

CHIMIE DES SOLUTIONS

Chapitre I : Les équilibres chimiques

I] Rappels et définitions

1

BAEC

Équilibre

2008

1) Définitions

Toutes réactions est **inversible**, c'est-à-dire qu'elle est limitée par la réaction inverse.

Pour préciser ce caractère réversible il est d'usage de le noter par une **double flèche** où un signe =.

2

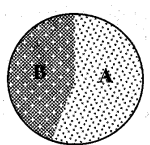
Équilibre

2008

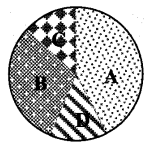
Soit pour la réaction suivante :



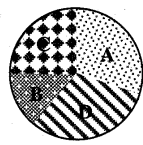
On peut représenter l'évolution de la composition du mélange comme ceci :



Etat initial



Etat intermédiaire



Etat final

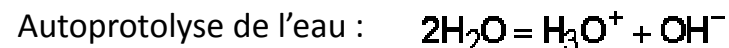
3

BAEC

Équilibre

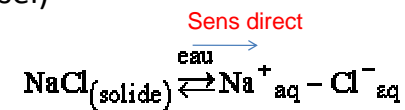
2008

Exemples :

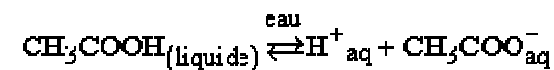


Dissolution d'un solide (sel)

Dans l'eau :



Réaction d'un acide avec l'eau :
(Ethanoïque)



4

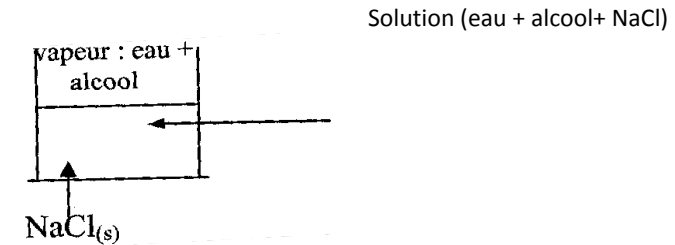
Phases et constituants :

Définition : On appelle **phase**, toute partie homogène dont le système est constitué. Il existe les phases solide liquide et gazeuse.

- Un mélange de gaz constitue une seule phase, de même un mélange de liquides miscibles. 2 liquides non miscibles constituent 2 phases, 2 solides constituent 2 phases.

5

Définition : On appelle **constituant**, tout corps pur dont le système est constitué. Un même constituant peut exister dans une ou plusieurs phases.

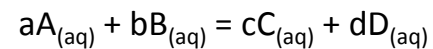


6

2) Activités chimiques.

Pour décrire l'évolution d'un système chimique idéal (absence d'interactions entre les constituants du mélange), nous utilisons l'activité chimique A_i : grandeur sans dimension.

Soit pour la réaction suivante :



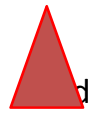
Activité de A : $a(A)$

Activité de C : $a(C)$

Activité de B : $a(B)$

Activité de D : $a(D)$

7

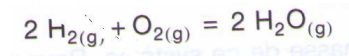


La pression partielle d'un gaz dans un mélange est telle que :

Avec $P_{\text{totale}} = (\sum n_i) RT/V$: On doit prendre en compte les quantités de matière de tous les constituants en phase gazeuse.

P_0 et C_0 sont des pressions et des concentrations de référence. Par la suite ils n'apparaîtront plus dans l'expression des activités chimiques. Les gaz seront toujours considérés comme parfaits.

Exemples :
Phase gazeuse

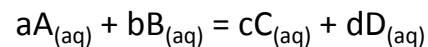


Phase hétérogène aqueuse/ solide :

Ces valeurs sont instantanées, elles varient au cours de l'évolution du système.

3) Quotient de réaction.

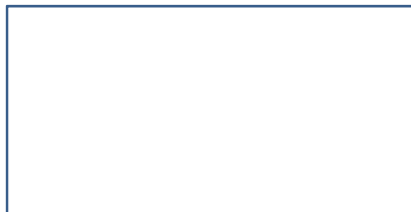
Soit une transformation à laquelle est associée la réaction d'équation en milieu aqueux :



Le quotient de réaction est défini par :

Où a_i représente les activités des constituants du mélange réactionnel.

