

1 – DESCRIPTION D'UN SYSTÈME EN RÉACTION ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Plan du chapitre

1 Description d'un système en réaction	2
1.1 Composition d'un système	2
1.2 Évolution d'un système	4
2 Sens d'évolution et état d'équilibre d'un système chimique	10
2.1 Équilibre chimique	10
2.2 Activité et quotient de réaction	11
2.3 Évolution d'un système vers l'état d'équilibre	13
2.4 Détermination de l'état d'équilibre	16
2.5 Transformation totale ou limitée	18
2.6 Rupture d'équilibre	20
3 Annexe : méthode pour résoudre les exercices d'équilibre	21
Exercices	22
Travaux dirigés	26

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
C.2.1. Système physico-chimique Espèce physico-chimique. Mélange : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système. Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physico-chimiques pertinentes.
Bilan de matière d'une transformation Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques. Équation de réaction : avancement, taux d'avancement, caractère total ou non d'une transformation.	Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique à partir d'informations fournies. Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans l'état final à partir de données expérimentales.
Évolution d'un système Activité, quotient de réaction. Constante thermodynamique d'équilibre K° . Critère d'évolution.	Exprimer le quotient de réaction. Associer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre au caractère thermodynamiquement favorable ou non d'une réaction. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système physico-chimique.
Composition à l'état final État d'équilibre chimique d'un système, transformation totale.	Déterminer la composition du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre et tester l'influence de différents paramètres sur la composition finale d'un système.

1 Description d'un système en réaction

1.1 Composition d'un système

1.1.1 Espèce physico-chimique

Une espèce physico-chimique est une **espèce chimique dans un état physique donné**, en particulier :

- état solide, liquide ou gazeux,
- état dissous dans un solvant.

Espèces physico-chimiques dans l'air

Espèces physico-chimiques dans un cocktail

Espèces physico-chimiques dans un marais salant

1.1.2 Fractions molaires

Les fractions molaires sont les proportions molaires des constituants physico-chimiques d'un mélange.

Fraction molaire

Soit un milieu contenant des espèces physico-chimiques $A_1, A_2, \dots, A_p$, et soit $n_1, n_2, \dots, n_p$ leurs quantités de matière. La quantité de matière totale est : $n_{\text{tot}} = n_1 + n_2 + \dots + n_p = \sum_{k=1}^p n_k$. On appelle fraction molaire de l'espèce A_j la quantité :

$$x_j = \frac{n_j}{n_{\text{tot}}}$$

Somme des fractions molaires

Que vaut la somme de toutes les fractions molaires des constituants du mélange ?

Composition d'un alliage

On prépare un alliage en mélangeant 10 g de cuivre et 15 g de zinc. Calculer les fractions molaires des deux métaux dans l'alliage.

Fraction massique

Soit un milieu contenant des espèces physico-chimiques $A_1, A_2, \dots, A_p$, et soit $m_1, m_2, \dots, m_p$ leurs masses. La masse totale est : $m_{\text{tot}} = m_1 + m_2 + \dots + m_p = \sum_{k=1}^p m_k$. On appelle fraction massique de l'espèce A_j la quantité :

$$w_j = \frac{m_j}{m_{\text{tot}}}$$

Somme des fractions massiques

Que vaut la somme de toutes les fractions massiques des constituants du mélange ?

Lien entre fractions molaires et fractions massiques

Les fractions molaires sont-elles les égales aux fractions massiques dans un mélange ?

Application 1 : calculer les fractions molaires à partir des fractions massiques

Soit un alliage d'or (Au) et d'argent (Ag) de masse totale $m = 10$ g. Les fractions massiques sont : $w_{\text{Au}} = w_{\text{Ag}} = 0,5$. Calculer les fractions molaires des deux métaux. Masses molaires : $M_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.1.3 Pression partielle

- La pression d'un gaz est une mesure des chocs des molécules sur une surface en contact avec ce gaz.
- Pour un mélange de N espèces gazeuses, chacune contribue à la pression totale.
- La contribution P_j du gaz n° j à la pression totale s'appelle la **pression partielle** de ce gaz.

Pression partielle d'un gaz

La pression partielle du gaz n° j dans un mélange de pression totale P_{tot} est :

$$P_j = x_j \times P_{\text{tot}}$$

Pression partielle et pression totale

Loi de Dalton : $P_{\text{tot}} =$

Unité de la pression

L'unité légale est le pascal Pa.
En chimie, on utilise souvent le bar : $1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Pressions partielles dans l'air

L'air est constitué d'environ 78% de diazote N_2 , 21% de dioxygène O_2 et 1% d'argon Ar (proportions molaires). La pression atmosphérique standard est 1,013 bar. Calculer les pressions partielles des constituants de l'air en Pa.

Application 2 : composition de bouteilles de plongée

Certaines bouteilles de plongée sous-marine sont remplies d'« héliox », un mélange contenant 85% d'hélium gazeux et 15% de dioxygène gazeux (pourcentages molaires). La pression à l'intérieur d'une bouteille est de 2,5 bar. Calculer les fractions molaires et les pressions partielles de chacun des deux gaz.

1.1.4 Concentrations

La concentration n'a d'utilité que lorsqu'une espèce est minoritaire dans un très grand volume :

- un **soluté** (espèce dissoute) en faible quantité dans un grand volume de **solvant**,
- un gaz dans un grand volume total.

Concentration molaire en phase liquide

La concentration molaire d'une espèce en quantité n (quantité de matière) dissoute dans un volume de solvant V est :

$$C = \frac{n}{V}$$

Unité de la concentration molaire

L'unité usuelle est le $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mais l'unité légale est le $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
Quelle est la conversion entre les deux unités ?

Application 3 : concentration molaire et massique

On appelle concentration massique la grandeur $c = m/V$, où m est la masse de l'espèce dissoute. Comment la relie-t-on à la concentration molaire ? Déterminer la concentration molaire du sel ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) ($M = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans l'eau de mer, sachant que sa concentration massique est environ $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2 Évolution d'un système

1.2.1 Réaction chimique

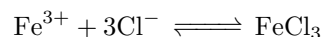
On parle de transformation lorsque la composition physico-chimique du système évolue.

- Transformation physique : changement d'état physique de certains constituants.
- Transformation chimique : apparition ou disparition de certains constituants.

