

# - *Les systèmes physico-chimiques : description et évolution -*

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Système physico-chimique</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Espèce physico-chimique.</li><li>- Mélange : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.</li><li>- Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.</li></ul>
<b>Bilan de matière d'une transformation</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.</li><li>- Équation de réaction ; avancement, taux d'avancement, caractère total ou non d'une transformation.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique à partir d'informations fournies.</li><li>- Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans l'état final à partir de données expérimentales.</li></ul>
<b>Évolution d'un système</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Activité, quotient de réaction.</li><li>- Constante thermodynamique d'équilibre <math>K^\circ</math>.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Exprimer le quotient de réaction.</li><li>- Associer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre au caractère thermodynamiquement favorable ou non d'une réaction.</li><li>- 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.</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>- Critère d'évolution.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système physico-chimique.</li></ul>
<b>Composition à l'état final</b> État d'équilibre chimique d'un système, transformation totale.	<ul style="list-style-type: none"><li>- 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.</li><li>- (TP) Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre et tester l'influence de différents paramètres sur la composition finale d'un système.</li></ul>

# I- Description des systèmes physico-chimiques

## 1) Les espèces physico-chimiques :

Espèce physico-chimique



Espèce chimique présente dans une phase donnée



« PHASE » = *domaine du milieu uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique : un mélange de gaz constitue une phase, une solution constitue une phase, un mélange de deux liquides constitue une phase s'ils sont miscibles, deux s'ils ne sont pas miscibles, un solide constitue une phase ...*

⇒ Exemples de constituants physico-chimiques :

$\text{Zn}_{(\text{e})}$  ;  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  ;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{C}_{(\text{graphite})}$  ;  $\text{C}_{(\text{diamant})}$  ; etc ...

## 2) Les grandeurs physico-chimiques :

Quantité de matière d'une espèce i :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{\cancel{g}}{\cancel{\text{g.mol}^{-1}}} = \frac{\cancel{N_i}}{\cancel{N_A}}$$

Nombre d'entités  $\emptyset$

Constante d'Avogadro  
 $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masse volumique d'une espèce i :

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i} = \frac{\cancel{g}}{\cancel{\text{L}}} = d_i \times \rho_{\text{référence}}$$

$\rho_{\text{eau}}$  pour les liquides  
 $1000 \text{ g.L}^{-1}$

## 2) Les grandeurs physico-chimiques :

Quantité de matière d'une espèce i :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{g}{g \cdot mol^{-1}} = \frac{N_i}{N_A}$$

**Nombre d'entités Ø**

**Constante d'Avogadro**

**$6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$**

Masse volumique d'une espèce i :

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i} = \frac{g}{L}$$

**$\rho_{eau}$  pour les liquides**

**1000 g.L<sup>-1</sup>**

**Ø**

**$d_i \times \rho_{\text{référence}}$**

Concentration molaire d'un soluté i :

$$C_i = \frac{n_i}{V_{\text{solution}}} = \frac{mol}{L}$$

**mol.L<sup>-1</sup>**

Concentration massique d'un soluté i :

$$C_{mi} = \frac{m_i}{V_{\text{solution}}} = \frac{g}{L}$$

**g.L<sup>-1</sup>**

Fraction molaire d'une espèce i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = \frac{mol}{mol}$$

**Ø**

**$\Rightarrow \text{Remarque : } \sum x_i = 1$**

Fraction massique d'une espèce i :

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{total}}} = \frac{g}{g}$$

**Ø**

**$\Rightarrow \text{Remarque : } \sum w_i = 1$**

☞ Application 1 : On dissout  **$m_{\text{glu}} = 1,80 \text{ g}$**  de glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) dans  **$V_{\text{eau}} = 100 \text{ mL}$**  d'eau. Calculer la concentration massique, la concentration molaire, la fraction massique et la fraction molaire en glucose dans cette solution.

☞ **Application 1** : On dissout  $m_{\text{glu}} = 1,80 \text{ g}$  de glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) dans  $V_{\text{eau}} = 100 \text{ mL}$  d'eau. Calculer la concentration massique, la concentration molaire, la fraction massique et la fraction molaire en glucose dans cette solution.

