

# Bases de la théorie de l'équilibre chimique

Fiche de rappels et compléments

## 1 Définition du quotient de réaction

On considère la réaction du cuivre Cu(s) sur les ions IO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) (retrouver les couples et les deux ½ réactions ox/red)

	5 Cu <sub>(s)</sub> +		2 IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> +		12 H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> =		I <sub>2</sub> <sub>(aq)</sub> +		6 H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> +		5 Cu <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	
EI	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>5</sub> (ou solvant ici)	n <sub>6</sub>						
Einter	n <sub>1</sub> - 5ξ	n <sub>2</sub> - 2ξ	n <sub>3</sub> - 12ξ	n <sub>4</sub> + ξ	n <sub>5</sub> + 6ξ (solvant)	n <sub>6</sub> + 5ξ						
EF réel	n <sub>1</sub> - 5ξ <sub>f</sub>	n <sub>2</sub> - 2ξ <sub>f</sub>	n <sub>3</sub> - 12ξ <sub>f</sub>	n <sub>4</sub> + ξ <sub>f</sub>	n <sub>5</sub> + 6ξ <sub>f</sub> (solvant)	n <sub>6</sub> + 5ξ <sub>f</sub>						
EF si réaction totale	n <sub>1</sub> - 5ξ <sub>max</sub>	n <sub>2</sub> - 2ξ <sub>max</sub>	n <sub>3</sub> - 12ξ <sub>max</sub>	n <sub>4</sub> + ξ <sub>max</sub>	n <sub>5</sub> + 6ξ <sub>max</sub> (solvant)	n <sub>6</sub> + 5ξ <sub>max</sub>						

EI définit l'EI, Einter un état intermédiaire quelconque, EF réel l'état final effectivement attendu avec ξ<sub>f</sub> ou ξ<sub>eq</sub> (pour ξ à l'équilibre si l'état final est état d'équilibre) comme valeur de l'avancement, et EF si réaction totale, l'EF qui correspondrait à ξ<sub>max</sub> c'est-à-dire à la disparition totale d'un des réactifs. ξ<sub>f</sub> et ξ<sub>max</sub> sont différents en général.

A cette équation est associé un **quotient de réaction** noté généralement Q<sub>r</sub> et qui est égal, par définition, à

$$Q_r = \frac{a_{I_2}^1 \times a_{H_2O}^6 \times a_{Cu^{2+}}^5}{a_{Cu}^5 \times a_{IO_3^-}^2 \times a_{H^+}^{12}}$$

Où a<sub>I<sub>2</sub></sub> est l'activité de I<sub>2</sub>(aq), a<sub>H<sub>2</sub>O</sub> est l'activité de H<sub>2</sub>O(l) etc.

Noter les puissances des activités qui correspondent aux nombres stoechiométriques.

Les activités ont des expressions à connaître par cœur : pour chacune des phases en présence :

\* Activité d'un solide pur = 1

\* Activité d'un liquide : plusieurs cas sont à envisager

s'il s'agit d'une solution

- activité du solvant = 1

- activité d'un soluté = [Soluté]/c<sup>0</sup> où [Soluté] est la concentration effective du soluté et c<sup>0</sup> est une concentration de référence égale à 1,0 mol.L<sup>-1</sup> exactement

s'il s'agit d'un mélange de plusieurs liquides au sein d'une même phase, activité composé j = n<sub>j</sub>/n<sub>tot phase</sub>

\* Activité d'un gaz k dans un mélange de gaz : P<sub>k</sub>/P<sup>0</sup> (= (n<sub>k</sub>/n<sub>tot gaz</sub>) \* P/P<sup>0</sup>) où P<sub>k</sub> = (n<sub>k</sub>/n<sub>tot gaz</sub>) \* P est la pression partielle du constituant k (pression qu'aurait le gaz si seul k était présent), avec P la pression du mélange de gaz et P<sup>0</sup> la pression standard égale à 1 bar.

