

1 Quotient de réaction et constante d'équilibre

Les réactions chimiques ne sont pas forcément totales comme celles vues au Lycée, elle sont peut être équilibrées. Cet équilibre dépend des conditions (températures, pressions, présence de solvant (concentrations des réactifs), etc.) dans lequel les espèces chimiques participant à la réaction se trouvent. Une loi simple, s'écrivant sous forme abrégée " $Q_e = K$ " et dont les éléments de démonstration seront vus en deuxième année, permet de relier par une équation les grandeurs physico-chimiques associées à chaque espèce chimique : c'est la **loi d'action des masses**.

Loi d'action des masses (L.A.M. ou loi de Guldberg et Waage)

A l'équilibre thermodynamique^a, pour une réaction physico-chimique équilibrée (aucun des réactifs ou des produits n'est absent), le **quotient de réaction** noté Q_e d'une réaction chimique est égal à la **constante d'équilibre** noté K de cette réaction.

^a. Expérimentalement, lorsque les variables d'état (pression, température, composition du mélange, etc.) du système n'évoluent plus, le système est dit à l'équilibre thermodynamique

Si vous étudiez expérimentalement une réaction, peu importe la quantité de matière que vous mettez au début de l'expérience, si l'équilibre thermodynamique et réactionnel est atteint, la loi sera vérifiée. Les valeurs expérimentales de K sont donc tabulées (le plus souvent donné en exercice) car généralisable à des systèmes de composition différentes.

Définition 1 - Quotient de réaction et activité chimique

Le **quotient de réaction** d'une réaction d'équation bilan $0 = \sum_{i=1}^N \nu_i A_i$ vérifie :

$$Q = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i},$$

avec a_i l'**activité chimique** de l'espèce chimique A_i , et ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique présent dans l'équation bilan caractérisant la réaction. L'**activité** d'une espèce chimique dépend de son état physique :

Corps pur		Mélange		
Phase condensée (liquide ou solide)	Phase gazeuse	Solvant	Soluté (solution très diluée)	Gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits
$a_i = 1$	$a_i = \frac{P}{P^\circ}$	$a_i \simeq 1$	$a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$

Avec les pressions et concentrations standard vérifiant $P^\circ = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ et $C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$, P_i la pression partielle de l'espèce chimique A_i et C_i la concentration de l'espèce chimique A_i .

Remarque : Le quotient de réaction et l'activité chimique sont des **grandeurs adimensionnées** par définition. On vérifiera toujours ce point après avoir exprimé le quotient réactionnel en fonction de l'avancement de la réaction.

Exemple



Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent dans un volume V d'eau pure $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$. Sa constante d'équilibre vaut $K = 1,77 \times 10^{-10}$ à 25°C (appelé **produit de solubilité** dans le cas d'une réaction de dissolution). Supposons que la quantité de solide introduit soit suffisant pour qu'il en reste à l'équilibre. Le tableau d'avancement s'écrit (la colonne " $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ " peut être retirée sachant que la réaction n'a pas d'effet sur le solvant) :

	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	$\text{Cl}_{(aq)}^-$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Etat initial	n_0	0	0	solvant
Etat intermédiaire à t	$n_0 - \xi$	ξ	ξ	solvant
Etat final (équilibre)	$n_0 - \xi_e$	ξ_e	ξ_e	solvant

Si les concentrations des ions sont suffisamment faibles dans l'eau, les activités sont :

Pour $\text{AgCl}_{(s)}$: 1

Pour $\text{Ag}_{(aq)}^+$: $\frac{\xi_e}{VC^\circ}$

Pour $\text{Cl}_{(aq)}^-$: $\frac{\xi_e}{VC^\circ}$

D'après la L.A.M., le quotient de réaction à l'équilibre est égal à la constante d'équilibre K :

$$Q_e = 1^{-1} \times \left(\frac{\xi_e}{VC^0} \right)^1 \times \left(\frac{\xi_e}{VC^0} \right)^1 = K.$$

On peut trouver la quantité de matière de chlorure d'argent dissoute dans un volume d'eau V à l'équilibre : $\xi_e = \sqrt{KVC^0}$.
L'étude n'est pas terminée ! Comme cette quantité dépend du volume d'eau et de la constante d'équilibre, il faudra vérifier les hypothèses de travail : vérifier qu'il reste du chlorure d'argent solide avec la condition $n_0 - \xi_e > 0$, et vérifier que les concentrations des ions en solutions sont faibles (l'activité d'un soluté est proportionnel à sa concentration en solution si les concentrations sont très inférieures à C^0). Pour 1 L d'eau, $\xi_e \simeq 1,3 \times 10^{-5}$ mol (bien inférieur à C^0). Comme $M(\text{AgCl}) = 143,3 \text{ g mol}^{-1}$, cela représente une masse minimale initiale de chlorure d'argent de 1,9 mg.

