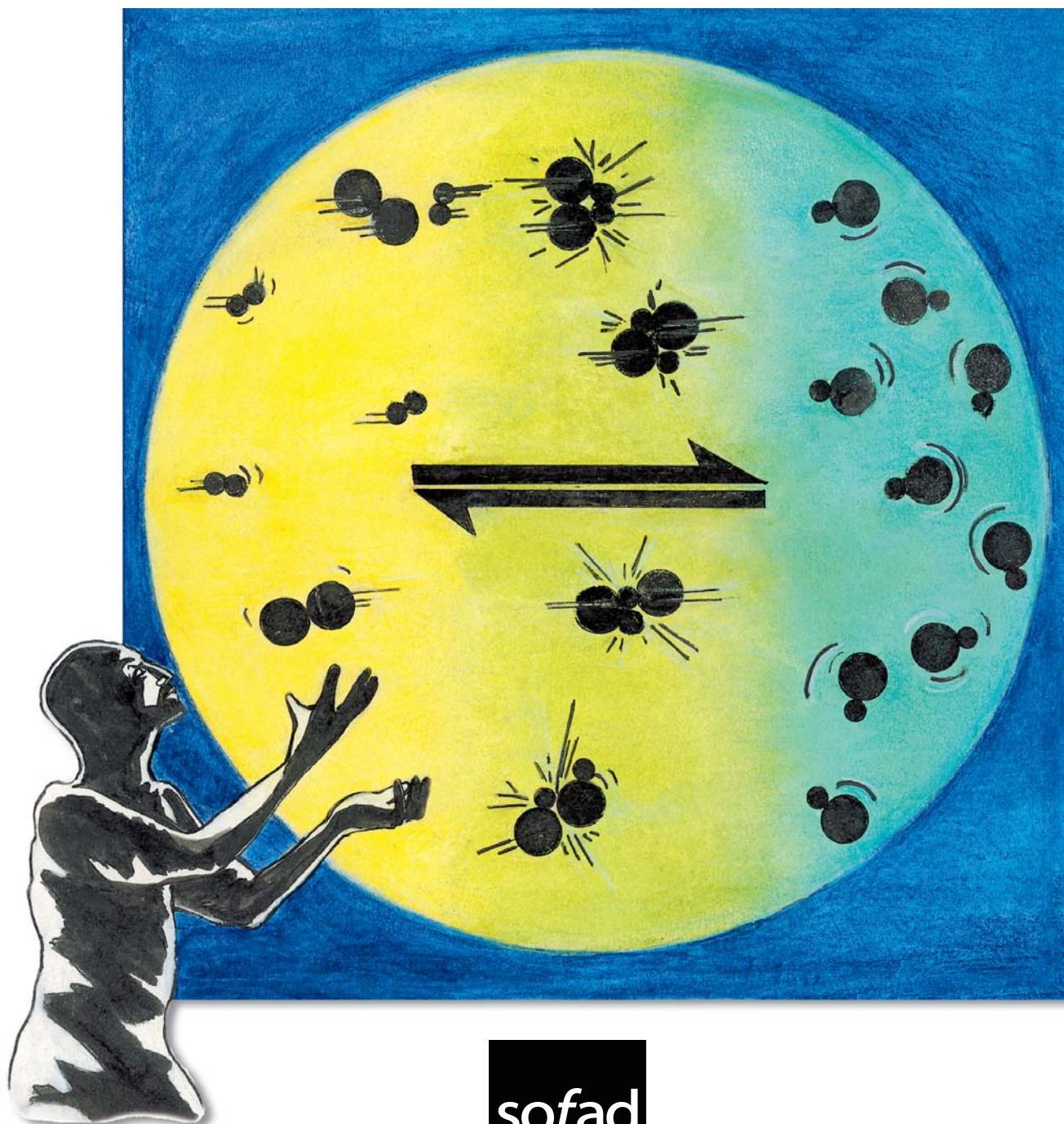


Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction

CHI-5043-2

Guide d'apprentissage



sofad

RÉACTIONS CHIMIQUES 2 : ÉQUILIBRE ET OXYDORÉDUCTION

CHI-5043-2
GUIDE D'APPRENTISSAGE

Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction est le troisième des trois guides d'apprentissage correspondant aux trois cours du programme *Chimie 5^e secondaire* qui comprend :

Étude des gaz

Réactions chimiques 1 : énergie et cinétique chimique

Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction

Ces trois guides sont accompagnés du cahier *Activités expérimentales de chimie* qui couvre le volet « démarche expérimentale » du programme.

RÉACTIONS CHIMIQUES 2 : ÉQUILIBRE ET OXYDORÉDUCTION

Ce guide a été réalisé par la Société de formation à distance des commissions scolaires du Québec.

Chargé de projets	Jean-Simon Labrecque (SOFAD)
Chargée de projets (édition initiale)	Mireille Moisan (SOFAD)
Coordination	Céline Tremblay (FormaScience)
Rédaction	Paule Morazain André Dumas
Illustrations	Gail Weil Brenner (GWB) Jean-Philippe Morin (JPM)
Révision de contenu	André Dumas Céline Tremblay (FormaScience)
Révision linguistique	Dominique Chauveau
Mise en pages et infographie	Daniel Rémy (I. D. Graphique inc.)
Première édition	Février 2000



La forme masculine utilisée dans le présent document désigne aussi bien les femmes que les hommes et a pour but d'alléger le texte.

© Société de formation à distance des commissions scolaires du Québec

Tous droits de traduction et d'adaptation, en totalité ou en partie, réservés pour tous pays. Toute reproduction, par procédé mécanique ou électronique, y compris la microreproduction, est interdite sans l'autorisation écrite d'un représentant dûment autorisé de la Société de formation à distance des commissions scolaires du Québec.

Dépôt légal - 2000
Bibliothèque nationale du Québec
Bibliothèque nationale du Canada
ISBN 978-2-89493-158-5

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

PRÉSENTATION	0.12
CONSIGNES D'UTILISATION	0.12
Les activités d'apprentissage	0.13
Les exercices	0.13
L'épreuve d'autoévaluation	0.14
Les annexes	0.14
Le matériel	0.14
ÉVALUATION	0.15
AUX ÉLÈVES INSCRITS EN FORMATION À DISTANCE	0.15
Le rythme de travail	0.15
Votre tuteur	0.15
Les devoirs	0.16
RÉACTIONS CHIMIQUES 2 : ÉQUILIBRE ET OXYDORÉDUCTION	0.17

CHAPITRE 1 – L'ÉQUILIBRE	1.1
1.1 L'ÉVAPORATION ET LA DISSOLUTION	1.3
L'équilibre d'évaporation	1.3
L'équilibre de dissolution	1.8
Activité expérimentale 1 - Système à l'équilibre	1.13
1.2 LES RÉACTIONS CHIMIQUES	1.14
L'équilibre de la réaction $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$	1.15
L'établissement de l'équilibre	1.20
La vitesse et la concentration	1.21
L'évolution des vitesses	1.23
L'évolution des concentrations	1.26
L'état stationnaire : un cas particulier	1.30
Mots clés du chapitre	1.34
Résumé	1.34
Exercices de synthèse	1.36

CHAPITRE 2 – LA PERTURBATION DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE	2.1
2.1 - LES TYPES DE PERTURBATION	2.3
Les concentrations	2.3
Activité expérimentale 2 - Perturbation d'un équilibre	2.8
Un cas concret, la production de l'ammoniac	2.10
La température	2.13
Les catalyseurs	2.16

Table des matières

2.2 - LE PRINCIPE DE LE CHÂTELIER	2.18
La température	2.19
Les concentrations	2.21
La pression	2.23
2.3 - QUELQUES APPLICATIONS DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE	2.30
L'ammoniac, produit fort utile	2.30
De l'eau dure à l'eau douce	2.38
Les phares d'auto à l'iode	2.41
2.4 - L'ÉQUILIBRE DANS LA NATURE	2.44
Le cycle de l'eau	2.45
Le cycle du carbone	2.50
Mots clés du chapitre	2.54
Résumé	2.54
Exercices de synthèse	2.56
CHAPITRE 3 – L'ÉQUILIBRE DANS LES SOLUTIONS ACIDES ET BASIQUES	3.1
3.1 LA CONSTANTE D'ACIDITÉ K_a	3.3
Un rappel sur les acides	3.3
L'échelle de pH	3.7
La constante K_a	3.12
Activité expérimentale 3 - Expression mathématique de l'équilibre et force des acides	3.13
Définition	3.13
Acides forts et acides faibles	3.15
Applications	3.18
3.2 LA CONSTANTE DE BASICITÉ K_b	3.25
Un rappel sur les bases	3.25
La constante K_b	3.28
Bases fortes et bases faibles	3.28
Applications	3.31
3.3 L'ÉQUILIBRE DE L'EAU ET LA NEUTRALISATION	3.34
La constante de dissociation de l'eau	3.34
K_{H_2O} et les solutions acides ou basiques	3.36
Les acides et les bases conjugués	3.41
La neutralisation acido-basique	3.44
Acides forts et bases fortes	3.44
Autres cas	3.46
Titrage d'un acide fort par une base forte	3.48
Activité expérimentale 4 - Titrage d'un acide	3.48

3.4 L'ÉQUILIBRE ACIDO-BASIQUE : QUELQUES CAS CONCRETS	3.51
L'équilibre acido-basique au laboratoire	3.51
Les indicateurs acido-basiques	3.52
Les solutions tampons	3.54
L'équilibre acido-basique dans la nature	3.58
Le pH du sang	3.58
Le soufre et le pH de milieux spécifiques	3.60
L'équilibre acido-basique à la maison	3.61
Les dentifrices au fluorure	3.61
La magie de la poudre à pâte... ..	3.62
Les extincteurs	3.63
Mots clés du chapitre	3.66
Résumé	3.66
Exercices de synthèse	3.68
CHAPITRE 4 – LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE	4.1
4.1 L'ÉQUILIBRE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE	4.3
La constante K_c	4.4
Définition	4.6
Les solides et les liquides	4.9
Le K_c et les perturbations de l'équilibre	4.12
La variation de concentration	4.12
La variation de pression	4.16
La variation de température	4.20
4.2 APPLICATIONS	4.22
Le calcul de la constante d'équilibre K_c	4.22
Le calcul des concentrations à l'équilibre	4.29
La production de l'acide sulfurique	4.41
4.3 L'ÉQUILIBRE DE DISSOLUTION	4.45
La constante du produit de solubilité (K_{ps})	4.45
Quelques cas concrets	4.53
Les calculs et la goutte articulaire	4.53
Les dépôts calcaires	4.54
Les grottes aux formes étranges	4.55
La précipitation des sels	4.58
4.4 LA CHIMIE, L'INDUSTRIE ET LA SOCIÉTÉ	4.63
La petite histoire de la soude	4.63
Le procédé Solvay	4.65
L'ammoniac	4.70

Table des matières

Mots clés du chapitre	4.72
Résumé	4.72
Exercices de synthèse	4.74
CHAPITRE 5 – L'OXYDORÉDUCTION	5.1
5.1 OXYDATION ET RÉDUCTION	5.3
Le déroulement des réactions	5.5
Activité expérimentale 5 - Déplacement de métaux	5.6
Les demi-réactions et la réaction globale	5.12
Les oxydoréductions spontanées	5.15
5.2 LA PILE DE DANIELL : ANCÊTRE DE LA PILE MODERNE	5.22
Activité expérimentale 6 - Différence de potentiel entre deux métaux	5.28
5.3 LE POTENTIEL STANDARD DE RÉDUCTION	5.29
Demi-pile standard de référence d'hydrogène	5.30
Potentiel standard de réduction de la demi-pile $Zn_{(s)}-Zn^{2+}_{(aq)}$	5.31
Potentiel standard de réduction de la demi-pile $Ag_{(s)}-Ag^{+}_{(aq)}$	5.34
Mots clés du chapitre	5.40
Résumé	5.40
Exercices de synthèse	5.43
ANNEXE – Tableau des potentiels standard de réduction	5.51
CHAPITRE 6 – LES PILES ET L'ÉLECTROCHIMIE	6.1
6.1 LES PILES VOLTAÏQUES	6.3
Activité expérimentale 7 - Construction d'une pile électrochimique (voltaïque)	6.5
La pile $Zn_{(s)}-Cu^{2+}_{(aq)}$	6.6
Le déclin d'une pile voltaïque	6.10
6.2 BALANCER LES ÉQUATIONS D'OXYDORÉDUCTION	6.11
Une oxydoréduction sans ion ni métal	6.14
Les nombres d'oxydation	6.15
Les demi-réactions	6.22
Le balancement de l'équation	6.25
6.3 QUELQUES CAS CONCRETS	6.31
Les piles et les batteries	6.31
Les piles sèches	6.31
Les accumulateurs	6.35
Les piles à combustible	6.38
Un peu d'histoire... ..	6.41
La corrosion	6.42
La corrosion du fer	6.42

Protection contre la corrosion	6.47
L'électrolyse	6.52
La galvanoplastie	6.53
La production de l'aluminium	6.56
Petite histoire de l'aluminium	6.60
La production du magnésium	6.61
Production à partir de l'eau de mer	6.62
Production à partir de résidus miniers	6.64
Mots clés du chapitre	6.67
Résumé	6.67
Exercices de synthèse	6.70
 CONCLUSION	
ÉPREUVE D'AUTOÉVALUATION	C.5
CORRIGÉ DES EXERCICES	
CHAPITRE 1 – L'équilibre	C.25
CHAPITRE 2 – La perturbation de l'équilibre chimique	C.32
CHAPITRE 3 – L'équilibre dans les solutions acides et basiques	C.45
CHAPITRE 4 – La constante d'équilibre	C.73
CHAPITRE 5 – L'oxydoréduction	C.107
CHAPITRE 6 – Les piles et l'électrochimie	C.117
CORRIGÉ DE L'ÉPREUVE D'AUTOÉVALUATION	C.140
ANNEXE A – LE SYSTÈME INTERNATIONAL D'UNITÉS (SI)	C.157
ANNEXE B – LA NOTATION SCIENTIFIQUE	C.158
ANNEXE C - LES LOIS DES EXPOSANTS	C.159
ANNEXE D - LES LOGARITHMES	C.160
ANNEXE E - LA RÉOLUTION D'ÉQUATIONS DU SECOND DEGRÉ	C.165
ANNEXE F - LE BALANCEMENT DES ÉQUATIONS	C.167
BIBLIOGRAPHIE	C.170
VOCABULAIRE	C.172
INDEX	C.178

INTRODUCTION GÉNÉRALE

PRÉSENTATION

La Société de formation à distance des commissions scolaires du Québec (SOFAD) vous souhaite la bienvenue au cours *Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction*. Ce cours fait partie du programme *Chimie 5^e secondaire* qui comprend les trois cours suivants :

CHI-5041-2 *Étude des gaz*

CHI-5042-2 *Réactions chimiques 1 : énergie et cinétique chimique*

CHI-5043-2 *Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction*

Le programme de chimie comporte trois volets : le contenu notionnel, la démarche expérimentale et la perspective histoire-technologie-société. On aborde le volet de la démarche expérimentale dans le cahier *Activités expérimentales de chimie*. Le contenu notionnel et la perspective histoire-technologie-société sont examinés dans trois guides d'apprentissage correspondant aux trois cours du programme qui doivent être suivis obligatoirement dans l'ordre.

