

Compléments utiles pour le sujet de concours général de l'année 2008 (ML)

(sera étudié en détail dans le cours de chimie de TS à venir...)

Soit une transformation chimique à laquelle est associée une équation de la forme :



A cette équation, on peut associer un quotient de réaction $Q_{r(1)}$

Par définition, ce quotient de réaction s'exprime par $Q_{r(1)} = \frac{a^{\alpha'}_{(A')} \cdot a^{\beta'}_{(B')} \cdot \dots}{a^{\alpha}_{(A)} \cdot a^{\beta}_{(B)} \cdot \dots} = \prod_i a_i^{v_i}$ (**Q_r est sans dimension !**)

avec - v_i : nb stoechiométrique de l'espèce i $\begin{cases} v_i > 0 \text{ si produit} \\ v_i < 0 \text{ si réactif} \end{cases}$

- a_i : activité de l'espèce i $\begin{cases} \text{si espèce dissoute : } a_i = \frac{[..]_i}{C^0} \\ \text{si gaz parfait : } a_i = \frac{P_i}{P^0} \\ \text{si solide ou solvant : } a_i = 1 \end{cases}$ (**l'activité est donc sans dimension !**)

$[..]_i$: concentration molaire de l'espèce i si espèce dissoute (*donc en mol.L⁻¹*)

P_i : pression partielle de l'espèce i si gaz parfait (*donc en Pa*)

C^0 : concentration standard = 1 mol.L⁻¹ P^0 : pression standard = 10⁵ Pa = 1 bar

En Terminale S, on n'envisage que les espèces dissoutes, les espèces solides ou le solvant.

Quelques exemples : (A) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

(B) $\text{AgCl}_{(sol)} = \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ $Q_r = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

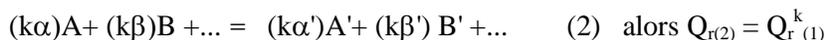
Dans l'exemple A, l'eau étant le solvant n'apparaît pas dans l'expression de Q_r .

Dans l'exemple B, AgCl étant solide n'apparaît pas dans l'expression de Q_r .

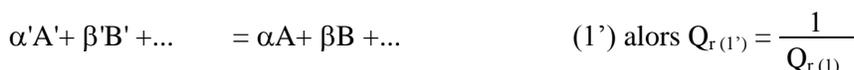
Dans les deux cas, on a simplifié par C^0 (= 1mol/L) si bien que ce qui apparaît dans les expressions de Q_r , ce ne sont pas les concentrations molaires mais les valeurs numériques des concentrations molaires.

Remarques sur Q_r : Q_r est une grandeur qui :

- est caractéristique de la transformation
- dépend de la température et de l'avancement de réaction (car les activités dépendent de x)
- dépend de la façon d'écrire l'équation (rappel : dans une équation chimique, les nombres stoechiométriques sont toujours définis à une constante multiplicative près, ainsi si on écrit l'équation ci-dessus sous la forme :



De même si on écrit l'équation « à l'envers » soit :



Ceci est la conséquence de la définition même du quotient de réaction !

A quoi sert ce quotient de réaction ?

Il sert à prévoir dans quel sens une réaction chimique est susceptible de se faire...

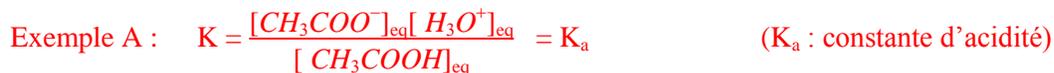
I L'équilibre chimique

Après avoir introduit les espèces chimiques susceptibles de réagir suivant une équation chimique, ceux-ci vont réagir pour atteindre un état d'équilibre.

