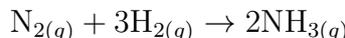


Transformations chimiques d'un système¹

Un des aspects les plus importants de la chimie est la tendance des réactions chimiques à tendre vers un **équilibre**. Par exemple, lorsqu'on étudie la réaction :

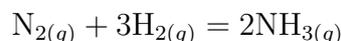


on observe que l'ammoniac NH_3 est d'abord produit rapidement mais que la réaction semble finalement s'arrêter.

La réaction inverse :



qui ne pouvait pas se produire en l'absence d'ammoniac, voit sa vitesse augmenter lorsque la concentration en ammoniac augmente. La réaction atteint un état d'équilibre lorsque l'ammoniac se décompose aussi vite qu'il se forme. On décrit cet état d'équilibre par l'écriture d'une équation bilan :



Les équilibres chimiques sont ainsi des **équilibres dynamiques** : quand une réaction a atteint un état d'équilibre, la réaction directe et la réaction inverse continuent à se dérouler et les réactifs sont consommés aussi vite qu'ils sont formés. Une modification des conditions expérimentales : changement de température, de pression, ajout d'un constituant peut avoir une conséquence sur l'état d'équilibre (déplacement d'équilibre).

Nous allons tout d'abord introduire des notions générales sur les transformations chimiques et voir quelles méthodes permettent de déterminer la composition d'un système à l'équilibre. Nous appliquerons ensuite ces résultats aux réactions acide-base et aux réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse.

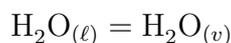
Chapitre 1 - Équilibre chimique

I. Constantes d'équilibre

1. Quelques notions de thermochimie

Ce paragraphe n'est pas à apprendre, il permet de donner un contexte pour la suite du cours.

On considère l'exemple du changement d'état :



réalisé à la température T et à la pression d'équilibre $P^*(T)$ (également appelée pression de vapeur saturante). Ce système thermodynamique est particulier car il fait intervenir un changement de composition. Si on note n_v la quantité d'eau sous forme vapeur et n_ℓ la quantité d'eau sous forme liquide, la quantité de matière totale :

$$n = n_v + n_\ell$$

est conservée mais sa répartition en n_v et n_ℓ peut varier.

On doit alors modifier l'identité thermodynamique donnant dU :

$$dU = T dS - P dV + \mu_\ell dn_\ell + \mu_v dn_v$$

1. Le livre "Principes de chimie" Atkins - Jones - Laverman- Patterson et Young (édition de Boeck) a servi de référence pour l'écriture de ce poly.

en introduisant le potentiel chimique μ (grandeur intensive s'exprimant en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

On peut généraliser ce résultats à un système physico-chimique décrit par une réaction chimique reliant les quantité de matière des différents constituants (on note x l'avancement de la réaction en mol) :



$$\Rightarrow n_A = n_{A_0} - ax ; n_B = n_{B_0} - bx ; n_C = n_{C_0} + c x$$

$$dU = T dS - P dV + (c\mu_c - a\mu_a - b\mu_b)dx$$

L'écriture du second principe :

$$dS = \delta S_c + \delta S_e$$

avec $\delta S_c \geq 0$ permet alors de prévoir le sens d'évolution $dx > 0$ ou $dx < 0$.

Le potentiel chimique s'exprime en fonction de l'**activité chimique** : cette notion est au programme du cours de MPI.

2. Activité chimique

L'**activité chimique** est une grandeur sans dimension qui traduit la quantité relative d'une espèce chimique dans le milieu. Son écriture dépend de l'état physique du constituant.

