

Thermodynamique et Chimie des solutions minérales

Programme

1. Equilibres chimiques

1.1. Equilibre acido-basique

1.1.1. Définition selon : Arrhénius ; Bronsted ; lewis

1.1.2. Constante d'équilibre : de dissociation de l'eau, d'acidité et de basicité

1.2.3. Le pH : de l'eau, d'un monoacide fort, d'une monobase forte,

1.2. Equilibre oxydoréduction

1.2.1. Réaction d'oxydoréduction : transfert d'électrons

1.2.2. Nombre d'oxydation

1.2.3. Ecriture des réactions d'oxydoréduction

1.2.4. Piles électrochimiques

1.2.5. Potentiel d'oxydoréduction

1.3. Equilibre de précipitation : Solubilité et produit de solubilité

1.3.1. Définition

1.3.2. Effet de l'addition d'un ion sur la solubilité

1.3.3. Effet du pH

2. Cinétique chimique

2.1. Définition

2.2. Vitesse de réaction

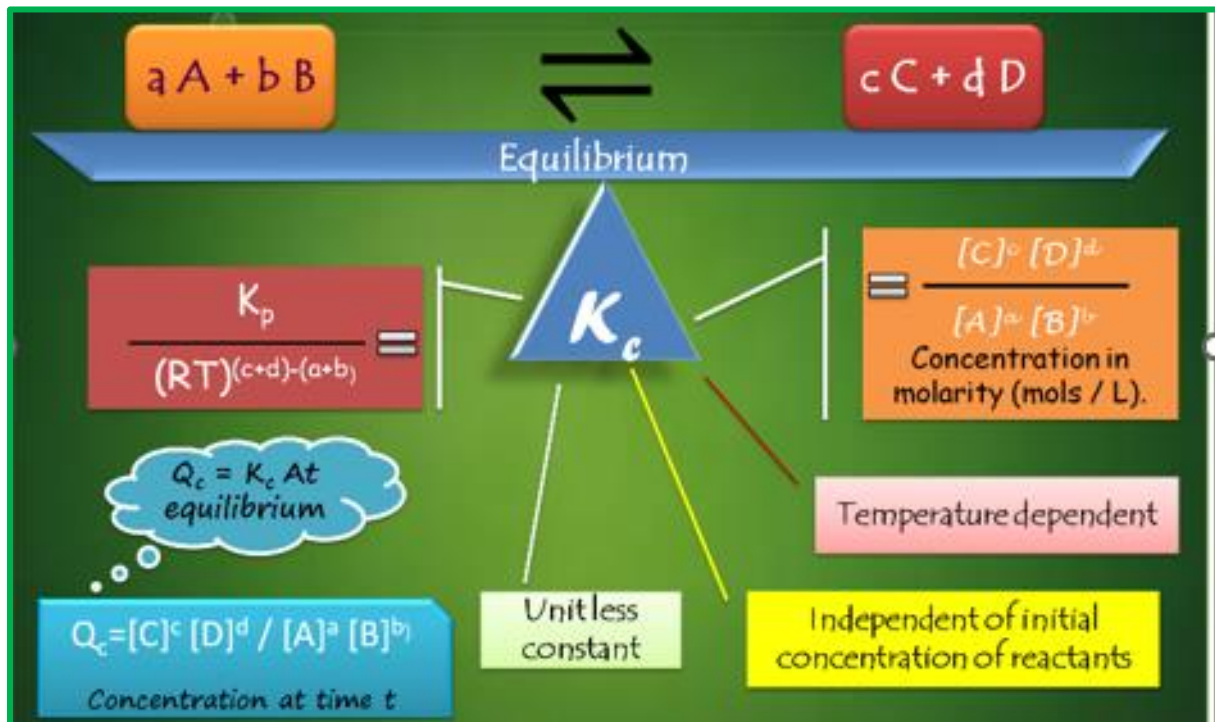
2.3. Expression de la loi de vitesse et ordre d'une réaction

2.4. Facteurs influençant la vitesse de réaction

3. Thermodynamique

Chapitre II :

Les équilibres chimiques



Dr : ZAABAT. N

Année universitaire : 2023-2024

Cours de thermodynamique et chimie des solutions minérale 1^{ère} année LMD

TC SNV

Université Mentouri Constantine 1

L'équilibre chimique



Chapitre II : Les équilibres chimiques

1-Définitions

Une réaction chimique est une transformation de la matière. Les espèces consommées sont appelées les réactifs, et les espèces formées sont appelées produits

Une réaction complète ou totale est une réaction qui se fait dans un seul sens, au moins un des réactifs est totalement consommé (transformé en produits) et la réaction s'arrête. La réaction inverse est impossible

Exemple :



La flèche unidirectionnelle signale que la réaction est complète

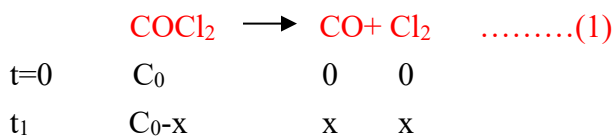


Une réaction réversible :

Une réaction est équilibrée (incomplète, réversible), si elle se poursuit jusqu'à l'état d'équilibre où tous les réactifs et les produits sont présents.