Dans l'état d'équilibre : $Q_{r(eq)} = K$ une constante appelée constante d'équilibre

Remarques :

- 1) L'expression de K est donc celle de Q_r mais dans laquelle toutes les activités sont celles à l'équilibre ainsi dans les exemples précédents :



dans cet exemple, la constante est appelé K_a car il s'agit d'une constante relative à un équilibre acido-basique



dans cet exemple, la constante est appelé K_s car il s'agit d'une constante relative à la solubilité d'un solide

Autre exemple : autoprotolyse de l'eau $2 H_2O = H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$



- 2) K ne dépend que de la température (et de la transformation bien sûr !)
- 3) La connaissance de K permet de connaître l'avancement à l'équilibre (x_{eq}) et/ou le taux d'avancement $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$

par définition même, on a la relation : $0 \leq \tau \leq 1$ donc ... $\left\{ \begin{array}{l} -si \tau \text{ est petit, la réaction s'est très peu faite} \\ -si \tau \text{ est proche de 1, la réaction est quasi-totale} \end{array} \right.$

- 4) On peut écrire l'expression de Q_r à n'importe quel moment de la transformation chimique, par contre, on ne peut utiliser l'expression de K que lorsque l'on est à l'équilibre (rappel : K est une constante d'équilibre !), ce qui sous entend que toutes les espèces présentes dans l'équation chimique associée soient toutes présentes simultanément, éventuellement pour certaines en quantité infinitésimale.

Exemple : Soit l'équation $Na^+ + Cl^- = NaCl(s)$, on peut écrire (*et calculer si on connaît les quantités initiales d'ions sodium et chlorure introduites dans un volume V de solvant*) le Q_{ri} . Mais on ne peut écrire le K tant que la solution n'est pas saturée c'est-à-dire tant que le précipité de NaCl n'est pas apparu.

Au passage, le K de cette équation vaut $\frac{1}{K_s}$ puisque l'équation a été écrite « à l'envers » par rapport à la

définition du K_s (rappel : cette constante s'appelle le « produit de solubilité ») qui correspond à une équation dans le sens « solide » => « ions »)

II Prédiction de réaction

Pour une transformation chimique à laquelle est associée une équation, Q_r évolue avec x .

En général, on ne connaît que ce que l'on a mis (comme réactifs, quantité de matière, etc.) au début de la réaction, on peut donc calculer le $Q_{r,i}$, le quotient de réaction initial.

Par comparaison du $Q_{r,i}$ et de K (*qui est une grandeur tabulée généralement à $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$*), on peut prévoir le sens d'évolution de la réaction

- Si $Q_{r,eq} = K$, le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique (mais il évolue à l'échelle microscopique !)
- Si $Q_{r,i} < K$ évolution **G(auche) \Rightarrow D(roite)** (relativement à un sens d'écriture de l'équation)
- Si $Q_{r,i} > K$ évolution **G (gauche) \Leftarrow D (droite)**

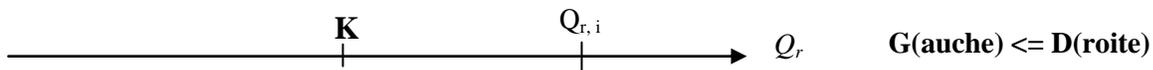
1) Tableau mnémotechnique

Conclusion : critère d'évolution

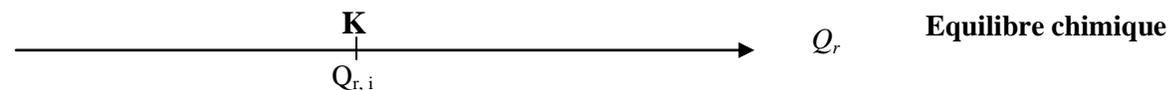
- Si $Q_{r,i} < K$



- Si $Q_{r,i} > K$



- Si $Q_{r,i} = K$



Evidemment le « G(auche) » et le « D(roite) » s'entendent relativement à un sens donné de l'écriture de l'équation associée à la transformation chimique étudiée.

2) Aphorisme

« Dans une transformation chimique, Q_r tend vers K »

Remarque (ML) : Cette règle du « Q_r tend vers K » est, en Terminale S, considérée comme une règle empirique à appliquer avec, pour seule justification, sa mise en évidence expérimentale en TP.

En Classes Préparatoires, cette règle, bien sûr, se démontre : c'est une conséquence du Deuxième principe de Thermodynamique appliquée à la chimie.