

1 Vocabulaire et compléments

1.1 Description d'un système physico-chimique

En chimie, on parle d'espèce chimique pour désigner un nombre élevé d'entités identiques (atomes, molécules, ions ou radicaux).

Définition. Un **système physico-chimique** est défini par la donnée des espèces chimiques le composant et de leur état physique.

Définition. Un **corps pur** est composé d'une seule espèce chimique.

Dans un **mélange**, il y a plusieurs espèces chimiques.

Définition. On appelle **phase** une forme de matière uniforme en tout point par sa composition chimique et son état physique.

1.2 Fraction molaire d'une espèce

Définition. La **fraction molaire** de l'espèce i est définie comme :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

La somme se fait sur les espèces étant dans la même phase.

Exemple

Dans l'air, la fraction molaire du diazote est 78 %, celle du dioxygène est de 21 % et celle d'argon de 1 %. Cela signifie que sur 100 moles de gaz, il y a 78 moles de diazote, 21 de dioxygène et une d'argon.

1.3 Pression partielle d'un gaz parfait

Définition. La **pression partielle** d'un gaz i est la quantité définie ainsi :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. C'est la pression que l'on mesurerait si l'espèce i était seule.

Dans un **gaz parfait**, la pression totale est :

$$P = \frac{n_{\text{gaz}} RT}{V} \quad \text{donc} \quad p_i = \frac{n_i}{n_{\text{gaz}}} P = x_i P$$

Cette formule est utile si on connaît P , mais pas T , V .

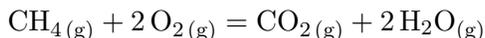
Application

La pression atmosphérique est $P = 1,013$ bar.

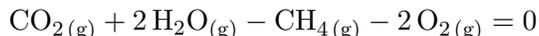
$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P = 0,79 \text{ bar}$$

1.4 Coefficients stoechiométriques algébriques

Considérons la réaction de combustion du méthane :



Pour généraliser l'écriture de réaction, on peut la noter ainsi :



Il apparaît alors des **coefficients stoechiométriques algébriques**. Une équation bilan peut s'écrire alors sous une forme générale :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Les A_i sont les espèces intervenant dans la réaction. Par convention, $\nu_i > 0$ si A_i est un produit, $\nu_i < 0$ si c'est un réactif.

Exemple

Dans l'exemple précédent :

$$\nu_{\text{CH}_4} = -1 \quad \text{et} \quad \nu_{\text{O}_2} = -2$$

$$\nu_{\text{CO}_2} = 1 \quad \text{et} \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$$

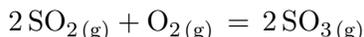
Ceci nous permet d'établir une formule générale reliant la quantité de matière d'une espèce à l'avancement :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

2 État d'équilibre d'un système chimique

2.1 Exemple

En 1864, le mathématicien C. GULDBERG et le chimiste P. WAAGE étudient l'équilibre chimique d'oxydation du dioxyde de soufre en phase gaz, à la température fixée $T = 1000$ K.



Les pressions partielles des constituants obtenues pour différentes conditions expérimentales sont :

$p_{\text{SO}_2}^f$	$p_{\text{O}_2}^f$	$p_{\text{SO}_3}^f$
0,660	0,390	0,0840
0,0380	0,220	0,00360
0,950	0,880	0,180
1,44	1,98	0,410

On remarque qu'à l'état final, les deux réactifs sont encore présents : **le réactif limitant n'est pas complètement consommé.**

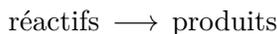
GULDBERG et WAAGE remarquèrent par ailleurs que la grandeur $\frac{(p_{\text{SO}_3}^f)^2}{(p_{\text{SO}_2}^f)^2 \times p_{\text{O}_2}^f}$ demeure constante.

2.2 Transformations totales et limitées

Définition. À l'état final, les quantités de matière sont données par l'avancement final ξ_f . Il ne faut pas le confondre avec l'**avancement maximal** ξ_{\max} où au moins un des réactifs est épuisé.

Définition. Une réaction est **totale** si $\xi_f = \xi_{\max}$, **limitée** sinon. Quand une réaction est limitée, on la note avec un signe =.

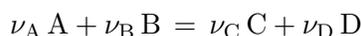
Notion d'équilibre chimique Il peut se passer la réaction :



Mais également la réaction (dès que les produits sont présents) : produits \longrightarrow réactifs. L'équilibre est atteint lorsque les deux réactions se font à la même vitesse.

