

# 1 – DESCRIPTION D'UN SYSTÈME EN RÉACTION ÉQUILIBRE CHIMIQUE

LA DESCRIPTION DES SYSTÈMES CHIMIQUES a réellement émergé en tant que science vers la fin du 18<sup>e</sup> siècle, avec l'isolement de substances pures bien identifiées, nommées et caractérisées. L'énoncé de la conservation de matière (en fait de la masse) et l'utilisation d'une nomenclature systématique par LAVOISIER fait considérer celui-ci comme le premier chimiste moderne, bien qu'en réalité ses travaux ne soient que l'aboutissement d'une longue série d'études et d'expériences menées dans toute l'Europe par de nombreux chimistes. Il faut néanmoins garder à l'esprit que l'existence des atomes, et donc la description des substances chimiques comme des associations d'un nombre fini d'éléments, n'a été admise de façon définitive qu'un siècle plus tard, malgré les suppositions en ce sens d'AVOGADRO et DALTON au début du 19<sup>e</sup> siècle.

Ce n'est donc que vers la fin du 18<sup>e</sup> siècle que le concept de réaction chimique a été proprement défini et étudié. Un pas important a été franchi lorsque BERTHOLLET a réalisé que le sens d'une transformation chimique pouvait être inversé en jouant sur les conditions expérimentales. La dissolution du carbonate de sodium dans l'eau était bien connue, mais BERTHOLLET a compris que la réaction était un équilibre en observant le phénomène de dissolution et de reprecipitation du carbonate de sodium sur les bords d'un lac salé en Égypte (il était l'un des nombreux savants qui ont accompagné BONAPARTE lors de la campagne d'Égypte). La notion d'équilibre chimique a permis l'essor de l'industrie chimique, puisqu'il était possible, moyennant un choix judicieux des conditions opératoires, de réaliser presque n'importe quelle réaction.

La notion d'équilibre chimique a été fortement théorisée dans la deuxième partie du 19<sup>e</sup> siècle, avec l'essor de la thermodynamique chimique.



Traité élémentaire de chimie, 1889

Antoine Laurent de LAVOISIER (1742 - 1794)



dessin : H. Rousseau, gravure : E. Thomas, 1889

Claude-Louis BERTHOLLET (1748 - 1822)

## Plan du chapitre

<b>1 Description d'un système en réaction</b>	<b>3</b>
1.1 Composition d'un système	3
1.2 Évolution d'un système	5
<b>2 Sens d'évolution et état d'équilibre d'un système chimique</b>	<b>10</b>
2.1 Équilibre chimique	11
2.2 Activité d'une espèce chimique	12
2.3 Quotient de réaction	14
2.4 Évolution d'un système vers l'état d'équilibre	15
2.5 Détermination de l'état d'équilibre	17
2.6 Transformation totale ou limitée	20
2.7 Rupture d'équilibre	23
<b>3 Annexe : méthode pour résoudre les exercices d'équilibre</b>	<b>24</b>

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

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

Protégé par la licence Creative Commons

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

# 1 Description d'un système en réaction

## 1.1 Composition d'un système

### 1.1.1 Espèce physico-chimique

On appelle espèce physico-chimique une **espèce chimique dans un état physique donné**. Les états physiques les plus courants en chimie sont les trois états physiques usuels : solide, liquide ou gazeux, ainsi que l'état dissous dans un solvant.

Par exemple, les espèces physico-chimiques présentes dans l'air sont majoritairement : le diazote, le dioxygène et l'argon gazeux  $N_{2(g)}$ ,  $O_{2(g)}$  et  $Ar_{(g)}$ , ainsi que des traces de vapeur d'eau  $H_2O_{(g)}$ , mais aussi éventuellement de l'eau liquide  $H_2O_{(l)}$ , voire solide selon les conditions météorologiques  $H_2O_{(s)}$ .

Dans un marais salant, les espèces physico-chimiques majoritaires sont l'eau liquide  $H_2O_{(l)}$ , le chlorure de sodium dissous  $(Na^+ + Cl^-)_{eq}$ , ainsi que du chlorure de sodium solide  $NaCl_{(s)}$ .

La précision de l'état physique est fondamentale, car la réactivité des espèces n'est pas du tout la même selon son état physique.

### 1.1.2 Fractions molaires

L'outil le plus général pour décrire la composition d'un système est la fraction molaire. La fraction molaire d'un constituant physico-chimique dans un mélange est proportion molaire de ce constituant dans le mélange.

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 :  $n_{tot} = n_1 + n_2 + \dots + n_p = \sum_{k=1}^p n_k$ . On appelle fraction molaire de l'espèce  $A_j$  la quantité :

$$x_j = \frac{n_j}{n_{tot}} \quad (1)$$

Il est évident que la somme de toutes les fractions molaires des constituants du mélange est égale à 1, autrement dit que la totalité des constituants du mélange totalise 100% de son contenu :

$$\sum_{j=1}^N x_j = 1$$

Par exemple, dans un alliage préparé en mélangeant 10 g de cuivre et 15 g de zinc, les quantités de matières des deux métaux sont respectivement :  $n_{Cu} = m_{Cu}/M_{Cu} = 10/63,55 = 0,157$  mol et  $n_{Zn} = m_{Zn}/M_{Zn} = 15/65,39 = 0,229$  mol. Les fractions molaires des deux métaux dans l'alliage sont donc :

$$x_{Cu} = \frac{n_{Cu}}{n_{Cu} + n_{Zn}} = 0,407 \quad \text{et} \quad x_{Zn} = 1 - x_{Cu} = 0,593$$

### 1.1.3 Fractions massiques

Lors de la préparation d'un mélange, le plus naturel est de mesurer les quantités introduites par pesée : il existe un appareil très simple qui mesure la masse (une balance), alors qu'il n'existe pas d'appareil qui mesure la quantité de matière. En conséquence, ce qui est souvent accessible le plus facilement est la proportion massique des différents constituants dans le mélange.

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 :  $m_{tot} = m_1 + m_2 + \dots + m_p = \sum_{k=1}^p m_k$ . On appelle fraction massique de l'espèce  $A_j$  la quantité :

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

Comme dans le cas de la fraction molaire, la somme de toutes les fractions massiques des constituants du mélange est égale à 1 :

$$\sum_{j=1}^N w_j = 1$$

Si on reprend l'exemple de l'alliage de cuivre et de zinc, les fractions massiques sont :

$$w_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{Zn}}} = 0,40 \quad \text{et} \quad w_{\text{Zn}} = 1 - w_{\text{Cu}} = 0,60$$

Les fractions massiques ne sont donc pas égales aux fractions molaires. Dans l'exemple de l'alliage, elles sont cependant très proches, car les masses molaires des deux constituants sont très proches.

#### 1.1.4 Pression partielle

Comme on le verra plus précisément dans le cours de thermodynamique, 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 d'entre elles contribue à la pression totale. La contribution  $P_j$  du gaz n<sup>o</sup>  $j$  à la pression totale s'appelle la **pression partielle** de ce gaz.

Il est logique de supposer que si une espèce  $A_j$  constitue 20% (en quantité de matière) d'un mélange, autrement dit que 20% des molécules du mélange sont des molécules de  $A_j$ , alors 20% des chocs sur la surface sont dus aux molécules de  $A_j$ , autrement dit que  $A_j$  contribue à la pression totale à hauteur de sa proportion dans le mélange. Par conséquent, la pression partielle du gaz n<sup>o</sup>  $j$  dans un mélange de pression totale  $P_{\text{tot}}$  est :

$$P_j = x_j \times P_{\text{tot}} \quad (2)$$

Il est évident que la pression totale est la somme des contribution de toutes les espèces du mélange, soit :

$$\sum_{j=1}^N P_j = P_{\text{tot}}$$

L'unité légale de la pression est le pascal Pa. En chimie, on utilise souvent le bar, avec la conversion : 1 bar =  $1 \cdot 10^5$  Pa. Attention cependant : dès qu'on doit utiliser une loi physique, il faut impérativement convertir tous les bars en pascals.

Par exemple, l'air est constitué d'environ 78% de diazote  $\text{N}_2$ , 21% de dioxygène  $\text{O}_2$  et 1% d'argon Ar (proportions molaires). La pression atmosphérique standard étant 1,013 bar, on peut calculer les pressions partielles des constituants de l'air :  $P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P_{\text{tot}} = 0,78 \times 1,013 = 0,79 \text{ bar} = 0,79 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P_{\text{tot}} = 0,21 \times 1,013 = 0,21 \text{ bar} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{Ar}} = x_{\text{Ar}} P_{\text{tot}} = 0,01 \text{ bar} = 0,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

#### 1.1.5 Concentrations en quantité de matière

La concentration n'a d'utilité que lorsqu'une espèce est minoritaire dans un très grand volume. On peut l'utiliser pour une espèce dissoute, appelé un **soluté**, en faible quantité dans un grand volume d'un liquide, le **solvant**. On peut aussi l'utiliser pour un gaz dans un grand volume total.

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

$$C = \frac{n}{V} \quad (3)$$

L'unité usuelle est le  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; elle est privilégiée pour sa praticité (on travaille plus couramment sur des volumes de l'ordre du litre ou d'une fraction de litre). Cependant, l'unité légale est le  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , qui doit être impérativement utilisée si les raisonnements mettent en jeu des équations physiques.

