

CHIMIE 1

TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE

Expériences

☞ Transformation allotropique du fer

Table des matières

1	Rappels et définitions	3
1.1	Vocabulaire physico-chimique	3
1.2	Transformations de la matière	3
1.2.1	Transformations chimiques, nucléaires et physiques	3
1.2.2	Cas des transformations physiques	4
1.3	Dénombrement des entités chimiques	5
1.3.1	Quantité de matière	5
1.3.2	Masse molaire	6
1.3.3	Mélanges	6
1.3.4	Calculs de concentration	7
2	Transformations chimique	8
2.1	Transformation chimique	8
2.1.1	Rappels	8
2.1.2	Proportions	9
2.2	Avancement de la réaction	10
2.2.1	Idée	10
2.2.2	Tableau d'avancement	11
2.2.3	Avancement final	11
3	Equilibre chimique	12
3.1	Définition et notation	12
3.1.1	Limites du modèle précédent	12

3.1.2	Aspect microscopique	13
3.1.3	Réaction totale ou non-totale	13
3.2	Loi de l'équilibre chimique	14
3.2.1	Quotient de réaction	14
3.2.2	Constante d'équilibre	15
3.2.3	Evolution du système chimique	15
3.2.4	Calcul de l'avancement final	16

1 Rappels et définitions

1.1 Vocabulaire physico-chimique

La matière est constituée d'**entités chimiques** que sont les atomes, les ions et les molécules. On parle aussi d'**espèces chimiques**.

Les **atomes** sont neutres électriquement. Ils sont constitués d'un **noyau** chargé positivement autour duquel gravitent des **électrons** chargés négativement. Le noyau d'un atome A_ZX est composé de Z **protons** et de $A - Z$ **neutrons**, il possède donc A **nucléons**.

La charge du proton est de $+e$ où e est la charge élémentaire ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ C), et celle de l'électron $-e$. Il y a donc Z électrons.

Un **ion** est un atome ayant perdu ou gagné des électrons, il est donc chargé électriquement. Une **molécule** est un ensemble d'atomes liés les uns aux autres par des liaisons covalentes (ils se partagent des électrons).

Un **élément chimique** correspond à tous les ions ou atomes qui ont le même numéro atomique (le nombre de protons) Z . Deux atomes du même élément chimique qui n'ont pas le même nombre de nucléons A sont des **isotopes** (exemple : Carbone 12, 13 et 14). Un **corps simple** est un corps composé d'un seul élément (O_2 , O_3 , graphite, diamant, mais pas H_2O).

Une **entité chimique** est un ion, un atome ou une molécule. Si un corps est composé uniquement d'un seul type d'entité chimique, il s'agit d'un **corps pur** (ex : H_2O mais pas le sérum physiologique.).

1.2 Transformations de la matière

1.2.1 Transformations chimiques, nucléaires et physiques

Il existe différents types de transformations affectant la matière :

- les transformations **chimiques** : les éléments chimiques sont conservés, seulement des liaisons covalentes sont créés, rompues etc. Il s'agit d'un changement au niveau des électrons. Exemple : du fer en présence d'oxygène forme de l'oxyde de fer (de la rouille) : $4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$.
- les transformations **nucléaires** : il y a changement d'élément chimique. Il peut s'agir de fusion de deux noyaux légers en un plus lourd, de fission (éclatement d'un noyau lourd en deux plus légers) ou émission de proton.
- les transformations **physiques** : pas de changement des noyaux ni des structures électroniques : changement d'état (fusion, condensation, sublimation, liquéfaction, vaporisation, solidification), magnétisation, supraconductivité, superfluidité, etc

1.2.2 Cas des transformations physiques

On peut trouver la matière sous 3 états :

- gaz : les entités chimiques sont en désordre, éloignées les unes des autres (sans interaction) et en mouvement constant ;
- liquide : les entités sont en désordre, proches les unes des autres (en interaction) et en mouvement constant ;
- solide : les entités sont proches les unes des autres et sont très peu en mouvement

Parmi les solides, on distingue les solides cristallins où les entités sont rangées de manière ordonnée (sel, diamant, graphite, fer) et les liquides figées (verre) où les entités sont en désordre. Entre les deux, il y a les solides semi-cristallins (bien ordonnés à certains endroits et pas à d'autres) comme le PET (polyéthylène téréphtalate), un plastique utilisé pour faire des bouteilles.

