

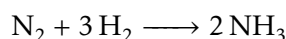
Ch.C4 Équilibres en solutions

Dans ce chapitre

I. Avancement	2
I.1. Nombres stœchiométriques	2
I.2. Avancement d'une réaction	2
I.3. Réactif limitant	3
I.4. Tableau d'avancement	3
I.5. Proportions stœchiométriques	3
I.6. Taux d'avancement	4
I.7. Avancement volumique	4
II. Équilibres chimiques	4
II.1. Notion de réaction limitée	4
II.2. Quotient de réaction	5
II.3. Constante d'équilibre	6
III. Chaleur de réaction	6
IV. Évolution spontanée d'un système chimique	7
IV.1. Influence de la température. Loi de van't Hoff.	7
IV.2. Effet des concentrations	7
IV.3. Influence de la composition	7

I. Avancement

I.1. Nombres stœchiométriques



Dans cette équation de réaction, N_2 et H_2 sont **les réactifs** ; NH_3 est **le produit**.

À chaque constituant de la réaction – réactif ou produit – est associé **un nombre stœchiométrique** ν .

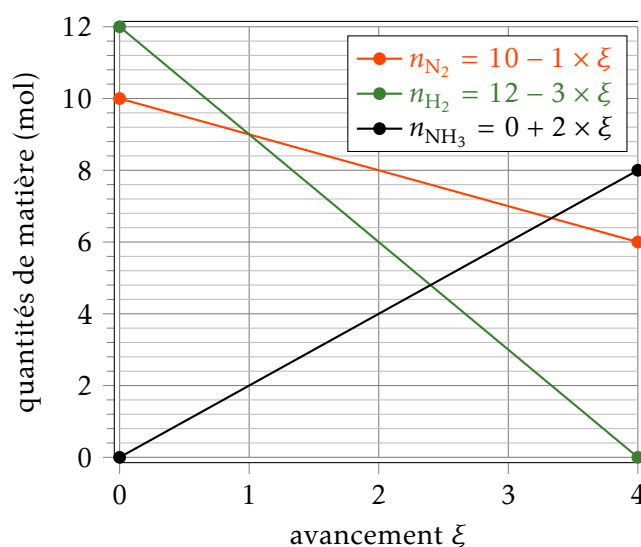
nombre stœchiométriques :

N_2	$\nu = 1$
H_2	$\nu = 3$
NH_3	$\nu = 2$

Supposons que la réaction chimique précédente commence avec les **quantités initiales** 10 mol de diazote et 12 mol de dihydrogène. Écrivons dans ce tableau les quantités de matières présentes à chaque disparition de 1 mol de diazote.

N_2 disp.	N_2	+	3H_2	$\rightleftharpoons$	2NH_3
0 mol	10 mol		12 mol		
1 mol					
2 mol					
3 mol					
4 mol					

- H_2 est consommé 3 fois plus vite que N_2 .
- la réaction s'arrête quand H_2 disparaît. Il reste encore du diazote.
- on appelle **avancement** la quantité de matière de N_2 ayant disparu. L'avancement augmente à partir de 0 et atteint une valeur maximale en fin de réaction.



I.2. Avancement d'une réaction

Définition : l'avancement ξ

L'avancement ξ d'une réaction (en mol) est une variable qui permet de calculer les quantités de matière des espèces chimiques pendant le déroulement d'une transformation chimique.

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \cdot \xi \quad (\text{produits})$$

$$n_i = n_i^0 - \nu_i \cdot \xi \quad (\text{réactifs})$$

n_i^0 est la quantité de matière *initiale* du constituant i ;

ν_i est le nombre stœchiométrique associé au constituant i ;

n_i est la quantité de matière de i au cours de la transformation.

L'avancement n'est pas nécessairement un nombre entier.

I.3. Réactif limitant

Définition

On appelle **réactif limitant** un réactif qui est épuisé en fin de transformation. Sa quantité de matière restante est devenue nulle.

Déterminer le réactif limitant

- pour chaque réactif, on calcule la valeur de la fraction $\frac{n_i^0}{\nu_i}$.
- la fraction la plus faible donne l'**avancement final**.
- la fraction la plus faible est celle du **réactif limitant**.