La conversion entre les deux unités est :  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ . Il est nécessaire de pouvoir passer sans erreur d'une unité à l'autre. Cela se retrouve facilement avec du bon sens. Dans  $V = 1 \text{ L}$  d'une solution de concentration  $C$ , il y a une quantité de matière  $n = CV$  de soluté. Un volume de  $V' = 1 \text{ m}^3$  de cette même solution est constituée de  $1 \cdot 10^3 \text{ L}$  contenant chacun une quantité  $n$  de soluté, soit en tout une quantité  $10^3 n$ . La concentration de la solution est alors :  $10^3 n / V' = 1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

On peut aussi définir la concentration en masse. Si une masse  $m$  de soluté est dissoute dans un volume  $V$  de solvant, la concentration en masse est :  $c = m/V$ . Le lien entre concentration en masse et concentration en quantité de matière fait intervenir la masse molaire  $M$  :  $c = C \times M$ , en prenant garde aux unités.

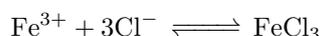
## 1.2 Évolution d'un système

### 1.2.1 Réaction chimique

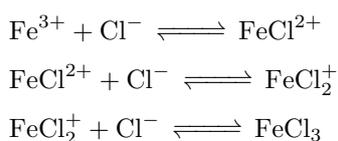
On parle de transformation lorsque la composition physico-chimique du système évolue. On distingue deux types de transformations, qui ne sont pas exclusives l'une de l'autre :

- au cours d'une transformation physique, on observe un changement d'état physique d'un ou plusieurs constituants,
- lors d'une transformation chimique, il y a apparition ou disparition d'un ou plusieurs constituants.

Lors d'une transformation chimique, les composés chimiques initialement présents dans un milieu, appelés les **réactifs**, sont convertis en d'autres composés chimiques, appelés les **produits**. Une transformation chimique peut être modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques, qui peuvent se dérouler simultanément ou successivement dans le milieu réactionnel. Le modèle utilisé dépend de la finesse de la description dont on a besoin. Par exemple lors du mélange de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Cl}^-$ , il apparaît  $\text{FeCl}_3$ , selon une réaction d'équation :



On peut cependant décrire la transformation en prenant en compte que l'arrivée des ions chlorure ne se fait pas simultanément mais successivement, ce qui conduit à écrire les trois réactions :



### 1.2.2 Nombres stœchiométriques

Chaque réaction chimique laisse les atomes inchangés en nature et en nombre ; il y a **conservation de la matière**. En revanche, l'arrangement électronique des édifices chimiques est modifié : ionisation d'atomes, rupture de liaisons covalentes ou non covalentes, création de liaisons, etc. En d'autres termes, une transformation chimique ne met en jeu que la répartition des atomes dans les édifices chimiques, et non pas leur nature<sup>1</sup>, ce qui revient à dire qu'une réaction chimique affecte les liaisons entre les atomes ou les états d'ionisation de ceux-ci.

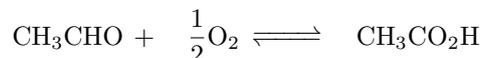
L'ajustement d'une équation-bilan consiste à ajouter devant les différentes espèces des nombres, appelé les **nombres stœchiométriques** (ou anciennement coefficients stœchiométriques), de sorte que les lois de conservations (conservation du nombre d'atome de chaque élément et conservation de la charge) soient respectées. Par exemple, la réaction de formation de l'hydroxyde de fer (III) nécessite 3 ions  $\text{HO}^-$  pour chaque ion  $\text{Fe}^{3+}$  mis en jeu, soit :

---

1. Les réactions nucléaires, en revanche, entraînent des modifications au niveau du noyau des atomes, et n'obéissent pas à la conservation de la matière. La nature chimique des atomes peut être modifiée.

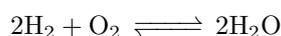


De même, la conservation de l'oxygène dans l'équation de l'oxydation de l'éthanal en acide éthanoïque nécessite d'ajouter un nombre 1/2 devant  $\text{O}_2$  :



On peut remarquer dans cet exemple que l'ajustement de l'équation-bilan ne se base pas sur une lecture de la réaction à l'échelle moléculaire, car 1/2 molécule de  $\text{O}_2$  n'a pas de sens. La lecture se fait au niveau macroscopique : la réaction consomme deux fois moins de  $\text{O}_2$  que d'éthanal.

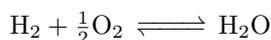
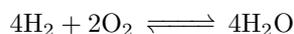
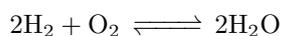
En d'autres termes, les nombres stœchiométriques indiquent les proportions dans lesquelles les réactifs réagissent, et les proportions des produits qu'on obtient. Considérons l'équation de la réaction de formation de l'eau :



Le jeu de nombres stœchiométriques indique que :

- si 1 mol de  $\text{O}_2$  est consommée, alors 2 mol de  $\text{H}_2$  sont consommées et 2 mol d'eau sont formées ;
- si 1 mol de  $\text{H}_2$  est consommée, alors 0,5 mol de  $\text{O}_2$  sont consommées et 1 mol d'eau sont formées ;
- si 3 mol d'eau sont formées, alors 3 mol de  $\text{H}_2$  et 1,5 mol de  $\text{O}_2$  sont consommées.

Les nombres stœchiométriques d'une équation-bilan ne sont pas uniques, mais sont définis à un facteur multiplicatif près, ce qui laisse inchangées les proportions des réactifs et des produits. L'équation précédente peut tout aussi bien s'écrire :



ou tout autre jeu de coefficients stœchiométriques qui respectent les proportions des quantités de matière des espèces mises en jeu<sup>2</sup>.

Les nombres stœchiométriques sont une caractéristique de la réaction, indépendante de l'expérimentateur. En revanche, les quantités de réactifs introduites sont librement choisies par l'expérimentateur. Ainsi, pour réaliser la synthèse de l'eau, on peut introduire 2 moles de  $\text{H}_2$  et 1 mole de  $\text{O}_2$ , ou 2 moles de  $\text{H}_2$  et 2 moles de  $\text{O}_2$ , ou toute autre quantité. En revanche, les proportions dans lesquelles les réactifs réagissent sont toujours les mêmes : il réagit deux fois plus de  $\text{H}_2$  que de  $\text{O}_2$ .

Les coefficients stœchiométriques sont totalement indépendants indépendants de l'expérimentateur et donc indépendants des quantités de réactifs introduits dans le milieu réactionnel.

---

2. Un usage fréquent est d'écrire les équations-bilan avec les plus petits coefficients stœchiométriques entiers possibles. Un autre usage préconise de faire en sorte que le plus petit coefficient stœchiométrique soit égal à 1. Cependant, dans certains domaines de la chimie, d'autres usages sont en vigueur ; ainsi dans l'étude de l'oxydation par l'air, il est usuel d'attribuer un coefficient stœchiométrique égal à 1 au dioxygène *dioxygene* responsable de l'oxydation

### 1.2.3 Avancement chimique

Un expérimentateur réalise un mélange de dihydrogène et de dioxygène gazeux de quantité de matière respectives  $n_1$  et  $n_2$ . Il désire suivre l'évolution des quantités de matière au cours de la réaction de synthèse de l'eau.

Les nombres stœchiométriques indiquent que si 1 mol de  $O_2$  réagit, alors 2 mol de  $H_2$  réagissent et 2 mol de  $H_2O$  se forment, ou d'une façon plus générale si  $\xi$  mol<sup>3</sup> de  $O_2$  réagissent, alors  $2\xi$  mol de  $H_2$  réagissent et il se forme  $2\xi$  mol de  $H_2O$ . Ceci peut s'écrire sous forme d'un **tableau d'avancement** :

	$2H_2$	+	$O_2$	=	$2H_2O$
introduit	$n_1$		$n_2$		0
en cours de réaction	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		$2\xi$

Ceci se généralise à une équation de réaction quelconque avec des nombres stœchiométriques quelconques : on peut écrire un tableau d'avancement en exprimant les variations des quantités de matière en fonction d'un unique paramètre : l'avancement chimique (en mole).

	$bB$	+	$dD$	$\rightleftharpoons$	$rR$	+	$tT$
introduit	$n_1$		$n_2$		$n_3$		$n_4$
en cours de réaction	$n_1 - b\xi$		$n_2 - d\xi$		$n_3 + r\xi$		$n_4 + t\xi$

Pour la réaction de formation d'hydroxide de fer (III) à partir d'un mélange de 1,5 mol de  $Fe^{3+}$  et 5 mol d'ions  $HO^-$ , le tableau s'écrit :

	$Fe^{3+}$	+	$3HO^-$	$\rightleftharpoons$	$Fe(OH)_3(s)$
introduit	1,5		5,0		0
en cours de réaction	$1,5 - \xi$		$5,0 - 3\xi$		$\xi$

Si on connaît la quantité à l'état final d'une des espèces en réaction, on peut en déduire les quantités de toutes les espèces à l'état final. Ainsi, partant d'un mélange de 1,5 mol d'ions  $Ag^+$  et de 5,0 mol d'ion cyanure, on forme le complexe  $Ag(CN)_2^-$  ; par une mesure appropriée, on détermine qu'il reste 3,8 mol d'ion cyanure à l'état final. Écrivons le tableau d'avancement :

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

Comme  $n_{CN^- fin} = 3,8$  mol, on a :  $5,0 - 2\xi_{fin} = 3,8$ , soit  $\xi_{fin} = 0,6$  mol. On en déduit qu'à l'état final il reste  $1,5 - 0,6 = 0,9$  mol d'ions  $Ag^+$  et qu'il s'est formé 0,6 mol de  $Ag(CN)_2^-$ .