- Concentration massique en glucose :

- Concentration molaire en glucose :

- Fraction massique en glucose :

- Fraction molaire en glucose :

## - Fraction molaire en glucose :

$$x(\text{glu}) = \frac{n(\text{glu})}{n(\text{glu}) + n(\text{eau})} \quad \text{soit} \quad x(\text{glu}) = \frac{\frac{m(\text{glu})}{M(\text{glu})}}{\frac{m(\text{glu})}{M(\text{glu})} + \frac{m(\text{eau})}{M(\text{eau})}}$$

$$\text{soit } x(\text{glu}) = \frac{\frac{1,80}{180}}{\frac{1,80}{180} + \frac{100}{18}}$$

D'où  $x(\text{glu}) = 0,0018 \text{ (0,18 %)}$

## → Grandeur spécifique aux gaz : la pression

→ Équation d'état des gaz parfaits : Relation entre la **pression P** du gaz, son **volume V**, sa **quantité de matière n** et sa **température T**.

$$\text{en Pascal (Pa)} \quad \boxed{P \times V = n \times R \times T} \quad \text{en Kelvin (K)}$$

(m<sup>3</sup>)      (mol)

Constante des gaz parfaits :  
 $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

**Conversions « Pression » :**  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  et  $1 \text{ hPa} = 10^2 \text{ Pa}$

**Conversion « Volume » :**  $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

**Conversion « Température » :**  $T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

## → Grandeur spécifique aux gaz : la pression

- Equation d'état des gaz parfaits : Relation entre la **pression P** du gaz, son **volume V**, sa **quantité de matière n** et sa **température T**.

en Pascal (Pa)

$$P \times V = n \times R \times T$$

en Kelvin (K)

(m<sup>3</sup>) (mol)

Constante des gaz parfaits :  
 $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

**Conversions « Pression » :**  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  et  $1 \text{ hPa} = 10^2 \text{ Pa}$

**Conversion « Volume » :**  $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

**Conversion « Température » :**  $T(\text{K}) = T(\text{°C}) + 273,15$

- Cas d'un mélange de gaz : On peut calculer la **pression partielle  $P_i$**  d'un gaz « i » mélangé à d'autres gaz, de **pression totale  $P_{TOT}$** , de **volume V**, à la **température T** l'une des deux relations suivantes :

$$P_i \times V = n_i \times R \times T$$

ou

$$P_i = x_i \times P_{TOT}$$

$$\sum P_i = P_{TOT}$$

Fraction molaire du gaz i ( $\varnothing$ )  
**A PRIVILEGIER !!!**

► Cas d'un mélange de gaz : On peut calculer la **pression partielle**  $P_i$  d'un gaz « i » mélangé à d'autres gaz, de **pression totale**  $P_{TOT}$ , de **volume**  $V$ , à la **température**  $T$  l'une des deux relations suivantes :

$$P_i \times V = n_i \times R \times T$$

ou

$$P_i = x_i \times P_{TOT}$$

$$\sum P_i = P_{TOT}$$

Fraction molaire du gaz i ( $\emptyset$ )

**A PRIVILEGIER !!!**

☞ Application 2 : Estimer la pression partielle puis le nombre de molécules de dioxygène dans l'air de la salle de classe.

## II- Comment décrire l'évolution d'un système physico-chimique ?

### 1) L'équation chimique, modélisation de la transformation

Equation  
chimique



Ecriture pour modéliser la  
réorganisation des atomes

\* transformation totale :



\* transformation non totale :



$r_i$  et  $p_i$  = coefficients stœchiométriques positifs qui indiquent dans quelles proportions les réactifs et les produits sont respectivement consommés et formés.

## II- Comment décrire l'évolution d'un système physico-chimique ?

### 1) L'équation chimique, modélisation de la transformation



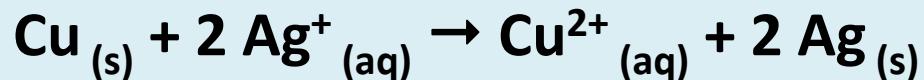
\* transformation totale :  $r_1 R_1 + r_2 R_2 + \dots \rightarrow p_1 P_1 + p_2 P_2 + \dots$

\* transformation non totale :  $r_1 R_1 + r_2 R_2 + \dots \rightleftharpoons p_1 P_1 + p_2 P_2 + \dots$