Quand la matière est dans un des ces états (homogènes) on parle de **phase**. Un changement entre deux états différents s'appelle une **transition de phase**.

Il est possible d'ordonner les entités d'un solide cristallin de plusieurs manières différentes, par exemple avec le carbone on peut avoir du graphite ou du diamant, ou pour la fer passer du fer gamma au fer alpha. Le passage d'une forme cristalline à une autre est une transformation **allotropique**.



Transformation allotropique du fer

⌚ 5 minutes



On chauffe un fil de fer suffisamment, et on observe sa déformation. Lors du refroidissement, on observe un sursaut lors de la transition de phase allotropique.

1.3 Dénombrement des entités chimiques

1.3.1 Quantité de matière

Le nombre d'entités chimiques présentes dans un objet macroscopique (de notre taille ou visible à l'œil nu par exemple) est phénoménal donc pour les compter, on fait comme pour les œufs, les bouteilles de vin ou les huitres, on fait des paquets pour compter plus rapidement. Au lieu de douzaine qui sont des paquets de 12, on fait des paquets de $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23}$ que l'on nomme des **moles**. De la même manière que 2 douzaine d'huitres font 24 huitres, 2 moles de molécules de H_2O font $12,044 \times 10^{23}$ molécules d'eau. On peut de même diviser les moles, par exemple 1 mmol de O_2 correspond à $6,022 \times 10^{20}$ molécules de dioxygène.

La mole est une unité de base du SI, elle mesure la **quantité de matière** donc le nombre d'entités chimiques. On appelle \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro, et $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Le nombre d'Avogadro correspond au nombre d'atomes de carbone 12 présent dans un échantillon de carbone 12 de masse 12 g.

On a logiquement, si on appelle N le nombre d'entités chimiques considérées et n la quantité de matière, la relation :

$$n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$$

C'est pour rendre cette formule homogène que le nombre d'Avogadro est en mol^{-1} .

1.3.2 Masse molaire

Les atomes n'ont pas tous la même masse vu qu'ils n'ont pas le même nombre de nucléons (les électrons ont une masse négligeable). Toutefois, cette masse est trop petite, donc on préfère utiliser la masse d'une mole de cet atome, c'est ce qu'on appelle la **masse molaire**, noté M et qui s'exprime en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Exemples : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ par définition de la mole.

Pour les ions, vu que les électrons ont une masse négligeable, les ions ont la même masse molaire que leur atome.

Pour une molécule comme H_2O , on fait la somme des masses molaires des atomes la constituant on a donc $M(\text{H}_2\text{O}) = 2M(\text{H}) + M(\text{O}) = 18,0 \text{ g/mol}$.

Exercice : Quelle quantité de matière dans une mine de crayon à papier en graphite de 1,2 g ? Combien d'atomes ? Quelle quantité de matière dans un litre d'eau ?

Avec ces exemples on peut déduire une formule qui lie la masse d'un échantillon, sa quantité de matière et sa masse molaire, mais cette formule est évidente par analyse dimensionnelle : $m = n \times M$.

1.3.3 Mélanges

Lorsque l'on mélange plusieurs espèces dans un liquide ou un gaz, il peut être nécessaire de savoir dans quelles proportions le mélange s'est fait. Pour ce faire, on a plusieurs outils qui dépendent du cas considéré.

- de manière générale, on peut toujours utiliser la **fraction molaire** : c'est la quantité de matière de l'espèce considéré sur la quantité de matière totale : $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$. La fraction molaire est sans unité (on peut l'exprimer en %).
- on peut aussi définir de manière générale la **fraction massique** : $w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$.
- pour les **gaz**, on peut s'intéresser à la contribution du gaz à la pression totale : c'est la **pression partielle**. On a $P_i = x_i P$ Exemple : dans l'air à un bar, $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$.
- pour les **solutions** : on utilise la **concentration molaire** $[X] = \frac{n_i}{V}$ qui s'exprime en mol/L.

1.3.4 Calculs de concentration

On va faire principalement cette année de la chimie des solutions aqueuses, donc il est très important de savoir calculer les concentrations. La concentration, c'est la quantité de matière présente dans 1 L de solution. Ex : si il y a 0,3 moles de Na^+ dans 250 mL de solution, on obtient une concentration $[Na^+] = 1,2 \text{ mol/L}$.