Considérons maintenant la réduction de l'ion  $Ce^{4+}$  par l'ion  $Tl^+$ , pour former les ions  $Ce^{3+}$  et  $Tl^{3+}$ . Partant d'une situation initiale dans laquelle toutes les espèces sont présentes, la réaction peut aller *a priori* dans un sens ou dans l'autre.

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

3.  $\xi$  est la lettre grecque minuscule conventionnellement utilisée pour décrire les évolutions des quantités de matière en cours de réaction. Elle se prononce « ksi ».

Supposons qu'on détermine par une méthode appropriée que la quantité finale de  $\text{Ce}^{4+}$  est de 4 mol, autrement dit que cet ion a été formé au cours de la transformation. Cela signifie que les espèces à gauche de la flèche sont en réalité les produits et les espèces à droite sont les réactifs. Il est inutile de changer l'écriture de la réaction pour raisonner. En effet, il suffit de poser que  $3,0 - 2\xi_{\text{fin}} = 4$  soit  $\xi = -0,5$  mol. Toutes les autres quantités à l'état final s'en déduisent.

En définitive, l'avancement est algébrique. Son signe indique le sens réel dans lequel la réaction a eu lieu :

- $\xi > 0$  si la réaction a réellement lieu dans le sens réactifs  $\rightarrow$  produits,
- $\xi < 0$  si la réaction a en fait lieu dans le sens produits  $\rightarrow$  réactifs.

### 1.2.4 Variation des quantités de matière

Pour la réaction :  $b\text{B} + d\text{D} \rightleftharpoons r\text{R} + t\text{T}$ , dont le tableau d'avancement a été écrit au paragraphe précédent, 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 variations des quantités de matière des produits sont :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta n_{\text{R}} = (n_3 + r\xi) - n_3 = +r\xi \\ \Delta n_{\text{T}} = (n_4 + t\xi) - n_4 = +t\xi \end{array} \right\} \Rightarrow \xi = \frac{\Delta n_{\text{R}}}{+r} = \frac{\Delta n_{\text{T}}}{+t}$$

On constate que l'expression de  $\xi$  est la même pour les réactifs et les produits, à l'exception d'un signe. On peut donner une formule unique, à condition de définir le **nombre stœchiométrique algébrique**  $\nu^4$ , qui est le nombre stœchiométrique habituel affublé d'un signe.

Le **nombre stœchiométrique algébrique**  $\nu$  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

Par exemple, pour la réaction d'équation-bilan  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ , les nombres stœchiométriques algébriques sont :  $\nu_{\text{H}_2} = -2$ ,  $\nu_{\text{O}_2} = -1$  et  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = +1$ .

Avec cette convention, on peut écrire une formule unique reliant l'avancement chimique à la variation de quantité de matière d'une espèce quelconque, réactif ou produit :

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

### 1.2.5 Réactif limitant et mélange stœchiométrique

Considérons la réaction de réduction des ions  $\text{Ce}^{4+}$  par les ions  $\text{Tl}^+$ , et déterminons la valeur maximale possible de l'avancement dans trois cas différents, correspondant à trois compositions initiales différentes. Dans le premier cas :

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

4.  $\nu$ , prononcé « nu », est la lettre grecque minuscule usuellement utilisée pour désigner le nombre stœchiométrique algébrique.

Si les ions  $\text{Ce}^{4+}$  s'épuisent, alors  $3 - 2\xi = 0$ , soit  $\xi = 1,5$  mol ; la quantité de  $\text{Tl}^+$  est alors  $1 - \xi = -0,5$  mol ce qui est bien sûr impossible. Si en revanche les ions  $\text{Tl}^+$  s'épuisent, alors  $1 - \xi = 0$  soit  $\xi = 1$  mol et il reste  $3 - 2\xi = 1$  mol d'ions  $\text{Ce}^{4+}$ , ce qui est possible. On en déduit que l'avancement maximal possible est  $\xi_{\max} = 1$  mol, autrement dit que l'avancement est limité par la quantité initiale d'ions  $\text{Tl}^+$ . Précisons que ceci ne signifie pas que cette valeur de  $\xi$  sera effectivement atteinte.

Dans le deuxième cas ci-dessous, il est facile de constater que l'épuisement des ions  $\text{Tl}^+$  correspond à une valeur  $\xi = 2$  mol pour laquelle la quantité d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  est égale à  $-1$  mol, ce qui est impossible. L'avancement est donc limité par la quantité initiale de cation  $\text{Ce}^{4+}$ , qui s'épuisent pour  $\xi_{\max} = 1,5$  mol ; il reste alors 0,5 mol d'ions  $\text{Tl}^+$ .

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

En définitive, la valeur maximale possible de l'avancement dépend des quantités des réactifs introduites au départ. On appelle **réactif limitant** ou **réactif en défaut** le réactif qui s'épuise le premier, c'est-à-dire celui dont la quantité de matière s'annule pour la plus petite valeur de  $\xi$ . On dit que le ou les autres réactifs sont introduits **en excès**.

Considérons maintenant la situation suivante, dans laquelle il est aisé de constater que les deux réactifs s'épuisent par la même valeur de  $\xi = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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

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

### 1.2.6 Avancement volumique

Une situation fréquente est de mener une réaction dans un milieu de volume  $V$  constant, par exemple un certain volume de solvant<sup>5</sup>. Si le volume du milieu réactionnel est constant, alors la quantité de matière  $n$  d'une espèce donnée et sa concentration  $C = n/V$  sont proportionnelles avec un facteur de proportionnalité qui est toujours le même lors de la réaction. Considérons alors le tableau d'avancement de la réduction du diiode par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  :

	$2\text{Fe}^{2+}$	+	$\text{I}_2$	=	$2\text{Fe}^{3+}$	+	$2\text{I}^-$
introduit	$n_1$		$n_2$		$n_3$		$n_4$
en cours de réaction	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		$n_3 + 2\xi$		$n_4 + 2\xi$

Si on divise tous les termes par le volume  $V$  de la solution, on fait apparaître à la première ligne les concentrations introduites des différentes espèces, et à la seconde ligne leur évolution en fonction de  $\xi/V$ .

	$2\text{Fe}^{2+}$	+	$\text{I}_2$	=	$2\text{Fe}^{3+}$	+	$2\text{I}^-$
introduit	$C_1 = n_1/V$		$C_2 = n_2/V$		$C_3 = n_3/V$		$C_4 = n_4/V$
en cours de réaction	$C_1 - 2\xi/V$		$C_2 - \xi/V$		$C_3 + 2\xi/V$		$C_4 + 2\xi/V$

5. Notons qu'un titrage ne correspond pas à cette situation, puisqu'on ajoute des volumes croissants de solution titrante au cours du titrage.

Comme le volume est constant, le terme  $\xi/V$  varie uniquement parce que  $\xi$  varie, autrement dit le terme  $\xi/V$  décrit aussi bien l'évolution du système que  $\xi$ . On peut donc aussi bien raisonner avec  $\xi$  qu'avec  $\xi/V$ . Insistons sur le fait que si le volume n'est pas constant, alors  $\xi/V$  peut varier sans que  $\xi$  ne varie, autrement dit  $\xi/V$  peut varier alors que la réaction n'a pas eu lieu ; dans ce cas le paramètre  $\xi/V$  n'est pas pertinent pour décrire l'évolution chimique du système.

Si le volume  $V$  du mélange réactionnel est constant, on peut suivre l'évolution de la réaction à l'aide de l'**avancement volumique** (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), défini par :

$$y = \frac{\xi}{V} \quad (4)$$

### 1.2.7 Taux d'avancement

On a mis en évidence précédemment que l'avancement ne peut excéder une certaine valeur  $\xi_{\max}$ , atteinte lorsque le réactif en défaut est épuisé. Cette valeur est *a priori* différente de l'avancement  $\xi_{\text{fin}}$  atteint à l'état final. On appelle **taux d'avancement** (ou taux de conversion) le rapport entre l'avancement effectivement atteint et l'avancement maximal possible :

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = \frac{y}{y_{\max}} \quad (5)$$

Considérons l'exemple suivant de formation d'un complexe des ions argent.

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

Il est immédiat que le réactif limitant est l'ion cyanure ; l'avancement maximal est donc :  $\xi_{\max} = 0,4 \text{ mol}$ . Supposons maintenant que la quantité de complexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  à l'état final soit de  $0,2 \text{ mol}$  ; on en déduit  $\xi_{\text{fin}} = 0,2 \text{ mol}$ . Le taux d'avancement est alors :  $\tau = \xi_{\text{fin}}/\xi_{\max} = 0,2/0,4 = 0,5 = 50\%$ .

