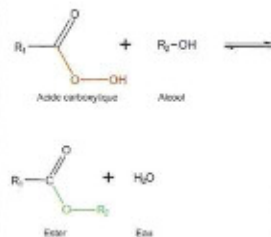


Saint-Gilles. Apparaissent alors les notions de réactions limitées et d'équilibre chimique. Ces deux notions étaient alors totalement nouvelles. Pourquoi ces deux chimistes en sont-ils venus à parler de réactions limitées ? Parce que la réaction d'estérification n'est pas totale : tous ses réactifs de départ ne se transforment pas. On comprend donc l'utilisation du terme « limité » puisqu'à l'état final, un état d'équilibre, il reste encore des réactifs.

#### LA RÉACTION

La synthèse d'un ester s'effectue par la réaction d'un alcool sur un acide carboxylique. Il n'y a qu'un seul produit secondaire (autre que l'ester) pour cette réaction : il s'agit de l'eau.

Chacune des molécules s'identifie par la présence d'un groupement particulier. Par exemple, un alcool porte le groupement -OH. Les groupements en questions ont été mis en couleurs dans l'équation bilan.



Pour accélérer la réaction, on peut chauffer le mélange réactionnel. Cette réaction n'a pas un rendement de 100 %. Dans le cas où l'alcool et l'acide carboxylique sont introduits en quantité équivalente et où l'alcool est primaire, c'est-à-dire que le radical  $R_1$  est un groupe -CH<sub>3</sub>, alors le rendement est maximum et est égal à 67 % environ. Il s'établit un équilibre où il reste encore 33 % des réactifs. Ce constat ne satisfait pas l'industriel qui désire produire le plus possible d'ester afin de le revendre ou de l'utiliser dans ses parfums. Nous allons donc voir qu'il est possible de déplacer l'équilibre afin de former davantage de produit final.

#### DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE.

Pour déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'ester, le chimiste dispose de plusieurs moyens qui jouent sur la quantité des espèces présentes et donc modifie le quotient de réaction.

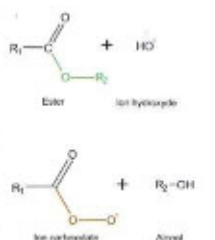
- Il peut tout d'abord rajouter un des réactifs en excès si l'un d'eux est bon marché. Cela aura pour effet de faire disparaître la quasi-totalité de l'autre réactif et donc d'augmenter la quantité d'ester produite.
- On peut aussi éliminer régulièrement un produit de la réaction : soit l'ester en effectuant une distillation, soit l'eau formée au cours de la réaction. Ceci peut être fait à l'aide d'un montage de verrerie appelé Dean Stark ou d'une substance déshydratante.

#### L'HYDROLYSE

L'hydrolyse d'un ester est la réaction inverse de celle de la synthèse d'un ester. Plus généralement, une hydrolyse est la décomposition d'une substance par l'action de l'eau et en particulier des ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$ . C'est pourquoi on distingue les hydrolyses basiques ( $HO^-$ ) des hydrolyses acides ( $H_3O^+$ ). Ce qui fait que la synthèse des esters est une réaction limitée, c'est qu'il s'effectue en même temps la réaction inverse qui est l'hydrolyse des esters formés. C'est pour cela qu'on parvient à un équilibre : à l'équilibre, la vitesse de formation des esters est égale à celle de leur disparition par hydrolyse. L'hydrolyse est d'ailleurs une hydrolyse acide puisque l'on est en présence d'acide carboxylique.

Si maintenant on désire réaliser une hydrolyse de l'ester, on comprend que celle-ci sera très limitée si on reste en milieu acide. C'est pour cela qu'une hydrolyse totale des esters est généralement réalisée en milieu basique : c'est la saponification. On retrouve bien l'alcool de départ parmi les produits de cette hydrolyse, mais on

ne retrouve pas l'acide carboxylique d'origine puisque l'on est en milieu basique ! C'est l'ion carboxylate, la base conjuguée de l'acide carboxylique, qui est récupérée. Or le mélange obtenu ressemble étrangement à du savon... puisque cela en est ! D'où le nom de saponification donné à cette réaction.



### D'AUTRES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

#### RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

Comme mentionné précédemment, tout acide possède une base conjuguée qui résulte de la perte d'un proton -H par l'acide. Ce couple acido-basique est caractérisé par une constante que l'on appelle constante d'acidité et qui est notée  $K_A$ . Elle correspond à la constante d'équilibre associée à la réaction entre l'eau et l'acide (que l'on note AH) :



Les valeurs de ces constantes d'acidité peuvent être trouvées dans la littérature chimique. On utilise en fait plus couramment le  $pK_A$  qui est l'analogue du pH puisque qu'il se calcule comme suit :

$$pK_A = -\log(K_A)$$

Les valeurs sont comprises entre 0 pour le couple  $H_2O/H_3O^+$  et 14 pour le couple  $H_2O/HO^-$ . Prenons un exemple. Le couple relatif à l'ammoniac est  $NH_3/NH_4^+$ , son  $pK_A$  est de 9,3. On peut alors développer les calculs pour trouver les concentrations à l'équilibre. En introduisant une quantité  $x_0$  de moles d'acide  $NH_4^+$  dans un volume  $V_0$  d'eau, on obtient :

$$K_A = 10^{-pK_A} = \frac{[NH_3]_{\text{eq}} [HO^-]_{\text{eq}}}{[NH_4^+]_{\text{eq}}}$$

D'où l'on déduit les conditions à l'équilibre.