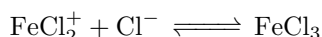
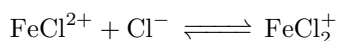
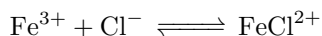
Une transformation est modélisée par une réaction chimique ou plusieurs réactions chimiques simultanées ou successives.

Modélisation d'une transformation par une réaction...

Lors du mélange de Fe^{3+} et de Cl^- , il apparaît FeCl_3 :

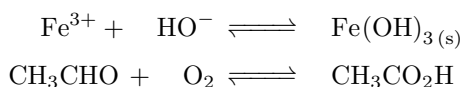


... ou par plusieurs réactions

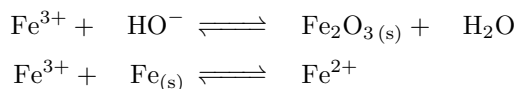


- Une réaction chimique ne modifie que l'état d'ionisation des atomes et/ou les liaisons entre eux.
- Elle conserve la nature et la quantité de chaque élément chimique.
- La charge totale est conservée lors de la réaction.

Ajustement des équations-bilan

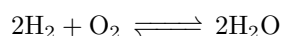


Application 4 : ajuster les équations de réaction



nombres stœchiométriques

Les nombres stœchiométriques indiquent les proportions dans lesquelles les réactifs réagissent, et les proportions des produits qu'on obtient.

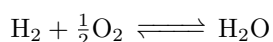
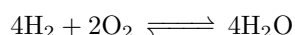
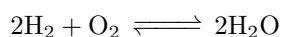


Si 1 mol de O_2 est consommée :

Si 1 mol de H_2 est consommée :

Si 3 mol d'eau sont formées :

Le jeu de nombres stœchiométriques n'est pas unique



nombres stœchiométriques et quantités des espèces

Les nombres stœchiométriques sont caractéristiques de la réaction, indépendants de l'expérimentateur et donc indépendants des quantités de réactifs introduits.

1.2.2 Avancement chimique

Pour la synthèse de l'eau : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, si ξ moles de O_2 sont consommées, 2ξ moles de H_2 sont consommées et 2ξ moles d'eau sont formées.

Avancement chimique

Les variations des quantités de matière s'expriment en fonction d'un unique paramètre : l'avancement chimique (en mole).

	$b\text{B}$	+	$d\text{D}$	$\rightleftharpoons$	$r\text{R}$	+	$t\text{T}$
introduit	n_1		n_2		n_3		n_4
en cours de réaction							

Compléter les tableaux d'avancement

	Fe^{3+}	+	3HO^-	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
introduit	1,5		5,0		0
en cours de réaction					

Déterminer l'avancement à l'état final

	Ag^+	+	2CN^-	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
introduit	1,5		5,0		0
final			3,8		

Application 5 : compléter les tableaux d'avancement

	2Ce^{4+}	+	Tl^+	$\rightleftharpoons$	2Ce^{3+}	+	Tl^{3+}
introduit	3,0		5,0		0		0
en cours de réaction			4,0				

	2Ce^{4+}	+	Tl^+	$\rightleftharpoons$	2Ce^{3+}	+	Tl^{3+}
introduit	3,0		5,0		0		0,4
en cours de réaction					0,4		

	2Ce^{4+}	+	Tl^+	$\rightleftharpoons$	2Ce^{3+}	+	Tl^{3+}
introduit	3,0		5,0		0,9		0,4
en cours de réaction			0				

Pour la réaction : $b\text{B} + d\text{D} \rightleftharpoons r\text{R} + t\text{T}$, les variations des quantités de matière des réactifs sont :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta n_{\text{B}} = (n_1 - b\xi) - n_1 = -b\xi \\ \Delta n_{\text{D}} = (n_2 - d\xi) - n_2 = -d\xi \end{array} \right\} \Rightarrow \xi = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{-b} = \frac{\Delta n_{\text{D}}}{-d}$$

et les variation des quantités de matière des produits sont :

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_R &= (n_3 + r\xi) - n_3 = +r\xi \\ \Delta n_T &= (n_4 + t\xi) - n_4 = +t\xi \end{aligned} \right\} \Rightarrow \xi = \frac{\Delta n_R}{+r} = \frac{\Delta n_T}{+t}$$

nombre stœchiométriques algébriques

Le **nombre stœchiométrique algébrique** ν d'une espèce est son nombre stœchiométrique habituel affublé d'un signe, tel que :

- $\nu > 0$ s'il s'agit d'un produit
- $\nu < 0$ s'il s'agit d'un réactif

Exemple

Pour $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\nu_{\text{H}_2} = \quad \quad \quad \nu_{\text{O}_2} = \quad \quad \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} =$$

Variation des quantités de matière

Si ξ est l'avancement de la réaction, la variation de la quantité de matière de n'importe quelle espèce depuis l'état initial est :

$$\xi = \frac{\Delta n}{\nu}$$

	2Ce^{4+}	+	Tl^+	$\rightleftharpoons$	2Ce^{3+}	+	Tl^{3+}
introduit	3,0		5,0		2,0		2,0
en cours de réaction	$3,0 - 2\xi$		$5,0 - \xi$		$2,0 + 2\xi$		$2,0 + \xi$
final	4,0						

L'avancement est algébrique

Le signe de l'avancement indique le sens de la réaction :

- $\xi > 0$ pour une réaction dans le sens réactifs $\rightarrow$ produits
- $\xi < 0$ pour une réaction dans le sens produits $\rightarrow$ réactifs

1.2.3 Réactif limitant et mélange stœchiométrique

Quel est l'avancement maximal possible ?

	2Ce^{4+}	+	Tl^+	$\rightleftharpoons$	2Ce^{3+}	+	Tl^{3+}
introduit	3,0		1,0		0		0
en cours de réaction							

	2Ce^{4+}	+	Tl^+	$\rightleftharpoons$	2Ce^{3+}	+	Tl^{3+}
introduit	3,0		2,0		0		0
en cours de réaction							

Réactif limitant

On appelle **réactif limitant** le réactif qui s'épuise le premier. Il dépend de l'état initial : c'est celui pour lequel la quantité de matière s'annule pour la plus petite valeur de ξ .

Application 6 : déterminer le réactif limitant

	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$
introduit	0,65 0,75 0
	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$
introduit	0,65 1,1 0
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
introduit	1,5 5,0 0

Quel est le réactif limitant ?