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

L'étude des réactions chimiques montre qu'elles revêtent deux aspects fondamentaux, complémentaires et largement indépendants : l'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique.

La thermodynamique chimique permet de déterminer si une réaction est ou non possible. Par exemple, la réaction de synthèse de l'eau :  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  est **thermodynamiquement favorable** à l'état gazeux, c'est-à-dire que les réactifs ont tendance à évoluer **spontanément** vers le produit avec un taux d'avancement très élevé. Dans ce cas particulier, la réaction est si favorable qu'elle évolue jusqu'à épuisement du réactif limitant. En revanche, la réaction inverse à l'état gazeux :  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  est thermodynamiquement défavorable, c'est-à-dire que la formation des produits se fait de façon marginale, et même nulle dans ce cas particulier<sup>6</sup>.

L'aspect cinétique consiste à s'interroger sur la vitesse à laquelle une réaction chimique se déroule : si une réaction est thermodynamiquement possible, en combien de temps a-t-elle lieu ?<sup>7</sup>. Par exemple, la réaction de synthèse de l'eau en phase gazeuse :  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  est extrêmement lente. Elle ne peut se faire qu'en présence d'un apport extérieur d'énergie (flamme, étincelle...). *A contrario*, si on mélange des ions chlorure et

6. La réaction peut se faire par électrolyse en phase liquide. Cela ne correspond pas à un processus spontané, puisque l'électrolyse consiste précisément à imposer une réaction dans le sens défavorable thermodynamiquement.

7. Si la réaction est thermodynamiquement impossible, il n'y a évidemment pas lieu de s'interroger sur sa vitesse.

des ions argent, il apparaît instantanément<sup>8</sup> un précipité blanc de chlorure d'argent, qui noircit à la lumière :  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^- = \text{AgCl}_{(\text{s})}$ .

Les deux aspects des réactions chimiques seront étudiés en classe de BCPST. L'aspect thermodynamique sera abordé en première année dans le cadre particulier des réactions en solution aqueuses (réactions acido-basiques et réaction d'oxydoréduction), puis complété en seconde année dans le cas général. L'aspect cinétique sera étudié au deuxième semestre de la première année.

## 2.1 Équilibre chimique

### 2.1.1 Mise en évidence

Considérons la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque par l'éthanol, d'équation-bilan :



et étudions, dans un solvant organique n'intervenant pas dans l'équation-bilan, l'évolution des concentrations des espèces en réaction au cours du temps.

Dans une première expérience, on mélange initialement l'acide éthanoïque et l'éthanol en concentrations égales  $C_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La réaction qui se déroule produit de l'ester et de l'eau (donc de la gauche vers la droite dans l'équation précédente. Les concentrations des espèces présentes au cours du temps ont l'allure présentée sur la figure 1a. On constate que la concentration des réactifs (acide éthanoïque et éthanol) ne s'annule pas, même après un temps très long, mais se stabilise à une valeur particulière.

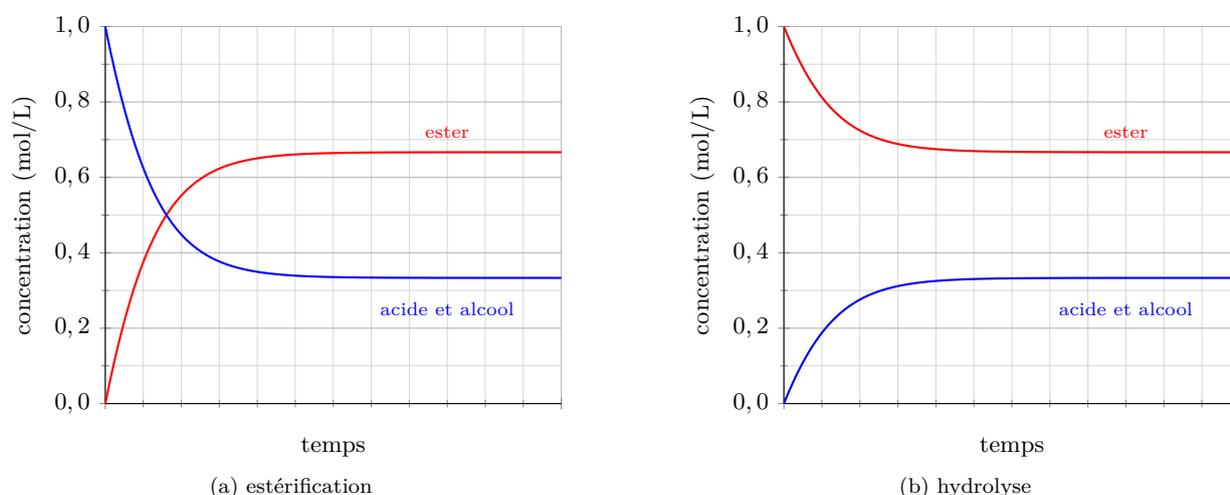


FIGURE 1 – Réactions d'estérification et d'hydrolyse.

Dans une seconde expérience, on mélange initialement de l'eau et de l'éthanoate d'éthyle en concentrations égales  $C_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , et on suit comme précédemment les concentrations des espèces au cours du temps lors de la réaction d'hydrolyse de l'ester (figure 1b). On constate d'une part que de l'acide éthanoïque et de l'éthanol apparaissent, ce qui signifie que la réaction a maintenant lieu dans le sens inverse, donc de la droite vers la gauche dans l'équation de la réaction. En outre, les concentrations à l'état final sont les mêmes que dans le cas précédent.

8. Le qualificatif « instantanément » doit être utilisé avec précaution. En effet, l'appréciation de la rapidité d'une réaction chimique dépend de la technique d'étude utilisée. La précipitation du chlorure d'argent paraît immédiate à notre œil. Cependant, on sait étudier des réactions chimiques qui ne durent que  $1 \cdot 10^{-11} \text{ s}$  (soit 10 ps). À cette échelle de temps, la formation de AgCl paraîtrait lente, voire très lente; en revanche, le transfert d'un électron au niveau de la rhodopsine, la protéine de l'œil responsable de la vision, se fait en environ 1 ps, ce qui est très rapide, même pour les techniques d'étude les plus modernes.

Ces deux expériences mettent en évidence que la réaction d'estérification peut avoir lieu dans les deux sens ; c'est une réaction **renversible**. En faisant varier les concentrations initiales des différentes espèces, on peut mettre en évidence qu'un mélange d'acide éthanoïque, d'éthanol, d'éthanoate d'éthyle et d'eau conduit toujours, après un certain temps, à une **stabilisation des concentrations** ; l'état atteint est un **état d'équilibre**. La transformation est donc un équilibre chimique, symbolisé par une double flèche<sup>9</sup>.

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 macroscopique, on a vu que le système parvient à un état d'équilibre, où les concentrations n'évoluent plus. Cependant, au hasard des rencontres entre les particules, les réactions dans le sens (1)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{v_1} \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , et dans le sens (-1)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{v_{-1}} \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  continuent d'avoir lieu avec les vitesses  $v_1$  et  $v_{-1}$ . Comme on le verra ultérieurement, la vitesse de réaction dépend des concentrations des réactifs. On a alors trois situations :

- s'il y a « beaucoup » d'acide éthanoïque et d'éthanol par rapport à l'ester et à l'eau, alors  $v_1 > v_{-1}$  et le système évolue dans le sens de la formation de l'ester à l'échelle macroscopique ;
- inversement, s'il y a « peu » d'acide éthanoïque et d'éthanol par rapport à l'ester et à l'eau, alors  $v_{-1} > v_1$  et le système évolue dans le sens de la formation de l'acide et de l'alcool à l'échelle macroscopique ;
- enfin, si  $v_1 = v_{-1}$ , les réactions dans un sens et dans l'autre ont des effets qui se compensent, et on n'observe pas de transformation à l'échelle macroscopique.

L'équilibre chimique est dynamique : il correspond à des vitesses égales des réactions dans les sens direct et indirect.

Une simulateur de l'évolution d'un mélange en réaction est disponible sur le site de Tristan RONDEPIERRE à l'adresse : [http://proftr.fr/AccesLibre/Simulateurs\\_en\\_ligne/simuleEQUILIBRE/simuleEQUILIBRE.html](http://proftr.fr/AccesLibre/Simulateurs_en_ligne/simuleEQUILIBRE/simuleEQUILIBRE.html)

## 2.2 Activité d'une espèce chimique

On va maintenant préciser quantitativement les termes « beaucoup » et « peu » d'acide éthanoïque et d'éthanol par rapport à l'éthanoate d'éthyle et l'eau. Pour cela, on va introduire une grandeur, appelée **activité**, associée à chaque espèce chimique dans le milieu réactionnel. L'activité est un **nombre sans dimension**, dont l'expression dépend de l'état physique du constituant considéré. À notre niveau, l'expression de l'activité est admise.