Espèces en solution aqueuse :

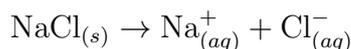
— L'eau constitue le **solvant**. C'est l'espèce chimique majoritaire dans le milieu. On pose alors :

$$a(\text{H}_2\text{O}_{\text{solvant}}) = 1$$

— Les espèces en solution sont appelées **solutés**. On décrit la solution par la donnée de la concentration molaire :

$$[\text{A}] = \frac{n(\text{A})}{V}$$

Par exemple : lors de la dissolution totale de 0,1 mol de $\text{NaCl}_{(s)}$ dans 500mL d'eau :



$$\Rightarrow [\text{Na}^+] = \quad ; [\text{Cl}^-] =$$

L'**activité chimique** d'une espèce en solution diluée s'écrit :

$$a(\text{A}) = \frac{[\text{A}]}{c^\circ}$$

avec $c^\circ = 1\text{mol/L}$ concentration standard (c° permet d'avoir a sans dimension, on peut l'omettre dans les calculs en général).

Cas d'un mélange idéal de gaz parfaits :

— L'activité d'une espèce chimique A_i gazeuse s'écrit :

$$a(A_i) = \frac{P_i}{P_o}$$

avec $P_o=1$ bar pression standard.

- P_i désigne ici la pression partielle de A_i : c'est la pression qu'il y aurait dans le système si A_i était la seule espèce gazeuse présente. Elle s'écrit :

$$P_i = \frac{n(A_i)}{n_{tot,gaz}} P$$

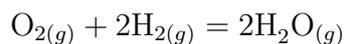
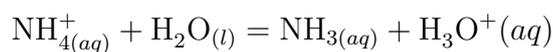
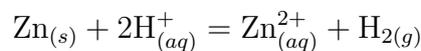
Par exemple : 1 mol d'air est constituée de 0,2 mol de O_2 et de 0,8 mol de N_2 . Si la pression totale est $P = 1$ bar, les pressions partielles sont :

$$P(O_2) = \quad ; \quad P(N_2) =$$

Activité d'un solide :

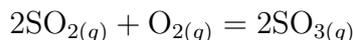
L'activité d'un solide seul dans sa phase est égale à 1.

Application : Donner les expressions des activités des espèces chimiques intervenant dans le cas des systèmes décrits par les réactions suivantes :



3. Équilibre et loi d'action des masses

Considérons le système chimique décrit par la réaction :



On place dans une enceinte de volume V fixe en contact avec un thermostat à la température T un mélange comportant n_1 mol de SO_2 , n_2 mol de O_2 et n_3 mol de SO_3 . La question est de savoir si les quantités n_1 , n_2 et n_3 vont évoluer : le système est-il à l'équilibre, va-t-il évoluer dans le sens (1) (consommation de SO_2 et O_2) ? dans le sens 2 (consommation de SO_3) ?

Expérience de Guldberg et Waage

Pour répondre à cette question, les norvégiens Cato Guldberg et Peter Waage ont réalisé 5 expériences avec un mélange initial différent qu'ils ont laissé évoluer jusqu'à un état d'équilibre à une température de 1000K. Leurs résultats expérimentaux montrent qu'à l'équilibre les pressions partielles (exprimées en bar) des différentes espèces sont liées par la relation :

$$K = \frac{P(\text{SO}_3)^2}{P(\text{SO}_2)^2 \cdot P(\text{O}_2)}$$

avec $K = 0,04$.

Ce résultat se généralise à un système décrit par une équation bilan :



— On définit le **quotient de réaction** :

$$Q = \frac{a(\text{C})^c}{a(\text{A})^a \cdot a(\text{B})^b}$$

Q peut être calculé à tout instant (à condition de connaître les différentes quantités de matière).

— Lorsque l'équilibre est atteint Q prend une valeur particulière, qui ne dépend que de la **température**, appelée **constante d'équilibre** K :

$$K = \frac{a(\text{C})_{eq}^c}{a(\text{A})_{eq}^a \cdot a(\text{B})_{eq}^b}$$

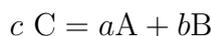
— Si la composition du système correspond à $Q > K$, la réaction va se dérouler de façon à ce que la quantité de produits diminue tout en augmentant la quantité de réactifs : la réaction a lieu dans le sens 2 ou sens indirect.

Dans le cas où la composition donne $Q < K$, l'évolution va se faire de façon à augmenter le numérateur (augmentation des produits) et diminuer le dénominateur (diminution des réactifs) : la réaction a lieu dans le sens 1 ou sens direct.