Le guide d'apprentissage *Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction* est donc le dernier d'une série de trois. Il se divise en six chapitres correspondant aux trois objectifs terminaux du programme¹. On doit utiliser ce guide avec le cahier *Activités expérimentales de chimie*. Les références à ce cahier sont données dans le guide au moment opportun.

Le cours *Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction* a pour objectif d'améliorer la compréhension de l'équilibre chimique et de l'oxydoréduction, ainsi que les aspects techniques, les changements sociaux et les conséquences environnementales qui en découlent.

CONSIGNES D'UTILISATION

Le présent guide d'apprentissage constitue votre principal instrument de travail pour le cours *Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction*. Il a été conçu de manière à tenir compte le plus possible des conditions et des particularités des élèves adultes travaillant en apprentissage individualisé ou en formation à distance.

Chacun des chapitres présente des situations d'apprentissage diverses (textes, tableaux, illustrations, exercices, etc.) permettant de maîtriser les différents objectifs.

1. Vous trouverez au début de chacun des chapitres l'énoncé de l'objectif terminal ainsi que des objectifs intermédiaires qui y correspondent.

De plus, à la fin de chacun des chapitres, on trouve une liste des mots clés du chapitre, un résumé ainsi que des exercices de synthèse.

La conclusion du guide vous propose une synthèse de l'ensemble des cours du programme poursuivi ainsi qu'une épreuve d'autoévaluation. La conclusion regroupe aussi le corrigé de cette épreuve, celui des exercices de chacun des chapitres ainsi que celui des exercices de synthèse. Elle présente aussi des annexes, une bibliographie que vous pourrez consulter afin d'approfondir vos apprentissages ainsi que le vocabulaire comprenant la définition des mots clés de même qu'un index.

Les activités d'apprentissage

Le présent guide comprend une partie théorique ainsi que des activités pratiques sous forme d'exercices accompagnés d'un corrigé.

Pour mener à bien l'étude de chacun des chapitres, commencez par faire un survol rapide de l'ensemble des sections pour en examiner le contenu et les principales parties.

Puis, lisez attentivement la théorie :

- soulignez les points importants ;
- prenez des notes dans les marges ;
- cherchez les mots nouveaux dans un dictionnaire ;
- résumez dans votre cahier de notes les passages importants ;
- portez attention aux figures ;
- et, si vous ne comprenez pas une idée, notez vos questions.

Les exercices

Les exercices sont accompagnés d'un corrigé que l'on trouve à la fin du guide sur des feuilles de couleur.

- Faites tous les exercices proposés.
- Lisez attentivement les directives et les questions avant d'inscrire votre réponse.
- Faites tous les exercices de votre mieux sans consulter le corrigé. Relisez les questions et vos réponses et modifiez celles-ci, s'il y a lieu. Ensuite, reprenez vos réponses en les comparant avec celles du corrigé et essayez de comprendre vos erreurs le cas échéant.

- Afin de mieux vous préparer à l'évaluation finale, complétez l'étude de votre chapitre avant d'y faire les exercices de synthèse et faites ensuite ceux-ci sans vous reporter à votre texte de cours.

L'épreuve d'autoévaluation

L'épreuve d'autoévaluation est une étape de préparation à l'évaluation finale. Avant de vous y attaquer, vous devrez compléter votre étude : relisez votre cahier de notes et les définitions des mots clés des chapitres, mettez-les en relation avec les objectifs du cours cités au début de chacun des chapitres. Assurez-vous de bien comprendre le sens de ces objectifs. Faites ensuite l'épreuve d'autoévaluation sans consulter le texte du guide ni le corrigé. Comparez ensuite vos réponses avec celles du corrigé et complétez votre étude au besoin.

Les annexes

Les annexes regroupent des renseignements utiles à votre cheminement ainsi que quelques rappels de notions préalables. La liste complète apparaît dans la table des matières.

Le matériel

Ayez sous la main tout le matériel dont vous aurez besoin.

- Matériel didactique : votre guide accompagné d'un cahier de notes où vous consignerez en résumé les notions importantes à retenir en relation avec la liste des objectifs donnée au début de chacun des chapitres. Dans certaines situations, vous aurez aussi à utiliser votre tableau périodique et le cahier *Activités expérimentales de chimie*.
- Matériel de référence : un dictionnaire.
- Matériel divers : une calculatrice, un crayon à mine pour inscrire vos réponses et vos notes dans votre guide, un stylo de couleur pour corriger vos réponses, un surligneur (ou un crayon-feutre de couleur pâle) pour souligner les idées importantes, une règle, une gomme à effacer, etc.

ÉVALUATION

Si vous désirez obtenir des unités rattachées à un diplôme d'études secondaires, vous devez obtenir une note d'au moins 60 % à une évaluation finale que vous devez passer dans un centre d'éducation des adultes.

L'évaluation pour le cours *Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction* se divise en deux parties.

La première partie est une épreuve écrite d'une durée maximale de 120 minutes. On y trouve des items à réponse choisie, à réponse courte et à développement. Elle compte pour 70 % de la note finale et porte sur l'étude des objectifs de ce guide. L'utilisation de la calculatrice est permise.

Une seconde partie est réservée spécifiquement à l'évaluation de la démarche expérimentale. Elle se déroule au laboratoire en une seule séance d'une durée maximale de 120 minutes. Cette épreuve compte pour 30 % de la note finale et porte sur les objectifs étudiés dans la section C du cahier *Activités expérimentales de chimie*.

AUX ÉLÈVES INSCRITS EN FORMATION À DISTANCE

Le rythme de travail

Voici quelques suggestions qui vous aideront à organiser votre temps d'étude.

- Établissez-vous un horaire d'étude en tenant compte de vos dispositions et de vos besoins ainsi que de vos obligations familiales, professionnelles et autres.
- Essayez de consacrer quelques heures par semaine à l'étude, de préférence en blocs de une ou deux heures à la fois.
- Respectez autant que possible l'horaire que vous avez choisi.

Votre tuteur

Votre tuteur est la personne qui vous soutient dans votre démarche : il demeure à votre disposition pour répondre à vos questions, corriger et annoter vos devoirs.

En fait, c'est la personne-ressource à qui vous faites appel en cas de besoin. Si ses heures de disponibilité et ses coordonnées ne vous ont pas été transmises avec ce

guide, elles le seront bientôt. N'hésitez pas à la consulter si vous éprouvez des difficultés avec la théorie ou les exercices, ou si vous avez besoin d'encouragement pour poursuivre votre étude. Notez vos questions par écrit et communiquez avec elle pendant ses heures de disponibilité et, au besoin, écrivez-lui.

Votre tuteur vous guide tout au long de votre apprentissage et vous fournit les conseils, les critiques et les commentaires susceptibles d'assurer le succès de votre projet de formation.

Les devoirs

Le présent cours comporte trois devoirs. Le premier devoir se trouve à la fin du chapitre 2, le deuxième, à la fin du chapitre 4 et le dernier, à la fin du chapitre 6. Chacun des devoirs contient aussi des questions relatives à la démarche expérimentale étudiée dans le cahier *Activités expérimentales de chimie*.

Les devoirs indiquent à votre tuteur que vous comprenez bien la matière et que vous êtes en mesure de poursuivre votre apprentissage. Si tel n'est pas le cas, il le précisera sur votre devoir en consignant des commentaires et des suggestions pour vous aider à vous remettre sur la bonne voie. Il importe donc que vous preniez connaissance des corrections et des annotations apportées à vos devoirs.

Les devoirs ressemblent à l'épreuve finale qui se déroule sous la surveillance d'un responsable et sans notes de cours. Il est donc à votre avantage de faire les devoirs sans consulter votre guide d'apprentissage et de profiter des corrections de votre tuteur pour ajuster votre tir. C'est là une excellente façon de se préparer à l'épreuve d'évaluation finale.

Attendez toujours d'avoir reçu la correction d'un devoir avant d'envoyer le devoir suivant.

RÉACTIONS CHIMIQUES 2 : ÉQUILIBRE ET OXYDORÉDUCTION

Après avoir fait l'étude des phénomènes liés aux gaz et abordé le calcul des bilans énergétiques dans le premier cours du programme *Chimie 5^e secondaire*, vous avez étudié, dans une plus vaste perspective, les échanges d'énergie de même que la vitesse des réactions et des facteurs qui l'influencent, dans le deuxième cours.

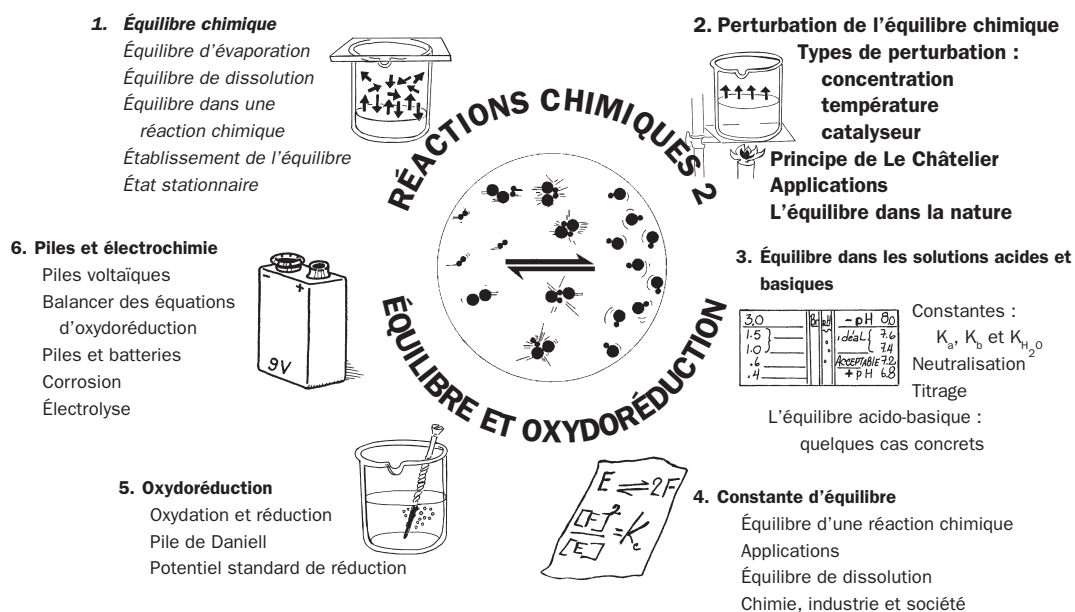
Dans le présent guide, *Réactions chimiques 2 : équilibre et oxydoréduction*, on approfondira deux catégories de réactions chimiques. Après avoir analysé, dans le premier chapitre, les conditions pour reconnaître un système à l'état d'équilibre et compris comment s'exprime l'état d'équilibre pour une réaction chimique réversible, le deuxième chapitre traitera de ce qui advient de ce système à l'état d'équilibre au moment où il est perturbé par un facteur extérieur.

Après avoir complété, dans les premiers chapitres, cette analyse qualitative de l'équilibre, les troisième et quatrième chapitres abordent l'aspect quantitatif de l'équilibre chimique par le calcul des constantes d'équilibre.

Les deux derniers chapitres terminent ce guide avec l'étude de l'oxydoréduction, réaction chimique comportant un transfert d'électrons, et celle du fonctionnement des piles électrochimiques. Ils complètent ainsi l'étude du programme *Chimie 5^e secondaire*.

Comme dans les deux premiers guides, une table des matières schématique est présentée au début de chaque chapitre pour mieux le situer par rapport à l'ensemble. Le contenu du chapitre qui s'amorce est mis en évidence par de gros caractères gras, tandis que le contenu des chapitres déjà complétés est en italique. À titre d'exemple, le schéma de la première page du chapitre 2 est reproduit à la page suivante. La case du chapitre 2 est agrandie et le contenu du chapitre 1 est en italique. Consultez régulièrement cette table des matières pour savoir où vous en êtes. Vous découvrirez qu'elle est un outil très efficace. Bonne chance!