2.3 Quotient de réaction

Définition. On considère une réaction chimique quelconque que l'on écrit sous la forme



Le **quotient de réaction** est :

$$Q_r = \frac{a(C)^{\nu_C} \times a(D)^{\nu_D}}{a(A)^{\nu_A} \times a(B)^{\nu_B}}$$

$a(A)$ est appelée **activité** de A : c'est une grandeur sans dimension, comme le quotient réactionnel.

— si l'espèce A est en solution aqueuse, $a(A) = [A]/c^\circ$, où $[A]$ est sa concentration et $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

— si l'espèce A est liquide ou solide, $a(A) = 1$;

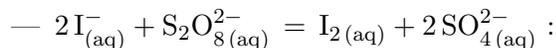
— si l'espèce A est un gaz, $a(A) = p_A/p^\circ$, où p_A désigne sa pression partielle et $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

On peut noter en utilisant les coefficients stoechiométriques algébriques :

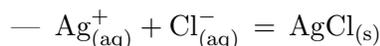
$$Q_r = \prod_i a(A_i)^{\nu_i}$$

Exemple

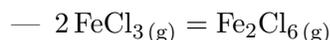
Écrire les quotients de réaction des réactions suivantes :



$$Q_r = \frac{\frac{[\text{I}_2]}{c^\circ} \times \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{c^\circ}\right)^2}{\left(\frac{[\text{I}^-]}{c^\circ}\right)^2 \times \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{c^\circ}} \quad \text{donc} \quad \boxed{Q_r = \frac{[\text{I}_2] \times [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{I}^-]^2 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}}$$



$$Q_r = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}$$



$$Q_r = \frac{p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}/p^\circ}{p_{\text{FeCl}_3}^2/p^{\circ 2}} = \frac{p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}p^\circ}{p_{\text{FeCl}_3}^2}$$

Le quotient de réaction est une grandeur qui peut évoluer (comme les concentrations). On peut le calculer à différents moments de la réaction (état initial, état final, ...)

2.4 Loi d'action des masses

Loi d'action des masses. À une réaction chimique, on associe une **constante d'équilibre**, notée K . C'est une grandeur caractéristique de la réaction. Elle ne dépend que de la réaction considérée et de la température. Le système tend vers l'**équilibre chimique** où on a :

$$Q_{r,eq} = K$$

La loi d'action des masses permet de déterminer l'avancement à l'équilibre chimique, donc la composition du système.

Remarque. On pourra retenir les critères suivants :

- si $K > 10^4$, la réaction peut généralement être considérée comme totale ($\xi_{eq} \approx \xi_{max}$);
- si $K < 10^{-4}$, la réaction peut généralement être considérée comme **peu avancée** ($\xi_{eq} \ll \xi_{max}$).

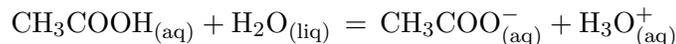
Ces critères peuvent être mis en défaut : vous pouvez les utiliser mais vérifiez *a posteriori* que les résultats obtenus sont cohérents avec votre hypothèse.

Méthode. Pour déterminer la composition à l'équilibre :

1. déterminer les quantités de matière des réactifs et produits à l'instant initial ;
2. dresser le tableau d'avancement ;
3. exprimer les activités des réactifs et produits en fonction des données et de l'avancement ξ ;
4. poser la loi d'action des masses et résoudre l'équation sur ξ ainsi obtenue.

Exemple

On considère la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :



de constante $K = 1,78 \times 10^{-5}$. On introduit $n = 1,0 \times 10^{-1}$ mol d'acide éthanoïque. On note $V = 1,0$ L le volume de la solution. Déterminer la composition à l'équilibre chimique.

Correction. On dresse le tableau d'avancement, $c = n/V$ est la concentration introduite en acide éthanoïque :

Équation de la réaction	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$	$= \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} +$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
État initial	cV	excès	0	0
En cours de transformation	$cV - \xi$	excès	ξ	ξ
État d'équilibre	$cV - \xi_{eq}$	excès	ξ_{eq}	ξ_{eq}

On a :

$$a(\text{H}_3\text{O}^+)_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{c^\circ} = \frac{\xi_{eq}}{Vc^\circ}$$

On note $x_{eq} = \xi_{eq}/V$ ainsi :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} \times c^\circ} = \frac{x_{eq}^2}{(c - x_{eq})c^\circ}$$

On a alors :

$$x_{\text{eq}}^2 + x_{\text{eq}}Kc^\circ - cc^\circ K = 0$$

Il y a deux racines :

$$x_{\text{eq}1} = \frac{-Kc^\circ - \sqrt{K^2(c^\circ)^2 + 4Kcc^\circ}}{2} = -1,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$x_{\text{eq}2} = \frac{-Kc^\circ + \sqrt{K^2(c^\circ)^2 + 4Kcc^\circ}}{2} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Seule la seconde valeur est possible, on retient donc $x_{\text{eq}} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, permettant de connaître l'avancement final est donc la composition du système.