On dit que Q évolue vers K .

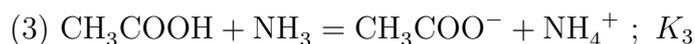
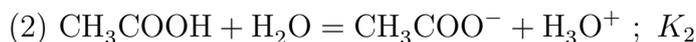
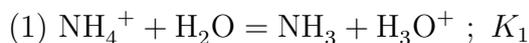
Remarques :

- La constante d'équilibre K' de la réaction inverse :



est l'inverse de la constante K : $K' = (K)^{-1}$

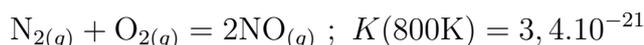
- Considérons les trois réactions suivantes :



L'équation bilan de la réaction (3) peut s'écrire à l'aide des équations (1) et (2). On vérifie facilement que la constante d'équilibre :

$$K_3 = \frac{K_2}{K_1}$$

- Quand la constante d'équilibre K est petite, l'équilibre est atteint en tout début de réaction. Par exemple :



L'équilibre est atteint quand il ne s'est formé qu'une très petite quantité de produit. Les réactifs N_2 et O_2 restent majoritaires.

Inversement, si K est grande, la réaction est presque complète avant d'atteindre l'équilibre et le milieu réactionnel est constitué principalement de produits.

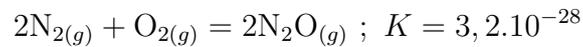
Pour une réaction chimique écrite avec les plus petits coefficients stœchiométriques entiers, on considère que la réaction est **quasi-totale** ou quantitative pour $K > 10^3$ et **quasi-nulle** pour $K < 10^{-3}$.

- Dans une réaction faisant intervenir une espèce chimique solide, il peut arriver que la quantité de matière de solide présente initialement soit insuffisante pour que Q atteigne K . Il y a alors disparition d'un constituant du système, on dit qu'il y a **rupture d'équilibre**.

Fiche méthode : Utilisation de la constante d'équilibre K pour déterminer l'état final

Exemple d'une réaction quasi-nulle : l'oxyde de diazote N_2O , appelé familièrement "gaz hilarant" peut être utilisé comme anesthésique dans certaines situations.

On considère ici la synthèse de N_2O à partir de N_2 et O_2 à 800K :



L'enceinte de volume $V = 10\text{L}$ contient initialement 0,482 mol de N_2 et 0,933 mol de O_2 . On souhaite déterminer les pressions partielles des gaz à l'équilibre.

II. Application aux réactions en solution aqueuse

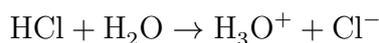
1. Réactions acide-base

Définitions :

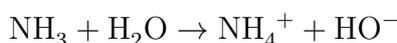
Un **acide** selon Brönsted est une espèce qui contient un atome d'hydrogène qui peut être transféré sous forme de proton à une autre espèce. L'espèce qui l'accepte est une **base**. *Questions : pourquoi HCl est-il un acide dans l'eau mais pas CH₄ ? Pourquoi NH₃ se comporte comme une base dans l'eau et pas comme un acide ? Pourquoi CH₄ ne se comporte comme aucun des deux ?*

Certaines espèces sont susceptibles de céder plusieurs protons H⁺ on parle alors de polyacides.

Un acide ne libère pas simplement son proton acide : le proton est transféré à la base par contact direct. On obtient une réaction de transfert de protons (que l'on appellera réaction acide-base), par exemple :



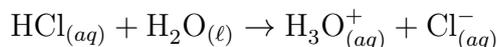
H₂O accepte un proton de HCl : H₂O est donc une **base** selon Brönsted. L'acide conjugué à H₂O est l'ion **oxonium** H₃O⁺. De la même façon quand l'ammoniac se dissout dans l'eau, il accepte un proton de la molécule d'eau et devient un ion ammonium :



Dans cette réaction, H₂O cède un proton à NH₃ : H₂O est donc un **acide** dont la base conjuguée est l'ion **hydroxyde** HO⁻. H₂O est un acide et une base, on dit que c'est une **espèce amphotère**.