Table des matières schématique apparaissant au début du chapitre 2



CHAPITRE 1

L'ÉQUILIBRE

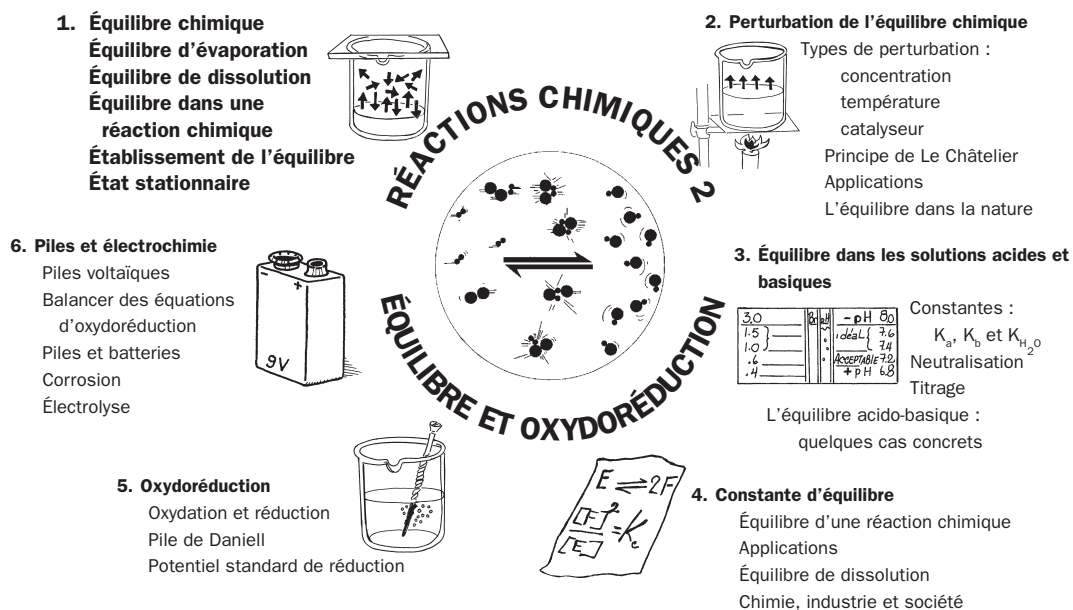


Objectif terminal 1

Analyser qualitativement l'état d'équilibre d'un système.

Objectifs intermédiaires

- 1.1 Donner les trois conditions qui définissent l'état d'équilibre d'un système.
- 1.2 Décrire un équilibre d'évaporation et un équilibre de dissolution.
- 1.3 Vérifier expérimentalement si un système est en équilibre.
- 1.4 Associer l'équilibre à la réversibilité des réactions.
- 1.5 Interpréter les courbes illustrant l'évolution dans le temps des réactions directe et inverse.



Un funambule en équilibre sur son fil, un vase sur une table et un canot qui flotte sont des exemples d'équilibre. Ils sont stables et immobiles même si leur position peut être précaire. On dit qu'ils sont en **équilibre statique**. En chimie, l'équilibre prend des airs moins évidents. Le terme « équilibre » a le même sens général, mais il comporte des nuances importantes. Il est question d'équilibre dynamique et de réversibilité, et les vitesses de réaction sont en cause.

Dans ce chapitre, nous analyserons des situations diverses pour apprendre à reconnaître l'état d'équilibre. Nous examinerons d'abord les phénomènes d'évaporation et de dissolution, et déterminerons dans quelles conditions ces systèmes sont à l'état d'équilibre. Nous verrons ensuite comment s'exprime l'état d'équilibre pour une réaction chimique réversible.

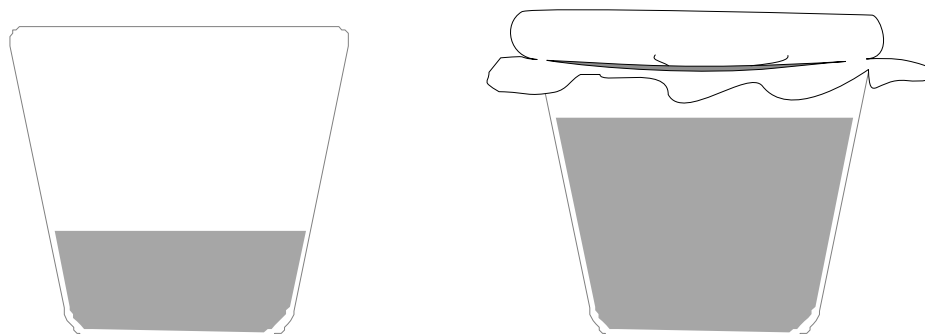
1.1 L'ÉVAPORATION ET LA DISSOLUTION

Le mot « équilibre » évoque la stabilité. En chimie, un système¹ à l'état d'équilibre est stable dans la mesure où il ne présente aucun changement apparent. Si on l'observe régulièrement, il ne semble pas évoluer. Pour mieux saisir, considérons le phénomène d'**évaporation**. Dans certaines conditions, il peut s'établir un équilibre entre un liquide et sa vapeur.

L'ÉQUILIBRE D'ÉVAPORATION

Considérons deux verres d'eau placés sur un comptoir, dans une pièce où la température est toujours la même. L'un des deux verres est coiffé d'un couvercle étanche. Chacun des verres et son contenu forme un système. Si personne ne touche les verres et qu'on les observe deux fois par jour, que pensez-vous qu'il se produira ?

Figure 1.1 - L'évaporation



*L'eau s'évapore petit à petit du premier verre
alors que le niveau du liquide ne change pas dans le verre coiffé d'un couvercle.*

1. Le mot « système » désigne l'appareillage, le dispositif, les substances et l'ensemble des éléments réunis pour une expérimentation.

Votre expérience vous dit probablement que le niveau d'eau restera le même au fil des jours dans le verre fermé hermétiquement alors que l'eau s'évaporerait petit à petit dans l'autre verre, jusqu'à ce que le liquide disparaisse complètement. Vous avez raison!



Exercice 1.1

Selon vous, est-ce que l'un ou l'autre des verres dont il a été question plus haut peut constituer un système à l'état d'équilibre ? Expliquez.

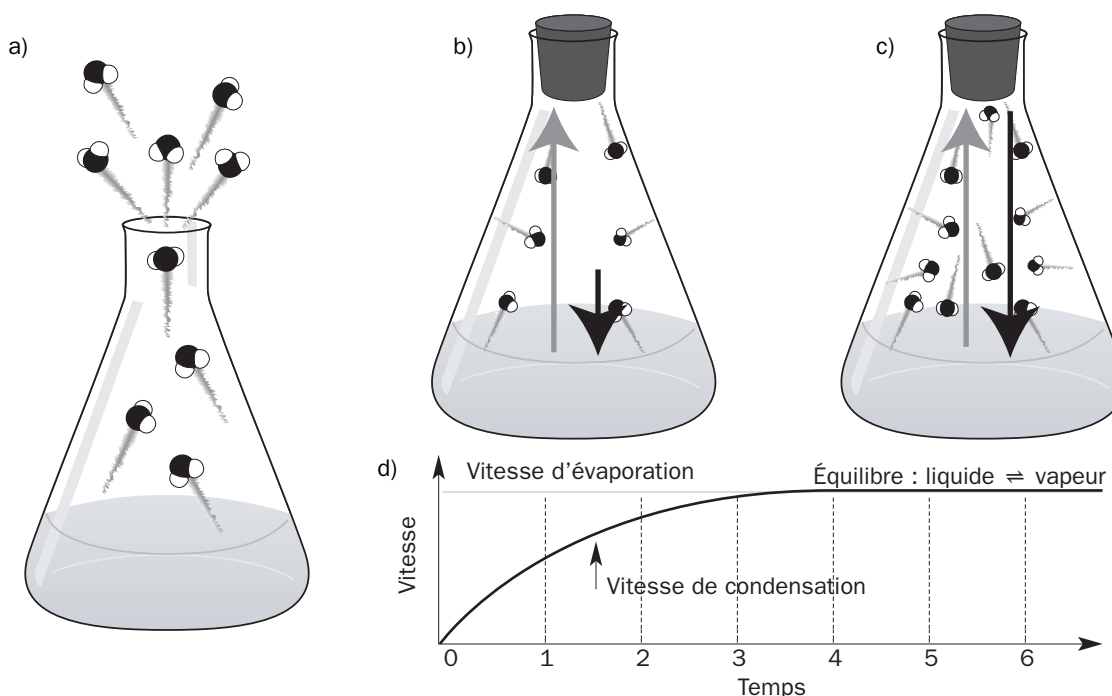
Voyons maintenant ce qui se passe à l'échelle des molécules. L'explication repose sur le modèle corpusculaire de la matière élaboré dans les cours précédents. Dans un verre d'eau, les molécules sont rapprochées et elles s'attirent les unes les autres avec une certaine force. Mais les attractions sont insuffisantes pour maintenir les molécules en position fixe comme dans un solide. Les molécules de liquide se déplacent et s'entrechoquent, et quelques-unes d'entre elles acquièrent suffisamment de vitesse (**énergie cinétique**) pour quitter la surface du liquide. Les molécules passent à l'état gazeux et on dit qu'il y a évaporation du liquide.

Dans le **système ouvert**, les molécules d'eau quittent le liquide petit à petit et le niveau du liquide diminue. Si on laisse le système à l'air libre pendant quelques jours, l'eau s'en évaporerait complètement.

Dans le verre fermé d'un couvercle étanche, l'évaporation se produit aussi, mais la vapeur est emprisonnée dans le récipient. Les gouttelettes d'eau qui perlent sur les parois du récipient témoignent de la **condensation**, preuve qu'il y a eu évaporation. Cependant, l'eau ne s'évapore pas complètement, car le niveau de liquide reste le même. On en déduit que, dans un **système fermé**, l'évaporation de l'eau se stabilise rapidement.

Ainsi, dans un système ouvert, l'évaporation de l'eau peut se poursuivre jusqu'à sa disparition complète. Par contre, dans un système fermé, à la température ambiante, l'évaporation se produit, mais elle semble s'arrêter après un certain temps. Cela n'est cependant qu'une apparence.

Figure 1.2 - Système ouvert et système fermé



a) Dans un système ouvert, l'état d'équilibre n'est pas possible. Le système est en continuelle transformation, car les molécules de vapeur s'échappent dans l'air.

b) Au début, dans un système fermé, la vitesse d'évaporation domine. Après un certain temps, des molécules de la phase gazeuse retournent à la phase liquide. Les flèches indiquent le va-et-vient des molécules entre les deux phases.

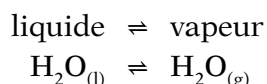
c) Après quelque temps, le système ne présente plus aucun changement apparent. Il a atteint l'état d'équilibre, car autant de molécules quittent la phase liquide pour la phase gazeuse que l'inverse. Les flèches d'égale longueur illustrent ce phénomène.

d) L'évaporation et la condensation sont deux phénomènes inverses. La ligne pointillée représente la vitesse d'évaporation et la ligne continue correspond à la vitesse de condensation. L'équilibre est atteint lorsque les vitesses sont égales.

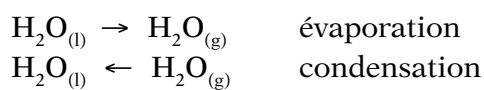
Examinons de plus près le graphique de la figure 1.2d. Au point de départ ($t = 0$) seule existe l'évaporation. Les molécules du liquide qui possèdent suffisamment d'énergie pour se libérer des forces d'attraction du liquide passent en phase gazeuse. La vitesse de condensation est nulle, car l'air ne contient alors à peu près pas de vapeur d'eau.

À $t = 1$, des molécules de la phase gazeuse retournent à la phase liquide au hasard de leurs déplacements. Le phénomène du retour des molécules gazeuses à la phase liquide porte le nom de condensation. À ce stade, le phénomène d'évaporation est encore prédominant, car la vitesse d'évaporation est plus grande que la vitesse de condensation.

Après un certain temps, soit à $t = 4$, les deux courbes se rejoignent. La vitesse d'évaporation est alors égale à la vitesse de condensation. À ce point, il y a autant de molécules qui s'échappent de la phase liquide qu'il y a de molécules gazeuses qui y retournent. On remarque aussi que le niveau du liquide reste constant. On dit alors qu'il y a équilibre entre les deux phases. Cet équilibre liquide-vapeur est représenté par l'équation suivante :



La représentation de l'équation par deux flèches en sens contraire provient de la combinaison des deux équations suivantes :



Dans l'équation d'équilibre, les deux flèches sont en sens contraire pour illustrer le va-et-vient ininterrompu des molécules qui s'échappent de la phase liquide (\rightarrow) vers la phase gazeuse et celles de la phase gazeuse qui retournent vers la phase liquide (\leftarrow). Les deux flèches indiquent que la **réaction** est **réversible**, c'est-à-dire que le phénomène se produit dans un sens comme dans l'autre. À l'équilibre, les processus d'évaporation et de condensation se déroulent à la même vitesse, d'où l'idée de tracer deux flèches opposées d'égale longueur. La flèche (\rightarrow) indique la **réaction directe** (évaporation) et la flèche (\leftarrow) la **réaction inverse** (condensation).

Les deux flèches opposées illustrent l'état d'**équilibre dynamique** du système. Le mot « dynamique » signifie qu'il y a mouvement, en l'occurrence celui du va-et-vient des molécules d'une phase à l'autre, même si aucun changement apparent ne se produit. Pour que s'établisse un équilibre dynamique d'évaporation, le système doit être fermé de sorte qu'aucune matière ne puisse s'en échapper. Autrement dit, le système ne doit pas échanger de matière avec l'extérieur.



Exercice 1.2

a) Donnez une caractéristique importante d'un système fermé.

b) Qu'est-ce qui distingue un système ouvert d'un système fermé ?

c) Lorsqu'on écrit $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ que signifient les deux flèches en sens contraire ?

d) Un système à l'état d'équilibre ne présente aucun changement apparent, comme si rien ne se produisait. Cependant, on dit que le système $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ est en équilibre dynamique. Qu'est-ce que cela signifie ?

e) Pourquoi les deux flèches dans l'équation $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ sont-elles d'égale longueur ?

f) Donnez une condition essentielle pour que s'établisse un équilibre dynamique dans un système.

En résumé, trois conditions **macroscopiques**² caractérisent un système en **équilibre d'évaporation**.

- Le niveau du liquide doit rester constant ; autrement dit, il ne doit pas y avoir de changement apparent.
- Les phases liquide et vapeur doivent être présentes ; pour que l'équilibre existe entre le liquide et la vapeur, les deux phases doivent être présentes.
- Le système doit être fermé, c'est-à-dire qu'il ne doit échanger ni matière ni énergie avec l'extérieur.