	$2\text{Ce}^{4+} + \text{Tl}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \text{Tl}^{3+}$
introduit	2,0 1,0 0 0
en cours de réaction	

Mélange stœchiométrique

On appelle **mélange stœchiométrique** un mélange tel que tous les réactifs s'épuisent pour la même valeur de ξ . Il correspond à des quantités de matière initiales dans les mêmes proportions que celle des nombres stœchiométriques.

Application 7 : compléter les tableaux pour que les mélanges soient stœchiométriques

	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$
introduit	0,65 0
	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$
introduit	0,65 0
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
introduit	5,1 0

1.2.4 Avancement volumique

Si le volume du milieu réactionnel est constant, n et $C = n/V$ sont proportionnels.

	2Fe^{2+}	+	I_2	=	2Fe^{3+}	+	2I^-
$\xi = 0$	n_1		n_2		n_3		n_4
$\xi > 0$	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		$n_3 + 2\xi$		$n_4 + 2\xi$

On divise par V :

	2Fe^{2+}	+	I_2	=	2Fe^{3+}	+	2I^-
$\xi = 0$	C_1		C_2		C_3		C_4
$\xi > 0$	$C_1 - 2\xi/V$		$C_2 - \xi/V$		$C_3 + 2\xi/V$		$C_4 + 2\xi/V$

Avancement volumique

Si le volume du mélange réactionnel est constant, on définit l'**avancement volumique** (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$y = \frac{\xi}{V}$$

1.2.5 Taux d'avancement

L'avancement ne peut excéder une certaine valeur $\xi_{\max}$, atteinte lorsque le réactif en défaut est épuisé.

Taux d'avancement

Si $\xi_{\max}$ est l'avancement maximal possible, le **taux d'avancement** (ou taux de conversion) est :

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = \frac{y}{y_{\max}}$$

Déterminer le taux d'avancement

	Ag^+	+	2CN^-	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
introduit	0,65		0,80		0
final					0,20

Application 8 : déterminer le taux d'avancement

	2Ce^{4+}	+	Tl^+	$\rightleftharpoons$	2Ce^{3+}	+	Tl^{3+}
introduit	2,0		1,0		0		0
final					0,60		

	Fe^{3+}	+	3HO^-	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$
introduit	2,0		5,1		0
final			1,8		

2 Sens d'évolution et état d'équilibre d'un système chimique

Il y a un double aspect des réactions :

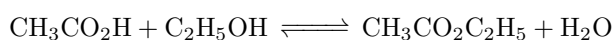
- l'aspect thermodynamique, qui s'intéresse à l'avancement de la réaction de l'état initial à l'état final,
- l'aspect cinétique, qui s'intéresse à la vitesse à laquelle la réaction se fait.

Dans ce chapitre, on s'intéresse uniquement à l'aspect thermodynamique.

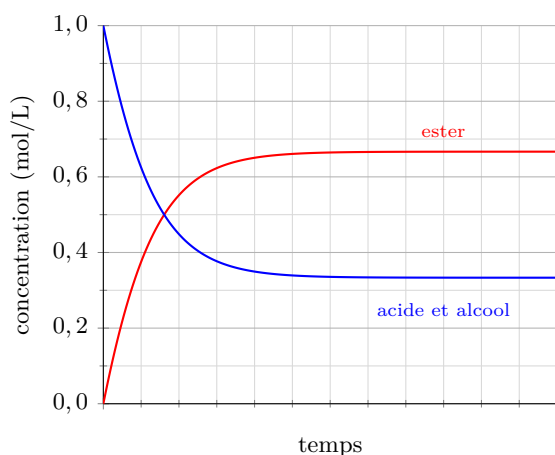
2.1 Équilibre chimique

2.1.1 Mise en évidence

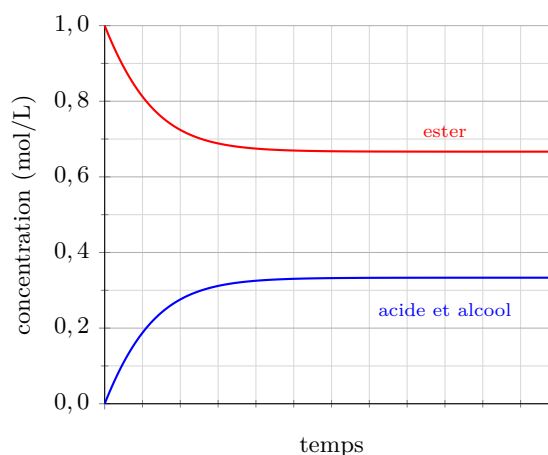
Soit un système chimique contenant de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, de l'acétate d'éthanoyle $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ et de l'eau H_2O . La transformation observée peut être modélisée par la réaction :



- Expérience 1 : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = C_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = 0$.
- Expérience 2 : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = C_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0$.



(a) estérification



(b) hydrolyse

État d'équilibre

Tout système évolue spontanément vers un état final dans lequel les quantités de matière n'évoluent plus. C'est l'**état d'équilibre**.

2.1.2 Signification à l'échelle moléculaire

À l'échelle moléculaire :

- les molécules circulent au hasard,
- deux molécules peuvent réagir au hasard d'un choc, qui est d'autant plus probable que ces deux molécules sont nombreuses,
- lors d'un choc, il y a une certaine probabilité qu'une réaction ait lieu, qui est caractéristique de cette réaction.

Simulation : http://proftr.fr/AccesLibre/Simulateurs_en_ligne/simuleEQUILIBRE/simuleEQUILIBRE.html.

2.2 Activité et quotient de réaction

2.2.1 Activité d'une espèce chimique

On cherche à prédire la composition du système à l'équilibre. Chaque espèce physico-chimique est caractérisée par une grandeur **positive sans dimension** appelée son **activité**.

Activité d'un solide

Pour une espèce solide pure : $a_{\text{sol pur}} = 1$

Activité d'un liquide pur

Pour une espèce liquide pure : $a_{\text{liq pur}} = 1$

Solution diluée

Une solution sera considérée comme diluée si les concentrations des espèces dissoutes restent inférieures à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Activité du solvant d'une solution diluée

Dans une solution diluée, le solvant est presque pur : $a_{\text{solvant}} = 1$

Activité d'un soluté dans une solution diluée

Pour un soluté : $a_{\text{soluté}} = \frac{[\text{soluté}]}{C_0}$
où $[\text{soluté}]$ est la concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Activité d'une espèce gazeuse

Pour un gaz : $a_{\text{gaz}} = \frac{P_{\text{gaz}}}{P^\circ}$
où P_{gaz} est la pression partielle (en bar) et $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Si la quantité d'une espèce est nulle (espèce non présente), son activité est nulle.