Remarque : la réaction étant peu avancée, on peut écrire $x_{\text{eq}} \ll c$ soit :

$$K = \frac{x_{\text{eq}}^2}{(c - x_{\text{eq}})c^\circ} \approx \frac{x_{\text{eq}}^2}{cc^\circ}$$

La solution est :

$$x_{\text{eq}} = \sqrt{Kcc^\circ} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.5 Évolution d'un système chimique

Si $Q_r < K$, alors le quotient réactionnel doit augmenter pour tendre vers K , la quantité de matière des produits doit augmenter : la réaction se passe dans le sens direct.

- Si $Q_r < K$, la réaction se déroule dans le sens direct : on forme les produits ;
- Si $Q_r > K$, la réaction se déroule dans le sens inverse : on forme les réactifs.

Exemple



— Si $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]} = \frac{1}{10^{-3} \times 10^{-3}} = 10^6 < K$$

La réaction se passe dans le sens direct : on forme du précipité.

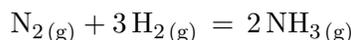
— Si $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]} = \frac{1}{10^{-6} \times 10^{-6}} = 10^{12} > K$$

La réaction se passe dans le sens inverse : on dissout le précipité.

Application

On considère la synthèse industrielle de l'ammoniac :



de constante d'équilibre $K = 0,50$. On introduit 3,0 moles de diazote gazeux, 5,0 moles de dihydrogène gazeux et 2,0 moles d'ammoniac. La pression est $P = 200$ bars.

1. Dans quel sens se produit la réaction ?

2. Même question si $P = 1,0$ bar.

1. On a $2,0 + 3,0 + 5,0 = 10,0$ moles de gaz ainsi :

$$p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{gaz}}} P = \frac{3}{10} \times 200 = 60 \text{ bar} \quad p_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{gaz}}} P = 1,0 \times 10^2 \text{ bar} \quad p_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{gaz}}} P = 40 \text{ bar}$$

D'où la valeur du quotient réactionnel à l'instant initial :

$$Q_{r,i} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \times (p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2} \times p_{\text{H}_2}^3} = 2,7 \times 10^{-5}$$

$Q_{r,i} < K$ donc la réaction se produit dans le sens direct : **on consomme** N_2 et H_2 et **on produit** NH_3 .

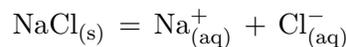
2. Dans ce cas :

$$p_{\text{N}_2} = 0,30 \text{ bar} \quad p_{\text{H}_2} = 0,50 \text{ bar} \quad p_{\text{NH}_3} = 0,20 \text{ bar}$$

Ainsi $Q_{r,i} = 1,1 > K$ donc la réaction se produit dans le sens inverse : **on consomme** NH_3 et **on produit** N_2 et H_2 . La réaction ne se fait plus dans le sens direct. De façon générale, une forte pression favorise le sens de la réaction permettant la diminution de la quantité de matière de gaz.

2.6 Cas des ruptures d'équilibre

On considère la réaction de dissolution du chlorure de sodium :



de constante d'équilibre $K = 33$. On introduit $m = 2,0$ g de sel dans 100 mL d'eau. Déterminer l'état d'équilibre.

Correction : La quantité de matière introduite est :

$$n = \frac{m}{M(\text{NaCl})} = 0,034 \text{ mol}$$

On dresse le tableau d'avancement de la réaction.

Équation de la réaction	$\text{NaCl}_{(s)}$	=	$\text{Na}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^-$
État initial	n		0		0
Équilibre chimique	$n - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

On écrit la loi d'action des masses :

$$K = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{(c^\circ)^2}$$

D'après le tableau d'avancement $n_{\text{Na}^+} = \xi_{\text{eq}}$ donc :

$$[\text{Na}^+]_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V}$$

De même pour $[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$ d'où :

$$\left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{V c^\circ} \right)^2 = K$$

Soit :

$$\xi_{\text{eq}} = V c^\circ \sqrt{K} = 0,57 \text{ mol}$$

Or $\xi_{\text{max}} = 0,034 \text{ mol} < \xi_{\text{eq}}$: on ne peut pas atteindre l'état d'équilibre chimique. Le solide est dissout en totalité, sans atteindre l'équilibre. Cette situation est appelée une situation de **rupture d'équilibre**.

Elle peut se produire lors de l'étude de l'équilibre entre un solide ou un liquide et une espèce en solution ou à l'état gaz.