À l'échelle des molécules, l'équilibre d'évaporation se traduit par un processus réversible qui se déroule à la même vitesse dans les deux sens. Examinons maintenant un autre type de système ; considérons la préparation d'une **solution** aqueuse obtenue en dissolvant un solide dans l'eau. Quelle forme prend alors l'équilibre ? En quoi la situation ressemble-t-elle à un équilibre d'évaporation ?

2. Macroscopique signifie qui se voit à l'œil nu.

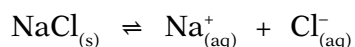
L'ÉQUILIBRE DE DISSOLUTION

Considérons deux bechers à moitié remplis d'eau à la température ambiante. On ajoute une grosse poignée de sel de cuisine dans le premier et seulement une cuillère à thé, dans le second. On agite les deux solutions pendant quelques minutes. Que pensez-vous qu'il se produira ?

Par expérience vous direz probablement que le sel s'est complètement dissous dans le becher dans lequel on a déposé une cuillerée de sel tandis qu'il reste une quantité non dissoute dans l'autre. Dans ce dernier cas, comment reconnaître s'il s'agit d'un système à l'état d'équilibre ? Certains indices nous permettent de le croire : la quantité de sel au fond du becher reste constante, c'est-à-dire qu'on observe aucun changement ; de plus, le solide et la solution sont présents de sorte qu'il peut s'établir un équilibre entre les deux. Mais le système peut-il être considéré comme fermé ? Y a-t-il échange avec l'extérieur ?

La phase gazeuse ne joue pas un rôle important dans le cas qui nous intéresse. Le système est constitué du becher, du liquide et du solide qu'il contient. Il n'y a pas de couvercle sur le becher. Si l'observation dure seulement quelques heures, on peut supposer que le niveau de la solution ne change pas, c'est-à-dire que l'évaporation est négligeable et qu'il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur. L'eau étant au départ à la température ambiante, il n'y a pas non plus de transfert d'énergie entre le système et l'extérieur. Dans ces conditions, on peut donc considérer que le système est fermé lorsqu'on s'intéresse à l'équilibre entre le solide non dissous et la solution.

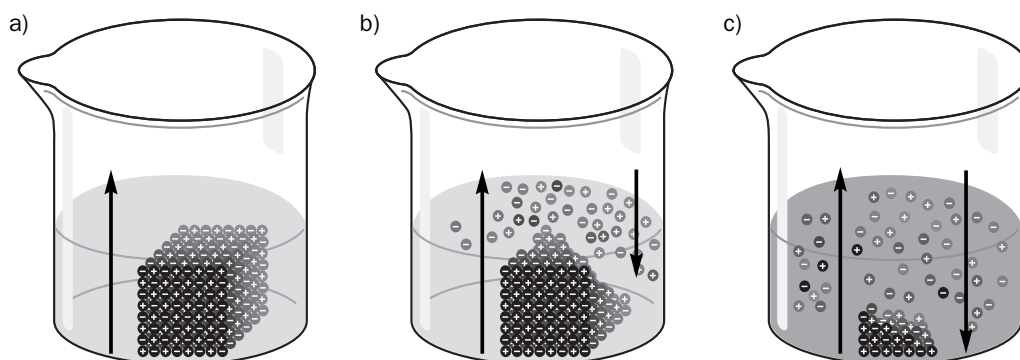
Voyons maintenant ce qui se produit à l'échelle moléculaire. Quand on ajoute une bonne poignée de sel (NaCl) dans un becher d'eau à la température ambiante et qu'on agite la solution, on constate après un certain temps qu'il reste du sel au fond du becher. La **solution** est alors **saturée**, c'est-à-dire qu'elle contient le maximum de sel dissous, et on observe que la quantité de sel au fond du becher reste stable, qu'elle ne varie plus. Quand cela se produit, il s'établit un équilibre dynamique entre les ions en solution et les cristaux de sel non dissous au fond du becher (figure 1.3). L'équation suivante représente cette situation.



Les deux flèches en sens contraire indiquent que le processus est réversible, que le système a atteint l'état d'équilibre et que la vitesse des processus inverses est égale. Voyons le détail du déroulement du processus d'établissement de l'**équilibre de dissolution**.

Lorsqu'on ajoute le sel à l'eau, la **dissolution** (\rightarrow) s'amorce par la séparation du NaCl en ions $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. Après un certain temps, les ions commencent à s'accumuler dans la solution et certains d'entre eux réintègrent les cristaux de NaCl solide, au hasard de leurs déplacements, par le phénomène de **crystallisation** (\leftarrow). Lorsque la vitesse de cristallisation (\leftarrow) égale la vitesse de dissolution (\rightarrow), le nombre d'ions en solution n'augmente plus; la solution est saturée.

Figure 1.3 - Établissement de l'équilibre de dissolution



La flèche vers le haut représente la séparation des ions.

La flèche vers le bas représente les ions qui retournent au cristal.

- a) On ajoute une bonne quantité de NaCl à un contenant d'eau.
 Au début du processus, des ions Na^+ et Cl^- quittent le cristal et passent en solution.
 Une seule flèche est représentée, car seul le processus de dissolution se produit ;
 la cristallisation n'est pas commencée.
- b) Après quelque temps, la dissolution se poursuit alors que certains ions retournent au cristal,
 au hasard de leurs déplacements.
 À ce stade, la cristallisation est moins rapide que la dissolution.
- c) À l'équilibre, la solution est saturée et la vitesse de cristallisation est égale
 à la vitesse de dissolution. Les flèches sont d'égale longueur.
 La quantité de solide dissous reste constante, de même que la quantité d'ions en solution.



Exercice 1.3

a) En vous basant sur ce qui a été vu au sujet de l'évaporation, énumérez les trois conditions macroscopiques qui indiquent qu'un système est en équilibre de dissolution.

b) On dépose une certaine quantité de sucre dans un verre d'eau. On agite la solution et, après quelques secondes, le sucre disparaît complètement. La solution d'eau sucrée est-elle en équilibre ? Justifiez votre réponse.

c) On ajoute du sucre et après avoir bien agité, un surplus non dissous se dépose au fond du verre. Le système est à l'état d'équilibre. Décrivez l'équilibre de dissolution du sucre en considérant ce qui se produit à l'échelle moléculaire.

d) Dans l'équation $\text{sucre}_{(s)} \rightleftharpoons \text{sucre}_{(aq)}$ que signifient les deux flèches en sens contraire et pourquoi sont-elles de même longueur ?

? Exercice 1.4

Dans l'exemple donné dans le texte, on dissout du sel (NaCl) dans un verre d'eau.

- a) Pour qu'un système puisse être considéré à l'état d'équilibre, celui-ci doit être fermé. Sous quelle condition peut-on alors considérer le système du verre d'eau salée comme étant fermé ?

- b) Du point de vue macroscopique, qu'est-ce qui indique si le système est à l'état d'équilibre ou non ?

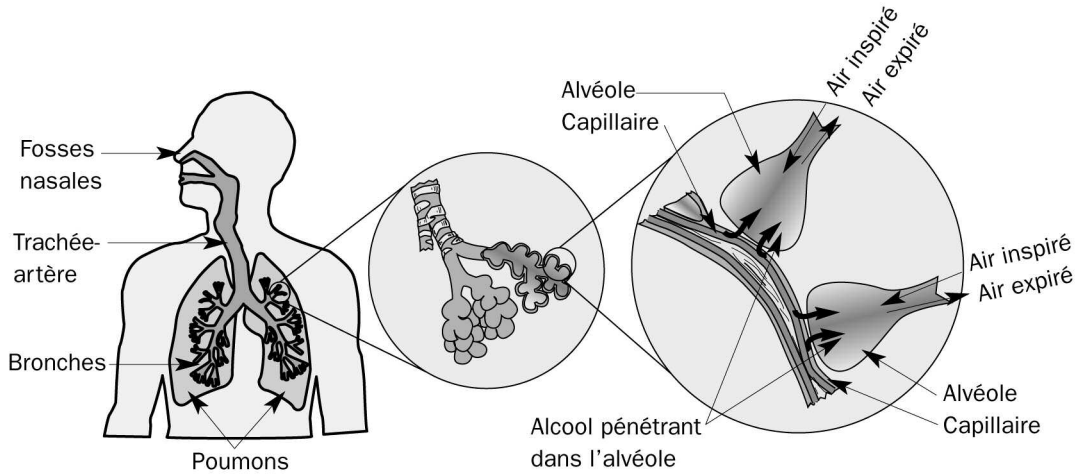


Prendre un p'tit coup... et garder l'équilibre³

Lorsqu'on consomme des boissons alcoolisées, environ 20 % de l'alcool est absorbé par la paroi de l'estomac et 80 % passe par la paroi du petit intestin. L'alcool pénètre les minuscules vaisseaux capillaires de ces parois où il est dissous dans le sang; il circule ensuite dans les veines du corps jusque dans les poumons, là où se font les échanges gazeux. Les poumons sont constitués d'une multitude de petits sacs appelés « alvéoles », dont les parois très minces sont parcourues par bon nombre de vaisseaux capillaires. Les alvéoles contiennent l'air inspiré, et c'est à travers leurs parois que se font les échanges gazeux : dans un sens, l'oxygène de l'air passe dans le sang, et dans l'autre, le CO₂ passe du sang à l'air.

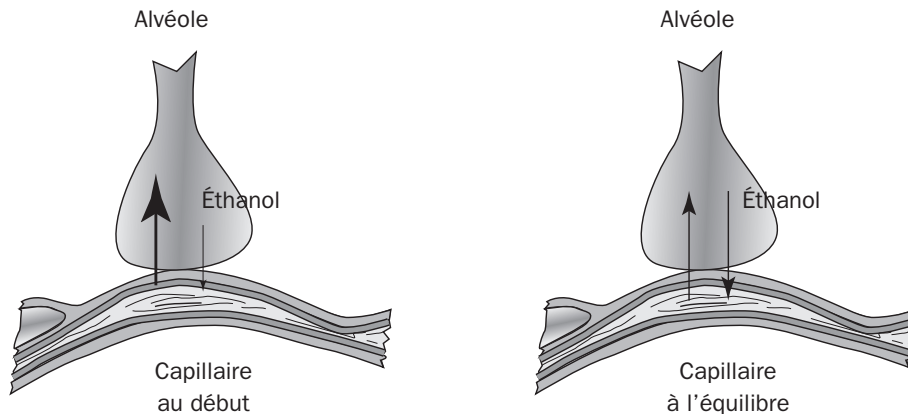
3. Tous les textes présentés de cette façon ne font pas directement partie de l'apprentissage et aucune question de l'épreuve d'évaluation finale ne porte sur leur contenu.

Système respiratoire



Lorsque le sang contient de l'alcool dissous, une partie de cet alcool passe en phase gazeuse au niveau des poumons, tout comme le CO_2 . À chaque inspiration, l'équilibre s'établit très rapidement entre le sang et l'air de sorte qu'à l'expiration, la concentration d'alcool dans l'air expiré est représentative de la concentration d'alcool dans le sang. Plus il y a d'alcool dans le sang, plus l'air expiré en contient, mais les concentrations ne sont pas les mêmes. Il y a environ 2 000 fois plus d'alcool dans le sang que dans l'air expiré. Le fonctionnement de l'alcootest est basé sur ce fait. L'appareil utilisé par les policiers mesure précisément la concentration d'alcool dans l'air expiré et établit la correspondance avec la concentration d'alcool dans le sang. Si le résultat dépasse 0,08 %, c'est-à-dire 0,08 g d'alcool dans 100 ml de sang, le conducteur verra son permis suspendu sur le champ pour une période de 15 jours à la première offense, et de 30 jours en cas de récidive.

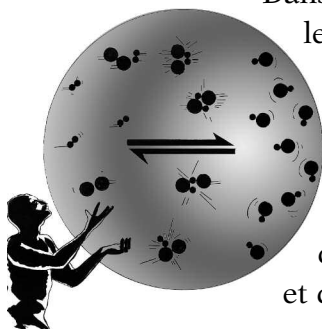
Atteinte de l'équilibre dans les alvéoles



Nous vous avons présenté les conditions essentielles pour qu'un système soit en équilibre d'évaporation ou en équilibre de dissolution. Dans l'activité expérimentale qui suit, nous vous proposons deux nouvelles situations afin d'approfondir les caractéristiques d'un système à l'état d'équilibre.

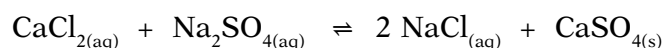
Activité expérimentale 1 - Système à l'équilibre

Dans cette activité, vous allez examiner des systèmes et déterminer les conditions sous lesquelles ils sont à l'état d'équilibre.



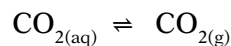
En première partie, vous examinerez le déroulement de la réaction produite par la dissolution d'un sel effervescent dans l'eau, lequel, une fois dissous, produit un gaz, le dioxyde de carbone (CO₂). Vous aurez à comparer les caractéristiques de la réaction quand elle se produit dans un système ouvert et dans un système fermé.

Dans la seconde partie, les manipulations vous permettront de vérifier le caractère réversible de la réaction suivante :

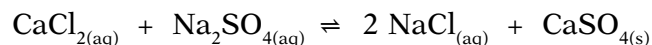


Prévoyez environ 30 minutes pour effectuer les manipulations. Tous les détails nécessaires pour réaliser cette activité sont donnés dans la section C du cahier *Activités expérimentales de chimie*. Bon travail !

L'activité expérimentale que vous venez de réaliser vous a permis de constater que dans le système fermé, une partie du CO₂ s'était dissous dans l'eau et l'autre partie s'était logée entre le bouchon et la surface de l'eau. À preuve, lorsque vous avez ouvert la bouteille, vous avez remarqué qu'une quantité appréciable de bulles est spontanément apparue un peu partout dans la solution pour ensuite sortir de la bouteille. Cette observation permet de déduire qu'il y avait équilibre entre le CO₂ dissous dans l'eau et le CO₂ au-dessus de la surface de l'eau avant d'ouvrir la bouteille. L'équation suivante représente cette situation.