Si on prépare une solution par **dissolution**, il est intéressant de définir la **concentration en soluté apporté** aussi appelée **concentration de la solution**. On la définit comme $c = \frac{n(\text{solute})}{V}$.

Exemples : si on met 0,2 mol de NaCl dans 0,5 L d'eau, on obtient une concentration de la solution de 0,4 mol/L. On a alors $[Na^+] = [Cl^-] = 0,4 \text{ mol/L}$. Si on dissout 0,2 mol de $CaCl_2$ dans 0,5 L d'eau, on a toujours une concentration de la solution $c = 0,4 \text{ mol/L}$. On a alors $[Ca^{2+}] = 0,4 \text{ mol/L}$ mais $[Cl^-] = 0,8 \text{ mol/L}$.

Si on ne vous donne que la masse de soluté apporté, il est possible de déterminer la concentration en soluté apporté en passant par la relation entre masse et quantité de matière avec la masse molaire : $n = \frac{m}{M}$. On a donc $c = \frac{m}{MV}$.

Ex : On dissout 5,85 g de sel (NaCl) dans 100 mL d'eau. Quelle est la concentration en soluté apporté? Quelle est la concentration de chaque ion? On donne $M(Na) = 23,0 \text{ g/mol}$ et $M(Cl) = 35,5 \text{ g/mol}$.

Dans le commerce, on utilise aussi souvent la concentration massique $c_m = \frac{m}{V}$, la plupart du temps en g/L (ça tombe bien, c'est la même chose que des kg/m^3). C'est par exemple le cas des concentrations ioniques données sur les étiquettes d'eaux minérales. Il est facile de passer de concentration massique à concentration molaire en utilisant la masse molaire : par analyse dimensionnelle on retrouve aisément que $c_m = c \times M$.

Enfin, pour certaines solutions, il est d'usage de donner le pourcentage massique et la densité de la solution obtenue, par exemple, une solution d'acide chlorhydrique HCl de densité 1,11 et un pourcentage massique de 23 %. Alors si on suppose un litre de solution, sa masse est de 1,11 kg. Il y a donc une masse de HCl $m = 23\% \times 1,11 \text{ kg} = 255 \text{ g}$. La masse molaire du chlorure d'hydrogène est $M = 1,0 + 35,5 =$

36,5 g/mol. Il y a donc une concentration en soluté apporté $c = \frac{m}{MV} = 6,97 \text{ mol/L}$.

Si on prépare une solution par **dilution**, on part d'une solution de concentration plus élevée à laquelle on rajoute du solvant. Par exemple, en partant de la solution d'acide chlorhydrique précédente, comment faire pour avoir 100 mL de solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L ? Il faut prélever un volume précis V_1 de la solution **mère** de concentration c_1 , le déposer dans une fiole jaugée de $V_2 = 100 \text{ mL}$ et remplir d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le volume à prélever V_1 se calcule de la façon suivante : la quantité de matière de soluté prélevé est $c_1 V_1$ et la quantité de matière qu'il doit y avoir dans la fiole à la fin de la dilution est $c_2 V_2$. On a donc $V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = 14,3 \text{ mL}$.

2 Transformations chimique

2.1 Transformation chimique

2.1.1 Rappels

Définition

Une transformation chimique est la transformation d'une ou plusieurs espèces chimiques en d'autres espèces chimiques.

Exemples :

- Dissolution du sel de table $NaCl$ donne Na^+ et Cl^- .
- Combustion du méthane CH_4 et O_2 donnent H_2O et CO_2 .
- Le dichlore Cl_2 et le dyhydrogène H_2 donnent le chlorure d'hydrogène HCl .
- Les ions Zn^{2+} réagissent sur le cuivre Cu et forment les ions Cu^{2+} et du zinc Zn .

La transformation chimique peut être très compliquée au niveau microscopique, mais on la modélise en une **réaction chimique**, elle même décrite par une **équation bilan**. Ex : $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$.

Les espèces chimique à gauche de la flèche sont les **réactifs**, celles à droite les **produits**.