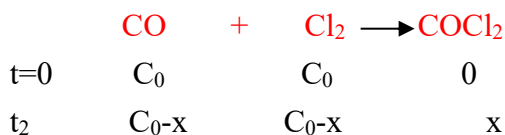
$A \rightleftharpoons B$ deux flèches bidirectionnelle signale que la réaction est équilibrée

Exemple

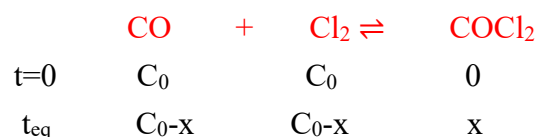


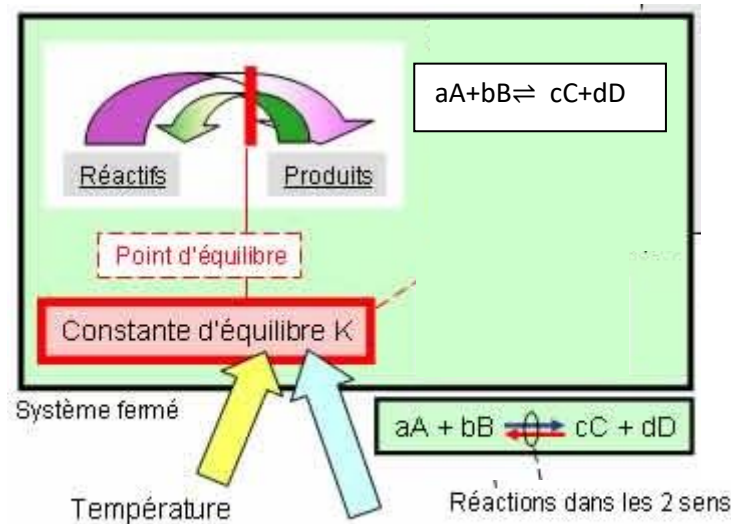
Au bout d'un certain temps la réaction n'évolue plus, et quand on analyse les réactifs et les produits on trouve qu'il reste (C_0-x) de COCl_2 et qu'il se forme x de CO et x de Cl_2 ,

On introduit C_0 (concentration initiale) de CO et de Cl_2 , la réaction inverse de (1) est :



La réaction aboutit à un état à lequel la composition n'évolue plus (les réactifs continuent à interagir en se transformant en produits et les produits continuent à interagir en se transformant en réactifs) c'est l'état d'équilibre chimique.

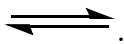




2-L'équilibre chimique :

Un équilibre chimique est la conséquence de deux phénomènes opposés qui se déroulent au même moment et à la même vitesse.

Une réaction est dite en état d'équilibre si les réactifs et les produits de la réaction sont présents et leurs quantités de matière restent constantes, elle est symbolisée par une double flèche.

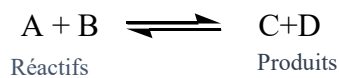


3-La constante d'équilibre

Un système chimique atteint son état d'équilibre est caractérisé par les concentrations ou les masses des réactifs et des produits sont constants (n'évoluant plus) cela peut être s'exprimé par la constante d'équilibre K_c

K_c : est **la constante d'équilibre** de la réaction exprimée par **la concentration**, elle dépend de la température (si la température T est constante \Rightarrow la constante d'équilibre K_C est constante).

Soit la réaction suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$K_c = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

[C] : la concentration du constituant C

[D] : la concentration du constituant D

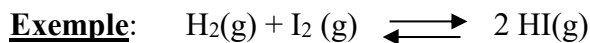
[A] : la concentration du constituant A

[B] : la concentration du constituant B

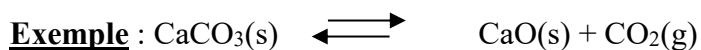
Les réactions réversibles sont des réactions qui se font dans deux sens, les produits s'unissent pour donner les réactifs et les réactifs s'unissent pour donner les produits.

4-L'équilibre homogène et hétérogène

L'équilibre homogène : Un système chimique en équilibre dans lequel tous les composants sont dans le même état physique (toutes les substances à l'état gazeux ou toutes à l'état de liquides entièrement miscibles).