Dans la seconde partie de l'activité, vous avez été à même de constater le caractère réversible de la réaction :

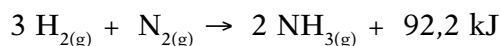


Le système était à l'état d'équilibre et vous avez pu vérifier la coexistence des produits et des réactifs, constater qu'aucun échange de matière avec l'extérieur n'a eu lieu et que le système ne présentait aucun changement apparent.

Il peut donc s'établir un équilibre dynamique entre une réaction chimique et la réaction inverse. Le processus ressemble à celui que nous avons décrit plus tôt pour un équilibre d'évaporation et pour un équilibre de dissolution. La section qui suit est consacrée à l'équilibre des réactions chimiques réversibles; nous allons y examiner l'état d'équilibre chimique de même que le processus au cours duquel il s'installe.

1.2 LES RÉACTIONS CHIMIQUES

Très souvent, lorsqu'on écrit l'équation d'une réaction chimique, on considère que les réactifs se transforment complètement en produits. À la fin de la réaction, il ne reste alors aucune trace d'au moins un des réactifs. Ainsi, par exemple, lorsqu'on écrit l'équation de la réaction suivante :



on exprime que trois moles de H_2 réagissent précisément avec une mole de N_2 pour former deux moles de NH_3 , et que la chaleur dégagée par la production des deux moles de NH_3 est de 92,2 kJ. On suppose alors que la réaction est complète et, qu'à la fin, il ne reste plus de réactif.

Les réactions irréversibles se poursuivent généralement jusqu'à l'épuisement total d'un des réactifs. Il existe cependant un grand nombre de réactions réversibles. L'analogie suivante vous permettra de mieux saisir le phénomène de réversibilité d'une réaction chimique.

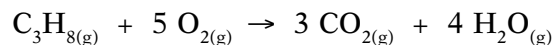
Supposons qu'une embarcation soit au quart remplie d'eau et qu'on vide l'eau aussi rapidement qu'elle entre. Il y a alors équilibre et le niveau d'eau reste stable, car la vitesse d'entrée d'eau égale la vitesse à laquelle on l'élimine. De même, si la barque est à demi remplie d'eau et qu'on réussisse à éliminer la même quantité d'eau qui entre, l'état d'équilibre persiste; la barque reste toutefois à demi remplie d'eau. Si la barque est remplie aux trois quarts et qu'encore une fois on réussisse à éliminer à la même vitesse l'eau qui entre, l'état d'équilibre existe toujours et la barque reste aux trois quarts remplie d'eau.

Figure 1.4 - Situation précaire ou équilibre?


*L'embarcation se maintiendra à flot à la condition que la quantité d'eau qui y pénètre soit contrebalancée par la quantité d'eau que l'on enlève de la barque.
Le niveau d'eau dans la barque dépend du temps qu'on a mis à établir l'équilibre.
Heureusement pour notre amie « équilibrée », le niveau reste stable !*

On peut appliquer cette analogie à une réaction chimique à l'état d'équilibre. En effet, à l'équilibre, la vitesse des réactions inverses est la même. Notez toutefois qu'à l'équilibre, les quantités de réactifs et de produits ne sont pas nécessairement égales. Tout comme dans l'analogie, il peut y avoir, à l'équilibre, une barque remplie d'eau au quart, au tiers, à demi, aux trois quarts, etc.

Pour terminer avec cette analogie, disons que le « coulage à pic » de l'embarcation correspondrait à une situation, en chimie, où il y a impossibilité d'équilibre. C'est le cas des réactions chimiques non réversibles où les réactifs se transforment complètement en produits. Ces réactions s'arrêtent d'elles-mêmes lorsqu'il n'y a plus de réactifs. Par exemple, quand on brûle du gaz propane au grand air, la réaction produit du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O). La réaction est directe et non réversible; on utilise une seule flèche dans l'équation.



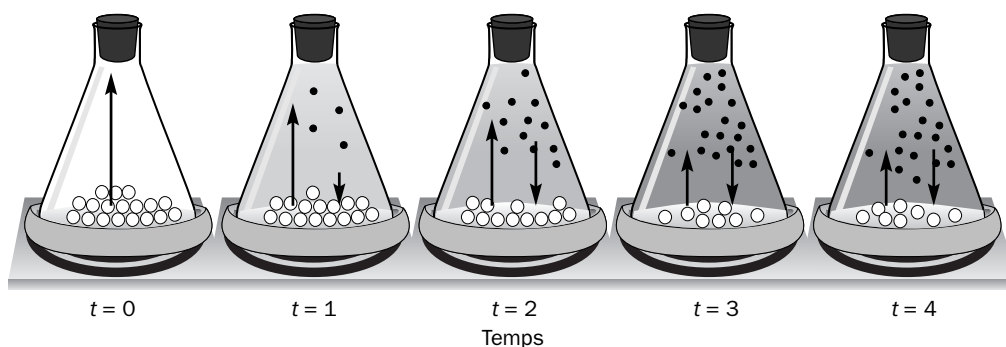
Examinons maintenant le cas d'une réaction chimique réversible et voyons comment elle se comporte.

L'ÉQUILIBRE DE LA RÉACTION $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$

L'étude de la réaction chimique $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ présente un aspect intéressant du point de vue macroscopique. Le N_2O_4 est incolore alors que le NO_2 est de couleur rousse. On peut donc observer le déroulement de la réaction par le changement progressif de couleur dans le récipient réactionnel. C'est un phénomène relativement rare en chimie de pouvoir observer, par le biais du changement de couleur, l'évolution d'une réaction chimique jusqu'à son état d'équilibre.

Pour produire cette réaction, supposons qu'on introduit du tétraoxyde d'azote (N_2O_4), un gaz incolore, dans un récipient de un litre préalablement vidé d'air. On chauffe le récipient dans un bain d'eau bouillante et on maintient la température à $100\text{ }^\circ\text{C}$. L'énergie cinétique moyenne des molécules dans le système est alors constante. La figure 1.5 montre ce qui se produit durant le chauffage de N_2O_4 , alors que s'établit l'équilibre.

Figure 1.5 - Établissement de l'équilibre dans la réaction $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$



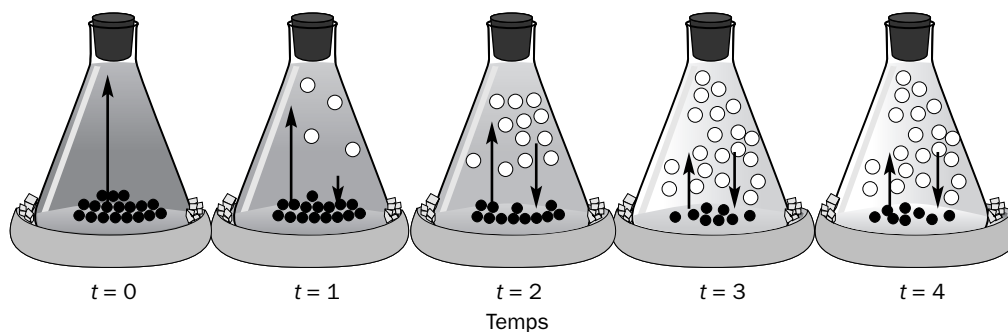
Réaction directe : \uparrow ; réaction inverse : \downarrow ; N_2O_4 : \circ ; NO_2 : \bullet

À $t = 0$, le récipient rempli de N_2O_4 , un gaz incolore, est plongé dans l'eau bouillante ($100\text{ }^\circ\text{C}$). Peu à peu, une couleur rousse apparaît, signalant la présence de NO_2 . L'intensité de la couleur augmente pendant un certain temps ($t = 1$, $t = 2$), puis elle se stabilise ($t = 3$, $t = 4$). Le mélange montre alors une forte coloration rousse, cependant moins foncée que le NO_2 pur. L'équilibre est atteint lorsque la coloration ne change plus. Notez qu'au début, la réaction directe (\uparrow) est rapide pour ensuite ralentir (longueur de la flèche verticale).

À l'instant où l'on plonge le récipient dans l'eau chaude ($t = 0$), le N_2O_4 commence à se décomposer en NO_2 (\uparrow). Une couleur rousse apparaît, pâle d'abord, et de plus en plus intense par la suite. Cette couleur témoigne de la présence du dioxyde d'azote (NO_2). On peut alors affirmer que la réaction directe $N_2O_4 \rightarrow 2 NO_2$ est en train de se produire. Au fur et à mesure que la réaction progresse, l'intensité de la couleur rousse augmente et, après un certain temps, elle se stabilise ($t = 4$). La couleur ne change plus et le système est à l'état d'équilibre. On peut démontrer que les deux gaz, N_2O_4 et NO_2 , sont alors présents en analysant un échantillon de gaz prélevé dans le système.

Considérons maintenant l'expérience inverse (figure 1.6). On plonge dans un bain glacé (0 °C) un récipient de un litre contenant du NO₂ pur. Au départ, le gaz est d'une couleur rousse très foncée. On observe que la couleur diminue graduellement d'intensité : elle pâlit. Ce changement montre que la réaction 2 NO₂ → N₂O₄ est en train de se produire. Après un certain temps, la couleur du gaz ne change plus. On peut démontrer qu'à ce moment-là, les deux gaz, N₂O₄ et NO₂, sont présents en analysant un échantillon de gaz prélevé dans le récipient.

Figure 1.6 - Équilibre 2 NO_{2(g)} ⇌ N₂O_{4(g)}



Réaction directe : ↑; réaction inverse : ↓; N₂O₄ : ○; NO₂ : ●

À $t = 0$, le récipient est placé dans un bain d'eau glacée à 0 °C.

Au fur et à mesure que le temps s'écoule, la couleur rousse pâlit reflétant ainsi une diminution de la concentration de NO₂ ($t = 1, t = 2$).

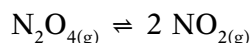
L'équilibre est atteint lorsque l'intensité de la couleur se stabilise ($t = 3, t = 4$).

Notez que la réaction directe (↑) est plus rapide au début (longueur de la flèche verticale).

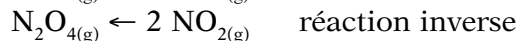
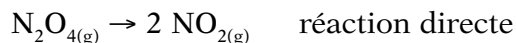
Dans un cas comme dans l'autre, l'observation permet de reconnaître que le système a atteint l'état d'équilibre. En effet, lorsque la couleur du mélange gazeux ne change plus, on peut déduire que la réaction N₂O₄ ⇌ 2 NO₂ est à l'état d'équilibre. La couleur est un aspect macroscopique du système.

Ainsi, une réaction réversible ne transforme pas complètement les réactifs en produits. Un équilibre dynamique s'établit entre les deux réactions inverses de sorte que les réactifs cohabitent avec les produits. La description qui précède montre clairement le caractère réversible de la réaction. Par exemple, lorsqu'on chauffe du N₂O₄, il se forme du NO₂ et, à l'inverse, en refroidissant le NO₂, il se forme du N₂O₄. Sur la figure 1.5, le gaz incolore N₂O₄ ne s'est pas complètement transformé, puisque le NO₂ à l'état pur est d'une couleur plus foncée que celle observée à la fin. De même, sur la figure 1.6, le NO₂ de couleur rousse ne s'est pas complètement transformé en N₂O₄, incolore, puisqu'à la fin le mélange gazeux reste légèrement teinté.

Lorsque le système est à l'état d'équilibre, l'équation de la réaction s'écrit :



Cette équation résume les deux équations suivantes :



Comme précédemment, les deux flèches en sens contraire illustrent qu'il s'agit d'un équilibre dynamique et que la vitesse de décomposition de N_2O_4 en NO_2 égale la vitesse de régénération de N_2O_4 par NO_2 . À l'équilibre, les deux gaz sont présents en quantités constantes, mais pas nécessairement égales. Par exemple, un système à l'état d'équilibre peut contenir 0,4 mole de N_2O_4 et 1,2 mole de NO_2 .



Exercice 1.5

Quels signes observables indiquent que la réaction $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ a atteint son point d'équilibre ?



Exercice 1.6

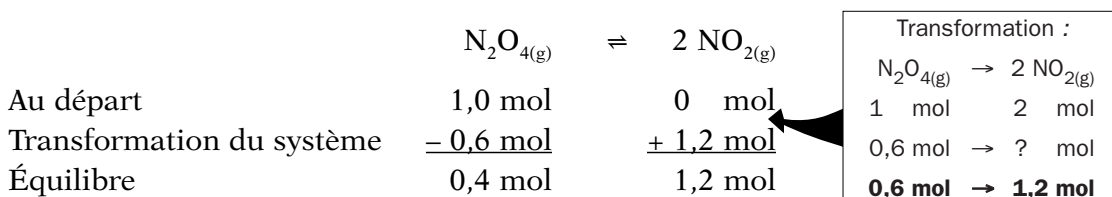
Indiquez si les énoncés suivants sont vrais ou faux. Modifiez les énoncés faux de façon à les rendre valides.

a) Le symbole \rightleftharpoons indique qu'à l'équilibre il y a autant de moles de NO_2 que de moles de N_2O_4 .

b) À l'équilibre, le système ne présente aucun changement apparent.

c) Dans tout équilibre chimique, il y a coexistence des produits et des réactifs.

Considérons le cas où on introduit 1 mole de N_2O_4 dans un récipient de 1 L. La température est établie et maintenue à 120 °C. Lorsque l'équilibre est atteint, la couleur du mélange gazeux est stable et on trouve dans le récipient 0,4 mole de N_2O_4 et 1,2 mole de NO_2 . Le nombre total de moles est plus grand qu'au départ. Comment cela est-il possible ? Examinons l'équation de la réaction et le processus d'établissement de l'équilibre.