### 2.2.1 Phases condensées

Si une espèce chimique est sous forme solide ou sous forme liquide, et est pure dans sa phase, alors son activité vaut 1 :

$$\boxed{a_{\text{sol pur}} = 1} \qquad \boxed{a_{\text{liq pur}} = 1} \qquad (6)$$

Le cas d'un mélange de liquides ou de solides n'est pas explicitement au programme de BCPST1, et est donné à titre informatif. Dans un mélange liquide de plusieurs constituants (par exemple un mélange d'eau, de méthanol et d'éthanol) ou un mélange solide de plusieurs constituants (par exemple un alliage métallique de fer, de nickel et de cobalt), l'activité d'un constituant est égale à sa fraction molaire, c'est-à-dire la proportion molaire de ce

9. La recommandation de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) pour symboliser une situation d'équilibre chimique est la double flèche  $\rightleftharpoons$ , dont les extrémités sont en forme de « harponfg ».

constituant dans le mélange. Ainsi, pour un mélange de  $N$  constituants de quantités de matière  $n_1, n_2 \dots n_N$ , la fraction molaire  $x_j$  du constituant  $j$  et son activité sont :

$$x_j = \frac{n_j}{n_{\text{total}}} = \frac{n_j}{\sum_{k=1}^N n_k} \quad \text{et} \quad a_j = x_j$$

### 2.2.2 Solutions diluées

Dans une solution diluée, un des constituants est en quantité très grande devant les autres : le **solvant**. Les autres constituants, les **solutés**, sont en quantité négligeable par rapport au solvant. En conséquence, si la solution est diluée, le solvant est quasiment pur dans sa phase et son activité est donc proche de celle d'un liquide pur, soit 1. On peut par ailleurs montrer que l'activité d'un soluté est égale à la valeur numérique (donc sans unité) de sa concentration exprimée en mole par litre, soit :

Pour une solution diluée :

$$a_{\text{solvant}} = 1 \quad (7)$$

$$a_{\text{soluté}} = \frac{[\text{soluté}]}{C^\circ} \quad (8)$$

avec  $[\text{soluté}]$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Au-dessous de quelle concentration peut-on considérer qu'une solution est diluée? Il n'est pas possible de donner une réponse univoque à cette question, car elle dépend à la fois de la nature des solutés et du solvant et aussi de la précision que l'expérimentateur s'impose. On admettra en pratique qu'une solution est diluée si les concentrations de tous les solutés sont inférieures à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , même si cette concentration est déjà un peu trop élevée<sup>10</sup>.

### 2.2.3 Phases gazeuses

Considérons un mélange de  $N$  espèces gazeuses en quantités  $n_1, n_2, \dots, n_N$ . La pression de ce mélange mesure l'intensité des chocs que les molécules gazeuses exercent sur une surface unité, par exemple un morceau de la paroi du récipient. Ces chocs sont dus aux molécules de tous les constituants gazeux; on peut donc écrire la pression comme une somme d'autant de contributions qu'il y a d'espèces gazeuses présentes, ce qui constitue la **loi de Dalton** :

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_N = \sum_{k=1}^N P_k$$

La contribution  $P_j$  du gaz  $j$  s'appelle la **pression partielle** de ce gaz. Il est évident que le nombre de chocs dus aux molécules d'un gaz donné est d'autant plus grand que le nombre de molécules de ce gaz est important. En supposant que tous les constituants gazeux se comportent identiquement<sup>11</sup>, on peut postuler une relation de proportionnalité entre la pression partielle du gaz  $j$  et la proportion molaire de ce gaz, soit :

$$P_j = x_j P_{\text{totale}}$$

On admet que l'activité d'un gaz au sein d'un mélange gazeux est la valeur numérique (sans unité) de sa pression partielle exprimée en bar, qui est une unité usuelle de pression telle que  $1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  :

10. Pour des solutions concentrées, il faut rajouter un facteur correctif, appelé coefficient d'activité dans l'expression de l'activité.  
11. Cela revient à supposer que chaque gaz est un gaz parfait, et que le mélange gazeux total est également un gaz parfait.

Pour un mélange gazeux :

$$a_{\text{gaz } j} = \frac{P_j}{P^\circ} \quad (9)$$

avec  $P_j$  en bar et  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , ou  $P_j$  en Pa et  $P^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

### 2.2.4 Activité d'une espèce absente

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

## 2.3 Quotient de réaction

Le quotient de réaction qu'on introduit dans ce paragraphe peut être vu comme une caractérisation de l'état thermodynamique du système. En BCPST, on admet son existence et son expression. On considère une transformation chimique quelconque, mettant en jeu deux réactifs et deux produits, mais la généralisation est aisée :



On introduit initialement B, D, R et T ; le système évolue spontanément, c'est-à-dire que les quantités de matière de B, D, R et T changent. À tout instant, c'est-à-dire pour une valeur quelconque de l'avancement, on définit le **quotient de réaction** comme le rapport des activités des produits sur les activités des réactifs, chacune étant portée à une puissance égale au coefficient stœchiométrique de l'espèce considérée :

$$Q = \frac{(a_R)^r (a_T)^t}{(a_B)^b (a_D)^d} \quad (10)$$

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, c'est-à-dire dans des conditions où toutes les espèces sont des solutés :

$$Q = \frac{a_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5} \times a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} \times a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]}{C^\circ} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{C^\circ}}{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{C^\circ} \times \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{C^\circ}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Si la composition du système est :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , alors le quotient de réaction vaut :  $Q = 0,25$ . Si en revanche la composition du système est :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = 0$ , alors  $Q = 0$ .

Considérons la même réaction d'estérification  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , mais se déroulant en solution aqueuse diluée. L'eau est donc maintenant le solvant, et les autres espèces sont des solutés. Le quotient de réaction s'écrit donc :

$$Q = \frac{a_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5} \times a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} \times a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]}{C^\circ} \times 1}{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{C^\circ} \times \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{C^\circ}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] \times C^\circ}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Pour une composition du système :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le quotient de réaction vaut  $Q = 2,5$ .

Pour la réaction  $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_2_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$  se déroulant en solution aqueuse, l'eau est le solvant et le zinc est une phase solide pure. Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \times a_{\text{H}_2} \times (a_{\text{H}_2\text{O}})^2}{a_{\text{Zn}} \times (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2} = \frac{\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \times \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}}{\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right)^2 \times 1} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \times P_{\text{H}_2} \times C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \times P^\circ}$$

Pour une composition de la solution :  $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  au contact d'un gaz composé de  $\text{H}_2$  pur à la pression  $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , le quotient de réaction vaut :  $Q = 2 \cdot 10^6$ .

## 2.4 Évolution d'un système vers l'état d'équilibre

### 2.4.1 Constante d'équilibre

On peut mettre en évidence expérimentalement que le quotient de réaction **varie spontanément** jusqu'à atteindre une valeur particulière appelée la **constante de réaction** ou la **constante d'équilibre**  $K^\circ$  :

$$\boxed{Q \xrightarrow{t \rightarrow \infty} Q_{\text{eq}} = K^\circ} \quad \text{avec} \quad \boxed{K^\circ = \frac{(a_{\text{R}})_{\text{eq}}^r (a_{\text{T}})_{\text{eq}}^t}{(a_{\text{B}})_{\text{eq}}^b (a_{\text{D}})_{\text{eq}}^d}} \quad (11)$$

La constante d'équilibre est caractéristique de la réaction étudiée et ne dépend que de la température. C'est essentiellement une valeur qu'on détermine expérimentalement<sup>12</sup>. 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.

### 2.4.2 Sens d'évolution du système

La comparaison de la valeur du quotient de réaction et de la constante d'équilibre indique le sens d'évolution spontanée de la réaction. Notons que, dans le cas général, on ne sait pas dans quel sens la réaction évolue ; on appelle donc de façon conventionnellement « réactifs » les espèces à gauche dans l'écriture de la réaction, et « produits » les espèces à droite.

Si  $Q < K^\circ$ , le système évolue spontanément de sorte à augmenter  $Q$  ; ceci est possible en augmentant le numérateur (donc en formant des produits), ce qui diminue le dénominateur (car des réactifs sont consommés). Inversement, si  $Q > K^\circ$ , le système évolue spontanément dans le sens qui tend à diminuer la valeur de  $Q$ , autrement dit en augmentant le dénominateur donc en formant des réactifs, ce qui consomme des produits donc diminue le numérateur.

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

La réaction :  $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , a pour constante d'équilibre :  $K^\circ = 10^{4,3}$ . 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  $[\text{NH}_4^+]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le quotient de réaction à l'état initial vaut :

$$Q_{\text{ini}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{ini}} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{ini}}}{[\text{NH}_3]_{\text{ini}} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{ini}}} = \frac{1 \cdot 10^{-4} \times 0}{1 \cdot 10^{-2} \times 1 \cdot 10^{-2}} = 0$$

Comme  $Q_{\text{ini}} < K^\circ$ , le système évolue dans le sens direct. Notons que dans ce cas, ce résultat est une évidence : comme il n'y a pas d'ions  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  à l'état initial, et le système ne peut évoluer dans le sens indirect.

12. On verra en seconde année qu'on peut déterminer la valeur de la constante d'équilibre à partir de données thermodynamiques regroupées dans des tables.

Pour cette même question, partant d'une composition initiale :  $[\text{NH}_3]_{\text{ini}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{NH}_4^+]_{\text{ini}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le quotient de réaction initial est  $Q_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^6$ . Cette fois  $Q_{\text{ini}} > K^\circ$ , et la réaction évolue dans le sens indirect.