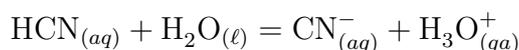
Acides forts - Acides faibles :

Les équilibres acido-basiques sont des équilibres dynamiques : les espèces échangent des protons en permanence. Dans le cas de l'équilibre entre un acide HA et l'eau, si à l'équilibre, presque toutes les molécules HA en solution ont donné leur proton alors l'acide est un **acide fort** et la réaction s'écrit avec une flèche simple :



H₃O⁺ est ainsi l'**acide le plus fort dans l'eau** : lorsqu'on considère une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L, on considèrera en fait une solution comportant 0,1 mol/L d'ions H₃O⁺. La simple flèche indique également que les ions chlorures Cl⁻ ne se comportent pas comme des bases dans l'eau, ils sont présents dans la solution mais ne participent pas aux échanges de protons.

Dans le cas d'un **acide faible**, la réaction avec H₂O est en faveur de l'acide lui-même. On écrit l'équation bilan avec une double flèche ou un signe = :

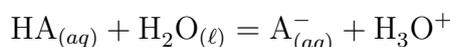


Des protons s'échangent alors en permanence entre les molécules HCN et H₂O avec une concentration constante mais faible d'ions CN⁻ et H₃O⁺. *Dans une solution d'acide cyanhydrique à 0,1 mol/L la concentration en HCN est quasiment égale à 0,1 mol/L, la concentration en ions cyanure est de l'ordre de 10⁻⁵ mol/L.*

On fait la même distinction entre **bases fortes** et **bases faibles**. L'espèce **basique la plus forte** dans l'eau est l'ion hydroxyde HO⁻.

Constantes d'équilibre

Un indicateur de la force d'un acide est la grandeur de la constante d'équilibre pour le transfert de proton avec H₂O. Écrivons cette réaction dans le cas général en notant HA l'acide faible et A⁻ la base faible conjuguée :



La constante de cet équilibre est appelée constante d'acidité :

$$K_a = \frac{a(\text{A}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{HA}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})}$$

H_2O est le solvant et son activité vaut 1, les activités des autres espèces peuvent être assimilées à leur concentration, en omettant $c_o = 1\text{mol/L}$ on peut donc écrire :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Plus la valeur de K_a est grande et plus l'acide faible est fort dans l'eau. On a par exemple :

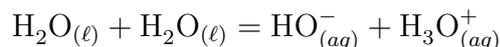
- $K_a = 10^{-4,8}$ pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.
- $K_a = 10^{-9,2}$ pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

On utilise également le pK_a :

$$pK_a = -\log(K_a) ; K_a = 10^{-pK_a}$$

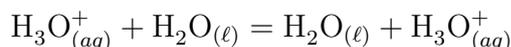
Il est important de connaître les valeurs pour les couples de l'eau :

- H_2O acide :



Cette réaction est appelée réaction d'**autoprotolyse** de l'eau. Sa constante est notée K_e **produit ionique** de l'eau. $pK_e = 14$ à température ambiante.

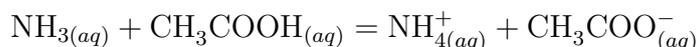
- H_2O base : l'acide conjugué est alors H_3O^+ :



La constante de cet équilibre vaut 1, le pK_a du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ est égal à 0.

Exemple de réaction acide-base

On considère la réaction entre l'ammoniac NH_3 et l'acide éthanoïque CH_3COOH :



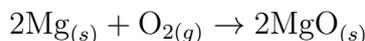
Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K associée à cette réaction. Commenter.

2. Réactions d'oxydoréduction

Définitions :

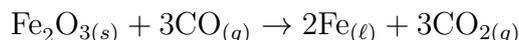
Plusieurs réactions courantes comme la combustion, la corrosion, la photosynthèse, le métabolisme des aliments et l'extraction des métaux et de leurs minerais font partie des réactions d'**oxydoréduction** : elles s'accompagnent d'un processus de **transfert d'électrons**.