De façon générale, la réaction étant symbolisée par  $0 = \sum_k \nu_k A_k$ , on a  $Q_r = \prod_{i,j} a_{A_k}^{\nu_k}$

Ainsi, dans l'exemple étudié, en notant V le volume de solution aqueuse, pour un état intermédiaire où l'avancement est noté ξ, :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[I_2]}{c^0}\right)^1 \times (1)^6 \times \left(\frac{[Cu^{2+}]}{c^0}\right)^5}{(1)^5 \times \left(\frac{[IO_3^-]}{c^0}\right)^2 \times \left(\frac{[H^+]}{c^0}\right)^{12}} = \frac{[I_2] \times [Cu^{2+}]^5 \times c^{0^8}}{[IO_3^-]^2 \times [H^+]^{12}} = \frac{\left(\frac{n_4 + \xi}{V}\right) \times \left(\frac{n_5 + 5\xi}{V}\right)^5 \times c^{0^8}}{\left(\frac{n_2 - 2\xi}{V}\right)^2 \times \left(\frac{n_3 - 12\xi}{V}\right)^{12}} = \frac{(n_4 + \xi) \times (n_5 + 5\xi)^5 \times c^{0^8} \times V^8}{(n_2 - 2\xi)^2 \times (n_3 - 12\xi)^{12}} \quad (\text{noter que les})$$

nombre stoechiométriques interviennent chacun alors 2 fois : en puissance et devant l'avancement pour chaque terme).

## II Propriétés du quotient de réaction

### a) Unité

Les activités de toutes les espèces n'ont pas d'unités donc Q<sub>r</sub> non plus. Afin de ne pas alourdir les notations, on peut ne pas écrire en permanence le coefficient c<sup>0</sup> pour l'activité de chaque soluté. Mais attention !! Les valeurs des concentrations des solutés dans les calculs doivent être données obligatoirement en mol.L<sup>-1</sup> pour calculer ou utiliser Q<sub>r</sub>.

### b) Q<sub>r</sub> et écriture de la réaction

Q<sub>r</sub> est spécifique de la façon dont on écrit la réaction. Le sens de l'équation doit donc être bien précisé. Pour la réaction écrite dans l'autre sens, on obtiendrait en effet un quotient de réaction Q<sub>r</sub>' égal à l'inverse de Q<sub>r</sub>.

La valeur des coefficients stoechiométriques doit être unanime. On les choisit de telle manière qu'on ne puisse pas les simplifier.

### c) $Q_r$ et état du système chimique

$Q_r$  dépend de l'état du système par l'avancement  $\xi$ . Il prend une certaine valeur pour chaque valeur de l'avancement.

On remarque que les parenthèses au numérateur sont des fonctions positives et croissantes de  $\xi$  tandis qu'au dénominateur, ce sont des fonctions décroissantes de  $\xi$  positives.

**Ainsi  $Q_r$  est une fonction croissante de  $\xi$ , avancement de la réaction.**

$Q_r$  dépend également des conditions initiales du système ( $n_1, n_2$  etc. pour l'exemple traité) et des nbs stoechiométriques.

## III Système à l'équilibre chimique, système hors équilibre chimique, évolution spontanée

### a) Constante de réaction

A chaque équation de réaction est associée une constante  $K^0$  appelée constante de réaction associée qui ne dépend que de la température.  $K^0$  est tabulée pour chaque réaction (livre type Handbook).  $K^0$  n'a pas d'unité. Pour la réaction inverse d'une réaction donnée, la constante d'équilibre est l'inverse de la constante de la réaction donnée.

### b) Notion d'évolution spontanée

Un système chimique évolue spontanément d'un état n°1 vers un état n°2 (ou est le siège d'une réaction spontanée), s'il évolue de l'état n°1 à l'état n°2 sans aucune intervention extérieure (pas d'apport de matière supplémentaire, pas d'apport d'énergie). En langage parlé, on dirait qu'il évolue « tout seul ».

### c) Critère d'évolution spontanée d'un système chimique, critère d'équilibre

Un système chimique dans un certain état n°1, qui n'est soumis à aucune influence extérieure, tend à évoluer spontanément vers un autre état si le quotient de réaction relatif à cet état n°1 est différent de la constante d'équilibre  $Q_{r,\text{état1}} \neq K^0$ . Le système est alors hors équilibre. Il évolue.

*Il évoluera spontanément de manière à tendre vers un état d'équilibre : l'évolution spontanée est telle que la valeur de  $Q_r$  tende vers la valeur de la constante d'équilibre  $K^0$ .*

*Comme  $Q_r$  est une fonction croissante de  $\xi$ , et  $K^0$  étant fixée (à sa valeur correspondant à  $T$ )*

- si  $Q_r < K^0$  alors l'évolution se fait de telle sorte que  $Q_r$  augmente pour se rapprocher de  $K$  et donc que  $\xi$  augmente : l'évolution se fait de gauche à droite, les réactifs sont à gauche du signe égale et les produits à droite.
- si  $Q_r > K^0$  alors l'évolution se fait de telle sorte que  $Q_r$  diminue pour se rapprocher de  $K$  et donc que  $\xi$  diminue : l'évolution se fait de droite à gauche, les réactifs sont à droite du signe égale et les produits à gauche.