L'équilibre hétérogène : Un système chimique en équilibre dans lequel tous les composants sont dans des états physiques différents (de gaz et de solides, de solides et de liquide, ou de liquides non miscibles)



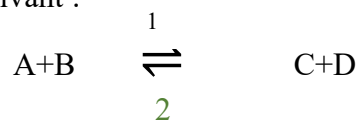
4-1 La constante d'équilibre homogène

a- Loi de Guldberge et Waage : (La loi d'action de masse)

Etat liquide :

A une température T, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse (concentration) des réactifs

Soit l'équilibre homogène suivant :



si la concentration des réactifs augmente, la vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle à la concentration des réactifs donc : $V_1 \propto [\text{A}].[\text{B}] \Rightarrow V_1 = K_1. [\text{A}].[\text{B}]$

si la concentration des produits augmente, la vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle à la concentration des produits donc : $V_2 \propto [\text{C}].[\text{D}] \Rightarrow V_2 = K_2. [\text{C}].[\text{D}]$

si $V_1 \xrightarrow{\nearrow} [\text{A}].[\text{B}] \xrightarrow{\nearrow}$, c'est à dire $V_2 \xrightarrow{\searrow} [\text{C}].[\text{D}] \xrightarrow{\searrow}$

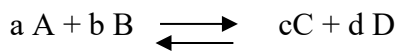
A l'équilibre : $V_1 = V_2 \Rightarrow K_1. [\text{A}].[\text{B}] = K_2. [\text{C}].[\text{D}]$

Donc $K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{C}].[\text{D}]}{[\text{A}].[\text{B}]}$ cette expression est appelée loi d'action de masse

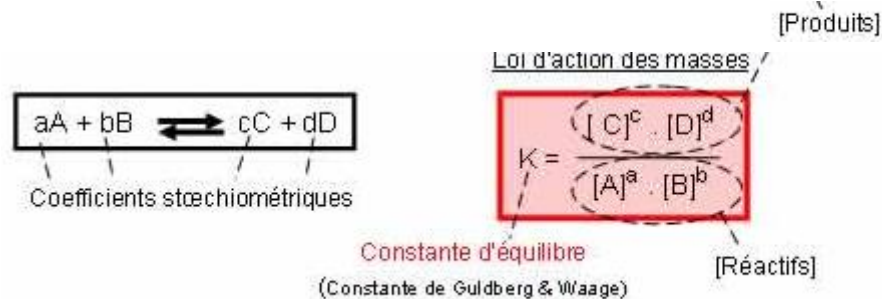
Kc : c'est la constante d'équilibre, elle est constante à température constante

[] = concentration des espèces à l'équilibre

Pour une réaction chimique réversible ou on a plus d'une mole pour chaque espèce



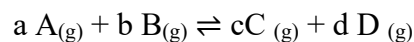
Le système atteint un état d'équilibre caractérisé par des concentrations de réactifs et de produits bien déterminées, liées par la relation générale de la constante d'équilibre K_c .



Etat gazeux

En phase gazeuse, la constante d'équilibre est exprimée en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits :

Soit l'équilibre homogène gazeux suivant :



Il existe une relation entre K_c et K_p :

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots\dots\dots(1)$$

En se basant sur la loi des gaz parfaits : $PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{RT} = \frac{n}{V} = [\text{concentration}]$

La relation générale de la concentration de chaque constituant est représentée par:

$$\left. \frac{P_A}{RT} = \frac{n_A}{V} = [A] \quad ; \quad \frac{P_B}{RT} = \frac{n_B}{V} = [B] \quad ; \quad \frac{P_C}{RT} = \frac{n_C}{V} = [C] \quad ; \quad \frac{P_D}{RT} = \frac{n_D}{V} = [D] \right\} \dots\dots\dots(2)$$

On remplace la concentration de chaque constituant dans la relation 1 par la relation (2) :

$$K_c = \frac{\frac{(P_C)^c}{(RT)^c} \frac{(P_D)^d}{(RT)^d}}{\frac{(P_A)^a}{(RT)^a} \frac{(P_B)^b}{(RT)^b}}$$

$$K_c = \frac{P_C^c \cdot P_D^d (RT)^a (RT)^b}{P_A^a \cdot P_B^b (RT)^c (RT)^d} \quad ; \quad K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \Rightarrow K_c = K_p (RT)^{a+b-c-d}$$

$$\Delta n =$$

Σ coefficients stoechiométriques des produits - Σ coefficients stoechiométriques des réactifs

$$\Rightarrow \Delta n = (c+d) - (a+b)$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

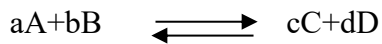
Δn : représente la variation des coefficients stoechiométriques des gaz entre produits et réactifs