1.1 Prédiction de l'évolution des systèmes hors équilibre

Propriété 1 - Prédiction de l'évolution d'une réaction

Pour une réaction quelconque $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \alpha_p A_p \rightleftharpoons \alpha_{p+1} A_{p+1} + \alpha_{p+2} A_{p+2} + \dots + \alpha_N A_N$, de constante d'équilibre K et de quotient de réaction initial noté Q_i .

Les relations suivantes sont valables quelque soit les conditions initiales car elle concerne la constante d'équilibre :

- Si $K > 1$: La réaction chimique est *a priori* favorisée dans le sens direct \rightarrow .
- Si $K < 1$: La réaction chimique est *a priori* favorisée dans le sens indirect \leftarrow .
- Si $K \gg 1$: La réaction chimique peut être considérée comme quasi-totale dans le sens direct ^a.
- Si $K \ll 1$, la réaction est dite **très peu avancée** ou **limitée**.

Concernant l'évolution de la réaction (dépend des conditions initiales) :

- Si $Q_i < K$: La réaction évolue dans le sens direct \rightarrow .
- Si $Q_i > K$: La réaction évolue dans le sens indirect \leftarrow .

a. Réaction totale : un des réactifs est "entièrement" consommé. Le seuil pour K est choisit supérieur à 100 généralement.

Propriété 2 - Réactions endothermiques et exothermiques

La constante d'équilibre d'une réaction dépend de la température (cf loi de Van't Hoff en deuxième année). Une réaction endothermique (respectivement exothermique) est caractérisé par une constante d'équilibre qui augmente (respectivement diminue) avec la température.

1.2 Un exemple : la synthèse de l'ammoniac

Considérons le système physico-chimique suivant : Enceinte de volume V , sous pression P , de température T , contenant initialement sous forme gazeuse n_1 mol de N_2 , n_2 mol de H_2 , n_3 mol de NH_3 , n_4 mol de Ar (Argon, gaz noble). La réaction se produisant dans l'enceinte s'écrit : $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$. On repère la valeur des coefficients stœchiométriques de la réaction **écrite dans ce sens** :

Espèce chimique	N_2	H_2	NH_3
Coefficient stœchiométrique	1	3	2
Coefficient stœchiométrique algébrique	-1	-3	2

Après une durée t , la quantité de matière de chaque espèces est donnée par le tableau d'avancement suivant :

	N_2	H_2	NH_3	Ar	Total des gaz
Etat initial (en mol)	n_1	n_2	n_3	n_4	$n_1 + n_2 + n_3 + n_4$
Etat intermédiaire à t (en mol)	$n_1 - \xi$	$n_2 - 3\xi$	$n_3 + 2\xi$	n_4	$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 - 2\xi$

On note sur le tableau d'avancement les grandeurs physico-chimiques susceptibles de varier avec l'avancement. On remarque que la quantité d'argon n'est pas modifiée par l'avancement de la réaction : c'est une espèce spectatrice de la réaction. Cependant, cette quantité intervient dans la quantité de matière totale de gaz présent dans le système : celle-ci est modifiée au cours de l'avancement ¹. Il est donc

1. Il en résulte une modification de la pression, du volume ou de la température du système (une loi est nécessaire pour relier ces grandeurs entre elles).

conseillé d'ajouter la colonne "total des gaz" au tableau et d'enlever la colonne "Ar".

Qu'en est-il de l'état final? Les réactions étudiées au Lycée sont principalement des réactions totales, il y a donc un ou plusieurs réactifs limitants qui maximisent l'avancement de la réaction. En réalité, les réactions ne sont pas totales, il existe un équilibre entre le sens direct et le sens indirect de la réaction, caractérisé par la **constante d'équilibre**.