Considérons la réaction :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(\text{s})}$ , pour laquelle  $K^\circ = 10^{9,7}$ . 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. Le chlorure d'argent un solide pur de sorte que  $a_{\text{AgCl}} = 1$ . Le quotient de réaction à l'état initial est :  $Q_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^6$ . Comme  $Q_{\text{ini}} < K^\circ$ , et la réaction se déplace dans le sens direct.

Pour cette même question, si on met du chlorure d'argent solide en contact avec de l'eau pure, alors à l'état initial  $[\text{Cl}^-]_{\text{ini}} = [\text{Ag}^+]_{\text{ini}} = 0$  et  $Q_{\text{ini}} = 1/(0 \times 0) = \infty$ . Alors  $Q_{\text{ini}} > K^\circ$ , et la réaction se déplace dans le sens indirect.

Comme il sera précisé dans le cours de seconde année, l'évolution spontanée d'un système chimique est quantifiée par une grandeur appelée *enthalpie libre de réaction* et notée  $\Delta_r G$ , dont l'expression est :

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$$

où  $T$  est la température absolue (en K) et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). L'évolution spontanée se fait dans le sens direct si  $Q < K^\circ$  soit  $\Delta_r G < 0$ , et elle se fait dans le sens inverse si  $Q > K^\circ$  soit  $\Delta_r G > 0$ . C'est donc le signe de  $\Delta_r G$  qui gouverne le sens d'évolution spontanée du système<sup>13</sup>.

### 2.4.3 Propriété de la constante d'équilibre

Considérons la réaction (1) d'équation-bilan :  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  de constante d'équilibre :

$$K_1^\circ = \frac{(a_{\text{B}})_{\text{eq}}}{(a_{\text{A}})_{\text{eq}}}$$

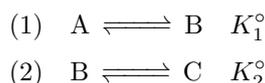
Considérons maintenant la réaction inverse, qu'on note conventionnellement  $(-1)$  :  $\text{B} \rightleftharpoons \text{A}$ . Il est immédiat que :

$$K_{-1}^\circ = \frac{(a_{\text{A}})_{\text{eq}}}{(a_{\text{B}})_{\text{eq}}} \Rightarrow K_{-1}^\circ = \frac{1}{K_1^\circ} = (K_1^\circ)^{-1}$$

Considérons maintenant la réaction (1) dans laquelle multiplie tous les nombres stœchiométriques par un nombre  $n$  :  $n\text{A} \rightleftharpoons n\text{B}$ . Sa constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{(a_{\text{B}})_{\text{eq}}^n}{(a_{\text{A}})_{\text{eq}}^n} \Rightarrow K^\circ = (K_1^\circ)^n$$

Soit les deux équations de réactions ci-dessous et leurs constantes d'équilibre respectives :



L'équation de la réaction (3) :  $\text{A} \rightarrow \text{C}$  est formellement la somme membre à membre des deux équations précédentes : (3) = (1) + (2), somme dans laquelle l'espèce B se trouve des deux côtés et ne participe donc pas au bilan. Sa constante d'équilibre peut s'exprimer en fonction de  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$ , ce qui s'obtient facilement en multipliant l'expression par  $[\text{B}]_{\text{eq}}$  au numérateur et au dénominateur :

13. Les biologistes utilisent plutôt la grandeur  $\Delta_r G'$ , dont la différence avec  $\Delta_r G$  tient à des conventions sur les états de référence. Il n'est pas utile à ce niveau de se préoccuper de ces nuances.

$$K_3^\circ = \frac{(a_C)_{\text{eq}}}{(a_A)_{\text{eq}}} = \frac{(a_C)_{\text{eq}}}{(a_B)_{\text{eq}}} \times \frac{(a_B)_{\text{eq}}}{(a_A)_{\text{eq}}} = K_1^\circ \times K_2^\circ$$

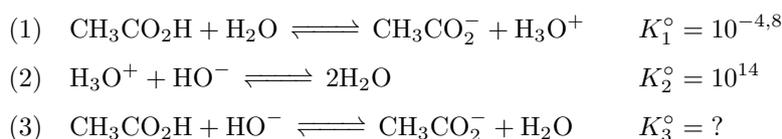
En combinant cette dernière propriété avec les deux précédentes, on peut énoncer une règle tout-à-fait générale sur la combinaison des constantes d'équilibre. Une équation de réaction (3) est une combinaison linéaire des équations de réaction (1) et (2) si elle s'exprime sous la forme : (3) =  $n \times$  (1) +  $p \times$  (2), avec  $n$  et  $p$  deux nombres quelconques (usuellement entiers ou demi-entiers) et en convenant que si l'un d'entre eux est négatif, cela signifie que le sens de la réaction est inversé. Alors :

Si (3) =  $n \times$  (1) +  $p \times$  (2), alors :

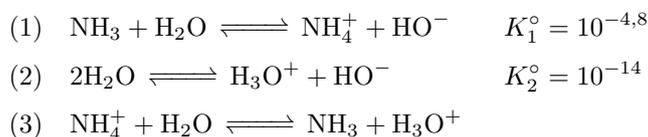
$$K_3^\circ = (K_1^\circ)^n \times (K_2^\circ)^p$$

avec la convention qu'un coefficient négatif correspond au changement du sens de la réaction.

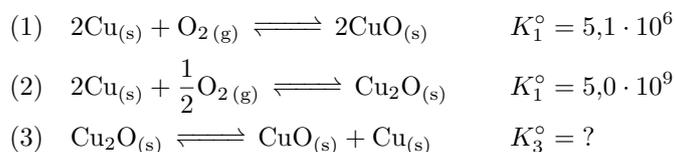
Dans l'exemple suivant, on a (3) = (1) + (2), donc  $K_3^\circ = K_1^\circ K_2^\circ = 10^{9,2}$ .



Dans l'exemple suivant, on peut écrire (3) =  $-(1)$  + (2), donc  $K_3^\circ = K_2^\circ / K_1^\circ = 10^{-9,2}$ .



Enfin dans l'exemple ci-dessous, on a (3) =  $\frac{1}{2}$  (1) - (2), soit  $K_3^\circ = \sqrt{K_1^\circ} / K_2^\circ = 4,5 \cdot 10^{-7}$ .



## 2.5 Détermination de l'état d'équilibre

### 2.5.1 Unicité de l'état d'équilibre

Supposons un milieu réactionnel dans lequel plusieurs réactions sont susceptibles de se produire. La question est de savoir quelle est la composition du milieu à l'équilibre. Cela revient à calculer les quantités de matière (ou les concentrations ou les pressions partielles) de chacune des espèces chimiques dans le milieu.

Chaque réaction se déroule spontanément jusqu'à atteindre l'équilibre, pour lequel la condition  $Q = K^\circ$  est vérifié. Autrement dit, si  $N$  réactions renversables sont susceptibles de se dérouler, il y a  $N$  relations de la forme  $Q = K^\circ$  valables à l'équilibre. D'autre part, pour chaque élément chimique, on peut écrire une équation

de conservation de la matière. Enfin, on peut toujours écrire une équation d'électroneutralité, qui précise qu'il y a autant de charges positives que de charges négatives dans un milieu chimique<sup>14</sup>.

On admettra qu'en définitive, on peut écrire autant de relations valables à l'équilibre qu'il y a d'espèces chimiques. Étant donné la forme mathématiques de ces équations, on peut montrer qu'alors la résolution conduit à une unique valeur pour chaque concentration à déterminer. Autrement dit, un unique jeu de concentrations décrit l'état d'équilibre ; celui-ci est unique.

Ceci a une conséquence très importante. Supposons que deux expérimentateurs mélangent différentes espèces chimiques, mais ne le fasse pas dans le même ordre. Cela implique que les différentes réactions qui peuvent se dérouler n'auront pas lieu dans le même ordre. Cependant, à la fin, les deux opérateurs auront introduit les mêmes espèces et les équations qui permettent de déterminer les concentrations à l'équilibre seront les mêmes ; en conséquence, l'état d'équilibre sera le même pour les deux opérateurs.

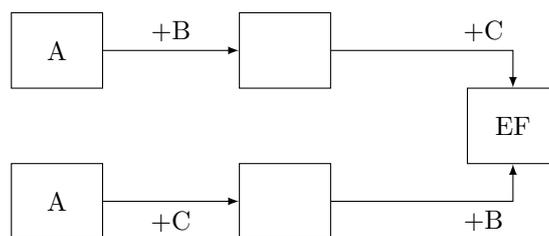


FIGURE 2 – Unicité de l'état d'équilibre.

En d'autres termes, les quantités de matières à l'équilibre sont indépendantes de la façon dont le mélange a été réalisé<sup>15</sup>. Une grandeur dont la valeur à l'état final ne dépend pas de la manière utilisée pour arriver à cet état est qualifié de **variable d'état**<sup>16</sup>.

### 2.5.2 Détermination de l'état d'équilibre

Déterminer 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 :  $Q_{eq} = K^\circ$ . Cette unique équation suffit puisque le problème a une seule inconnue,  $\xi_{eq}$  ou  $y_{eq}$ , en fonction duquel on peut exprimer les quantités de matière à l'équilibre de toutes les espèces, par exemple à l'aide d'un tableau d'avancement.