2.2.2 Quotient de réaction

Le quotient de réaction caractérise l'état du système.

Quotient de réaction

Pour une réaction d'équation-bilan : $b\text{B} + d\text{D} \rightleftharpoons r\text{R} + t\text{T}$, le quotient de réaction est :

$$Q = \frac{(a_{\text{R}})^r (a_{\text{T}})^t}{(a_{\text{B}})^b (a_{\text{D}})^d}$$

Écrire le quotient de réaction

Pour la réaction d'estérification $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, se déroulant en solution diluée dans l'acétonitrile :

Calculer le quotient de réaction

La composition du système est : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Calculer le quotient de réaction

La composition du système est : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = 0$

Écrire le quotient de réaction

Pour la réaction d'estérification $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, se déroulant en solution aqueuse diluée :

Calculer le quotient de réaction

La composition du système est : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Écrire le quotient de réaction

Pour la réaction $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$ se déroulant en solution aqueuse :

Calculer le quotient de réaction

La composition de la solution est : $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au contact d'un gaz composé de H_2 pur à la pression $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Application 9 : écrire puis calculer le quotient de réaction

Réaction : $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ en solution dans l'eau. Composition : $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réaction : $2\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{O}_{2(\text{g})}$ en solution dans l'eau. Composition : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le gaz au contact de la solution est de l'air à la pression $P = 1,013 \text{ bar}$.

Réaction : $\text{Si}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{SiO}_{2(\text{s})} + \text{C}_{(\text{s})}$. Les solides sont au contact d'un mélange de 85% de N_2 et 15% de CO_2 sous la pression de 10 bar.

2.3 Évolution d'un système vers l'état d'équilibre

2.3.1 Constante d'équilibre

Un système évolue spontanément vers un état d'équilibre, autrement dit vers une valeur particulière de son quotient de réaction.

Évolution spontanée d'un système

$$Q \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} Q_{\text{eq}} = K^\circ \quad \text{avec} \quad Q_{\text{eq}} = \frac{(a_{\text{R}})_{\text{eq}}^r (a_{\text{T}})_{\text{eq}}^t}{(a_{\text{B}})_{\text{eq}}^b (a_{\text{D}})_{\text{eq}}^d}$$

Constante d'équilibre

K° est la **constante d'équilibre** ou **constante de réaction**.

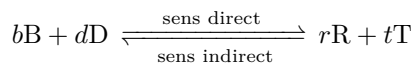
Elle est caractéristique de la réaction et ne dépend que de la température.

La constante d'équilibre est une donnée expérimentale.

Les valeurs des constantes d'équilibre varient sur une très large gamme : de l'ordre de 10^{100} pour les plus grandes, et inversement de l'ordre de 10^{-100} pour les plus petites.

2.3.2 Sens d'évolution du système

Soit un système pouvant subir une transformation modélisée par la réaction :



dans lequel les espèces B, D, R et T sont présentes. La comparaison de Q et K° donne le sens d'évolution du système, car :

$$Q = \frac{(a_{\text{R}})^r (a_{\text{T}})^t}{(a_{\text{B}})^b (a_{\text{D}})^d} \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} K^\circ$$

Sens d'évolution spontané du système

- si $Q < K^\circ$, la réaction évolue dans le sens direct (réactifs $\rightarrow$ produits) et Q augmente jusqu'à K° ,
- si $Q > K^\circ$, la réaction évolue dans le sens inverse (produits $\rightarrow$ réactifs) et Q diminue jusqu'à K° .

Sens d'évolution

Pour la réaction : $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, $K^\circ = 10^{4,3}$. On prépare une solution contenant : $[\text{NH}_3]_{\text{ini}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{NH}_4^+]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quel est le sens d'évolution ?

Sens d'évolution

Même question si on prépare une solution contenant : $[\text{NH}_3]_{\text{ini}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{NH}_4^+]_{\text{ini}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sens d'évolution

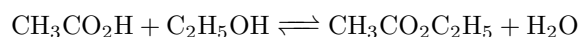
Pour la réaction : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$, $K^\circ = 10^{9,7}$. On prépare une solution contenant : $[\text{Ag}^+]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au contact de chlorure d'argent solide. Quel est le sens d'évolution ?

Sens d'évolution

Même question si on met du chlorure d'argent solide en contact avec de l'eau pure.

Application 10 : déterminer le sens d'évolution

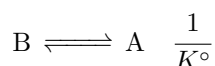
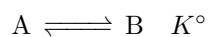
La réaction d'estérification :



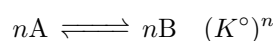
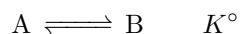
a pour constante d'équilibre $K^\circ = 2,2$. On introduit dans 0,50 L d'un solvant approprié (autre que l'eau) : 1,3 mol d'éthanol, 1,7 mol d'éthanoate d'éthyle, 0,2 mol d'eau et 0,9 mol d'acide éthanoïque. Prévoir le sens d'évolution de la réaction.

2.3.3 Propriété de la constante d'équilibre

Constante d'équilibre de la réaction inverse

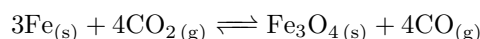


Constante d'équilibre et jeu de nombres stœchiométriques

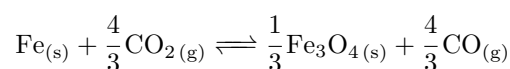


Application 11 : constante d'équilibre et écriture des réactions

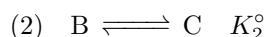
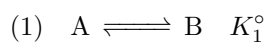
Soit la réaction de constante d'équilibre K° .



Que vaut la constante d'équilibre de la réaction suivante ?