Les coefficients de l'équation montrent que la décomposition de 1 molécule de N_2O_4 donne 2 molécules de NO_2 . Or, on a au départ 1 mole de N_2O_4 et l'on sait qu'il en reste 0,4 mole à l'équilibre. C'est donc dire que 0,6 mole ($1,0 - 0,4 = 0,6$) de N_2O_4 a été décomposée en produisant 1,2 mole de NO_2 , tel qu'indiqué dans le petit encadré. La deuxième ligne sous l'équation représente cette transformation : d'un côté, on soustrait 0,6 mole de N_2O_4 décomposée et de l'autre, on ajoute 1,2 mole de NO_2 . La dernière ligne sous l'équation indique les quantités à l'équilibre; les quantités ne sont pas égales, mais elles demeurent constantes.

Rappelons que le processus à l'équilibre reste toujours dynamique. Les deux réactions se déroulent simultanément et à la même vitesse. Ainsi, à chaque fois que 1 molécule de N_2O_4 se décompose, il s'en forme une autre par la fusion de 2 molécules de NO_2 .

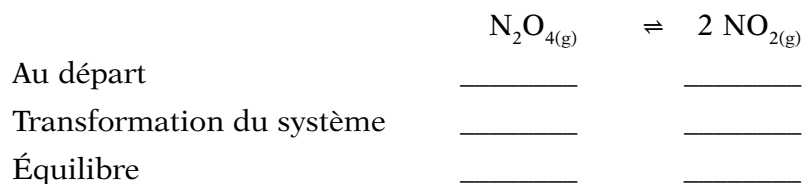
? Exercice 1.7

On introduit 138 g de NO_2 dans un récipient ; on amène le gaz à une température donnée et on la maintient constante. La couleur du gaz pâlit, indiquant qu'il y a formation de N_2O_4 . Après un certain temps, la couleur se stabilise et l'équilibre est atteint. On prélève un échantillon et on évalue qu'il reste 1,20 mole de NO_2 dans le système.

a) Déterminez le nombre de moles de NO_2 introduites dans le récipient.

b) Combien de moles de NO_2 se sont transformées en N_2O_4 dans le processus d'établissement de l'équilibre ?

c) Complétez les lignes sous l'équation afin de déterminer les quantités de chacun des gaz présents à l'équilibre.



En résumé, une réaction chimique réversible produit un système en équilibre dynamique. D'un point de vue macroscopique, l'équilibre dynamique se traduit par les caractéristiques suivantes.

- Le système ne présente pas de changement apparent (couleur et autres caractéristiques stables).
- Tous les réactifs et les produits doivent être présents.
- Le système doit être fermé ; il ne doit pas échanger de matière avec l'extérieur et sa température doit être constante (pas de transfert d'énergie).

Lorsqu'on met des réactifs en présence, il faut un certain temps avant que s'établisse l'équilibre. Nous avons vu un aperçu du processus qui précède l'équilibre. Nous allons maintenant l'examiner plus en profondeur, en suivant l'évolution des vitesses des réactions inverses entre le moment où l'on met en contact les réactifs et l'équilibre qui se traduit, rappelons-le, par des vitesses égales.

L'ÉTABLISSEMENT DE L'ÉQUILIBRE

Dans un système à l'état d'équilibre, la vitesse des réactions directe et inverse est la même. Cependant, avant d'atteindre cet état, l'une des deux réactions est plus rapide que l'autre. Avant d'examiner comment évoluent les vitesses des réactions dans le temps, voyons d'abord comment s'exprime la vitesse d'une réaction.

La vitesse et la concentration

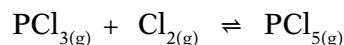
Dans le cours de chimie précédent⁴, il a été question de la vitesse d'une réaction chimique, plus précisément des facteurs qui l'influencent. Rappelons donc que la vitesse d'une réaction correspond à la vitesse de disparition des réactifs, et qu'on l'exprime généralement comme une variation de concentration (Δc) en fonction du temps (Δt), où la concentration est exprimée en moles par litre (mol/L). On a :

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Ainsi, par exemple, on peut parler d'une vitesse de 0,4 mole par litre par seconde ; en abrégé, on écrit $v = 0,4 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$.

La théorie des collisions nous enseigne qu'une réaction chimique peut se produire lorsque les réactifs entrent en collision avec suffisamment d'énergie cinétique (vitesse). Un petit nombre de ces collisions donnent lieu à la réaction ; ce sont les **collisions efficaces**. Plus la concentration des réactifs est grande, plus les collisions efficaces sont fréquentes et plus la réaction est rapide.

Les chimistes ont démontré que la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs, élevée à la puissance correspondant à leur coefficient respectif dans l'équation balancée. Ainsi, par exemple, la vitesse de formation de $\text{PCl}_{5(g)}$ dépend de la concentration des réactifs $\text{PCl}_{3(g)}$ et $\text{Cl}_{2(g)}$.



La vitesse de formation de $\text{PCl}_{5(g)}$ s'exprime mathématiquement de la façon suivante :

$$v_{\text{PCl}_5} = k [\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]$$

où k représente la constante de proportionnalité de la réaction. Les expressions $[\text{PCl}_3]$ et $[\text{Cl}_2]$ se lisent « concentration de PCl_3 » et « concentration de Cl_2 » et s'expriment en moles par litre (mol/L).

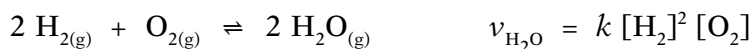
La réaction étant réversible, on peut de la même façon exprimer la vitesse de la réaction inverse, c'est-à-dire la vitesse à laquelle disparaissent les produits pour former des réactifs. Ainsi, la vitesse de décomposition du PCl_5 s'écrit :

$$v_{\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2} = k [\text{PCl}_5]$$

où k correspond à la constante de proportionnalité et $[\text{PCl}_5]$ est la concentration de PCl_5 .

4. Blondin, André. *Réactions chimiques 1 : énergie et cinétique chimique*, guide d'apprentissage produit par la SOFAD.

Voici quelques autres exemples d'écriture de la vitesse de formation des produits d'une réaction. Dans tous les cas, l'expression donne la vitesse de la réaction directe.



Pour la première réaction, la concentration de H_2 est affectée de l'exposant 3, en correspondance avec le coefficient de H_2 dans l'équation balancée. Suivant la même règle, on trouve $[\text{H}_2]^2$ dans l'expression de la vitesse de la deuxième réaction. Ainsi, la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs, élevée à la puissance correspondant à leur coefficient respectif dans l'équation balancée.

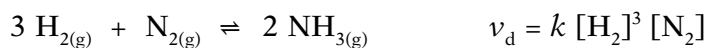
Toutes les réactions présentées ci-dessus sont réversibles. La vitesse des réactions inverses des équations ci-dessus s'exprime suivant la même règle. Elle est proportionnelle aux concentrations, chacune élevée à la puissance correspondant à son coefficient dans la réaction. On a donc :

$$v_{\text{H}_2 + \text{N}_2} = k [\text{NH}_3]^2$$

$$v_{\text{H}_2 + \text{O}_2} = k [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$v_{\text{N}_2\text{O}_4} = k [\text{NO}_2]^2$$

Plus simplement, on écrit généralement v_d pour la vitesse de la réaction directe, réaction qui se lit de gauche à droite dans l'équation, et v_i pour la vitesse de la réaction inverse, réaction qui se lit de droite à gauche dans l'équation. Ainsi, on a :



$$v_i = k [\text{NH}_3]^2$$

Dans le prochain chapitre, nous mettrons à profit cette façon d'exprimer la vitesse de réaction pour déterminer la concentration des substances dans des systèmes à l'état d'équilibre. Ce qu'il faut retenir toutefois ici c'est qu'à l'équilibre, la vitesse de formation des produits (v_d) est égale à la vitesse de formation des réactifs (v_i).

? Exercice 1.8

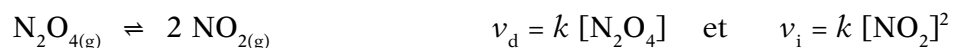
Pour chacune des réactions suivantes, écrivez l'équation de la vitesse de formation des produits (réaction directe) et l'équation de la vitesse de formation des réactifs à partir des produits (réaction inverse).

Réaction	Vitesse de la réaction directe	Vitesse de la réaction inverse
$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$		
$\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HCl}_{(g)}$		
$2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$		
$4 \text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$		

Remarquez que la valeur de la constante de proportionnalité varie d'une réaction à l'autre, et selon la température. Le symbole k signifie donc simplement « constante ».

L'évolution des vitesses

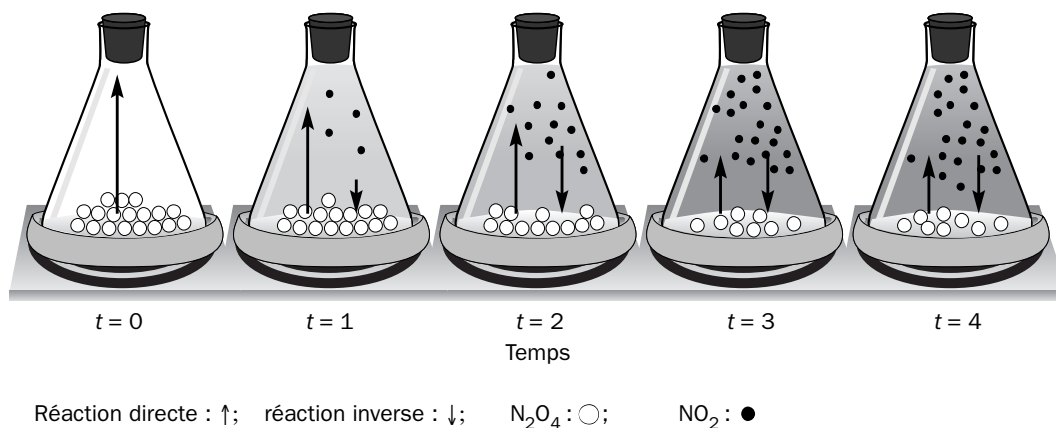
Considérons à nouveau le système N_2O_4 et NO_2 , la vitesse de la réaction directe (v_d) est fonction de la concentration du N_2O_4 alors que la vitesse de la réaction inverse (v_i) s'exprime à l'aide de la concentration du NO_2 . On a donc :



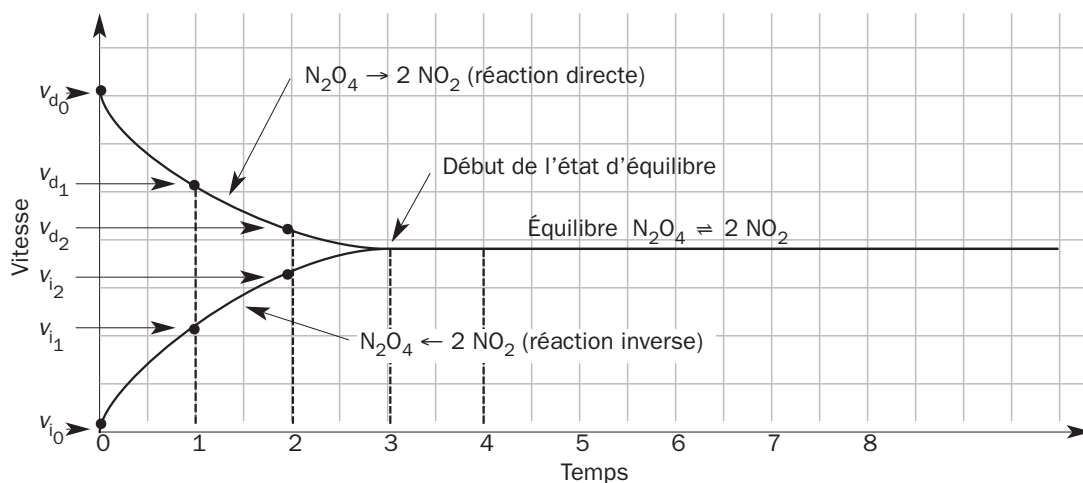
Le graphique de la figure 1.7 illustre l'évolution simultanée des vitesses des réactions directe et inverse du système alors qu'il tend vers l'état d'équilibre.

Figure 1.7 - Système $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$

a) Transformation du N_2O_4 en NO_2 jusqu'à l'état d'équilibre



b) Évolution des vitesses dans la réaction de $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$



v_d : vitesse de la réaction directe; v_i : vitesse de la réaction inverse

Au début, la réaction directe est rapide, car la concentration de N_2O_4 est élevée ; la réaction inverse est lente due à la faible concentration de NO_2 . La vitesse de la réaction directe diminue petit à petit alors que celle de la réaction inverse augmente.

À l'équilibre, la vitesse de la réaction directe égale celle de la réaction inverse.

Examinons attentivement la figure 1.7. À $t = 0$, lorsqu'on plonge le récipient dans l'eau chaude, il contient uniquement des molécules de N_2O_4 , gaz incolore. La $[N_2O_4]$ est alors élevée et, par conséquent, de fréquentes collisions ont lieu entre les molécules. La longueur de la flèche (\uparrow) dans le premier récipient montre que la réaction directe est fortement privilégiée. Le graphique indique que la vitesse de la réaction directe est alors très grande (v_{d_0}).

À $t = 1$, la vitesse de la réaction inverse est significative, mais plus faible que la vitesse de la réaction directe. La vitesse de décomposition du N_2O_4 (v_{d_1}) est encore plus rapide que sa formation (v_{i_1}).

À $t = 2$, la vitesse de la réaction directe a diminué sensiblement (v_{d_2}) parce que la $[N_2O_4]$ est beaucoup plus faible qu'au départ. Par contre, la vitesse de la réaction inverse a augmenté (v_{i_2}) selon l'augmentation de la concentration de NO_2 .

À $t = 3$ et $t = 4$, l'équilibre est atteint. Le point de rencontre des deux courbes représente le début de l'état d'équilibre. À partir de ce moment-là, la vitesse de la réaction directe égale celle de la réaction inverse. Cette portion de la courbe est horizontale, car elle correspond à une vitesse constante.



Exercice 1.9

Indiquez si les énoncés suivants sont vrais ou faux. Modifiez les énoncés faux de façon à les rendre valides.

a) À l'équilibre, la vitesse de la réaction directe égale celle de la réaction inverse.

b) À l'équilibre, la concentration des réactifs est toujours égale à celle des produits.