Exemple avec les valeurs précédentes :

pour N_2 : $\frac{n^0}{\nu} = \frac{10}{1} = 10 \text{ mol}$

pour H_2 : $\frac{n^0}{\nu} = \frac{12}{3} = 4 \text{ mol}$

Donc $\xi_f = 4 \text{ mol}$

Le réactif limitant est H_2 .

$n_{N_2 \text{ final}} = 10 - 1 \times 4 = 6 \text{ mol}$.

Animation en ligne : <https://www.geogebra.org/m/fjrxuuu>

I.4. Tableau d'avancement

Écrire un tableau d'avancement, c'est donner, dans un tableau, les expressions des quantités de matière au cours de la transformation chimique.

« É. ini. » désigne l'état initial.

« É. int. » désigne un état intermédiaire.

« É. fin. » désigne l'état final.

(mol)	N_2	+	$3 H_2$	$\longrightarrow$	$2 NH_3$
É. ini.	10		12		0
É. int.	$10 - 1 \times \xi$		$12 - 3 \times \xi$		$2 \times \xi$
É. fin.	$10 - 1 \times \xi_f$		$12 - 3 \times \xi_f$		$2 \times \xi_f$

I.5. Proportions stœchiométriques

Définition

Deux réactifs sont en **proportions stœchiométriques** si leurs quantités initiales sont en même rapport que leurs nombres stœchiométriques :

$$\frac{n_i^0}{\nu_i} = \frac{n_j^0}{\nu_j}$$

Exemple :

Dans la réaction précédente, si on a :

$n_{N_2}^0 = 20 \text{ mmol}$ et $n_{H_2}^0 = 60 \text{ mmol}$.

alors $\frac{20}{1} = \frac{60}{3}$

Les deux réactifs sont limitants.

I.6. Taux d'avancement

Définition

Le **taux d'avancement** est défini par :

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

Le taux d'avancement τ est donc *un pourcentage* (exprimé entre 0 et 1). Il permet d'estimer ce qui sépare de la fin de la réaction chimique.

Si $\tau = 0,25$ la transformation est avancée à 25%.

I.7. Avancement volumique

Pour des réactions en solutions aqueuses, il est parfois plus pratique de compléter un tableau d'avancement avec **les concentrations** au lieu des **quantités de matière**.

tableau classique :

(mol)	AH	+ H ₂ O	$\rightleftharpoons$	A ⁻	+ H ₃ O ⁺
É.ini.	n	-		0	$\simeq 0$
É.fin.	$n - \xi_f$	-		ξ_f	$\simeq \xi_f$

tableau d'avancement volumique :

(C)	CaSO ₄	$\rightleftharpoons$	Ca ²⁺	+ SO ₄ ²⁻
É.ini.	C_0		0	0
É.fin.	$C_0 - x_f$		x_f	x_f

Pour remplir un tableau d'avancement volumique, on suppose que toutes les quantités de matière du tableau sont divisées par le volume (constant) du mélange.

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{avancement volumique } x = \frac{\xi}{V}$$

Concentration en soluté apporté.

Quand on introduit n mol de soluté dans V L d'eau, on appelle **concentration en soluté apporté** la concentration $C = \frac{n}{V}$.

Si le soluté réagit par la suite, sa concentration peut changer. Le soluté peut même disparaître. Mais la concentration en soluté apporté reste identique, car elle fait référence à ce qui a été versé avant la réaction.

II. Équilibres chimiques

II.1. Notion de réaction limitée

Certaines transformations chimiques se déroulent jusqu'à *épuisement du réactif limitant*. Dans ce cas, l'avancement *final* est égal à l'avancement *maximal* prévu par les quantités initiales et la stœchiométrie de la réaction. Ce sont des **réactions totales**.

(mol)	2 H ₂	+	O ₂	$\longrightarrow$	2 H ₂ O
É.in.	2,0		2,0		0
É.f.	$2,0 - 2\xi_f$		$2,0 - 1\xi_f$		$2\xi_f$
	0		1,0		2,0

$$\xi_f = \xi_{\max} = 1,0 \text{ mol} \quad \tau = 1 = 100\%$$

Mais d'autres transformations s'arrêtent alors que les réactifs ne sont pas tous consommés. Dans ce cas l'avancement final est *inférieur à l'avancement maximal*. Ce sont des **réactions limitées** ou **non totales**. En fin de réaction, on atteint un **état d'équilibre** où les quantités de matière n'évoluent plus.