Soit les deux équations de réactions et leurs constantes d'équilibre :



L'équation de la réaction (3) : $A \rightarrow C$ est formellement la somme membre à membre des deux équations précédentes : $(3) = (1) + (2)$. Sa constante d'équilibre vaut :

$$K_3^\circ =$$

Combinaisons linéaires d'équations de réaction

Une équation de réaction (3) est une combinaison linéaire des équations de réaction (1) et (2) si elle s'exprime sous la forme :

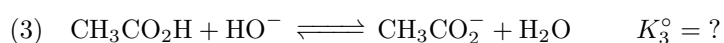
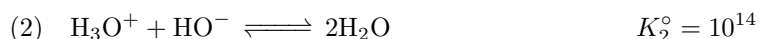
$$(3) = n \times (1) + p \times (2)$$

Sa constante d'équilibre est alors :

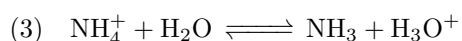
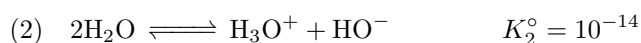
$$K_3^\circ = (K_1^\circ)^n \times (K_2^\circ)^p$$

Démonstration (à connaître)

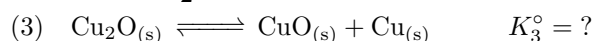
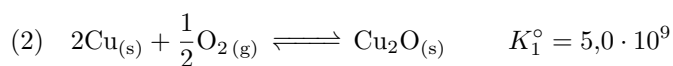
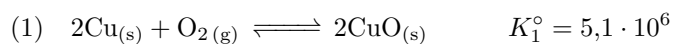
Combinaison d'équations



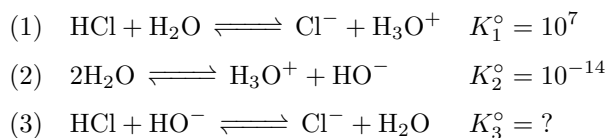
Combinaison d'équations



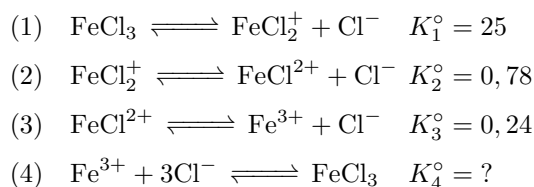
Combinaison d'équations



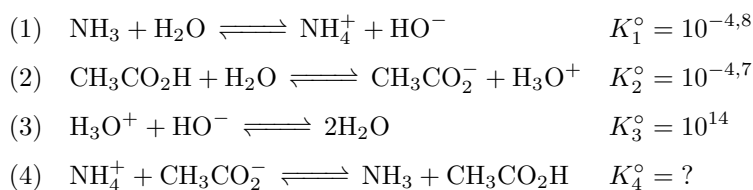
Application 12 : déterminer la constante d'équilibre



Déterminer la constante d'équilibre



Déterminer la constante d'équilibre



2.4 Détermination de l'état d'équilibre

- La détermination de l'état d'équilibre à l'issue d'une transformation consiste à calculer les quantités de matière ou les concentrations des espèces physico-chimiques présentes à l'équilibre.
- Pour cela, il faut calculer l'avancement molaire ou l'avancement volumique à l'équilibre en résolvant l'équation donnée par la condition d'équilibre : $Q_{\text{eq}} = K^\circ$.
- Il est commode de s'aider d'un tableau d'avancement.

Déterminer un état d'équilibre

On introduit dans 1 L d'un solvant approprié (autre que l'eau) : 1,3 mol d'éthanol et 1,3 mol d'acide éthanoinique. La réaction d'estérification : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ a pour constante d'équilibre $K^\circ = 2,2$. Calculer les concentrations à l'équilibre.

Déterminer un état d'équilibre

On introduit dans 1 L d'un solvant approprié (autre que l'eau) : 1,3 mol d'éthanol et 1,3 mol d'éthanoate d'éthyle, 0,2 mol d'eau et 0,9 mol d'acide éthanoïque. La réaction d'estérification : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ a pour constante d'équilibre $K^\circ = 2,2$. Calculer les concentrations à l'équilibre.

Déterminer un état d'équilibre

On dissout de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dans l'eau, de sorte que sa concentration initiale soit : $C_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'acide éthanoïque réagit avec l'eau selon l'équation : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-4,8}$. Calculer les concentrations à l'équilibre.

Déterminer un état d'équilibre

On prépare $V = 1 \text{ L}$ d'une solution contenant initialement $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions Ag^+ et la même quantité d'ions Cl^- . Calculer la quantité de chlorure d'argent qui se dépose, et les concentrations des deux ions à l'équilibre, sachant que $K^\circ = 10^{9,7}$ pour la réaction $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$. La masse molaire du chlorure de sodium est $M = 143,35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.5 Transformation totale ou limitée

Soit une réaction $B \rightleftharpoons R$ en solution diluée :

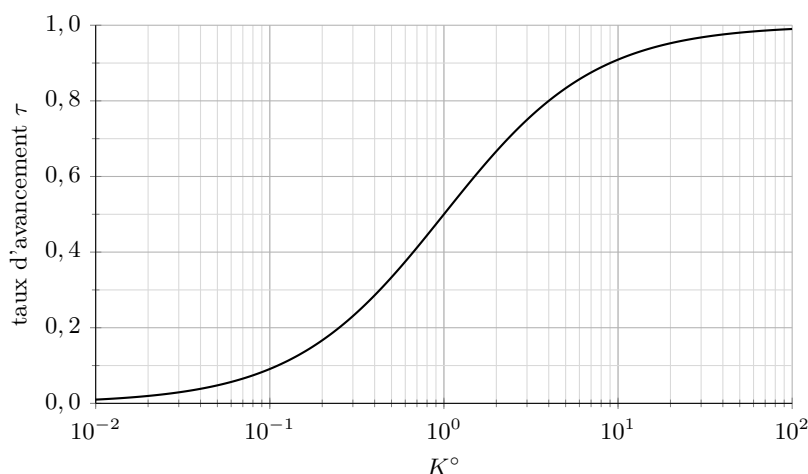
	B	$\rightleftharpoons$	R
introduit	C_0		0
à l'équilibre	$C_0 - y_{eq}$		y_{eq}

À l'équilibre, $K^\circ = Q_{eq} = \frac{y_{eq}}{C_0 - y_{eq}}$, soit : $y_{eq} = \frac{C_0}{1 + 1/K^\circ}$.

Paramètres influençant l'état d'équilibre

La composition du système à l'équilibre dépend de la constante de réaction et de la composition initiale du système.

Le taux d'avancement est : $\tau = \frac{y_{eq}}{C_0} = \frac{1}{1 + 1/K^\circ}$.