Les réactifs et produits étant sous forme gazeuse, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q = a_1^{\nu_1} \times a_2^{\nu_2} \times a_3^{\nu_3}$$

Il y a trois espèces chimiques rentrant en jeu dans la réaction, on associe les indices 1 à N_2 , 2 à H_2 et 3 à NH_3 . L'équation bilan choisie (il y en a plusieurs) s'écrivant $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$, les coefficients stoechiométriques sont $(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = (-1, -3, 2)$.

$$Q = a_1^{-1} \times a_2^{-3} \times a_3^2$$

Les constituants forment un mélange en phase gazeuse, les activités peuvent s'écrire en fonction des pressions partielles :

$$Q = \left(\frac{P_1}{P^\circ}\right)^{-1} \times \left(\frac{P_2}{P^\circ}\right)^{-3} \times \left(\frac{P_3}{P^\circ}\right)^2$$

La loi de Dalton, se réécrivant " $P_i = x_i P$ ", permet d'exprimer chaque pression partielle de l'espèce chimique A_i en phase gazeuse en fonction de la pression total P et de la fraction molaire x_i (rapport entre la quantité de matière de l'espèce A_i sur la quantité totale de matière de gaz présent dans le système).

$$\begin{aligned} Q &= \left(\frac{x_1 P}{P^\circ}\right)^{-1} \times \left(\frac{x_2 P}{P^\circ}\right)^{-3} \times \left(\frac{x_3 P}{P^\circ}\right)^2 \\ &= \frac{x_3^2}{x_1 x_2^3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 \\ &= \frac{n_3^2(t) n_{\text{gaz}}^2(t)}{n_1(t) n_2^3(t)} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 \end{aligned}$$

À l'équilibre thermodynamique, si les réactifs et produits sont présents, le quotient de réaction vérifie la L.A.M. : $Q_e = K$. On constate alors que la pression ou la quantité totale de gaz présent, même la présence d'un gaz inerte comme l'argon, a une influence sur la composition du système à l'équilibre. Par exemple, en augmentant la pression² du milieu réactionnel, le quotient de réaction va diminuer et être inférieur à K . D'après la propriété qui suit, si $Q < K$ alors la réaction va être favorisée dans le sens direct, dans le sens de la formation de produits³.

1.3 Exercices

Exercice 8.1

En supposant la réaction de synthèse de l'ammoniac comme totale, dresser le tableau d'avancement pour un réacteur de volume $V=1$ L maintenu à 300 K comportant 3 moles de N_2 et 3 moles de H_2 . Comment varie la pression^a en fonction de l'avancement? Si de l'Argon est ajouté dans l'enceinte, comment varie les quantités de matières des autres espèces chimiques^b? Comment varie la pression totale?

a. On rappelle la **loi des gaz parfaits** $PV = nRT$ avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ constante des gaz parfaits, n le nombre de moles et P la pression d'une espèce chimique pure sous forme gazeuse dans une enceinte de volume V et à température homogène T . La **loi de Dalton** : $\sum_i P_i = P$ avec P_i la pression partielle d'une espèce chimique présent dans un mélange (définie comme la pression obtenue en enlevant tout autre gaz présents). Ces lois sont valables si les interactions sont négligeables entre espèces chimiques, ce qui est proche de la réalité pour des pressions faibles (inférieure au bar le plus souvent).

b. Expérimentalement, ajouter un gaz inerte à cette réaction peut modifier les quantités de matière des autres espèces chimiques si la pression est maintenue constante.

2. En réduisant le volume de l'enceinte ou en augmentant la température par exemple.

3. Le "Principe de Le Chatelier" peut être invoqué : lorsqu'un système est soumis à une perturbation (comme une variation de concentration, de température ou de pression), il réagit et atteint un nouvel état d'équilibre en s'opposant à la perturbation de manière à en atténuer ses effets. Dans le cas de la réaction de production d'ammoniac, cette réaction conduit à une diminution de la quantité de gaz, donc une baisse de pression. Le système modère l'augmentation de pression en réduisant la quantité de gaz. La réaction est directe.

Exercice 8.2

On considère la réaction du butane (C_4H_{10}) par le dioxygène formant du dioxyde de carbone et de l'eau. Les espèces sont considérées gazeuses, dans un système où la température est imposée à 700 K. Le réacteur est fermé par un piston mobile de sorte que la pression du mélange soit toujours égal à la pression extérieure de 1 bar.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction.
2. Dresser le tableau d'avancement pour un mélange initial **équimolaire**, et exprimer l'avancement maximal, en supposant la réaction totale, en fonction des variables introduites.
3. Quel serait l'avancement maximal pour un mélange en proportion stœchiométriques?
4. Pour un mélange initial équimolaire, exprimer la variation de volume du système entre l'état initial et final en fonction des variables introduites. Faire le calcul pour un mélange de 1 mol de chaque réactif.

Solutions : $C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$. Équimolaire $\xi_f = \frac{2n}{13}$. Mélange en proportions stœchiométriques $\xi_f = n$. En utilisant la loi du gaz parfait et loi de Dalton sur la quantité totale de gaz, $V_f - V_i = \frac{3nRT}{13P} = 13,4 \text{ L}$.