

Bases de la théorie de l'équilibre chimique : rappels et compléments

Fiche n°1

1 Définition du quotient de réaction

On considère la réaction du cuivre Cu(s) sur les ions IO₃⁻(aq) (retrouver les couples et les deux ½ réactions ox/red)

	$5 \text{ Cu}_{(s)} + 2 \text{ IO}_3^-_{(aq)} + 12 \text{ H}^+_{(aq)} = \text{ I}_{2(aq)} + 6 \text{ H}_2\text{O}_{(l)} + 5 \text{ Cu}^{2+}_{(aq)}$					
EI	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅ (ou solvant ici)	n ₆
Einter	n ₁ - 5ξ	n ₂ - 2ξ	n ₃ - 12ξ	n ₄ + ξ	n ₅ + 6ξ (solvant)	n ₆ + 5ξ
EF réel	n ₁ - 5ξ _f	n ₂ - 2ξ _f	n ₃ - 12ξ _f	n ₄ + ξ _f	n ₅ + 6ξ _f (solvant)	n ₆ + 5ξ _f
EF si réaction totale	n ₁ - 5ξ _{max}	n ₂ - 2ξ _{max}	n ₃ - 12ξ _{max}	n ₄ + ξ _{max}	n ₅ + 6ξ _{max} (solvant)	n ₆ + 5ξ _{max}

EI définit l'EI, Einter un état intermédiaire quelconque, EF réel l'état final effectivement attend avec ξ_f ou ξ_{eq} (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_{max} c'est-à-dire à la disparition totale d'un des réactifs. ξ_f et ξ_{max} sont différents en général.

A cette équation est associé un **quotient de réaction** noté généralement Q_r et qui est égal, par définition, à

$$Q_r = \frac{a_{\text{I}_2}^1 \times a_{\text{H}_2\text{O}}^6 \times a_{\text{Cu}^{2+}}^5}{a_{\text{Cu}}^5 \times a_{\text{IO}_3^-}^2 \times a_{\text{H}^+}^{12}}$$

Où a_{I₂(aq)} est l'activité de I₂(aq), a_{H₂O(l)} est l'activité de H₂O(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 =

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

s'il s'agit d'une solution

- activité du solvant =

- activité d'un soluté = où [Soluté] est la concentration effective du soluté et c⁰ est une concentration de référence égale à 1,0 mol.L⁻¹ exactement

s'il s'agit d'un mélange de plusieurs liquides au sein d'une même phase,

activité composé j = n_j/n_{tot phase}

* Activité d'un gaz k dans un mélange de gaz = (= (n_k/n_{tot gaz}) * P/P⁰)

où P_k = (n_k/n_{tot gaz}) * 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 P⁰ la pression standard égale à 1 bar.

De façon générale, la réaction étant symbolisée par $\mathbf{0} = \sum_k \nu_k A_k$, 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 =

(noter que les nombres stoechiométriques interviennent chacun alors 2 fois : en puissance et devant l'avancement pour chaque terme).

II Propriétés du quotient de réaction

1) Unité

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

2) Q_r et écriture de la réaction

Q_r 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_r' égal à l'inverse de Q_r .

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

3) Q_r et état du système chimique

Q_r dépend de l'état du système par l'avancement ξ . 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 ξ tandis qu'au dénominateur, ce sont des fonctions décroissantes de ξ positives.

Ainsi Q_r est une fonction croissante de ξ , 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

1) 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.

2) 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 ».

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

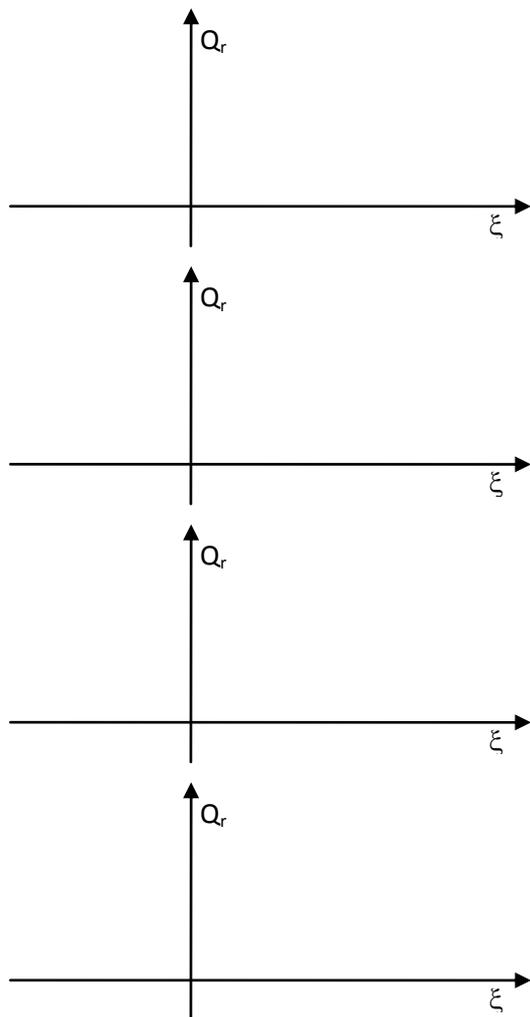
Un système chimique dans un certain état n°1, qui n'est soumis à aucune influence extérieure, tend à évoluer spontanément vers un autre état si le quotient de réaction relatif à cet état n°1 est différent de la constante d'équilibre $Q_{r,\text{état1}} \neq K^0$. Le système est alors Il évolue.

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 .

ξ ne peut pas prendre n'importe quelle valeur pour donner de la réalité physique aux quantités de matière. De façon théorique, ξ peut évoluer de sa valeur initiale 0

- à une valeur maximale $\xi_{\max} > 0$; qui correspond
- ou à une valeur minimale $\xi_{\min} < 0$; qui correspond

Supposons connue la constante K de la réaction associée connue. Quatre cas sont à distinguer suivant les quantités de matières initiales qui influencent sur



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 ξ_{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 ξ_{eq} afin de trouver l'avancement à l'état d'équilibre (racines d'un polynôme).

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

Si $\xi_{\text{eq}} > 0,99 \xi_{\max}$, 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 ξ , plus K^0 est élevé et plus ξ_{eq} le sera (le visualiser mathématiquement sur un graphique). En général, pour $K^0 > 10^{3 \text{ ou } 4}$, la réaction pourra être considérée comme quasi-totale quand seuls les réactifs sont présents initialement.

Si $\xi_{\text{eq}} < 0,01 \xi_{\max}$, la réaction est dite (quasi) nulle. Cela dépend encore de K^0 , des nombres stoechiométriques et des conditions initiales. C'est en général à considérer quand $K^0 < 10^{-3 \text{ ou } -4}$ 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)