

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.

Exemple

Considérons un verre d'eau avec un glaçon. On peut identifier la phase solide (le glaçon), la phase liquide (l'eau), une seconde phase solide (le verre), et une phase gaz (l'air ambiant).

1.2 Fraction molaire d'une espèce

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

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot,phase}}}$$

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 mélange idéal de gaz parfaits (c'est-à-dire que le mélange se comporte comme un gaz parfait), la pression totale est :

$$P = \frac{n_{\text{gaz}}RT}{V}$$

Ainsi, en substituant RT/V par P/n_{gaz} dans la définition de la pression partielle, on obtient :

En notant n_i la quantité de matière de i , n_{gaz} la quantité de matière totale de gaz, P la pression et x_i la fraction molaire de i , la pression partielle s'exprime ainsi :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{gaz}}}P = x_iP$$

dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits.

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



Application

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

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

2 État d'équilibre d'un système chimique

2.1 Un peu d'histoire

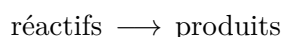
- Jusqu'au XVIII^{ème} siècle, on imagine que les réactions chimiques résultent de forces d'attraction comparées : c'est la théorie des affinités (d'influence newtonienne). Les réactions sont alors totales.
- Plusieurs observations vont introduire des réactions limitées. Citons entre autres :
 - Berthollet en 1803 se rend en Egypte et constate la formation de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à partir de sel et de carbonate de calcium dans les oasis de Wadi el Natrun. Alors qu'en laboratoire, c'est plutôt la réaction :
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$$
qui est observée. Il en déduit que les conditions expérimentales peuvent influencer le sens dans lequel se déroule une réaction.
 - L'étude de l'obtention de la poudre à canon à partir des salpêtres montre que le rendement dépend des quantités mises en présence.
- Après plusieurs tentatives au cours du XIX^{ème} siècle, c'est le mathématicien C. GULDBERG et le chimiste P. WAAGE qui énonceront la loi d'action des masses comme le produit des concentrations des produits sur celle des réactifs égale à une constante sur plusieurs exemples.

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 $\xi_f = \xi_{\text{max}}$, **limitée** sinon. Quand une réaction est limitée, on la note avec un signe $\rightleftharpoons$.

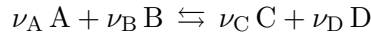
Notion d'équilibre chimique Il peut se passer la réaction :



Mais également la réaction (dès que les produits sont présents) : $\text{produits} \longrightarrow \text{réactifs}$. 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 :

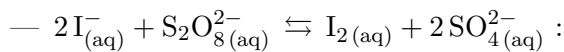
$$Q_r = \frac{a(C)^{\nu_C} \times a(D)^{\nu_D}}{a(A)^{\nu_A} \times a(B)^{\nu_B}}$$

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

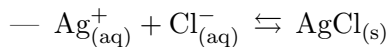
- si l'espèce A est en solution aqueuse, $a(A) = [A]/c^\circ$, où $[A]$ est sa concentration et $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- si l'espèce A est liquide ou solide, $a(A) = 1$;
- si l'espèce A est un gaz, $a(A) = p_A/p^\circ$, où p_A désigne sa pression partielle et $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Exemple

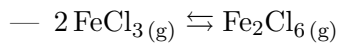
Écrire les quotients de réaction des réactions suivantes :



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



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



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

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 :

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

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

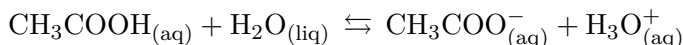
Ces critères peuvent être mis en défaut : vous pouvez les utiliser mais vérifiez *a posteriori* que les résultats obtenus sont cohérents avec votre hypothèse.

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 éthanóïque avec l'eau :



de constante $K = 1,78 \times 10^{-5}$. On introduit $n = 1,0 \times 10^{-1}$ mol d'acide éthanóïque. 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 :

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

On a :

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

et :

$$a(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{eq}} = \frac{n - \xi_{\text{eq}}}{Vc^\circ}$$

Ainsi :

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}} \times a(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{\text{eq}}}{a(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{eq}}} = \frac{\xi_{\text{eq}}^2}{(n - \xi_{\text{eq}}) Vc^\circ}$$

On a alors :

$$\xi_{\text{eq}}^2 + \xi_{\text{eq}} K V c^\circ - n K V c^\circ = 0$$

Il y a deux racines :

$$x_{\text{eq1}} = \frac{-K V c^\circ - \sqrt{K^2 (c^\circ)^2 V^2 + 4n K V c^\circ}}{2} = -1,34 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{\text{eq2}} = \frac{-K V c^\circ + \sqrt{K^2 (c^\circ)^2 V^2 + 4n K V c^\circ}}{2} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

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

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}$$

$$\boxed{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{n - \xi_{\text{eq}}}{V} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

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

$$K = \frac{\xi_{\text{eq}}^2}{(n - \xi_{\text{eq}}) V c^\circ} \approx \frac{\xi_{\text{eq}}^2}{n V c^\circ}$$

La solution est :

$$\xi_{\text{eq}} = \sqrt{K n V c^\circ} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

On considère la réaction de formation du précipité de chlorure d'argent :



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

$$Q_{r,i} = \frac{1}{\frac{[\text{Ag}^+]_i}{c^\circ} \times \frac{[\text{Cl}^-]_i}{c^\circ}} = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i} = \frac{1}{10^{-3} \times 10^{-3}} = 10^6 < K$$

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

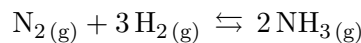
- Si $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$Q_{r,i} = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i} = \frac{1}{10^{-6} \times 10^{-6}} = 10^{12} > K$$

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 $P = 20$ 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 :

$$p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{gaz}}} P = \frac{3}{10} \times 200 = 6,0 \text{ bar} \quad p_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{gaz}}} P = 10 \text{ bar} \quad p_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{gaz}}} P = 4,0 \text{ bar}$$

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

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

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

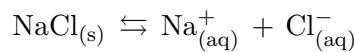
2. Dans ce cas :

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

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 $m = 2,0 \text{ g}$ de sel dans 100 mL d'eau. Déterminer l'état d'équilibre.

Correction : On utilise la méthode vue au paragraphe 2.4. 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	$\text{NaCl}_{(\text{s})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	+	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$
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.