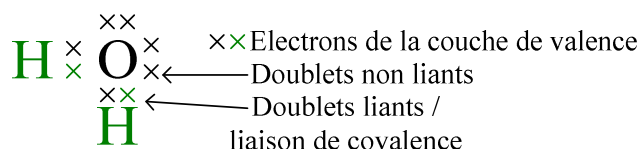


# Chapitre 1 : Loi d'action de masse

## I L'eau – les solutions aqueuses

### A) La molécule d'eau

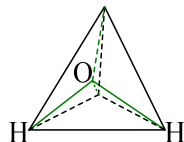
- $H_2O$  :



Représentation de Lewis :



- Géométrie : tétraédrique



O est au centre d'un tétraèdre dont les deux H et les deux doublets non liants occupent les quatre sommets

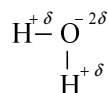
$\hat{H}OH = 104^{\circ}27'$  (Inférieure à la valeur normale pour un tétraèdre régulier :  $109^{\circ}26'$ )

$$d(O,H) = 0,096\text{nm}$$

$$E(O-H) = 463\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La liaison O–H est courte et solide.

- C'est une molécule polaire : O est plus électronégatif que H.



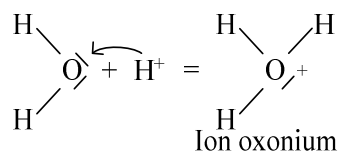
H et O sont porteurs d'une "charge fictive"

Moment dipolaire électrique pour la molécule d'eau :

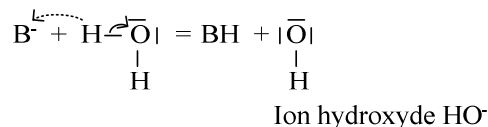
$$p = 1,85\text{Debye} ; 1\text{Debye} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{C}\cdot\text{m}$$

Conséquences : propriétés acido-basiques de la molécule d'eau :

- L'eau a des propriétés basiques (les doublets non liants de l'oxygène ont une affinité pour les charges positives) :



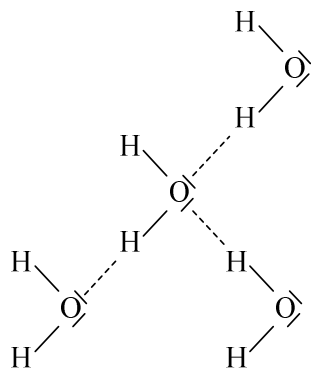
- L'excès de charge  $+\delta$  sur les hydrogènes fait que  $\text{H}_2\text{O}$  est un donneur de proton (c'est un réactif acide).



## B) Eau liquide

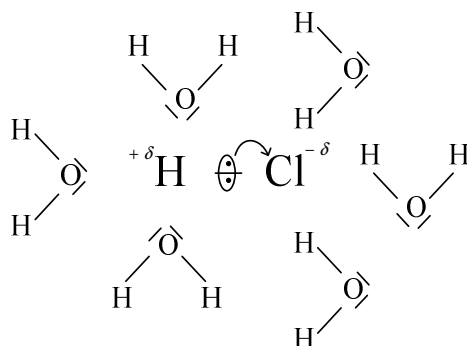
- Dans la vapeur d'eau (phase gazeuse), les molécules sont distribuées de façon aléatoire avec des mouvements désordonnés.
- Dans l'eau liquide, il y a une ébauche de structure (la présence d'une molécule à un endroit influence la distribution des autres molécules dans son voisinage immédiat).

Liaison hydrogène :



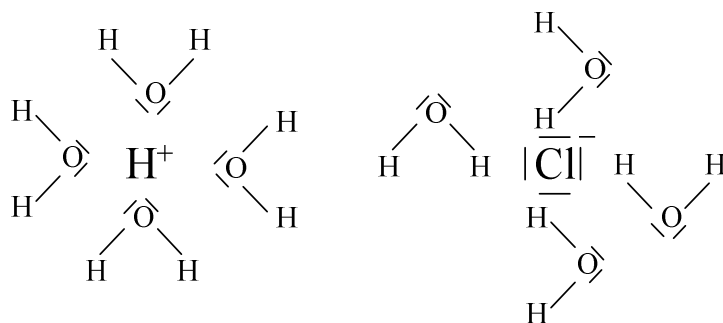
La phase liquide est très stable ( $T_{\text{ébullition}} = 100^\circ\text{C}$ )