Il est d'usage de noter l'état physique dans lequel se trouvent les espèces chimiques par (g), (aq) ou (s) placés en indice selon que ce soit un gaz, en solution aqueuse ou un solide. Ex : $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$.

L'équation bilan doit être **équilibrée**, c'est-à-dire respecter la conservation de la masse et de la charge. En pratique, il suffit de conserver le nombre d'atomes et de charges.

Exemples :

- $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$;
- $CaCl_{2(s)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2 Cl^-_{(aq)}$;
- $CH_{4(g)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2 H_2O_{(g)}$;
- $Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \rightarrow Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$.

2.1.2 Proportions

Les coefficients présents devant les espèces chimiques dans une équation-bilan s'appellent les **coefficients stœchiométriques**. Ils décrivent les proportions dans lesquelles se fait la transformation chimique, à la manière d'une recette de cuisine.

Si dans une recette on a exactement les quantités décrites (ou un multiple ou un diviseur), à la fin de la recette il ne restera aucun ingrédient. Dans le cas d'une transformation chimique, il ne reste alors plus de réactifs à la fin et on parle dans ce cas de **proportions stœchiométriques**.

Par exemple, si on dispose d'une mole de méthane CH_4 et de deux moles de dioxygène O_2 , alors à la fin de la combustion $CH_{4(g)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2 H_2O_{(g)}$, il ne restera ni méthane, ni dioxygène.

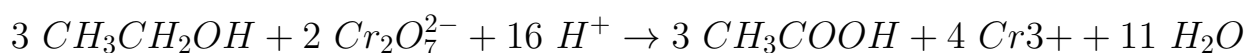
Les proportions sont nécessairement en nombre d'entités chimiques ou en quantité de matière, mais jamais en masse.

Si par contre on dispose d'une mole de méthane et de 4 moles de dioxygène, à la fin de la combustion, il ne restera plus de méthane mais il restera 2 moles de dioxygène. On dit alors que le méthane est le **réactif limitant** et le dioxygène est **réactif en excès**. Par contre, il y a certaines réactions pour lesquelles il n'est pas facile de savoir lequel est en excès : on utilise pour le savoir la notion d'avancement de la réaction.

2.2 Avancement de la réaction

2.2.1 Idée

On vient de voir l'exemple de la combustion du méthane où il est facile de deviner quel réactif est en excès ou limitant puisque les coefficients stœchiométriques sont dans un rapport simple de 1 pour 2. Ce n'est pas le cas de toutes les réactions, par exemple l'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate en milieu acide dans les éthylotests se modélise par la réaction :



Dans ce cas, il devient plus dur de déterminer quel est le réactif limitant et quelle quantité des autres réactifs resteront à la fin de la réaction si on part de 0,45 mol d'éthanol, 0,5 mol d'ions dichromate et de 1,6 mol d'ions hydrogène.

On fait donc le compte de ce qui est consommé et créé au fur et à mesure de la transformation. Par exemple, dans la réaction de combustion du méthane $\text{CH}_{4(g)} + 2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}(g)$, on va appeler x (ou ξ) la quantité de méthane consommée à un instant donné depuis le début de la réaction. A cet instant, on aura alors consommé deux fois plus de dioxygène, donc $2x$, et on aura créé $2x$ moles d'eau et x moles de dioxyde de carbone.

Dans le cas de la réaction des éthylotests, on appelle x la quantité telle que à un instant donné, on a consommé $3x$ moles d'éthanol, $2x$ moles d'ions dichromate et $16x$ moles d'ions hydrogène. Il s'est alors formé $3x$ moles d'acide acétique, $4x$ moles d'ions chrome et $11x$ moles d'eau.

On appelle x l'**avancement de la réaction**, et il s'exprime en mol.

2.2.2 Tableau d'avancement

On reprend l'exemple de la réaction d'éthylotest vue précédemment, et on remplit un **tableau d'avancement**.

Réaction	$3 CH_3CH_2OH$	$2 Cr_2O_7^{2-}$	$16 H^+$	$3 CH_3COOH$	$4 Cr^{3+}$	11
Etat initial	0,45	0,5	1,6	0	0	
Etat intermédiaire	$0,45 - 3 x$	$0,5 - 2 x$	$1,6 - 16 x$	$3 x$	$4 x$	1
Etat final	$0,45 - 3 x_f$	$0,5 - 2 x_f$	$1,6 - 16 x_f$	$3 x_f$	$4 x_f$	1

On peut donc ainsi suivre la réaction à mesure qu'elle se déroule.