(mol)	CH ₄	+ H ₂ O	$\rightleftharpoons$ CO	+ 3 H ₂
É.ini.	1	1	0	0
É.f.	1 - ξ_f	1 - ξ_f	ξ_f	3 ξ_f
	0.087	0.087	0.913	2.74

$\xi_{max} = 1 \text{ mol}$ mais $\xi_f = 0,913 \text{ mol}$ $\tau = 91,3\%$

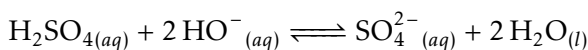
Les états d'équilibres sont des états dynamiques. La transformation se fait simultanément dans le **sens direct** ($\rightarrow$) et dans le **sens inverse** ($\leftarrow$), à la même vitesse, si bien que les quantités de matières n'évoluent plus. La réaction est dite **réversible**. On utilise fréquemment le symbole de la **double flèche** ($\rightleftharpoons$), mais aussi le signe « = ».

II.2. Quotient de réaction

Pour décrire une réaction réversible du type
 $bB + cC \rightleftharpoons dD + eE$
 on définit le **quotient de réaction** Q :

$$Q = \frac{a_D^d \times a_E^e}{a_B^b \times a_C^c}$$

Exemple :



Expression de Q :

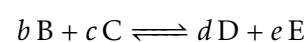
- a désigne l'activité des constituants B, C, D, et E de la transformation.
- chaque activité a en **exposant** le coefficient stœchiométrique (b, c, d, e) du constituant correspondant.
- Q est sans unité.

constituant	activité a	remarque
soluté (dilué)	$a = \frac{c}{c^0}$	c : concentration molaire, $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
gaz parfait	$a = \frac{p}{p^0}$	p : pression partielle, avec $p^0 = 1 \text{ bar}$
solide pur	$a = 1$	
liquide pur	$a = 1$	
liquide dans un mélange homogène	$a = x$	x : fraction molaire
solvant	$a = 1$	

TAB. 1 – Expression de l'activité selon le type de constituant.

La valeur du quotient de réaction dépend donc des quantités de constituants en présence.

À mesure que la transformation se déroule, la valeur de Q *évolue* :



- si la réaction se fait dans le **sens direct** ($\rightarrow$) : Q **augmente**.
- si la réaction se fait dans le **sens inverse** ($\leftarrow$) : Q **diminue**.

$$Q = \frac{a_D^d \times a_E^e}{a_B^b \times a_C^c}$$

II.3. Constante d'équilibre

Quand le système atteint l'équilibre, les activités a des constituants prennent des valeurs particulières (valeurs d'équilibre $(a)^{eq}$). Il en va de même pour le quotient de réaction Q .

La valeur particulière du quotient de réaction atteinte à l'équilibre s'appelle **constante d'équilibre** K . Elle ne peut dépendre que de la température. Les valeurs de K de nombreuses réactions sont tabulées.

$$K_{(T)} = \frac{(a_D^d)^{eq} \times (a_E^e)^{eq}}{(a_B^b)^{eq} \times (a_C^c)^{eq}}$$

Signification de la valeur de K .

Si $K \gg 1$: la réaction est **favorisée dans le sens direct**. Si $K \ll 1$: **dans le sens inverse**.

Les constantes d'équilibre ont souvent des valeurs extrêmes (10^5 , 10^{10} , 10^{-5} , 10^{-10} ...). On considère que si $K \geq 10^4$, la réaction est quasi-totale.

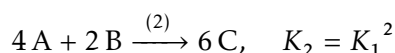
Propriétés de la constante d'équilibre pour le calcul.

- Soit la réaction : $A + B = C + D$ $K_1 = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$

Pour la réaction **inverse** $C + D = A + B$, on a : $K_2 = \frac{[A] \times [B]}{[C] \times [D]} = \frac{1}{K_1}$ (la constante s'inverse).

- soit la réaction : $2A + B \xrightarrow{(1)} 3C$ K_1

Si on la réécrit en **doublant** les nombres stœchiométriques :



la constante d'équilibre est mise **au carré**.