En milieu aqueux on simplifie l'écriture sans faire apparaître C_0 :

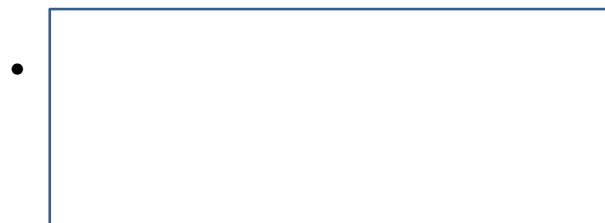
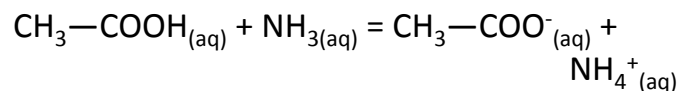


Plus généralement, pour un système quelconque :

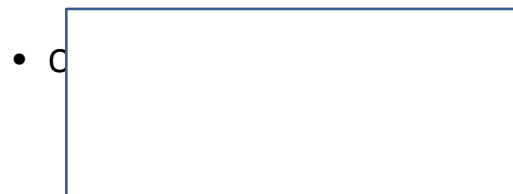
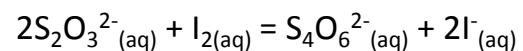
$$Q_r = \frac{\prod a(\text{produit})^{\text{coef stoechio}}}{\prod a(\text{réactifs})^{\text{coef stoechio}}}$$

Exemples en phase aqueuse :

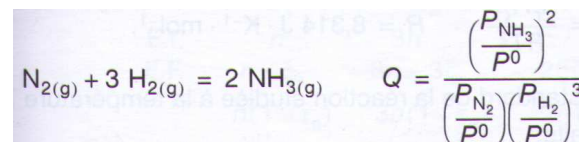
Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac



- Réaction entre les ions thiosulfate et le diiode.



Exemple en phase gazeuse :



Il est l'usage de conserver l'écriture de P_0 ($P_0 = 1 \text{ bar}$)

$$Q = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} \times (P_0)^2 \quad \blacktriangle$$

CHIMIE DES SOLUTIONS

Chapitre I : Les équilibre chimiques

II] Loi d'action de masse : constante d'équilibre thermodynamique

17

BAEC Equilibre 2008

1) Définition de l'équilibre thermodynamique.

Définition : Un système chimique est dans un état d'équilibre si la température, pression et composition du mélange sont constantes.

Les **facteurs d'équilibre** sont les grandeurs, dont la variation entraîne une évolution de l'équilibre voire sa rupture.

Les facteurs **internes** : composition du mélange, fraction molaire de chaque constituant.

Les facteurs **externes** : température et pression.

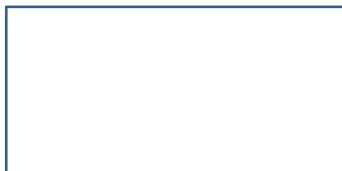
18

BAEC Equilibre 2008

2) Loi d'action de masse (LAM) :

On vérifie que le quotient de réaction à l'équilibre Q_r eq demeure pratiquement constant.

Cet état étant unique et stable, on peut lui associer un nombre réel appelé **constante d'équilibre K** qui est la valeur que prend le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système.



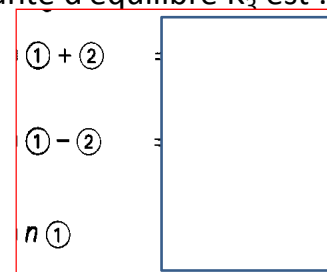
19

BAEC Equilibre 2008

Remarque 1 : K est indépendant de l'état initial. La composition à l'équilibre dépend de l'état initial. K_r (parfois K^0 ou $K(T)$) est une grandeur sans dimension.

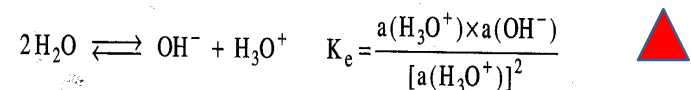
Remarque 2 : Si K_1 correspond à l'équation chimique 1, K_2 , alors la constante d'équilibre K_3 est :

Si l'équation 3 =



20

3) Application à l'eau :



l'eau est pratiquement pure (solvant) : $a(\text{H}_2\text{O})=1$

les ions sont les solutés ; leur concentration est faible :

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) \cong [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } a(\text{OH}^-) \cong [\text{OH}^-]$$

21

4) Constantes d'équilibre K_c et K_p

Lorsque l'on exprime les concentrations des constituants **en mol .L⁻¹** dans la constante d'équilibre K , alors celle-ci se note K_c .

Lorsque l'on exprime **les pressions en bar** alors K est notée K_p .

22

Exemple :



La constante d'équilibre s'écrit :



Autre présentation possible

Si les pressions sont en bar :

23



La pression totale est la somme des pressions partielles :

$$\text{Avec } P_{\text{tot}} = \sum p_i = p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{NH}_3}$$

24

5) Coefficient de dissociation. Soit la réaction

	A	\rightleftharpoons	B	C
ETAT INITIAL	n_0		0	0
ETAT intermédiaire	$n_0 - x$		x	x
ETAT FINAL EQUILIBRE	$n_0 - x_{eq}$		x_{eq}	x_{eq}

On appelle coefficient de dissociation de A

$$\alpha = \frac{\text{moles de A consommées}}{\text{Moles de A initiales}} = \frac{x_{eq}}{n_0}$$

25

CHIMIE DES SOLUTIONS

Chapitre I : Les équilibre chimiques

III] Loi de déplacement de l'équilibre :
loi de Le Chatelier et Van't Hoff

26

- Les facteurs ayant une influence qualitative sur un système en équilibre chimique sont: les facteurs physiques (température et pression) et les facteurs chimiques (fraction molaire des constituants).
- Toute modification d'un facteur d'un équilibre chimique réversible provoque, si elle se produit seule, un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à **s'opposer à la variation** du facteur considéré .