On peut remarquer que pour chaque réactif ou produit, on peut retrouver l'avancement $x = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$ en faisant le quotient de la variation de quantité de matière par le coefficient stœchiométrique.

Il ne reste plus qu'à trouver x_f , l'**avancement final** de la réaction.

2.2.3 Avancement final

Pour trouver le réactif limitant on cherche parmi tous les réactifs la valeur maximale que peut prendre l'avancement. La valeur la plus faible détermine qui est le réactif limitant (les autres seront en excès) et la valeur de l'avancement final.

Dans l'exemple précédent on obtient :

- pour CH_3CH_2OH , x_f tel que $0,45 - 3x_f = 0$ donc $x_{f,1} = 0,15$ mol ;
- pour $Cr_2O_7^{2-}$, x_f tel que $0,5 - 2x_f = 0$ donc $x_{f,2} = 0,25$ mol ;
- pour H^+ , x_f tel que $1,6 - 16x_f = 0$ donc $x_{f,3} = 0,1$ mol.

On voit donc que dans ce cas, l'avancement maximal est $x_{f,3} = 0,1$ mol et que le réactif limitant est l'ion hydrogène (si jamais on prenait un des deux autres réactifs comme réactif limitant, la quantité de matière d'ions hydrogène deviendrait négative!).

On peut donc finir de compléter le tableau d'avancement :

Réaction	$3 CH_3CH_2OH$	$2 Cr_2O_7^{2-}$	$16 H^+$	$3 CH_3COOH$	$4 Cr^{3+}$	$11 H_2O$
Etat initial	0,45	0,5	1,8	0	0	0
Etat intermédiaire	$0,45 - 3 x$	$0,5 - 2 x$	$1,6 - 16 x$	$3 x$	$4 x$	$11 x$
Etat final	0,15	0,3	0	0,3	0,4	1,1

On voit ainsi clairement que les ions hydrogène sont le **réactif limitant** et que les deux autres réactifs sont **en excès**. Si on avait été dans les proportions stœchiométriques, aucun réactif n'est limitant ou en excès : à la fin, ils sont tous consommés intégralement.

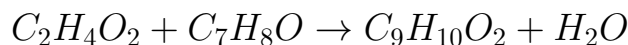
Exercice : Remplir le tableau d'avancement de la réaction de combustion du méthane effectué avec 32 g de méthane CH_4 et 24 g de dioxygène O_2 . On rappelle les masses molaires $M(C) = 12,0$ g/mol ; $M(H) = 1,0$ g/mol et $M(O) = 16,0$ g/mol.

3 Equilibre chimique

3.1 Définition et notation

3.1.1 Limites du modèle précédent

En parfumerie, on utilise souvent des molécules odorantes appelées esters, et ces esters sont obtenus par une réaction appelée estérification durant laquelle un acide et un alcool réagissent pour donner un ester et de l'eau. Par exemple, l'acétate de benzyle $C_9H_{10}O_2$ a une odeur de jasmin et est obtenu grâce à la réaction d'estérification :



Toutefois, si on effectue cette réaction dans les proportions stœchiométriques, et même si on attend assez longtemps pour que plus rien ne se passe, à la fin, il reste à la fois de l'alcool C_7H_8O et de l'acide $C_2H_4O_2$. Par exemple, en partant avec 1 mol d'acide et 1 mol d'alcool, on ne récupère qu'environ 0,7 mol d'ester, et il reste 0,3 mol d'alcool et d'acide. Cette observation est en désaccord avec ce que l'on a fait dans la section précédente, et on va maintenant s'intéresser à la raison sous-jacente.

3.1.2 Aspect microscopique

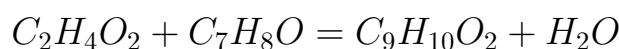
Dans le cas de la réaction précédente, il est possible de créer une molécule d'ester et une d'eau lorsque une molécule d'alcool et une d'acide entrent en collision avec assez d'énergie pour pouvoir se transformer. Toutefois, il y a des chocs qui se produisent avec trop peu d'énergie et donc la réaction n'a pas lieu. Mais surtout, il est possible qu'une molécule d'eau et une d'ester entrent en collision avec assez d'énergie, et il se forme alors une nouvelle molécule d'alcool et une d'acide.

