

**C2 : EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE
EQUILIBRE EN SOLUTION AQUEUSE**

I. La réaction chimique

Solution aqueuse: c'est une solution obtenue en dissolvant dans l'eau liquide (alors appelée **solvant**) diverses substances chimiques (que l'on nomme **solutés**) dans des conditions usuelles de température et de pression.

I.1. Le modèle de la réaction chimique

La description de la transformation d'un système chimique est généralement complexe, pour l'étudier et la prévoir on utilise un modèle : la réaction chimique.

⇒ Une réaction chimique permet de modéliser une transformation chimique d'un système, qui passe d'un état initial constitué de **réactifs** à un état final contenant de nouvelles espèces : les **produits**. On schématise la réaction chimique par l'écriture d'une équation chimique qui indique la nature des réactifs et des produits, ainsi que les proportions dans lesquelles les réactifs sont consommés et les produits formés.

En bref, une réaction chimique ne tient compte que des espèces réagissantes et des produits formés. Les espèces qui ne réagissent pas sont dites « indifférentes » et n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction.

I.2. Ecriture de l'équation d'une réaction

• Définitions

- **Une équation chimique décrit l'évolution d'un système** dans lequel se déroule une réaction chimique. Les réactifs et les produits y sont représentés par leur formule.
- Par convention, les réactifs sont placés à gauche et les produits à droite soit d'une flèche orientée de gauche à droite soit d'un signe égal « = ».
- Des coefficients, appelés coefficients stœchiométriques sont placés devant la formule de chaque espèce mise en jeu, et permettent de traduire la conservation de la matière et la conservation de la charge.

• Méthode

L'écriture d'une équation chimique repose sur deux principes :

- **la conservation des éléments** : chaque membre de l'équation doit comporter le même nombre d'un même élément que ceux-ci soient présents dans des ions, des molécules ou des cristaux.
- **la conservation des charges** : la somme algébrique des charges positives et négatives de chaque membre de l'équation doit être la même.

Remarques :

- Le nombre stœchiométrique 1 n'est jamais écrit.
- L'équation traduit ce qui se passe à l'échelle macroscopique :
Les nombres stœchiométriques indiquent dans quelles proportions les quantités de matières des réactifs réagissent et ce quelques soient les quantités de matières des réactifs mis en présence.

• Equilibre chimique

De nombreuses réactions chimiques sont réversibles c'est à dire que les produits formés peuvent réagir entre eux pour redonner les produits de départ. Les deux réactions opposées et simultanées aboutissent alors à un état d'équilibre où toutes les espèces concernées coexistent et la composition macroscopique du système n'évolue plus dans le temps. On parle alors d'équilibre chimique symbolisé par une double flèche \rightleftharpoons ou =.

II. Activité en solution diluée

L'activité caractérise le comportement d'une espèce chimique dans un contexte thermodynamique. Soit A_i une espèce chimique et a_i son activité dans une solution donnée.

On admet les résultats suivants:

- pour le solvant $a = 1$,
- pour les solutés $a_i = \frac{C_i}{C_{\text{ref}}} = \frac{C_i(\text{mol.L}^{-1})}{1 \text{ mol.L}^{-1}}$,

l'activité s'exprime par le même nombre que la concentration en mol.L^{-1} .

Elle est notée $a_i = [A_i]$ (molarité de A_i dans la solution)

- pour un gaz dissous (en équilibre avec une phase gazeuse)

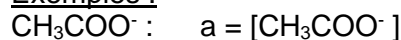
$$a_i = \frac{P_i}{P_{\text{ref}}} = \frac{P_i(\text{Bar})}{1 \text{ Bar}}, \text{ l'activité s'exprime donc par le même nombre que la pression partielle}$$

en bar.

- pour un corps solide pur: $a = 1$,

Remarque: Pour un soluté qui n'est pas infiniment dilué, assimiler molarité et activité est une approximation que l'on utilisera pour des concentrations inférieures à 1 mol.L^{-1} .

Exemples :



III. Avancement d'une réaction

III.1. En fonction du nombre de moles

Soit la réaction : $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$

à t : $n_1 \quad n_2 \quad \dots \quad n'_1 \quad n'_2$
à t+dt: $n_1+dn_1; n_2+dn_2 \quad \dots \quad n'_1+dn'_1; n'_2+dn'_2$

$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \beta_1, \beta_2, \dots$ sont les coefficients stœchiométriques s'ils sont premiers entre eux ou les coefficients de la réaction.

La conservation de la matière entre t et t+dt se traduit par $-\frac{dn_1}{\alpha_1} = -\frac{dn_2}{\alpha_2} = \dots = \frac{dn'_1}{\beta_1} = \frac{dn'_2}{\beta_2} = d\xi$

$d\xi$: avancement élémentaire de la réaction.