27

1) Influence de la température : Loi de Van't Hoff

Van't Hoff établi la relation suivante :

$$\frac{d(\ln K_R)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R T^2}$$

Avec :

K_r constante d'équilibre

R la constante des gaz parfait $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

T la température en Kelvin

ΔH^0 l'enthalpie standard de réaction. Cette grandeur exprimée en J.mol^{-1} , traduit la chaleur nécessaire à une transformation dans les condition standard de T et P .

28

Réaction exothermique

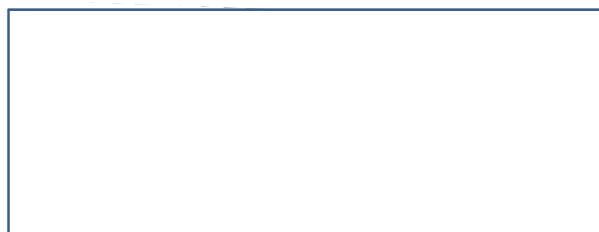
- Si la réaction chimique est exothermique, la quantité de chaleur **est fournie au milieu extérieur**, par convention, cette quantité de chaleur sera comptée négativement $Q = \Delta H^0 < 0$. (Le système donne de l'énergie)
- Donc d'après Van't Hoff K_r décroît avec T. Cela signifie qu'une élévation de la température favorise la réaction dans le sens indirect.

Réaction endothermique

- Si la réaction chimique est endothermique, la quantité de chaleur est **absorbée par le système** chimique. Par convention, cette quantité de chaleur sera comptée positivement $Q = \Delta H^0 > 0$. (Le système gagne de l'énergie)
- Donc d'après Van't Hoff K_r croit avec T. Cela signifie qu'une augmentation de la T favorise la réaction dans le sens direct.

Cas d'une réaction endothermique :

Sens direct : **sens 1** \longrightarrow **K augmente**



Sens indirect : **sens 2** \longleftarrow **K diminue**

2) Influence de la pression : loi de Le Chatelier .

A température constante, une élévation de pression provoque une évolution de l'équilibre dans le sens où le nombre total de molécules gazeuses diminue.

Une diminution de pression sera compensée par une évolution de l'équilibre dans le sens où le nombre de molécules gazeuses augmente.

Si $\Delta n = 0$, la pression n'a aucun effet sur l'évolution de l'équilibre.

Exemple : Synthèse de l'ammoniac .



Comment évolue l'équilibre si la pression croit ?

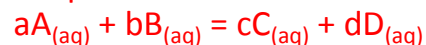
La loi des gaz parfaits s'écrit: $PV = nRT$, à température constante. P est la pression, V : le volume, n : le nombre de moles gazeuses, R : la constante des gaz parfaits et T : la température.

Vers la droite dans le sens d'une diminution du nbr de moles gazeuses.

3) Influence de l'addition d'un constituant.

A pression et température constant si la concentration d'un constituant augmente l'équilibre se déplacera de manière à **résorber l'excès de matière.**

A la réaction d'équation:



$$Q_r = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$$

dans l'état initial:

$$Q_{ri} = \frac{[\text{C}]_i^c[\text{D}]_i^d}{[\text{A}]_i^a[\text{B}]_i^b}$$

A l'équilibre, $Q_{r_{\text{éq}}} = K$ tel que:

$$K = \frac{[\text{C}]_{\text{éq}}^c[\text{D}]_{\text{éq}}^d}{[\text{A}]_{\text{éq}}^a[\text{B}]_{\text{éq}}^b}$$

Comparons les valeurs de Q_{ri} et K ?

Comment évolue l'équilibre si Q_{ri} est $>K$ ou $<K$?

$Q_r = K$: Le système chimique est à l'équilibre. Il n'évolue plus.

$Q_r > K$ C'est l'inverse qui se produit. $[C]^c[D]^d$ est trop grand par rapport à $[A]^a[B]^b$. Le système va évoluer dans le sens de formation de A et B. C'est-à-dire de la droite vers la gauche (sens inverse du sens direct de l'équation de la réaction).

$Q_r < K$: Cela signifie que le numérateur de Q_r est trop petit par rapport à son dénominateur. Le système va évoluer de façon que le numérateur $[C]^c[D]^d$ augmente et que le dénominateur $[A]^a[B]^b$ diminue jusqu'à ce que ce rapport devienne égal à K

Pour cela le système va évoluer dans le sens de formation de C et D, c'est-à-dire de la gauche vers la droite (sens direct de l'équation de la réaction).

CHIMIE DES SOLUTIONS

Chapitre I : Les équilibre chimiques

FIN

Diaporama réalisé par Mr Pierre