Exercice 1.10

Les questions qui suivent se rapportent à la figure 1.7.

a) Que représentent les deux courbes sur ce graphique ?

b) La vitesse de disparition de N_2O_4 est maximale au début de la réaction. Dites pourquoi.

c) La vitesse de régénération de N_2O_4 est faible au début de la réaction. Dites pourquoi.

d) À partir de $t = 3$, la courbe de la réaction directe et celle de la réaction inverse se superposent. Qu'est-ce que cela signifie ?

L'évolution des concentrations

Le graphique de la figure 1.7 nous a montré que la vitesse de la réaction directe diminue avec le temps et que celle de la réaction inverse augmente. À l'équilibre, les deux vitesses sont égales. Cette information ne nous indique pas toutefois jusqu'à quel point les réactifs se sont combinés pour former des produits.

En général, les chimistes et les fabricants de produits chimiques s'intéressent au **rendement** d'une réaction, c'est-à-dire à la quantité de produits qu'elle peut fournir. Il est donc important de connaître les concentrations obtenues à la suite d'une réaction. Par exemple, une concentration élevée de réactifs révèle que les conditions de production sont médiocres. Comme nous l'avons fait dans le cours précédent, nous allons étudier l'évolution de la concentration en fonction du temps. Il suffit, pour cela, de prélever régulièrement des échantillons et de les analyser pour déterminer la concentration des substances. À partir de cette cueillette de données, on trace des graphiques de la concentration en fonction du temps. En pratique, ces courbes peuvent être utiles aux chimistes pour établir des conditions de production optimales.

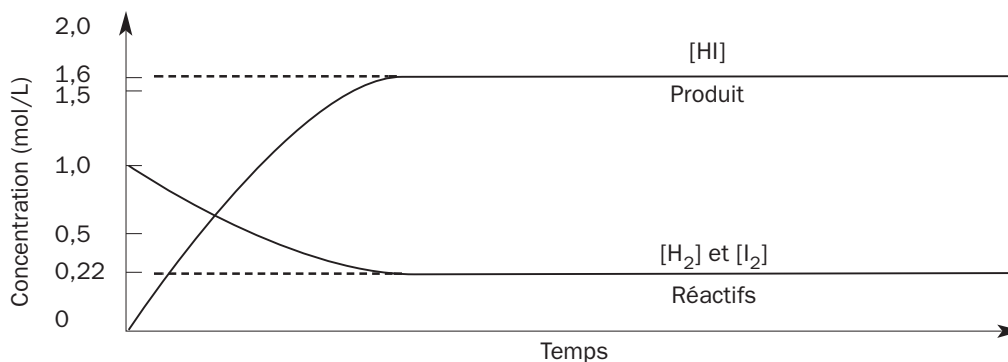
Les graphiques des trois figures suivantes illustrent l'évolution des concentrations des réactifs et des produits de trois réactions chimiques différentes. En termes plus imagés, on pourrait parler du rythme de disparition des réactifs et du rythme

d'apparition des produits. Le premier graphique (figure 1.8) montre l'évolution de la concentration des substances dans un récipient de un litre dans lequel on a préalablement introduit 1 mole de H_2 et 1 mole de I_2 , et qu'on a maintenu à une température de $440\text{ }^\circ\text{C}$. La réaction directe s'écrit :



Au début de la réaction, la concentration des réactifs diminue rapidement, car la vitesse de la réaction est grande; les collisions entre les molécules de réactif sont fréquentes. À mesure que la réaction progresse, la concentration des réactifs diminue pour finalement se stabiliser à $0,22\text{ mol/L}$. Du côté des produits, $[HI]$, nulle au début, augmente graduellement pour se stabiliser à $1,6\text{ mol/L}$. Par la suite, toutes les concentrations demeurent stables montrant ainsi que le système a atteint l'état d'équilibre et que la vitesse des deux réactions est la même. Notez que la concentration finale de HI est plus élevée que celle de H_2 et de I_2 ; lorsque c'est le cas, les chimistes disent que les produits sont favorisés.

Figure 1.8 - Évolution des concentrations de la réaction $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$ à $440\text{ }^\circ\text{C}$

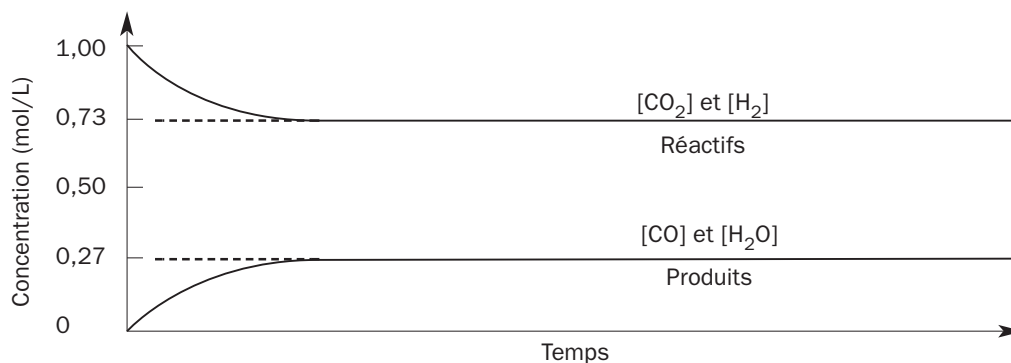


L'équilibre est atteint lorsque les concentrations sont stabilisées.

Dans les conditions où l'expérience a été réalisée, $[H_2] = [I_2] = 0,22\text{ mol/L}$ et $[HI] = 1,6\text{ mol/L}$.

Considérons un autre cas. On introduit 1 mole de CO_2 et 1 mole de H_2 dans un récipient de un litre; la température est maintenue à $550\text{ }^\circ\text{C}$. Le graphique de la figure 1.9 montre l'évolution de la concentration des réactifs et des produits. À l'équilibre, on trouve $[CO_2] = [H_2] = 0,73\text{ mol/L}$, et $[CO] = [H_2O] = 0,27\text{ mol/L}$. Remarquez que les réactifs sont en plus grande quantité que les produits; les réactifs sont favorisés.

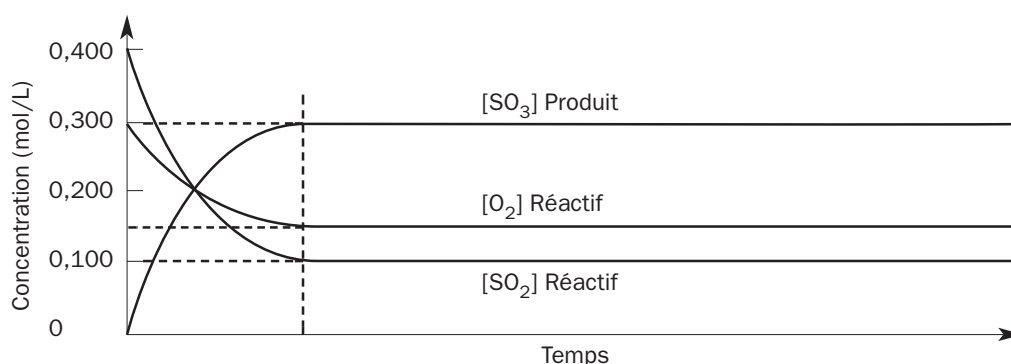
Figure 1.9 - Évolution des concentrations de la réaction $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à 550 °C



L'équilibre est atteint lorsque les concentrations des réactifs et des produits sont stabilisées. Sur le graphique, les courbes forment alors des plateaux.

Finalement, le graphique de la figure 1.10 montre l'évolution de la concentration des substances dans un récipient de un litre dans lequel on a préalablement introduit 0,4 mole de SO₂ et 0,3 mole de O₂, et qu'on a maintenu à une température de 450 °C. Notez la différence de concentration des substances à l'équilibre ; les produits sont favorisés.

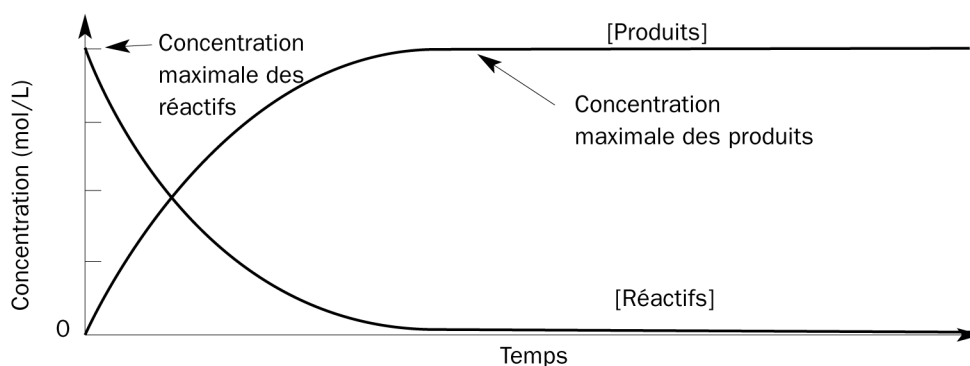
Figure 1.10 - Évolution des concentrations de la réaction $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$



La ligne pointillée verticale indique le moment à partir duquel le système atteint l'état d'équilibre. Les concentrations de SO₂, O₂ et SO₃ sont alors constantes.

Les trois graphiques que nous venons d'examiner montrent le comportement de systèmes constitués de réactions chimiques réversibles. Nous avons vu que ces systèmes évoluent vers un équilibre dynamique dans lequel les deux réactions inverses continuent de se dérouler. À l'inverse, une réaction non réversible évolue dans une seule direction et le processus s'arrête lorsque l'un des réactifs est épuisé. Le graphique de la figure 1.11 peut vous aider à mieux saisir la différence ; il montre l'évolution des concentrations en fonction du temps pour une réaction chimique non réversible. Vous avez déjà vu ce type de graphique dans le cours précédent.

Figure 1.11 - Évolution d'une réaction chimique non réversible



Une réaction non réversible peut se poursuivre tant qu'il y a des réactifs. Le processus s'arrête complètement lorsque la concentration d'au moins un des réactifs est nulle.

? **Exercice 1.11**

a) Interprétez les courbes du graphique de la figure 1.8.

b) Qu'est-ce qui distingue la réaction chimique représentée par le graphique de la figure 1.8 de celle représentée par le graphique de la figure 1.11 ? Justifiez votre réponse.

Une réaction chimique réversible est caractérisée au départ par la transformation rapide des réactifs en produits et par la transformation lente des produits en réactifs. À mesure que la réaction progresse, la vitesse de la réaction directe diminue et celle de la réaction inverse augmente. Lorsque la réaction atteint l'état d'équilibre, les deux vitesses sont égales et la concentration de toutes les substances reste constante. Par contre, dans une réaction non réversible, appelée **réaction complète**, la réaction inverse n'a pas lieu. La réaction directe se poursuit jusqu'à l'épuisement des réactifs, à moins qu'elle soit interrompue avant par un facteur extérieur.

Voyons maintenant un cas particulier intéressant : un système stable où l'une des conditions nécessaires à l'état d'équilibre n'est pas remplie. On parle d'un **état stationnaire**. Attention ! Les apparences sont parfois trompeuses !

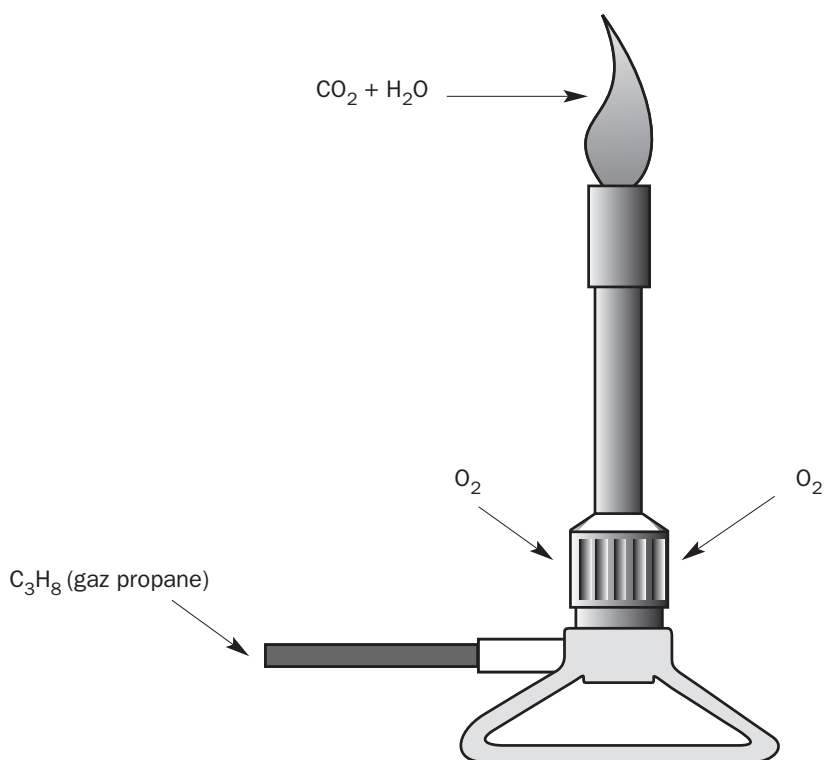
L'ÉTAT STATIONNAIRE : UN CAS PARTICULIER

D'un point de vue macroscopique, un système à l'état d'équilibre présente les caractéristiques suivantes : il n'échange pas avec l'extérieur (fermé), les réactifs et les produits sont présents et la concentration de toutes les substances est constante de sorte que le système ne montre aucun changement apparent.

Examinons la flamme d'un brûleur à gaz Bunsen (figure 1.12) ou d'une cuisinière à gaz. On observe une flamme constante qui ne présente aucun changement apparent ; sa couleur, sa hauteur et la quantité de chaleur dégagée sont constantes. Un brûleur et une cuisinière à gaz sont-ils des systèmes à l'état d'équilibre ? Non, car ce ne sont pas des systèmes fermés ; ils échangent continuellement avec l'extérieur. D'un côté, leur fonctionnement nécessite un apport continu de gaz combustible et d'oxygène, et de l'autre, les produits de combustion s'envolent dans l'atmosphère. De plus, la réaction n'est pas réversible !