K_p : la constante d'équilibre exprimée par la pression

R: La constante des gaz parfaits

$$R=0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Soit l'équilibre homogène sous la forme suivante :



K_x est appelé constante d'équilibre relative aux fractions molaires

$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \quad X_i: \text{étant la fraction molaire du constituant } i$$

Si l'équilibre est gazeux, il existe une relation entre K_x et K_p

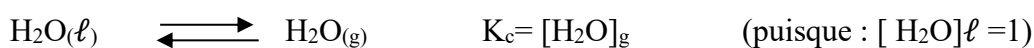
A partir de la loi de Dalton :

$$P_i = X_i \cdot P_t \Rightarrow X_i = P_i / P_t \quad (P_i : \text{la pression partielle du constituant } i, P_t: \text{la pression totale})$$

$$X_A = \frac{P_A}{P_t}; \quad X_B = \frac{P_B}{P_t}; \quad X_C = \frac{P_C}{P_t}; \quad X_D = \frac{P_D}{P_t}$$

$$K_x = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot \frac{P_t^{a+b}}{P_t^{c+d}} \Rightarrow K_x = K_p \cdot (P_t)^{-\Delta n}$$

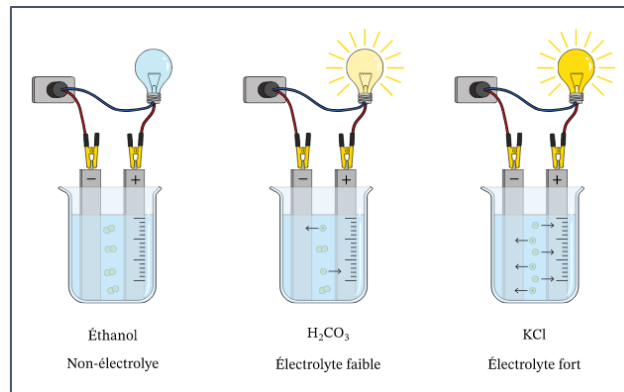
4-2 La constante d'équilibre hétérogène



5-Application de la loi de masse sur les électrolytes

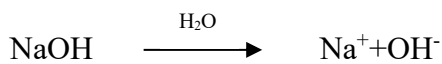
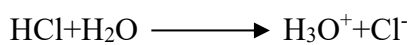
5-1-Définition d'un électrolyte :

C'est une solution ionique dans laquelle les espèces dissoutes sont des ions qui vont transporter le courant électrique. On peut citer comme exemple les acides, les bases et les sels.



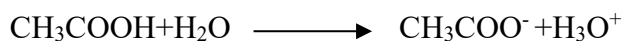
5-2-Electrolytes forts :

Ce sont des espèces chimiques dont la dissociation ionique dans l'eau est quasiment complète



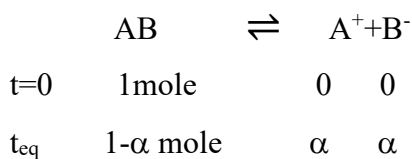
5-3-Electrolytes faibles

La dissociation en ions de ce type de substance dans l'eau est partielle.



On peut exprimer la dissociation des électrolytes faibles par le coefficient de dissociation ionique α , exprimé par le rapport de sa quantité dissociée à l'équilibre sur sa quantité initiale.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initiales}}, \quad 1 > \alpha > 0$$



On appliquant la loi de masse

$$K_c = \frac{[\text{A}][\text{B}]}{[\text{AB}]} = \frac{(\alpha/v)^2}{(1-\alpha)/v}$$

Si l'électrolyte est un acide : $K_c = K_a$ (constante d'acidité)

Si l'électrolyte est une base $K_c = K_b$ (constante de basicité)

$\alpha \ll 1$ si $K_c \leq 1 \cdot 10^{-4}$ on peut négliger α devant le 1 $\Rightarrow K_{a,b} = \alpha^2/v$

Exercice d'application

La réaction suivante est réalisée à 25°C : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

- 1- A 1000K, la constante K_p est égale à 0,28 ; déterminer la pression de CO_2
- 2- En déduire K_c
- 3- Si la réaction est effectuée dans un volume de 30L, quelle est la masse de CO_2 obtenue.

La solution

1-La constante $K_p = P_{\text{CO}_2}$

K_p s'exprime uniquement en fonction de la pression de CO_2

Alors : $K_p = P_{\text{CO}_2} = 0,28 \text{ atm}$

2- $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 0,28 (0,082 \cdot 1000)^{-1} = 3,4 \cdot 10^{-3}$

3-On a

$K_c = 3,4 \cdot 10^{-3} = [\text{CO}_2] \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2] \cdot V = 3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 30 = 0,1 \text{ mole}$

$m = n \cdot M_M = 0,1 \cdot 44 = 4,4 \text{ g}$