Il y a donc un **équilibre** qui se crée entre la réaction qui se produit dans le **sens direct** (alcool+acide \rightarrow ester + eau) et celle qui se produit dans le **sens indirect** (eau+ester \rightarrow acide +alcool).

[Animation.](#)

3.1.3 Réaction totale ou non-totale

Puisque la réaction peut se faire dans les deux sens on note la réaction :



Ceci signifie que si on met en contact de l'acide acétique et de l'alcool benzylique, on obtiendra un mélange contenant l'acide, l'alcool, l'ester et de l'eau.

En fait **toute réaction chimique est un équilibre**, mais plus ou moins déplacé. On considèrera la réaction **totale** si la quantité de matière du réactif limitant à la fin de la réaction est **négligeable**. On considèrera la réaction comme **impossible** si il ne se forme qu'une quantité négligeable de produit.

Par exemple, la combustion du méthane $CH_{4(g)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O(g)$ est totale. La réaction $Zn_{(aq)}^{2+} + Cu_{(s)} \rightarrow Zn_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+}$ est elle impossible. La réaction $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O = CH_3COO_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$ est un équilibre. Notez la différence de notation entre \rightarrow et $=$. Le signe $=$ est toujours juste, on ne peut utiliser les flèches que pour une réaction totale.

On peut remplir un tableau d'avancement comme précédemment, la seule différence est qu'à l'état final, l'avancement n'est plus nécessairement le x_f calculé à

partir des réactifs en cherchant le réactif limitant, qui est lui un **avancement maximal** x_{max} . On a donc un critère pour déterminer si une réaction est totale ou pas : elle est totale si l'avancement final est proche de l'avancement maximal : $x_f \simeq x_{max}$.

↓ Il nous reste donc à découvrir comment déterminer x_f .

3.2 Loi de l'équilibre chimique

3.2.1 Quotient de réaction

Il y a une quantité que l'on peut calculer à tout moment de la réaction qui nous permet de savoir si la réaction est finie ou pas, et dans le cas où elle n'est pas finie, dans quel sens (direct ou indirect) elle va se dérouler. Cette quantité s'appelle le **quotient de réaction**.

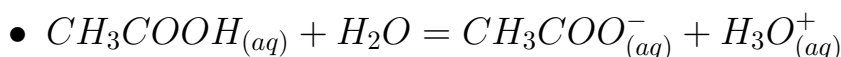
Pour une réaction du type $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q = \frac{a(C)^\gamma a(D)^\delta}{a(A)^\alpha a(B)^\beta}.$$

La quantité $a(X)$ s'appelle l'**activité** de l'espèce X. Elle est sans unité et dépend de l'état physique de l'espèce chimique :

- pour une espèce en solution aqueuse peu concentrée (on se placera toujours dans ce cas cette année), $a(X) = \frac{[X]}{c^0}$ où $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ est une concentration standard utilisée pour adimensionner l'activité.
- pour un gaz, $a(X) = \frac{P_i}{P^0}$ où P_i est la pression partielle et $P^0 = 1 \text{ bar}$ est une pression standard utilisée pour adimensionner l'activité.
- pour un solide ou un solvant (ou pour toute espèce seule dans sa phase) : $a(X) = 1$.

Exercice : écrire le quotient de réaction pour les réactions suivantes :



- $3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(g)} + 2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)} + 16 \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + 4 \text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 11 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{HO}^-_{(aq)}$

3.2.2 Constante d'équilibre

On est à l'équilibre lorsque la réaction se fait au même rythme dans le sens direct et dans le sens indirect : les quantités de matière des produits et des réactifs ne changent plus en fonction du temps.

Loi d'évolution : le système chimique évolue de façon à ce que le quotient de réaction égale une constante appelée **constante d'équilibre** ou **constante de réaction**.

La constante d'équilibre ne dépend que de la température (la signification précise sera vue en deuxième année) et se note $K^0(T)$. On a donc **à l'équilibre** de la réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$:

$$K^0 = \frac{a(C)_{eq}^\gamma a(D)_{eq}^\delta}{a(A)_{eq}^\alpha a(B)_{eq}^\beta}$$

On voit donc que $Q = K^0$ *seulement* à l'équilibre (Loi de Guldberg et Wage).