- L'eau est un bon solvant (mise en solution de sels ou de molécules polaires)  
Exemple : molécule de chlorure d'hydrogène dans l'eau  $\text{H}-\text{Cl}$  (polaire)



$\delta$  va ensuite augmenter de plus en plus (le doublet est repoussé par le O et attiré par le H). Donc  $\text{H}-\text{Cl} = \text{H}^+ + |\overline{\text{Cl}}|^-$  (cassure de la liaison)

Ensuite, les molécules d'eau vont entourer les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$  :



L'eau possède une constante diélectrique très élevée :  $\epsilon_r = 80$  (1 pour le vide) :



$$\text{On a : } \|\vec{F}_{elec}\| = \epsilon_r \|\vec{F}'_{elec}\| = 80 \times \|\vec{F}'_{elec}\|$$

$\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$  peuvent donc très facilement s'éloigner (la charge qui les retient est très faible).  $\rightarrow$  Dispersion définitive.

## II Activité – quotient de réaction

### A) Activité d'une espèce chimique

L'activité d'une espèce chimique dépend de la phase dans laquelle elle se trouve.

#### 1) Espèce en solution aqueuse diluée

Pour une solution diluée,  $\text{H}_2\text{O}$  est la seule espèce ultra majoritaire dans la solution. Pour une espèce A en solution aqueuse (ou  $\text{A}_{(\text{aq})}$ ), on définit l'activité :

$$a(\text{A}_{(\text{aq})}) = \frac{[\text{A}]}{C^0} \quad C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$a$  est sans dimension (valeur numérique de la concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$ )

Quand  $[\text{A}]$  augmente, on observe un écart de plus en plus grand.

Cas particulier :  $a(\text{H}_2\text{O}) = \text{constante} = 1$  (convention)

#### 2) A en phase solide/liquide (non miscible)

L'activité est indépendante de la quantité de matière de A (mais A est supposée présente quand même) :  $a(\text{A}_{(\text{l})}) = 1$  ;  $a(\text{A}_{(\text{s})}) = 1$  (convention)

#### 3) A en phase gazeuse

L'activité est proportionnelle à la quantité de matière :

$$a(\text{A}_{(\text{g})}) = \frac{P_{\text{A}}}{P^0} \quad P^0 = 1 \text{ bar}$$

## B) Quotient de réaction

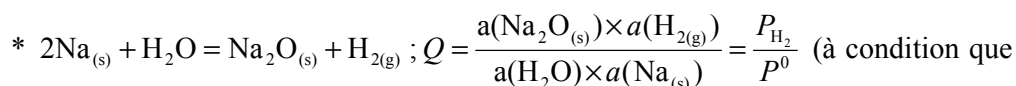
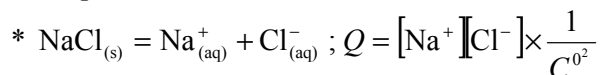
On considère une réaction bilan :  $0 = \sum_i \nu_i A_i$

Les espèces sont introduites dans des proportions données ; on connaît donc les activités de chacune des espèces.

Quotient de la réaction  $Q = \prod_j a(A_j)^{\nu_j}$

$Q$  est une fonction de  $\xi$ , croissante.

Exemples :



$\text{Na}_{(s)}$  et  $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$  soient présents en solution)

## C) Réaction chimique

Avancement de réaction :  $\xi = \frac{\Delta n(A_i)}{\nu_i}$

L'avancement  $\xi$  peut évoluer entre  $\xi_{\min}$  et  $\xi_{\max}$

- $\xi$  sera maximum quand le réactif limitant est complètement consommé

$$\xi_{\max} = \frac{n(\text{R}_k)_0}{a_k} \quad (\text{R}_k \text{ réactif limitant, } a_k \text{ coefficient stoechiométrique de } \text{R}_k)$$

- $\xi$  sera minimum lorsque le produit limitant est complètement consommé

$$\xi_{\min} = -\frac{n(\text{P}_j)_0}{a'_j} \quad (\text{P}_j \text{ produit limitant, } a'_j \text{ coefficient stoechiométrique de } \text{P}_j)$$

- si on attend assez longtemps,  $\xi \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} \xi_{\text{final}}$