La flamme stable est un système à l'état stationnaire. Elle ne présente pas de changement apparent, les réactifs et les produits sont présents, mais il ne s'agit pas d'un état d'équilibre, car le système échange continuellement avec l'extérieur.

Figure 1.12 - État stationnaire



*Un brûleur Bunsen constitue un système à l'état stationnaire.
Pour qu'il y ait combustion, le brûleur est continuellement alimenté en propane et en oxygène ;
la réaction n'est pas réversible.*



Exercice 1.12

Indiquez si chacune des situations suivantes constitue un système ouvert ou fermé. Justifiez votre choix de réponse. (Supposez que ces situations sont à température constante ou qu'elles n'échangent pas d'énergie avec l'extérieur.)

- a) Un feu de bois dans un poêle à combustion lente.

b) Un plat congelé emballé sous vide.

c) Une bouteille d'eau gazeuse ouverte, puis recapsulée.

d) Un bloc de désodorisant posé sur une étagère de la salle de bains.



Exercice 1.13

Indiquez si les situations suivantes correspondent à un équilibre dynamique, à un état stationnaire ou à ni l'un ni l'autre. Justifiez votre choix de réponse.

a) Un chat dont le poids demeure constant.

b) $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$

c) Un feu dans un foyer au gaz propane.

d) Le barrage Daniel Johnson à Manicouagan et le réservoir derrière lui. Le niveau d'eau du réservoir est constant grâce aux précipitations et à une rivière qui s'y jette.

e) On dissout du sucre dans un verre d'eau. On mélange et tout le sucre passe en solution.

**Exercice 1.14**

Parmi les expressions suivantes, choisissez celles qui s'appliquent à un système à l'état d'équilibre ?

- | | |
|--|---|
| A) Quantité de matière invariable | B) Réaction directe et réaction inverse |
| C) Quantités égales de réactifs et de produits | D) Réaction réversible |
| E) État stationnaire | F) Concentrations constantes |
| G) Entrée en continu de réactifs | H) Système ouvert |
| I) Équilibre dynamique | |

Ce premier chapitre a permis de découvrir les caractéristiques communes aux systèmes en équilibre d'évaporation, en équilibre de dissolution ou en équilibre de réaction chimique. D'un point de vue macroscopique, l'état d'équilibre se manifeste par trois conditions essentielles : le système ne présente pas de changement apparent, les substances ou les phases entre lesquelles s'établit l'équilibre sont présentes et le système est fermé, c'est-à-dire qu'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

La suite de ce guide est consacrée à l'équilibre des réactions chimiques. Que se passe-t-il lorsqu'un système à l'état d'équilibre est perturbé par un facteur extérieur, par exemple si on ajoute un réactif dans un système ? Le temps que dure la perturbation, le système est ouvert. Comment le système réagit-il lorsque cesse la perturbation ? L'équilibre est-il encore possible ? Le prochain chapitre répond à ces questions.



MOTS CLÉS DU CHAPITRE

Énergie cinétique
Équilibre d'évaporation
État stationnaire

Équilibre de dissolution
Équilibre dynamique

Réaction complète
Réaction inverse

Réaction directe
Réaction réversible

Système fermé

Système ouvert

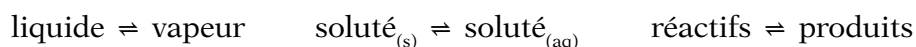


RÉSUMÉ

L'équilibre d'évaporation, l'équilibre de dissolution et l'équilibre d'un système chimique présentent des caractéristiques semblables. D'un point de vue macroscopique, trois conditions sont essentielles pour conclure à l'état d'équilibre d'un système :

- le **système** doit être **fermé**, c'est-à-dire qu'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur;
- les produits et les réactifs (ou les phases) entre lesquels s'établit l'équilibre doivent être présents simultanément;
- le système ne présente aucun changement observable, c'est-à-dire que les substances (et les phases) présentes sont en quantités constantes. La couleur et toute autre caractéristique observable restent alors constantes.

Dans l'équation d'une réaction, on représente l'équilibre par deux flèches en sens inverse et d'égale longueur (\rightleftharpoons).

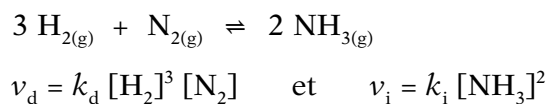


Dans le cas d'un équilibre d'évaporation, les molécules en phase gazeuse retournent à la phase liquide à la même vitesse que les molécules quittent la phase liquide pour la phase gazeuse. Le niveau de liquide dans le récipient demeure constant. Dans l'équilibre de dissolution, la solution doit être saturée et être en contact avec du soluté solide au fond du récipient. Dans une réaction chimique à l'état d'équilibre, la concentration des produits et des réactifs demeure constante.

À l'échelle des molécules, l'équilibre correspond à un système dynamique dans lequel deux phénomènes inverses se produisent simultanément et à la même vitesse. La vitesse de la **réaction directe** égale alors la vitesse de la **réaction inverse**. Autrement dit,

les molécules des réactifs se transforment en produits à la même vitesse que les molécules des produits se transforment en réactifs. **L'équilibre** est donc un état **dynamique**, car les réactions se poursuivent, et il est possible seulement pour les phénomènes réversibles. Si on laisse le système à lui-même, sans le perturber, les réactifs ne se transformeront jamais complètement en produits.

L'équilibre d'un système met un certain temps à s'établir. Pendant la période qui précède l'état d'équilibre, la vitesse des réactions directe et inverse n'est pas la même ; elle dépend de la concentration des substances en présence. Mathématiquement, la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à la puissance correspondant à leur coefficient respectif dans l'équation balancée. Ainsi, par exemple, pour l'équation :



où k_d et k_i sont les constantes de proportionnalité des réactions directe et inverse.

Un système stationnaire n'est pas à l'état d'équilibre bien qu'il ne présente pas de changement apparent. C'est un **système ouvert** et la **réaction** en cause n'est pas **réversible**.



EXERCICES DE SYNTHÈSE



Exercice 1.15

D'un point de vue macroscopique, donnez les trois conditions essentielles qui correspondent à un système à l'état d'équilibre.



Exercice 1.16

Parmi les énoncés suivants, relevez ceux qui sont vrais. Justifiez votre réponse dans le cas des énoncés qui sont faux.

a) Il y a toujours équilibre dans les systèmes où une réaction chimique est réversible.

b) Aucun changement n'est observable quand un système a atteint l'état d'équilibre.

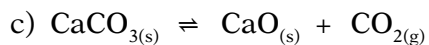
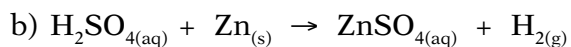
c) Une solution d'eau salée est en équilibre de dissolution lorsqu'il n'y a pas de sel non dissous au fond du récipient.



Exercice 1.17

Indiquez si les situations suivantes correspondent à des systèmes à l'état d'équilibre. Si vous répondez non pour une situation, donnez au moins une raison pour justifier votre réponse.

a) Une torche à souder allumée.



d) Une bouteille de boisson gazeuse débouchée.



Exercice 1.18

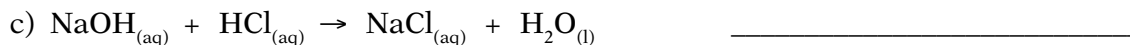
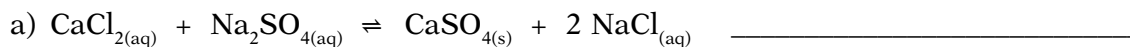
On mélange du sucre à de l'eau à la température ambiante. Après avoir bien agité la solution pendant quelques minutes, on la laisse reposer et un dépôt de sucre solide reste au fond du verre. D'après ces observations, ce système est-il à l'état d'équilibre?



Exercice 1.19

Choisissez, parmi les termes qui suivent, celui qui décrit le mieux chacune des équations ci-dessous.

Équilibre d'évaporation, équilibre de dissolution, équilibre de réaction chimique, réaction inverse ou réaction directe.





Exercice 1.20

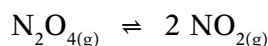
On mélange des cristaux d'iode (I_2) et de l'alcool; on agite la solution pendant quelques minutes, puis on laisse reposer. L'intensité de la couleur rousse de la solution ne varie pas et le dépôt d'iode au fond du contenant reste intact. Parmi les énoncés suivants, choisissez celui qui décrit le mieux le comportement des molécules d'iode.

- A) Les molécules d'iode en solution sont immobiles.
 - B) Les molécules d'iode passent de la phase solide à la solution plus rapidement que les molécules d'iode en solution retournent à la phase solide.
 - C) Les molécules d'iode en solution cristallisent plus rapidement que les molécules d'iode solide passent en solution.
 - D) Les molécules d'iode en solution cristallisent à la même vitesse que celles de la phase solide se dissolvent.
-



Exercice 1.21

Lorsqu'un système est à l'état d'équilibre, aucun changement visible ne se produit. Expliquez comment cette condition se manifeste dans le cas suivant. On place 1 mole de $N_2O_{4(g)}$ dans un vase scellé qu'on chauffe à $100\text{ }^\circ\text{C}$; on maintient la température constante et, après un certain temps, le système est à l'état d'équilibre.



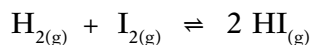
? Exercice 1.25

On mélange deux solutions incolores dans un flacon qu'on ferme ensuite hermétiquement à l'aide d'un bouchon. À mesure que la réaction progresse, la solution se colore en bleu et des bulles s'échappent du liquide. Après quelques minutes, la couleur de la solution se stabilise, on ne voit plus de changement et la solution est à la température ambiante. On ouvre alors le flacon; du gaz s'en échappe et la coloration bleue s'intensifie.

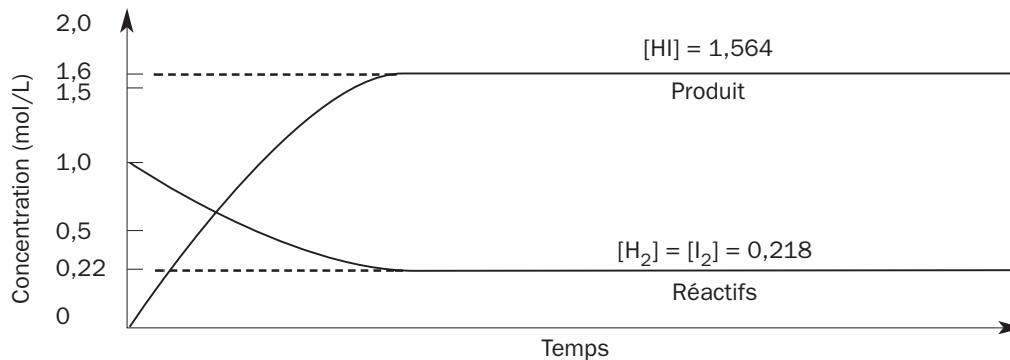
Peut-on affirmer que le système était à l'état d'équilibre avant qu'on ouvre le flacon? Justifiez votre réponse.

? Exercice 1.26

On fait le vide d'air dans un récipient avant d'y introduire 1,0 mole de $H_{2(g)}$ et 1,0 mole de $I_{2(g)}$. On chauffe le mélange à la température de 440 °C qu'on maintient constante. L'équation de cette réaction est :



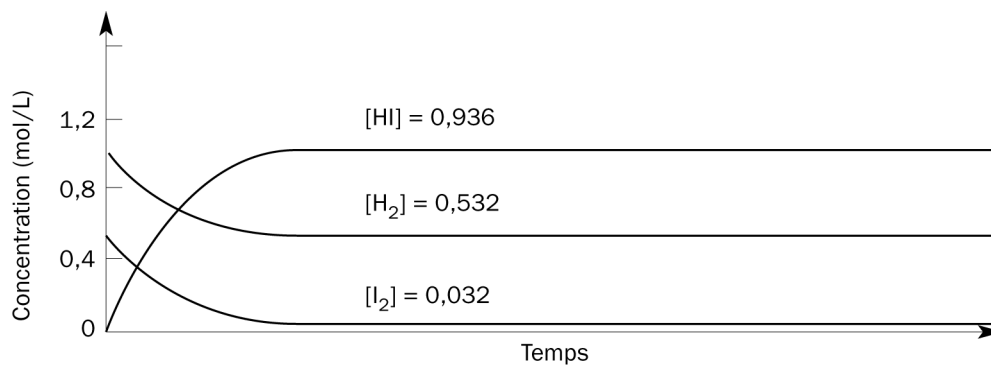
Le graphique suivant montre l'évolution des concentrations des substances durant la réaction.



a) Qu'est-ce qui permet d'affirmer que la réaction a atteint l'état d'équilibre ?

b) Tracez le graphique approximatif de la vitesse de réaction des réactifs et des produits en fonction du temps.

c) Le fait d'utiliser 0,5 mole de I_2 au lieu de 1,0 mole comme dans l'énoncé de départ change l'allure du graphique. Le graphique suivant montre l'évolution de la concentration des substances lorsqu'on utilise au départ 1,0 mole de $H_{2(g)}$ et 0,5 mole de $I_{2(g)}$. Qu'est-ce qui vous permet d'affirmer que cette réaction est à l'état d'équilibre ?



- d) Tracez le graphique approximatif de la vitesse de réaction des réactifs et des produits en fonction du temps.



Exercice 1.27

On fait le vide d'air dans un récipient de 1 L avant d'y introduire 1,0 mole de $\text{H}_{2(g)}$ et 1,0 mole de $\text{I}_{2(g)}$. On chauffe le mélange à la température de 440 °C qu'on maintient constante. À l'équilibre, on trouve 1,564 mole de HI dans le système.

- a) Écrivez l'équation représentant cette réaction.

- b) Écrivez les expressions mathématiques de la vitesse des réactions directe et inverse.

- c) Déterminez la concentration de chaque substance dans le système à l'état d'équilibre.