Si $K \gg 1$ alors à l'équilibre, il y a beaucoup plus de produits que de réactifs : la réaction est totale.

Si $K \ll 1$ alors à l'équilibre, il y a beaucoup plus de réactifs que de produits : la réaction est impossible.

3.2.3 Evolution du système chimique

Si on mélange dans un ballon de l'acide, de l'alcool, de l'ester correspondant et de l'eau on peut vouloir savoir ce qui va se passer : est-ce que la réaction va avoir lieu dans le sens direct (formation d'ester) ou indirect (destruction d'ester) ?

Pour ceci, on regarde le quotient de réaction, et on le compare à la constante d'équilibre :

- si $Q \leq K^0$, alors Q doit augmenter pour se rapprocher de K^0 ; il va donc se former des produits la réaction se déroule dans le sens direct \rightarrow ;

- si $Q \geq K^0$, alors Q doit diminuer pour se rapprocher de K^0 ; il va donc se consommer des produits et se former des réactifs : la réaction a lieu dans le sens indirect \longleftarrow ;
- si $Q = K^0$, on est alors à l'équilibre, la réaction se déroule dans les deux sens au même rythme.

Exemple : on considère la réaction acido-basique $CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3,(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$ de constante d'équilibre $K^0 = 10^{4,6}$.

- si $[CH_3COOH] = [NH_3] = 1$ mol/L et $[CH_3COO^-] = [NH_4^+] = 0$, alors $Q = 0 < K^0$, donc la réaction a lieu dans le sens direct \longrightarrow ;
- si $[CH_3COOH] = [NH_3] = 0$ et $[CH_3COO^-] = [NH_4^+] = 1$ mol/L, alors $Q = \infty > K^0$, donc la réaction a lieu dans le sens indirect \longleftarrow ;
- si $[CH_3COOH] = [NH_3] = 0,1$ mol/L et $[CH_3COO^-] = [NH_4^+] = 10$ mol/L alors $Q = 10^4 < K^0$, donc la réaction a lieu dans le sens direct \longrightarrow .

On voit que la création de produits est très facile, même s'il y en a cent fois plus que des réactifs : en fait avec une constante d'équilibre aussi grande, on peut considérer qu'elle est totale !

Retour sur l'estérification : si on arrive à éliminer un produit au fur et à mesure qu'il se crée, on diminue artificiellement le quotient de réaction, donc la réaction continue à se produire dans le sens direct. C'est ce qui se passe lorsqu'on veut améliorer le rendement d'une estérification : on élimine l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa création, ce qui permet de continuer à consommer de l'alcool et de l'acide et de former de l'ester.

3.2.4 Calcul de l'avancement final

Pour les réactions non totales, il est difficile de déterminer l'avancement final de la réaction. Pour le déterminer, on emploie un tableau d'avancement comme dans le cas d'une réaction totale, en gardant à la dernière ligne (donc à l'équilibre) les valeurs en fonction de l'avancement final.

Exemple avec la réaction précédente :

Réaction	CH_3COOH	NH_3	CH_3COO^-	NH_4^+
Etat initial	1	1	0	0
Etat intermédiaire	$1 - x$	$1 - x$	x	x
Etat final (équilibre)	$1 - x_f$	$1 - x_f$	x_f	x_f

Mais à l'équilibre, on sait que le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre que l'on connaît donc :

$$\frac{(x_f/V)^2}{((1 - x_f)/V)^2} = \left(\frac{x_f}{1 - x_f} \right)^2 = K^0$$

En résolvant cette équation du premier degré, on trouve que $x_f = 0,995$ mol. On a donc à la fin de la réaction 0,995 mol d'ions éthanoate et ammonium, et 5 mmol d'acide éthanoïque et d'ammoniac.

On voit donc dans ce cas que la réaction est quasiment totale vu qu'il ne reste quasiment plus de réactifs et que $x_f \simeq 1 \text{ mol} = x_{max}$. Par la suite, on fera quelques simplifications selon que la réaction est totale ou non afin de résoudre l'équation d'inconnue x_f .