Le sens original du terme oxydation correspond à une réaction avec du dioxygène comme par exemple lors de l'oxydation du magnésium Mg :



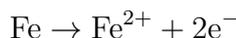
L'oxyde de magnésium MgO est un solide ionique comportant des ions Mg^{2+} et O^{2-} .

De la même façon, le terme réduction se rapportait à l'origine, à l'extraction du métal de son oxyde :



Les ions Fe^{3+} présents dans l'oxyde de fer (III) sont transformés en atomes de fer en captant des électrons pour neutraliser leur charge positive. Lors d'une **réduction**, l'oxydant **capte** des électrons venant d'une autre espèce : cette dernière perd des électrons, elle subit une **oxydation**.

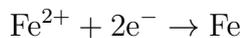
— **Réducteur** : espèce chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs électrons.



Oxydation du fer Fe en ion fer Fe^{2+} .

"*Le réd' cède*" : on peut retenir grâce à cette petite phrase que le réducteur cède des électrons.

— **Oxydant** : espèce susceptible de **capter** un ou plusieurs électrons.

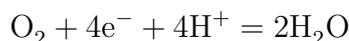


Réduction de l'ion fer Fe^{2+} en fer Fe.

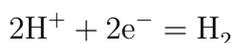
"*Règle de l'ORGE*" : l'**O**xydant se **R**éduit en **G**agnant des **E**lectrons

Couples de l'eau

— L'eau est le réducteur du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



— L'eau est l'oxydant du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ou H^{+}/H_2



L'eau H_2O est un oxydant et un réducteur : c'est un **amphotère redox**.

Remarques :

On équilibre toujours les demi équations redox avec H^{+} - sauf si l'énoncé demande explicitement d'utiliser HO^{-} .

On pourrait aussi écrire la demi équation pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ avec H_2O sous la forme suivante :



mais on peut constater que le bilan ne change pas si on enlève un H_2O de chaque côté.

Nombres d'oxydation :

Il n'est pas toujours facile d'identifier l'oxydant et le réducteur dans un couple rédox : le dichlore Cl_2 est-il oxydé ou réduit lorsqu'il est transformé en ion hypochlorite ClO^- ?

Pour répondre à cette question, on attribue un **nombre d'oxydation** à chaque élément d'une espèce chimique.

- Une *augmentation* du nombre d'oxydation correspond à une *oxydation*.
- Une *diminution* du nombre d'oxydation correspond à une *réduction*.

En pratique, on détermine le nombre d'oxydation d'un élément à l'aide des règles suivantes :

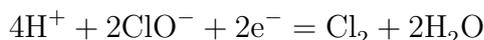
1. La somme des nombres d'oxydation est égale à la charge totale de l'espèce chimique considérée (0 pour une molécule, charge de l'ion sinon).
2. L'hydrogène H a en général un nombre d'oxydation de +I sauf dans H_2 .
3. L'oxygène O a en général un nombre d'oxydation de -II sauf dans O_2 , O_3 et H_2O_2 .
4. Le degré d'oxydation maximum d'un élément est lié à sa position dans la classification périodique (à son nombre d'électrons de valence).

Exemples :

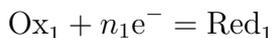
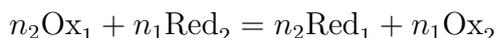
- Nombre d'oxydation du chlore Cl dans Cl^- ; Cl_2 ; ClO^- ; HClO
- Nombre d'oxydation du manganèse Mn dans Mn ; Mn^{3+} ; MnO_2 ; MnO_4^-
- Nombre d'oxydation du chrome Cr dans CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Demi-équations :

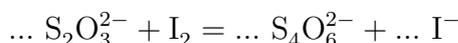
La demi-équation rédox est un outil associé à un couple oxydant/réducteur faisant apparaître le transfert d'électrons (**attention**, les électrons ne sont jamais présents dans une solution aqueuse, ils ne doivent pas apparaître dans une équation bilan). On a par exemple :