L'avancement de la réaction est défini à l'instant t par:

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i} \text{ avec } \begin{cases} \nu_i = \beta_i \text{ si } B_i \text{ est un produit de la réaction} \\ \nu_i = -\alpha_i \text{ si } A_i \text{ est un corps réagissant} \end{cases}$$

III.2. En fonction des concentrations

• Soit la réaction : $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$

à t : $C_1 \quad C_2 \quad \dots \quad C'_1 \quad C'_2$
à t+dt: $C_1+dC_1; C_2+dC_2 \quad \dots \quad C'_1+dC'_1; C'_2+dC'_2$

L'avancement de la réaction est défini à l'instant t par:

$$x_i = \frac{C_i(t) - C_i(0)}{\nu_i} \text{ avec } \begin{cases} \nu_i = \beta_i \text{ si } B_i \text{ est un produit de la réaction} \\ \nu_i = -\alpha_i \text{ si } A_i \text{ est un corps réagissant} \end{cases}$$

Ainsi $C_i(t) = C_i(0) + \nu_i x$

- Relation entre x et ξ : $x = \xi / V$ où V est le volume du réacteur.

IV. Le quotient de la réaction

IV.1. Définition

Soit la réaction : $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$

Pour un mélange donné les activités des différentes espèces A_i ou B_i sont connues.

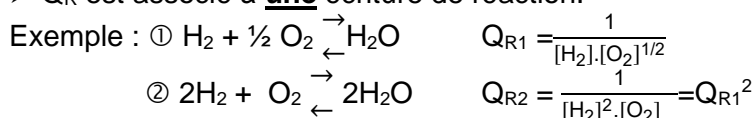
On appelle alors de **quotient de la réaction** la grandeur Q_R telle que :

$$Q_R = \frac{(a_{B1})^{\beta_1} \cdot (a_{B2})^{\beta_2} \cdot (a_{B3})^{\beta_3} \dots}{(a_{A1})^{\alpha_1} \cdot (a_{A2})^{\alpha_2} \cdot (a_{A3})^{\alpha_3} \dots} = \frac{\prod (a_{Bi})^{\beta_i}}{\prod (a_{Ai})^{\alpha_i}}$$

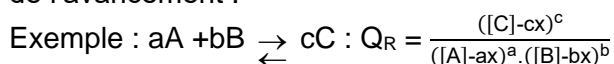
IV.2. Remarques

➤ Q_R est toujours associé à une réaction chimique représentant une réaction pouvant évoluer dans les deux sens.

➤ Q_R est associé à une écriture de réaction.



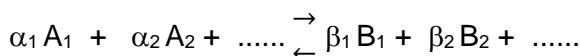
➤ Q_R peut s'écrire à n'importe quel moment de l'évolution de la réaction. On peut l'exprimer en fonction de l'avancement :



V. Loi d'action de masse

V.1. Relation de Guldberg et Waage (1864)

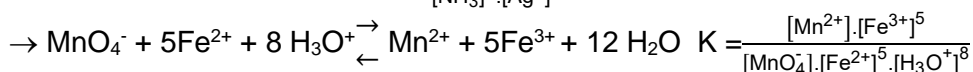
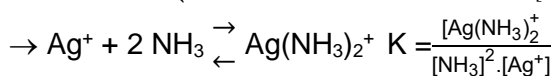
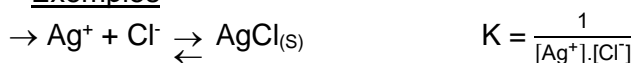
- La thermodynamique permet de montrer que les équilibres chimiques sont régis par la " loi dite d'action de masse " (ou relation de Guldberg et Waage) qui pour l'équilibre



s'écrit $K(T) = \frac{(a_{B1})_{eq}^{\beta_1} \cdot (a_{B2})_{eq}^{\beta_2} \cdot (a_{B3})_{eq}^{\beta_3} \dots}{(a_{A1})_{eq}^{\alpha_1} \cdot (a_{A2})_{eq}^{\alpha_2} \cdot (a_{A3})_{eq}^{\alpha_3} \dots} = \frac{\prod (a_{Bi})_{eq}^{\beta_i}}{\prod (a_{Ai})_{eq}^{\alpha_i}}$

les a_{Ai} et a_{Bi} étant respectivement les activités des réactifs et des produits **à l'équilibre**.

• Exemples



V.2. Remarques

- $K(T)$ est la valeur que prend Q_R lorsque l'équilibre est atteint.
- $K(T)$ est une fonction de la température seulement. A température fixée on l'appellera constante d'équilibre et on la notera K . Il existe des tableaux qui donnent la valeur d'un certain nombre de réactions chimiques à 25°C.
- Comme Q_R , $K(T)$ dépend de l'écriture de la réaction.
- $K(T)$ permet connaissant l'état initial du mélange de définir l'état final. En effet on peut l'exprimer en fonction de l'avancement final et avoir ainsi une équation à une inconnue.

V.3. Cas particuliers

L'état d'équilibre de la solution est défini par la valeur de K

- Si K prend une valeur finie à l'équilibre coexistera produits et réactifs.
- Si $K \Rightarrow \infty$ la réaction sera considérée comme totale et à l'état final il n'y aura quasiment plus de réactifs, ou c'est le réactif limitant qui impose la fin de la réaction.
- Si $K \Rightarrow 0$ la réaction sera considérée comme impossible et à l'état final il n'y aura quasiment pas de produits.