#### LES RÉACTIONS QUASI-QUANTITATIVES

On appelle réactions quasi-quantitatives les réactions dont l'équilibre est tellement déplacé dans un sens qu'il ne reste pratiquement plus de réactif.

#### RÉACTIONS EN PHASE GAZEUSE

Les exemples précédents étaient tous en phase aqueuse, mais les mêmes principes s'appliquent aux réactions en phase gazeuse moyennant quelques adaptations. On utilisera notamment l'activité du gaz à la place des concentrations dans la loi d'action de

masse. L'activité d'un gaz se définit comme suit :

$$a_{\text{gaz } i} = \frac{P_{\text{partielle } i}}{P^0}$$

$$\text{avec } P_{\text{partielle } i} = \frac{n_{\text{gaz } i}}{n_{\text{total gaz}}} \cdot P$$

$P$  est la pression dans le réacteur,  $P^0$  est la pression standard internationale égale à 1 bar soit  $10^5$  Pascal,  $n$  désigne les quantités de gaz (en mole). Prenons l'exemple de la formation de  $CO_2$  à partir de  $O_2$  et de  $CO$  : les trois produits sont gazeux, la réaction est donc exclusivement en phase gazeuse. Un équilibre va alors s'établir entre les trois gaz.

#### UN PIÈGE !

Certaines réactions sont quasi-statiques, c'est-à-dire qu'elles avancent lentement. Apparemment tout semble donc à l'équilibre, et pourtant le produit est consommé mais avec une cinétique très faible. Par exemple, un bout de fer resté à l'air libre s'oxyde : il rouille. Mais visuellement rien ne semble se passer car la réaction est très lente !

#### POUR ALLER UN PEU PLUS LOIN

#### APPROCHE ÉNERGÉTIQUE

Comme il a été vu précédemment, une réaction chimique part d'un état dit « état initial » pour arriver à un « état final ». Au cours de cette réaction, de nouveaux produits peuvent se former, d'autres peuvent changer d'état physique mais dans tous les cas, une réaction est une affaire d'énergie. Illustrons cela par un exemple : pour que les atomes d'une molécule puissent se séparer afin de former d'autres produits, il faut tout d'abord fournir assez d'énergie pour casser la molécule initiale, puis ces molécules rendent de l'énergie en se réarrangeant. Pour étudier les échanges d'énergie (dont font partie les échanges de chaleur), on distingue le mélange réactif du milieu extérieur. Ainsi, si l'on fait un bilan global des flux d'énergie échangés au cours de la réaction entre ces deux milieux, il peut se présenter plusieurs cas :

- Les réactions exothermiques où la réaction rend de l'énergie au milieu

extérieur. Ceci peut se faire par un dégagement de chaleur.

- Les réactions endothermiques : il faut fournir de l'énergie pour que la réaction se fasse. On peut par exemple fournir cette énergie en chauffant le réacteur.
- Les réactions athermiques : c'est le cas où le bilan d'énergie est nul. En chimie comme en physique, plus le niveau en énergie d'un corps est bas, plus celui-ci est stable. On comprend cela lorsqu'on prend l'image d'une cuve remplie de particules. Plus on chauffe cette cuve, plus les particules seront agitées et donc moins on a de « stabilité » dans la cuve. Voilà pourquoi un état d'équilibre est de manière générale un état de faible énergie.

#### L'ENTHALPIE LIBRE

Nous n'effectuerons pas une étude complète de la thermodynamique chimique, cela étant, voyons rapidement à quoi correspond l'enthalpie libre  $G$ . L'enthalpie libre peut être vue comme l'énergie disponible dans le système et pouvant être échangée sous forme de travail avec l'extérieur. C'est une fonction d'état, c'est-à-dire que pour un système donné, elle ne dépend que des variables d'état macroscopiques telles que la température  $T$  ou la pression  $P$  du système. De plus elle est extensive, ce qui veut dire que si l'on réunit deux systèmes d'enthalpie  $G_1$  et  $G_2$ , l'enthalpie du nouveau système est  $G_1 + G_2$ .

Pour une réaction, on peut donc calculer  $\Delta G$  qui est la différence entre l'enthalpie de départ et l'enthalpie à l'état final. Le signe de  $\Delta G$  permet alors de déterminer si la réaction est endothermique ou exothermique.

#### CARACTÉRISATION ÉNERGÉTIQUE D'UN ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Dans le cas d'une réaction à température et pression constantes, et s'il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression, le système évolue spontanément de manière à ce que l'enthalpie libre soit minimale. On dit alors que  $G$  est un potentiel thermodynamique, c'est-à-dire que toute évolution spontanée du système s'accompagne d'une diminution de  $G$ . Le système ne peut pas évoluer de telle sorte que  $G$  augmente. Trouver le minimum de  $G(P, T, C)$ , c'est trouver la concentration  $C$  telle que le système soit en équilibre à la température  $T$  et la pression  $P$ . Ceci s'avère très utile en pratique.

### Réactions exothermiques et endothermiques