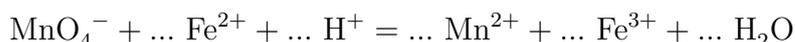
On peut utiliser les demi-équations pour équilibrer les équations rédox, en multipliant chaque demi-équation par un nombre bien choisi de façon à ce qu'il ne reste pas d'électrons dans le bilan :

**Bilan :****Exemples :**

1. Réaction 1 :



2. Réaction 2 :



Potentiel standard :

On compare le caractère oxydant ou réducteur des espèces à l'aide des **potentiels standards**. Le chapitre 2 permettra de mieux comprendre cette notion. Pour déterminer le potentiel d'un couple, on constitue une demi-pile faisant intervenir l'oxydant et le réducteur du couple :

- On plonge une électrode de cuivre Cu dans une solution contenant des ions Cu^{2+} .
- On plonge une électrode de platine (métal noble difficilement oxydable) dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

On mesure ensuite le potentiel de la solution à l'aide d'un voltmètre et d'une électrode de référence dont le potentiel est connu. La valeur obtenue dépend des concentrations des espèces en solution et de la température T . Les valeurs correspondant aux **conditions standards** (solutés à 1mol/L, gaz à 1 bar) sont appelées **potentiels standards** et sont regroupées dans des tableaux de références.

La **formule de Nernst** permet ensuite de faire le lien entre la valeur du potentiel standard E° du couple et sa valeur E dans les conditions de l'expérience.

$$\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \right)$$

R est la constante des gaz parfaits, \mathcal{F} est la constante de Faraday et représente la charge d'une mole d'électrons (en valeur absolue) :

$$1\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 6.10^{23} * 1,6.10^{-19} = 96,5.10^3 \text{ C}$$

On se place en général à 25° soit $T=298\text{K}$ et on exprime les potentiels étant exprimés en V. On écrit alors directement :

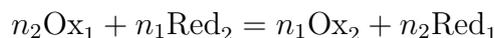
$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \right)$$

Exemples : écrire les formules de Nernst correspondant aux couples suivants

1. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
2. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
3. HClO/Cl^-
4. $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$

Constantes d'équilibre :

La connaissance des potentiels standards permet de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction.



On écrit pour cela les formules de Nernst associés aux deux couples intervenant dans la réaction :

$$E_1 = E_1^o + \frac{0.06}{n_1} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right)$$

$$E_2 = E_2^o + \frac{0.06}{n_2} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right)$$

À l'équilibre, la mesure du potentiel de la solution dans laquelle se déroule la réaction ne peut donner qu'une seule valeur : les concentrations des différentes espèces sont telles que les formules de Nernst associées aux deux couples donnent le même résultat :

$$E_1 = E_2$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow n_1 \cdot n_2 E_1^o + 0.06 \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{n_2}}{a(\text{Red}_1)^{n_2}} \right) &= n_1 \cdot n_2 E_2^o + 0.06 \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{n_1}}{a(\text{Red}_2)^{n_1}} \right) \\ \Rightarrow \log(K) &= n_1 \cdot n_2 \frac{E_1^o - E_2^o}{0.06} \end{aligned}$$

La **comparaison des potentiels standards** permet ainsi de prévoir si une réaction est thermodynamiquement favorisée ("règle du gamma"). Les réactions d'oxydoréduction ont des constantes d'équilibre très grandes en général (lié à la valeur des coefficients stœchiométriques qui sont souvent élevés). Si l'écart entre les deux potentiels standards est grand devant 0.06V, la réaction sera certainement quantitative (ou quasi-totale).

Application : Prévoir la réaction thermodynamiquement favorisée et calculer la valeur de sa constante d'équilibre.

- Cu^{2+}/Cu potentiel standard $E_1^o = 0,34\text{V}$ et Zn^{2+}/Zn potentiel standard $E_2^o = -0,76\text{V}$
- $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ potentiel standard $E_1^o = 1,51\text{V}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ potentiel standard $E_2^o = 0,77\text{V}$