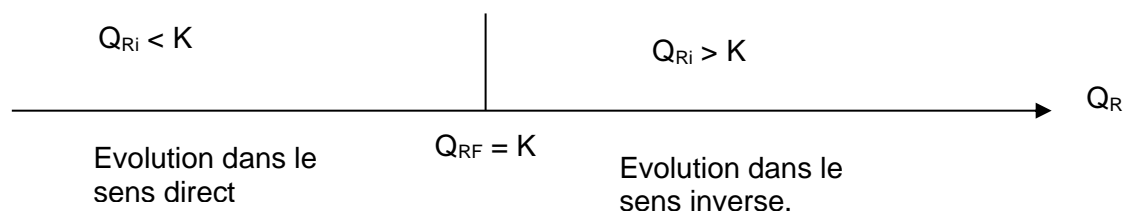
V.4. Prédiction de l'évolution spontanée d'un système

Il est possible de prévoir comment va évoluer un mélange réactionnel. Il suffit de connaître les concentrations initiales, afin de calculer le quotient de la réaction Q_{Ri} , ainsi que la constante de réaction. On sait que lorsque l'équilibre sera atteint le quotient de la réaction sera égale à la constante d'équilibre : $Q_{RF} = K$.

Si $Q_{Ri} < K$ les concentrations vont évoluer de sorte que Q_r tende vers K , pour cela le numérateur doit augmenter et le dénominateur doit diminuer \Rightarrow la réaction évolue dans le sens écrit.

Si $Q_{Ri} > K$ les concentrations vont évoluer de sorte que Q_r tende vers K , pour cela le numérateur doit diminuer et le dénominateur doit augmenter \Rightarrow la réaction évolue dans le sens inverse.

En résumer :



VI. Tableau d'avancement

Il permet de calculer l'état final ou un état intermédiaire connaissant le mélange initial d'une réaction. Démarche :

1. Trouver dans l'énoncé les **réactifs** (A et B) et les **produits** (C et D).
2. Écrire l'**équation chimique** de la transformation : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$
3. « Convertir » toutes les données de l'énoncé (volumes, masses, concentrations...) en quantités de matières : n_A° , n_B° , n_C° et n_D° . Ce sont les **quantités de matière initiales**. (ou alors en concentrations initiales)
4. Établir le **tableau d'avancement** de la transformation :

Etat	Avancement	aA	bB	$\begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix}$	cC	dD
Initial	0	n_A°	n_B°		n_C°	n_D°
Intermédiaire	ξ	$n_A^\circ - a\xi$	$n_B^\circ - b\xi$		$n_C^\circ + c\xi$	$n_D^\circ + d\xi$
Final	ξ_f	$n_A^\circ - a\xi_f$	$n_B^\circ - b\xi_f$		$n_C^\circ + c\xi_f$	$n_D^\circ + d\xi_f$

Ou

Etat	Avancement	aA	bB	$\begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix}$	cC	dD
Initial	0	C_A°	C_B°		C_C°	C_D°
Intermédiaire	x	$C_A^\circ - ax$	$C_B^\circ - bx$		$C_C^\circ + cx$	$C_D^\circ + dx$
Final	x_f	$C_A^\circ - ax_f$	$C_B^\circ - bx_f$		$C_C^\circ + cx_f$	$C_D^\circ + dx_f$

5. Si il s'agit d'un équilibre on remplace alors les activités dans l'expression de la constante d'équilibre et on calcule l'avancement final $x_f = x_{eq}$

Si la réaction est totale on recherche la plus petite valeur de l'avancement final qui annule la quantité d'un réactif (réactif en défaut) si la réaction se fait dans le sens écrit.

C2 : EVOL UTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE
EQUILIBRE EN SOLUTION AQUEUSE

<u>I. La réaction chimique</u>	<u>1</u>
<u>I.1. Le modèle de la réaction chimique</u>	<u>1</u>
<u>I.2. Ectriture de l'équation d'une réaction</u>	<u>1</u>
<u>II. Activité en solution diluée</u>	<u>2</u>
<u>III. Avancement d'une réaction</u>	<u>2</u>
<u>III.1. En fonction du nombre de moles</u>	<u>2</u>
<u>III.2. En fonction des concentrations</u>	<u>2</u>
<u>IV. Le quotient de la réaction</u>	<u>3</u>
<u>IV.1. Définition</u>	<u>3</u>
<u>IV.2. Remarques</u>	<u>3</u>
<u>V. Loi d'action de masse</u>	<u>3</u>
<u>V.1. Relation de Guldberg et Waage (1864)</u>	<u>3</u>
<u>V.2. Remarques</u>	<u>4</u>
<u>V.3. Cas particuliers</u>	<u>4</u>
<u>V.4. Prévision de l'évolution spontanée d'un système</u>	<u>4</u>
<u>VI. Tableau d'avancement</u>	<u>4</u>