Premier exemple. On introduit dans 1 L d'un solvant approprié (autre que l'eau) : 1,3 mol d'éthanol et 1,3 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  $K^\circ = 2,2$ .

On commence par écrire un tableau d'avancement, en utilisant l'avancement volumique puisque toutes les espèces sont dissoutes et que le volume est constant. Pour cela, il faut calculer les concentrations introduites initialement : comme  $V = 1 \text{ L}$ , alors  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$
introduit	1,3		1,3		0		0
à l'équilibre	$1,3 - y_{eq}$		$1,3 - y_{eq}$		$y_{eq}$		$y_{eq}$

À l'équilibre,  $Q_{eq} = K^\circ$ . Puisque toutes les espèces sont des solutés, leurs activités s'expriment en fonction de leur concentration :

14. On évoquera cette équation dans le chapitre sur les solutions électrolytiques.
15. Cette conclusion peut être invalidée si l'ordre d'introduction des réactifs joue sur l'aspect cinétique des réactions.
16. Cette notion sera définie de façon précise dans le cours de thermodynamique.

$$\frac{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_{\text{eq}}}{C^\circ} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{C^\circ}}{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}{C^\circ} \times \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}}}{C^\circ}} = \frac{y_{\text{eq}}^2}{(1,3 - y_{\text{eq}})^2} = K^\circ$$

La résolution est immédiate :

$$\frac{y_{\text{eq}}}{1,3 - y_{\text{eq}}} = \sqrt{K^\circ} \Rightarrow y_{\text{eq}} = \frac{1,3 \times \sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}} = 0,78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exemple 2. On considère la même réaction que précédemment, mais on introduit maintenant : 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. Écrivons le tableau d'avancement, en utilisant l'avancement volumique puisque toutes les espèces sont dissoutes et que le volume est constant, et en calculant les concentrations initiales à partir des quantités de matière introduite et du volume :

	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	+ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	⇌	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub> O
introduit	1,3	1,3		0,2	0,9
à l'équilibre	1,3 - y <sub>eq</sub>	1,3 - y <sub>eq</sub>		0,2 + y <sub>eq</sub>	0,9 + y <sub>eq</sub>

À l'équilibre,  $Q_{\text{eq}} = K^\circ$ , soit :

$$\frac{(0,2 + y_{\text{eq}}) \times (0,9 + y_{\text{eq}})}{(1,3 - y_{\text{eq}})^2} = K^\circ$$

La résolution se fait numériquement, soit à l'aide d'un solveur qui donne directement les solutions de cette équation, soit en réarrangeant pour faire apparaître un polynôme du second degré puis en calculant ses racines :

$$(0,2 + y_{\text{eq}}) \times (0,9 + y_{\text{eq}}) = K^\circ \times (1,3 - y_{\text{eq}})^2 \Rightarrow y_{\text{eq}}^2 (K^\circ - 1) - y_{\text{eq}} (0,2 + 0,9 + 2K^\circ) + (1,3K^\circ - 0,2 \times 0,9) = 0$$

Les deux racines de ce polynôme sont :  $y_1 = 4,0$  et  $y_2 = 0,55$ . La première racine est physiquement impossible car elle correspond à un avancement supérieur à l'avancement maximal. La solution est donc :  $y_{\text{eq}} = 0,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Exemple 3. On dissout de l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>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  $K^\circ = 10^{-4,8}$ . Écrivons un tableau d'avancement en concentration, puisque le volume du milieu réactionnel est constant et que toutes les espèces sont dissoutes. L'eau est ici le solvant, qui est donc en large excès tout au long de la transformation.

	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	+ H <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
introduit	1 · 10 <sup>-3</sup>			0	0
à l'équilibre	1 · 10 <sup>-3</sup> - y <sub>eq</sub>			y <sub>eq</sub>	y <sub>eq</sub>

À l'équilibre,  $Q_{\text{eq}} = K^\circ$ . En prenant garde que l'eau est le solvant, et que son activité est donc égale à 1, on a donc :

$$\frac{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}}{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}{C^\circ} \times 1} = \frac{y_{\text{eq}}^2}{1 \cdot 10^{-3} - y_{\text{eq}}} = K^\circ$$

Ceci se résout avec un solveur, directement ou en réarrangeant préalablement pour faire apparaître un polynôme du second degré :

$$y_{\text{eq}}^2 + y_{\text{eq}} K^\circ - 1 \cdot 10^{-3} \times K^\circ = 0 \Rightarrow y_{\text{eq}}^2 + 10^{-4,8} y_{\text{eq}} - 10^{-7,8} = 0$$

La seule solution acceptable est celle qui est positive, soit :  $y_{\text{eq}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Exemple 4. On prépare  $V = 1 \text{ L}$  d'une solution contenant initialement  $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ag}^+$  et la même quantité d'ions  $\text{Cl}^-$ . On cherche à 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  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$ .

Dans ce cas, il n'est pas possible de raisonner en avancement volumique, car le solide qui se dépose, n'étant plus dissous, n'a pas de concentration. On doit donc raisonner en quantité de matière.

	$\text{Ag}^+$	+	$\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{AgCl}_{(s)}$
introduit	$1 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$		0
à l'équilibre	$1 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}}$		$1 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$
activité	$\frac{1 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}}}{V}$		$\frac{1 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}}}{V}$		1

L'activité du solide vaut 1, et les activités des espèces dissoutes sont égales à leur concentration. Il ne faut pas oublier de diviser les quantités de matière à l'équilibre pour écrire le quotient de réaction. À l'équilibre, on a :  $Q_{\text{eq}} = K^\circ$ , soit :

$$\frac{1}{\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \times \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ}} = K^\circ \Rightarrow (1 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}})^2 = \frac{V^2 \times (C^\circ)^2}{K^\circ}$$

Comme  $V = 1 \text{ L}$  et  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , cela revient à :

$$1 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}} = \frac{1}{\sqrt{K^\circ}} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = 1 \cdot 10^{-2} - \frac{1}{\sqrt{K^\circ}} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il se dépose donc environ  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de chlorure d'argent. Sa masse molaire étant  $M = 143,35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , la masse déposée est : 1,4g.

## 2.6 Transformation totale ou limitée

### 2.6.1 Paramètres influençant l'état d'équilibre

Soit une réaction de la forme  $\text{B} \rightleftharpoons \text{R}$ , qui se déroule dans une solution diluée, et dont la constante de réaction est  $K^\circ$ . Écrivons un tableau d'avancement, en supposant que seul le réactif B soit introduit initialement :

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

À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre, ce qui permet de déterminer le taux d'avancement à l'équilibre :

$$K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{y_{\text{eq}}}{C_0 - y_{\text{eq}}} \Leftrightarrow y_{\text{eq}} = \frac{C_0}{1 + 1/K^\circ}$$

On peut en tirer une conclusion qui est tout-à-fait générale : la composition du système à l'équilibre **dépend de la constante de réaction et de la composition initiale** du système, autrement dit d'un paramètre intrinsèque à la réaction et d'un paramètre qui dépend de l'expérimentateur<sup>17</sup>.

Pour la réaction étudiée, l'avancement à l'équilibre. Comme l'avancement maximal est  $C_0$ , le taux d'avancement de la réaction est :

$$\tau = \frac{y_{\text{eq}}}{C_0} = \frac{1}{1 + 1/K^\circ}$$

Le tracé de  $\tau$  en fonction de  $K^\circ$  permet de visualiser l'influence de la constante d'équilibre sur l'avancement final de la réaction. Dans le cas de la réaction  $B \rightleftharpoons R$  réalisée à partir de B pur,  $\tau$  est représenté sur la figure 3, dont l'axe des abscisses est en échelle logarithmique<sup>18</sup>.

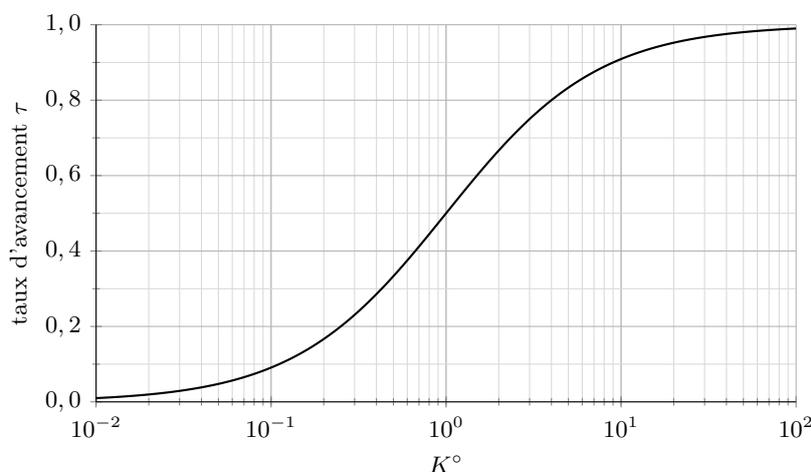


FIGURE 3 – Évolution de  $\tau$  en fonction de  $K^\circ$ .