III. Chaleur de réaction

Certaines réactions chimiques s'accompagnent d'un **dégagement de chaleur** vers le milieu extérieur ; d'autres, au contraire, **consomment** de la chaleur.

transformation		signe de Q
endothermique	le système chimique consomme de la chaleur	$Q > 0$
exothermique	le système chimique dégage de la chaleur	$Q < 0$
athermique	pas de transfert de chaleur	$Q = 0$

TAB. 2 – Vocabulaire associé aux transferts de chaleur lors des réactions chimiques. La chaleur échangée est **algébrique** : elle peut être positive ou négative.

La quantité de chaleur transférée dépend de la réaction chimique, mais aussi de **l'avancement de la réaction**. Des valeurs tabulées sont données en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (appelées *chaleur de réaction* ou *enthalpie de réaction* $\Delta_r H^\circ$).

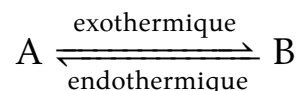
La quantité de chaleur transférée se calcule avec $Q = \Delta_r H^\circ \times \xi$

Exemple.

L'enthalpie de combustion de l'éthanol vaut $\Delta_r H^\circ = -1234,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. La combustion de l'éthanol est-elle une transformation exothermique?.....
2. Calculer la chaleur échangée par la combustion de 15 mmol d'éthanol

Une réaction *exothermique* dans un sens est forcément *endothermique* dans l'autre sens.



IV. Évolution spontanée d'un système chimique

IV.1. Influence de la température. Loi de van't Hoff.

Loi de van't Hoff

En gardant la pression constante :

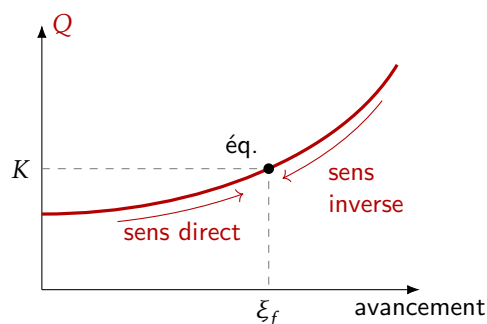
- si on **augmente la température**, alors le système évolue dans le sens **endothermique** (c'est-à-dire le sens qui consomme de la chaleur).
- si on **diminue la température**, le système évolue dans le sens **exothermique** (qui dégage de la chaleur).

La modification de T change la valeur de la constante d'équilibre.

IV.2. Effet des concentrations

- Si au début de la transformation, $Q < K$, alors la réaction évolue **dans le sens direct**; Q *augmente* jusqu'à atteindre la valeur de K .
- Si au début de la transformation, $Q > K$, alors la réaction évolue **dans le sens inverse**; Q *diminue* jusqu'à atteindre la valeur de K .

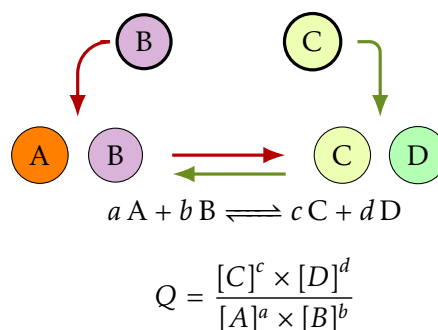
À l'équilibre, l'avancement atteint une valeur finale ξ_f ou ξ_{eq} ; il reste des réactifs et des produits non consommés.



IV.3. Influence de la composition

Si T et P restent constantes :

- en **ajoutant un constituant** au mélange réactionnel, le système évolue dans le **sens qui consomme ce constituant**.
- en **supprimant un constituant** au mélange réactionnel, le système évolue dans le **sens qui produit ce constituant**.



Ces modifications n'influent pas sur la constante de réaction K , mais sur le quotient de réaction :

- si on augmente la concentration d'un **réactif** : le quotient Q diminue. Donc, pour égaler à nouveau la constante d'équilibre K , la réaction se fait dans le **sens direct**.
- si on augmente la concentration d'un **produit** : Q augmente. Donc pour égaler K , la réaction se fait dans le **sens inverse**.