Réaction quasi-totale

Une réaction telle que $K^\circ \gg 1$ (en pratique $K^\circ > 10^3$), est généralement **quasi-totale**. Son taux d'avancement à l'équilibre est proche de 1, autrement dit elle se déroule jusqu'à quasi-épuisement du réactif limitant.

Conséquence

Si $K^\circ \gg 1$, on peut faire l'approximation que $\xi_{eq} \approx \xi_{max}$ et que la quantité de réactif limitant à l'équilibre est très faible.

Détermination de l'équilibre pour une réaction quasi-totale

On prépare $V = 1 \text{ L}$ d'une solution contenant initialement $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions Ag^+ et $n_2 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions Cl^- . Calculer la quantité de chlorure d'argent qui se dépose, et les concentrations des deux ions à l'équilibre, sachant que $K^\circ = 10^{9,7}$ pour la réaction $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$.

Réaction très peu avancée

Une réaction telle que $K^\circ \ll 1$ (en pratique $K^\circ < 10^{-3}$), est généralement **très limitée**. Son taux d'avancement à l'équilibre est proche de 0, autrement dit les réactifs ne sont quasiment pas consommés.

Conséquence

Si $K^\circ \ll 1$, on peut faire l'approximation que $\xi_{\text{eq}} \approx 0$ et que les quantités des réactifs à l'équilibre sont quasiment égales à leurs quantités initiales.

Détermination de l'équilibre pour une réaction très limitée

On dissout de l'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dans l'eau, de sorte que sa concentration initiale soit : $C_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'acide éthanóïque réagit avec l'eau selon l'équation : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-4,8}$. Calculer les concentrations à l'équilibre.

2.6 Rupture d'équilibre

Il peut se produire une rupture d'équilibre lorsqu'un des constituants a une activité indépendante de sa quantité (solide ou liquide pur).

Rupture d'équilibre

Il y a rupture d'équilibre lorsqu'un des réactifs s'épuise avant que le quotient réactionnel à l'état final n'atteigne K° . La condition d'équilibre chimique n'est alors pas réalisée : $\xi_{\text{fin}} \neq \xi_{\text{eq}}$.

Exemple de rupture d'équilibre lors d'une dissolution

On dissout introduit 3,5 mol de chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ dans 1 L d'eau. Pour la réaction : $\text{NaCl}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, la constante de réaction est $K^\circ = 38$. Déterminer l'état final.

Conséquence

Que se passe-t-il si on rajoute du $\text{NaCl}_{(\text{s})}$?

3 Annexe : méthode pour résoudre les exercices d'équilibre

Première étape : **décrire la transformation**

Écrire l'équation-bilan de la réaction modéliser la transformation et calculer la valeur numérique de sa constante d'équilibre.

Deuxième étape : **faire un tableau d'avancement**

La première ligne du tableau comporte les quantités de matière ou les concentrations introduites. La seconde ligne donne ces mêmes quantités à l'équilibre, en fonction de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} ou de l'avancement volumique y_{eq} .

Troisième étape : **faire des approximations légitimes**

Simplifier lorsque c'est légitime certaines valeurs à l'équilibre : cas de la réaction peu avancée (les quantités des réactifs n'évoluent quasiment pas) et de la réaction quasiment totale (le réactif limitant est quasiment épuisé et il en reste ε).

Quatrième étape : **résoudre**

Écrire l'expression du quotient réactionnel à l'équilibre en fonction de ξ_{eq} ou y_{eq} , puis résoudre l'équation $Q_{eq} = K^\circ$ pour déterminer ξ_{eq} ou y_{eq} .
Si des hypothèses simplificatrices ont été faites, vérifier que le résultat obtenu n'est pas en contradiction avec elles. Dans le cas contraire, refaire les calculs sans les hypothèses simplificatrices.

Exercices

Application directe du cours

Exercice 1 : bornes de l'avancement d'une réaction

On considère la réaction équilibrée suivante, pour laquelle on précise les quantités de matière introduites à l'état initial. On ne fait aucune hypothèse sur le sens d'évolution réel de la transformation.

	3Fe	+	4CO ₂	$\rightleftharpoons$	Fe ₃ O ₄	+	4CO
$\xi = 0$	2,4		2,8		1,0		3,6

1. Dans le mélange initial, le fer et le dioxyde de carbone sont-ils dans les proportions stœchiométriques ? Si non, quelle devrait être la quantité initiale de CO₂ pour qu'ils le soient, la quantité de fer restant inchangée ?
2. Pour la réaction dans le sens direct, quel est le réactif en défaut ? Même question pour la réaction dans le sens inverse.
3. Écrire un tableau d'avancement. Que dire du signe de ξ en fonction du sens d'évolution du système ?
4. Déterminer alors entre quelles bornes l'avancement chimique peut évoluer au cours de la réaction.

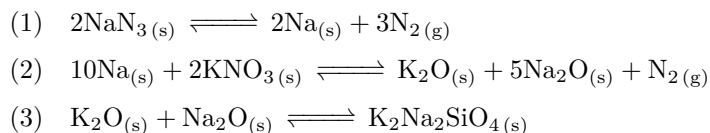
Exercice 2 : réaction de précipitation

On mélange un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration $C_1 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$) de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il apparaît un précipité d'iodure de plomb $\text{PbI}_{2(s)}$.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation.
2. En admettant que cette réaction soit quasiment totale, déterminer les concentrations des espèces en solution à l'état final.
3. Calculer la quantité de matière de solide qui se dépose. La masse molaire de PbI_2 est $461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 3 : réaction ayant lieu dans un airbag

L'airbag présent dans les voitures est un dispositif destiné à amortir les chocs subis par la passager lors d'une collision de la voiture avec un obstacle. Lors d'un impact, la décélération trop rapide du véhicule est détectée par des accéléromètres qui envoient alors un signal électrique à un détonateur. Celui-ci déclenche la décomposition de l'azoture de sodium $\text{NaN}_{3(s)}$ dans une enceinte contenant également du nitrate de potassium et de la silice $\text{SiO}_{2(s)}$ selon une transformation pouvant être modélisée par trois réactions successives totales :



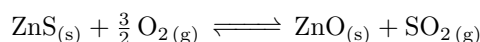
L'airbag contient au départ 65 g d'azoture de sodium.