### 2.6.2 Transformation quasi-totale

Lorsque  $K^\circ$  est grand devant 1 (réaction dite **quantitative**), on constate sur la courbe de la figure 3 que le taux d'avancement devient proche de 1, c'est-à-dire que la réaction se déroule jusqu'à quasi-épuisement du réactif limitant ; la réaction est **quasiment totale**. Ceci est une conclusion tout à fait générale dans le cas où seul le ou les réactif(s) a (ont) été introduit(s) initialement<sup>19</sup>.

Une réaction **quantitative**, soit telle que  $K^\circ \gg 1$  (en pratique  $K^\circ > 10^3$ ), est la plupart du temps **quasi-totale**, c'est-à-dire que son taux d'avancement à l'équilibre est proche de 1.

Cette propriété peut être mise à profit pour simplifier les calculs de composition à l'équilibre. En effet, si la réaction est quasiment totale, l'avancement est déterminé très simplement en identifiant le réactif limitant. Il faut insister sur le fait que la règle précédente n'est pas universelle ; comme on l'a dit, l'état d'équilibre ne dépend

17. Cela implique qu'il n'est pas possible de prédire si une réaction a lieu ou pas uniquement en examinant la valeur de la constante d'équilibre, ou celle de  $\Delta_r G^\circ$  qui lui est directement reliée.

18. Tracer un axe en échelle logarithmique revient à tracer le logarithme décimal du paramètre porté sur cet axe. Cela permet de visualiser l'évolution de ce paramètre sur plusieurs ordres de grandeur. Sur un axe en échelle linéaire gradué de  $10^{-2}$  à 100, il est quasiment impossible de distinguer entre eux les points proches de 0.

19. Si des produits sont également présents initialement, le taux d'avancement à l'équilibre dépend non seulement de  $K^\circ$ , mais aussi des proportions initiales de réactifs et de produits.

pas que de la constante d'équilibre, mais aussi de la composition initiale. En conséquence, il faut s'assurer que l'hypothèse faite est légitime, en s'assurant que la quantité à l'équilibre du réactif limitant est effectivement très petite<sup>20</sup>.

On prépare  $V = 1 \text{ L}$  d'une solution contenant initialement  $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ag}^+$  et  $n_2 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Cl}^-$ . Récrivons le tableau d'avancement.

	$\text{Ag}^+$	+	$\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{AgCl}_{(s)}$
introduit	$1,2 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$		0
à l'équilibre	$1,2 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}}$		$1 \cdot 10^{-2} - \xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$

Comme  $K^\circ = 10^{9,7} \gg 10^3$ , on peut faire l'hypothèse que la réaction est quasiment totale. Comme l'ion chlorure est le réactif limitant, on obtient  $\xi_{\text{eq}} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . On en déduit qu'à l'équilibre  $n_{\text{AgCl}_{\text{eq}}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  et  $n_{\text{Ag}^+_{\text{eq}}} = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

La vérification de l'hypothèse d'une réaction quasiment totale se fait en calculant l'ordre de grandeur de la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  à l'équilibre. On ne peut pas se contenter d'écrire qu'elle vaut 0, car alors l'activité de  $\text{Ag}^+$  serait nulle, et le quotient de réaction serait égal à l'infini, donc ne serait pas égal à  $K^\circ$ . Utilisons la condition d'équilibre pour calculer la concentration de  $\text{Cl}^-$  à l'équilibre. Sachant que  $V = 1 \text{ L}$ ,  $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , donc :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}} = K^\circ \Rightarrow [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} K^\circ} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration initiale des ions chlorure étant  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on confirme qu'il y a bien eu quasi-épuisement du réactif limitant. L'hypothèse d'une réaction quasiment totale est donc légitime.

### 2.6.3 Transformation très peu avancée

En considérant à nouveau la courbe de la figure 3, on constate que lorsque  $K^\circ$  est petit devant 1, le taux d'avancement reste quasiment nul, c'est-à-dire qu'une quantité négligeable de réactif est convertie en produit. Une conclusion symétrique de la précédente peut être énoncée.

Une réaction telle que  $K^\circ \ll 1$  (en pratique  $K^\circ < 10^{-3}$ ), est **généralement très limitée**, c'est-à-dire que son taux d'avancement à l'équilibre est proche de 0.

Comme dans le cas précédent, cette hypothèse permet de simplifier les calculs ; en effet, si l'avancement est quasiment nul, alors les quantités des réactifs à l'équilibre sont quasiment égales à leurs valeurs au départ. Comme dans le cas de la réaction quasiment totale, il est indispensable de vérifier la cohérence du résultat avec l'hypothèse faite.

On dissout de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  dans l'eau, de sorte que sa concentration initiale soit :  $C_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Récrivons le tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
introduit	$1 \cdot 10^{-3}$				0		0
à l'équilibre	$1 \cdot 10^{-3} - y_{\text{eq}}$				$y_{\text{eq}}$		$y_{\text{eq}}$

20. Ce raisonnement est mathématiquement litigieux ; en effet, vérifier une hypothèse en examinant le résultat d'un calcul fait sous cette hypothèse ne répond pas aux exigences de la rigueur mathématique. Cependant, les équations qui décrivent l'état d'équilibre sont « sympathiques » dans ce sens que si l'hypothèse faite est fautive, alors le résultat obtenu est en contradiction avec l'hypothèse.

Comme  $K^\circ = 10^{-4,8} \ll 10^{-3}$ , on peut faire l'hypothèse d'une réaction très limitée. Alors, on peut émettre l'hypothèse que  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} \approx [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{ini}} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À l'équilibre, on a :

$$K^\circ = Q_{\text{eq}} \Rightarrow K^\circ = \frac{y_{\text{eq}}^2}{1 \cdot 10^{-3} - y_{\text{eq}}} \approx \frac{y_{\text{eq}}^2}{1 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow y_{\text{eq}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-3} K^\circ} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le taux d'avancement est  $\tau = 1,3 \cdot 10^{-4} / 1 \cdot 10^{-3} = 0,13$  soit 13%. Est-il légitime de considérer qu'il s'agit d'une réaction très limitée? Il n'y a pas de réponse unique : cela dépend d'une part de la précision qu'on exige pour le calcul, et d'autre part de la précision des données. Dans ce cas particulier, la constante d'équilibre de cette réaction n'est pas connue avec une précision meilleure que 10%, et le résultat est alors en définitive acceptable. On pourra vérifier sans peine que le calcul complet mène quasiment au même résultat.

## 2.7 Rupture d'équilibre

Il y a une **rupture d'équilibre** lorsqu'un des réactifs s'épuise avant que le quotient réactionnel à l'état final n'atteigne  $K^\circ$ . La condition d'équilibre chimique n'est alors pas réalisée :  $\xi_{\text{fin}} \neq \xi_{\text{eq}}$ . Une rupture d'équilibre peut se produire lorsqu'un des constituants a une activité indépendante de sa quantité (solide ou liquide pur).

On introduit 3,5 mol de chlorure de sodium  $\text{NaCl}_{(\text{s})}$  dans 1 L d'eau. Il se produit une réaction de dissolution du chlorure de sodium, dont la constante de réaction est  $K^\circ = 38$ . Écrivons un tableau d'avancement en quantité de matière, puisque le solide n'est pas dissous et n'a donc pas de concentration. Écrivons un tableau d'avancement.

	$\text{NaCl}_{(\text{s})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+$	+	$\text{Cl}^-$
introduit	3,5		0		0
à l'équilibre	$3,5 - \xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$
activité	1		$\frac{\xi_{\text{eq}}/V}{C^\circ}$		$\frac{\xi_{\text{eq}}/V}{C^\circ}$

À l'équilibre,  $Q_{\text{eq}} = K^\circ$ , soit :

$$\frac{\left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{VC^\circ}\right)^2}{1} = K^\circ \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = VC^\circ \times \sqrt{K^\circ} = 6,2 \text{ mol}$$

Or  $\xi_{\text{max}} = 3,5 \text{ mol}$ , donc cette valeur de  $\xi_{\text{eq}}$  ne peut pas être atteinte. En d'autres termes, la réaction se déroule jusqu'à épuisement de  $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ . À l'état final, on a donc  $[\text{Na}^+]_{\text{fin}} = [\text{Cl}^-]_{\text{fin}} = 3,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , mais  $Q_{\text{fin}} \neq K^\circ$ . La réaction s'arrête du fait de l'épuisement du réactif, mais le système n'est pas à l'équilibre chimique. Il y a rupture d'équilibre.

Si on ajoute du chlorure de sodium solide, la dissolution reprend, jusqu'à ce que les concentrations de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{Cl}^-$  soit atteintes.

### 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  $\xi_{\text{eq}}$  ou de l'avancement volumique  $y_{\text{eq}}$ .

#### 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  $\varepsilon$ ).

#### Quatrième étape : **résoudre**

Écrire l'expression du quotient réactionnel à l'équilibre en fonction de  $\xi_{\text{eq}}$  ou  $y_{\text{eq}}$ , puis résoudre l'équation  $Q_{\text{eq}} = K^\circ$  pour déterminer  $\xi_{\text{eq}}$  ou  $y_{\text{eq}}$ .  
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.