1<sup>er</sup> cas :  $\xi_{\text{final}} = \xi_{\max}$ . La réaction est totale : Réactifs  $\rightarrow$  Produits

2<sup>ème</sup> cas :  $\xi_{\text{final}} = \xi_{\min}$ . La réaction est nulle : Réactifs  $\leftarrow$  Produits (inverse et totale)

3<sup>ème</sup> cas :  $\xi_{\min} < \xi_{\text{final}} < \xi_{\max}$  ;  $\xi_{\text{final}} = \xi_{\text{éq}}$ . Équilibre chimique

## D) Equilibre chimique

### 1) Loi d'action de masse

À l'équilibre chimique,  $Q = Q_{\text{éq}}$  ;  $Q(\xi_{\text{éq}}) = K(T)$

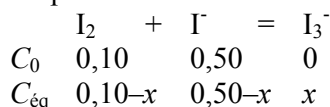
$K(T)$  : constante d'équilibre de la réaction ; pour une réaction donnée,  $K$  ne dépend que de la température et pas des quantités introduites des  $A_i$ .

$Q(\xi) < K(T) \Leftrightarrow \xi(t) < \xi_{\text{éq}} \Leftrightarrow$  la réaction se produit dans le sens direct.

$Q(\xi) > K(T) \Leftrightarrow \xi(t) > \xi_{\text{éq}} \Leftrightarrow$  la réaction se produit dans le sens inverse.

En connaissant  $K(T)$  et les quantités de matière initiales, on peut donc retrouver  $\xi_{\text{éq}}$ .

Exemple :



$$x = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} ; V = 1\text{L} ; x_{\text{min}} = 0 ; x_{\text{max}} = 0,10\text{mol.L}^{-1}$$

$$Q_0 = \frac{[\text{I}_3^-]_0}{[\text{I}_2]_0[\text{I}^-]_0} \times C^0 = 0 < K(T)$$

Donc la réaction se fait dans le sens direct.

A l'équilibre :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{x}{(0,10-x)(0,50-x)} \times C^0 = K(T)$$

$$\Leftrightarrow x = K(T) \times (0,10-x)(0,50-x)$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{éq}} = 0,0994\text{mol.L}^{-1} \text{ avec } K(T) = 413,5$$

La réaction est donc presque totale.

Avec d'autres valeurs initiales :  $[\text{I}_2]_0 = [\text{I}^-]_0 = 0$   $[\text{I}_3^-]_0 = 1\text{mol.L}^{-1}$

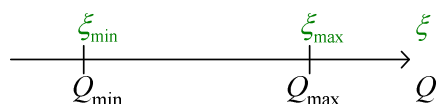
$$x_{\text{min}} = -1\text{mol} ; x_{\text{max}} = 0\text{mol.L}^{-1}$$

$$Q_0 = +\infty > K(T)$$

Donc la réaction se fait dans le sens inverse. A l'équilibre :

$$Q_{\text{éq}} = K(T) \Leftrightarrow (1+x) = K(T) \times (-x)(-x) \Leftrightarrow x_{\text{éq}} = -0,038\text{mol.L}^{-1}$$

## 2) Etude quantitative de l'état final



1<sup>er</sup> cas :  $K(T) \leq Q_{\text{min}}$ . A l'état final,  $Q_{\text{final}} = Q_{\text{min}}$  ( $\xi_{\text{final}} = \xi_{\text{min}}$ )

La réaction est donc nulle (Réactifs  $\leftarrow$  Produits)

2<sup>ème</sup> cas :  $K(T) \leq Q_{\text{max}}$ . A l'état final,  $Q_{\text{final}} = Q_{\text{max}}$  ( $\xi_{\text{final}} = \xi_{\text{max}}$ )

La réaction est donc totale (Réactifs  $\rightarrow$  Produits)

3<sup>ème</sup> cas :  $Q_{\text{min}} < K(T) < Q_{\text{max}}$ .

A l'état final (équilibre chimique)  $Q_{\text{final}} = K(T)$

Cas particulier :

Pour une réaction de la forme  $A_{(\text{aq})} + B_{(\text{aq})} = C_{(\text{aq})} + D_{(\text{aq})}$ ,

Si  $K > 10^4$ , on peut considérer la réaction comme totale

Si  $K < 10^{-4}$ , on peut considérer la réaction comme nulle