1. Calculer la quantité de matière de gaz libéré par la réaction (1), supposée totale.
2. En supposant que tout le sodium solide formé dans la réaction (1) réagit dans la réaction (2), calculer la quantité totale de gaz qui est libéré.
3. Exprimer le quotient de réaction de chacune des trois réactions mises en jeu.

élément	H	N	O	Na	Si	K
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1	14	16	23	32	39

Exercice 4 : sens d'évolution d'une réaction

On réalise la transformation modélisée par la réaction suivante en maintenant la pression totale à la valeur $P = 0,56 \text{ bar}$:



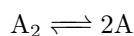
À la température de l'expérience ($T = 5000 \text{ K}$), la constante de réaction vaut $K^\circ = 6$.

1. Déterminer le sens d'évolution dans le cas où le système initial comporte 3,5 mol de ZnS, 0,15 mol de dioxygène, 1,5 mol de ZnO et 1,5 mol de SO_2 .
2. Même question si le système initial comporte 0 mol de ZnS, 1 mol de dioxygène, 1 mol de ZnO et 1 mol de SO_2 .

Entrainement

Exercice 5 : équilibre de dissociation en solution

On considère un équilibre de dissociation :

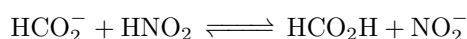


se déroulant en solution. La constante d'équilibre vaut $K^\circ = 1,10 \cdot 10^{-5}$. On réalise une solution de A_2 à $0,770 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans 250 mL de solvant.

1. Sans faire aucune hypothèse, déterminer une équation du second degré vérifiée par l'avancement volumique à l'équilibre y_{eq} .
2. En déduire la composition de la solution à l'équilibre.
3. Calculer le taux d'avancement à l'équilibre. Comment peut-on qualifier la réaction ? Était-ce prévisible ?

Exercice 6 : équilibre d'un système acido-basique

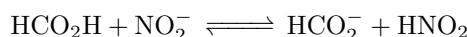
L'évolution d'un système contenant de l'acide méthanoïque HCO_2H , de l'acide nitreux HNO_2 , des ions méthanoate HCO_2^- et des ions nitrite NO_2^- peut être modélisée par la réaction :



donc la constante d'équilibre vaut $K^\circ = 2,8$ à la température de l'expérience. On prépare un mélange contenant ces quatre constituants avec les concentrations initiales suivantes : $[\text{HCO}_2^-]_{\text{ini}} = [\text{HNO}_2]_{\text{ini}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{ini}} = [\text{NO}_2^-]_{\text{ini}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Déterminer le sens d'évolution du système.
2. Déterminer l'avancement volumique à l'équilibre et le taux d'avancement de la réaction. En déduire les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre.

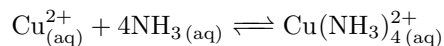
La transformation peut également être modélisée par la réaction suivante :



3. Quelle est sa constante d'équilibre ?
4. Montrer qu'on obtient le même état d'équilibre que dans le premier cas. Est-ce une surprise ?

Exercice 7 : équilibre de complexation

La réaction de formation d'un complexe en solution aqueuse :

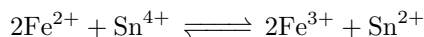


a une constante d'équilibre qui vaut $K^\circ = 7,9 \cdot 10^{12}$. Dans 1 L d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on introduit $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions Cu^{2+} .

1. Montrer que du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(\text{aq})}$ se forme.
2. En faisant une hypothèse raisonnable, déterminer la concentration en complexe à l'équilibre.
3. En déduire la concentration d'ammoniac restant à l'équilibre, puis la quantité d'ions Cu^{2+} .

Exercice 8 : équilibre d'oxydoréduction

Dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Sn^{4+} , il peut se dérouler une transformation modélisée par la réaction :



de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-20}$. On prépare une solution contenant les deux réactifs avec les concentrations initiales : $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ini}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{4+}]_{\text{ini}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Quelle hypothèse raisonnable peut-on faire sur la réaction ? Quelles concentrations peut-on alors estimer dans le système à l'équilibre ?
2. Déterminer l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre, et conclure.

Exercice 9 : influence de la composition initiale

Soit une réaction $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ se déroulant en solution diluée dans un solvant autre que A et B. Sa constante d'équilibre est $K^\circ = 10^3$. On prépare un mélange de composition initiale C_0 en A et $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en B.

1. Établir la relation entre l'avancement volumique à l'équilibre y_{eq} et C_0 .
2. Tracer y_{eq} en fonction de C_0 . En déduire l'influence de C_0 sur la composition à l'équilibre. Conclure.

Exercice 10 : réactions parallèles

On considère deux équilibres parallèles, c'est-à-dire ayant lieu simultanément, en solution dans un solvant approprié :

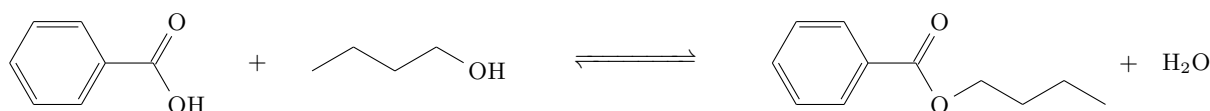


Leurs constantes d'équilibre sont notées K_1° et K_2° respectivement. On introduit initialement n_0 moles de A dans la solution.

1. Exprimer le rapport entre les avancements des deux réactions à l'équilibre, en fonction de K_1° et K_2° .
2. Que peut-on conclure si $K_1^\circ \gg K_2^\circ$?

Exercice 11 : amélioration du rendement d'une réaction

On considère la réaction d'estérification ayant lieu entre le butan-1-ol et l'acide benzoïque, d'équation-bilan :



On effectue la réaction dans un solvant (différent de toutes les espèces en réaction) à partir d'acide carboxylique et d'alcool à la même concentration $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Sachant que cette réaction a une constante d'équilibre de 4, calculer le rendement de la réaction lorsqu'on parvient à l'équilibre.

On cherche à améliorer ce rendement. Une première solution consiste à utiliser le butan-1-ol comme solvant, dans lequel on introduit l'acide benzoïque à la concentration $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. En supposant que la valeur de la constante d'équilibre reste de 4, montrer que le rendement est amélioré, et proposer une justification qualitative.