Si le système chimique évolue de manière jusqu'à ce que son quotient de réaction parvienne à la valeur de  $K^0$ , alors l'état obtenu est l'état final du système **et il est état d'équilibre**. On indice alors  $\xi$  qui a évolué jusqu'à une valeur finale en  $\xi_f$  ou  $\xi_{eq}$  ainsi que les concentrations, les qdm etc. :  $Q_{r,f} = Q_{r,eq} = K^0$ . Dans cet état, le système est à l'équilibre et n'évolue plus.  $\xi_f$  est différent de  $\xi_{max}$ .

Si le système chimique a évolué pour que  $Q_r$  se rapproche de  $K^0$  sans pour autant atteindre cette valeur (disparition totale d'un des réactifs par exemple empêchant  $Q_r$  de se rapprocher davantage de  $K^0$ ), le système est à l'état final mais **cet état final n'est pas état d'équilibre**. On indice  $\xi$  par  $\xi_f$  mais pas par  $\xi_{eq}$ . Dans cet état, le système n'évolue cependant plus.  $Q_{r,f} \neq K^0$ . C'est le cas très particulier des **réactions (strictement) totales** : l'un des réactifs formant une des phases a forcément strictement disparu.  $\xi_f$  vaut alors  $\xi_{max}$  ; mais ne peut être écrit  $\xi_{eq}$ . L'état final n'est pas état d'équilibre pour la réaction considérée puisque l'équilibre n'est pas atteint ou est « rompu ».

### d) Constante de réaction et état d'équilibre (attention aux trois nouvelles définitions)

Le système est à l'équilibre quand son quotient de réaction est égal à la constante de réaction. Sur l'exemple donné précédemment, en appelant  $\xi_{eq}$  l'avancement à l'équilibre, on a l'équation suivante :

$$Q_{r,eq} = \frac{(n_4 + \xi_{eq}) \times (n_5 + 5\xi_{eq})^5 \times c^{08} \times V^8}{(n_2 - 2\xi_{eq})^2 \times (n_3 - 12\xi_{eq})^{12}} = K^0(T)$$

qu'il faut résoudre en  $\xi_{eq}$  afin de trouver l'avancement à l'état d'équilibre (racines d'un polynôme).

**Comme le montre l'équation, la valeur de  $\xi_{eq}$  dépend à la fois de  $K^0$ , des nombres stoechiométriques et des conditions initiales (quantités de matière ici).**

Si  $\xi_{eq} > 0,99 \xi_{max}$ , la réaction est dite **quasi-totale**. Cela dépend à la fois de  $K^0$ , des nombres stoechiométriques et des conditions initiales dans le cas générale. Néanmoins,  $Q_r$  étant une fonction continue et croissante de  $\xi$ , plus  $K^0$  est élevé et plus  $\xi_{eq}$  le sera (le visualiser mathématiquement sur un graphique). *En général, pour  $K^0 > 10^3$  ou  $10^4$ , la réaction pourra être considérée comme quasi-totale quand seuls les réactifs sont présents initialement.*

Si  $\xi_{eq} < 0,01 \xi_{max}$ , la réaction est dite **nulle**. Cela dépend à nouveau de  $K^0$ , des nombres stoechiométriques et des conditions initiales. *C'est en général à considérer quand  $K^0 < 10^{-3}$  ou  $10^{-4}$  lorsque seuls les réactifs sont présents initialement.*

Par ailleurs, en considérant un état où toutes les espèces ont une activité égale à 1 de sorte que  $Q_r = 1$ , si  $K^0 > 1$ , le système évoluera dans le sens direct. On dit que la réaction, telle qu'elle est écrite, est « favorable » (sous entendu aux produits de la réaction). **Par définition, une réaction est dite favorable si  $K^0 > 1$** . Attention ! cela ne signifie pas qu'elle a lieu en sens direct mais à l'équilibre, les espèces écrites à droite du = seront « favorisées » (le numérateur devant être supérieur au dénominateur)