En 1920, E. DEAN et D. STARK ont mis au point un montage, qui porte aujourd'hui leur nom, qui permet d'améliorer le rendement de la réaction d'une autre façon. Ce montage est composé :

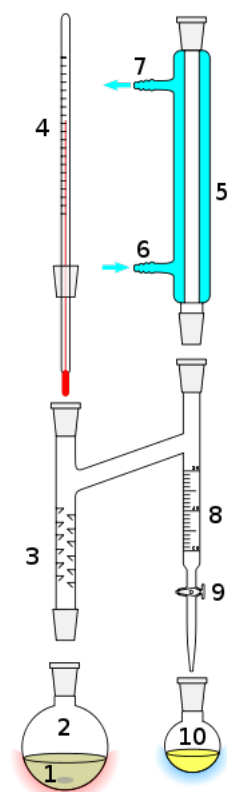
- d'un ballon (2) contenant le mélange réactionnel (1) et chauffé à l'aide d'un chauffe ballon
- d'une colonne à distiller ou colonne de Vigreux (3) surmontée d'un thermomètre (4)
- d'un tube latéral menant à une burette (8)
- d'un réfrigérant à eau (5) surmontant la burette

Le montage est représenté ci-dessous (source : http://fr.wikipedia.org/wiki/Appareil_de_Dean_Stark). Dans le cas de la réaction étudiée, l'acide benzoïque et le benzoate de butyle sont peu volatils, alors que le butanol et l'eau sont vaporisés à la température de l'expérience. L'eau et le butan-1-ol sont faiblement miscibles, et l'eau est plus dense que le butan-1-ol.

3. En analysant le montage, déterminer la nature du liquide qui s'accumule dans la burette latérale.

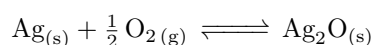
4. Montrer qu'un des constituants du mélange réactionnel, qu'on précisera, en est ainsi extrait.

5. Expliquer pourquoi ce montage permet d'améliorer le rendement de la réaction.



Exercice 12 : entretien de l'argenterie

L'argent métallique en présence de dioxygène peut subir une oxydation modélisée par la réaction :



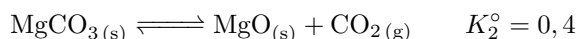
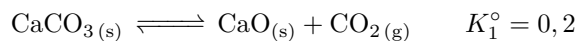
dont la constante d'équilibre vaut $K^\circ = 62,5$ à la température ambiante. L'argent métallique est brillant, alors que l'oxyde d'argent est mat. Déterminer s'il est nécessaire d'astiquer l'argenterie. Indice¹.

1. Il est raisonnable de considérer que l'argenterie est au contact de l'air, dont on connaît la composition et la pression.

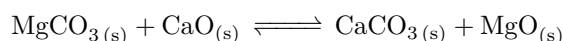
Travaux dirigés

Exercice 1 : évolution d'un système solide

À la température de 1093 K, la décomposition des carbonates de calcium et de magnésium se fait selon les équilibres suivants :



1. Calculer, pour un mélange quelconque de réactifs, la constante d'équilibre à 1093 K de la réaction :

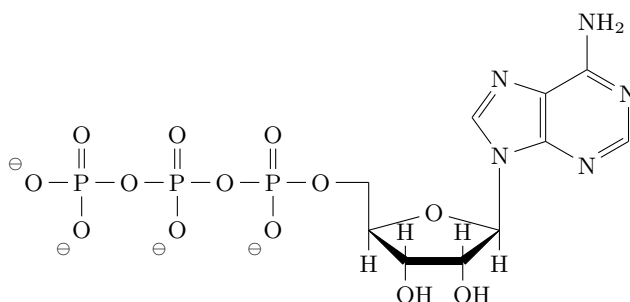


Dans une enceinte portée à 1093 K, on introduit :

- 1 mol de carbonate de magnésium solide,
 - 2 mol de carbonate de calcium solide,
 - 1,5 mol d'oxyde de magnésium solide,
 - 2,5 mol d'oxyde de calcium solide.
2. Calculer le quotient de réaction à l'état initial. Conclure sur le sens d'évolution du système.
3. Comment évolue le quotient réactionnel lorsque la réaction se déroule ? En déduire quel est l'état final.

Exercice 2 : conversion d'ATP en ADP (partiellement d'après Agro-Véto 2013)

La molécule d'ATP (adénosine triphosphate), représentée ci-dessous, est utilisée comme réservoir d'énergie par les cellules, la libération d'énergie se faisant par conversion de l'ATP en ADP. Cette réaction est une hydrolyse, c'est-à-dire une coupure de la molécule en présence d'eau.



La réaction d'hydrolyse de l'ATP en ADP a pour équation bilan :



Sa constante d'équilibre, à 25 °C, est $K_1^\circ = 2,2 \cdot 10^{-2}$. On étudie cette réaction au laboratoire, à la même température et dans un milieu tamponné à pH = 7,0, en partant des concentrations initiales suivantes :

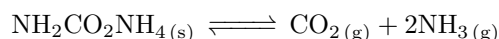
espèce	ATP^{4-}	ADP^{3-}	HPO_4^{2-}
C (mol/L)	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$

On rappelle qu'un milieu tamponné est de pH constant, et que $\text{pH} = 7$ signifie que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. En l'absence de toute considération biologique, déterminer le sens d'évolution du système.
2. Calculer les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre. La situation finale était-elle prévisible ? Commenter et conclure.

Exercice 3 : étude d'un équilibre en phase gazeuse

La dissociation du carbamate d'ammonium solide est modélisée par la réaction d'équation :



À la température de 320 K, la constante d'équilibre vaut $K^\circ = 3,2 \cdot 10^{-2}$. Dans un récipient de 10 L maintenu à 320 K, on fait le vide. Une fois que tout l'air a été extrait, on y introduit 0,50 mol de carbamate d'ammonium solide. On constate que la pression dans le récipient augmente jusqu'à se stabiliser, et qu'il reste du solide au fond du récipient.

1. À l'aide d'un tableau d'avancement, montrer qu'il existe une relation simple entre les pressions partielles des deux espèces gazeuses formées, quel que soit l'avancement.
2. Calculer les pressions partielles des deux gaz à l'équilibre, et la pression totale.

À cette température, la pression (en pascal) est reliée à la quantité de matière (en mole) par l'expression : $P = 2,66 \cdot 10^5 \times n$.

3. Déterminer la valeur de l'avancement à l'équilibre.
4. Quel aurait été l'état final si on avait introduit au départ 50 fois moins de carbamate d'ammonium ?