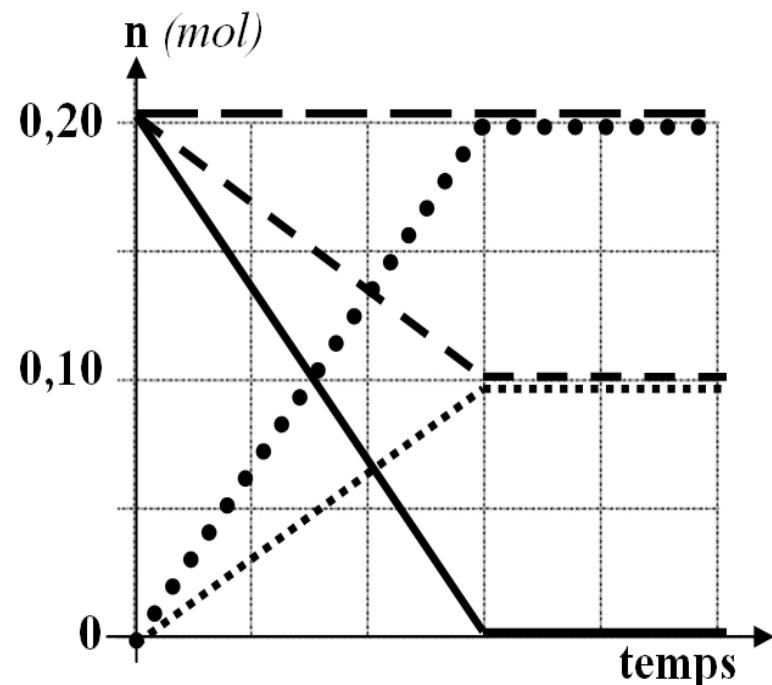
$r_i$  et  $p_i$  = *coefficients stœchiométriques positifs qui indiquent dans quelles proportions les réactifs et les produits sont respectivement consommés et formés.*

### 2) Avancement d'une réaction



On mélange :  $n_1 = 0,20$  mol de  $\text{Cu}_{(s)}$   
 $n_2 = 0,20$  mol d'ions  $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$   
 $n_3 = 0,20$  mol d'ions  $\text{NO}_3^-$

→ Quelle courbe pour  $\text{Cu}_{(s)}$ ,  $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Ag}_{(s)}$ ,  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  ?

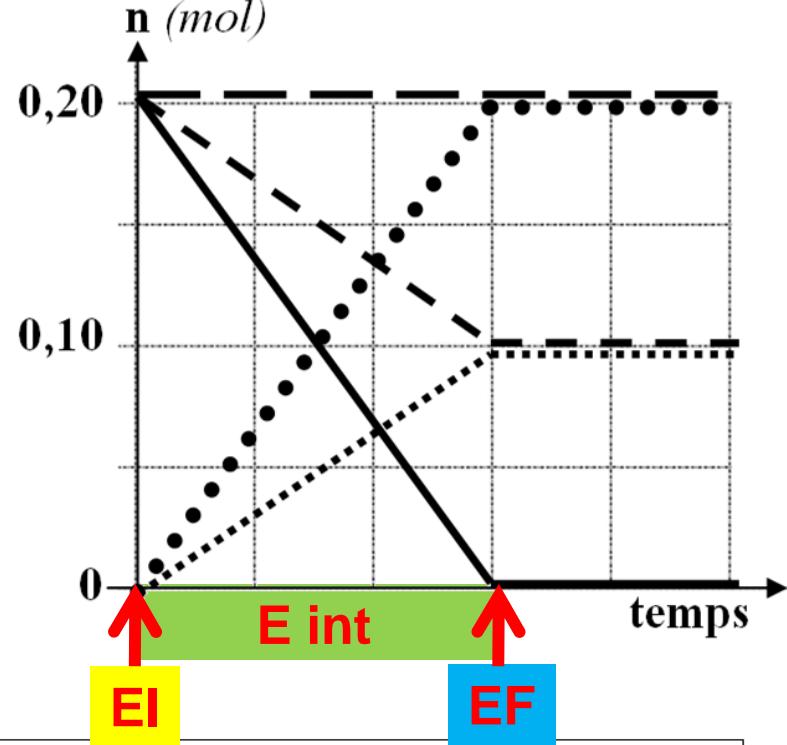


## 2) Avancement d'une réaction



On mélange :  $n_1 = 0,20 \text{ mol}$  de  $\text{Cu}_{(s)}$   
 $n_2 = 0,20 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ag}^{+}_{(aq)}$   
 $n_3 = 0,20 \text{ mol}$  d'ions  $\text{NO}_3^{-}_{(aq)}$

→ Quelle courbe pour  $\text{Cu}_{(s)}$ ,  $\text{Ag}^{+}_{(aq)}$ ,  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{Ag}_{(s)}$ ,  $\text{NO}_3^{-}_{(aq)}$  ?



-----	$\text{Cu}_{(s)}$	<b>Réactifs</b> car leur quantité de matière diminue avec $\text{Ag}^{+}$ consommé <b>deux fois plus vite que Cu</b>
---	$\text{Ag}^{+}_{(aq)}$	
.....	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	<b>Produits</b> car leur quantité de matière augmente avec $\text{Ag}$ formé <b>deux fois plus vite que <math>\text{Cu}^{2+}</math></b>
••••••	$\text{Ag}_{(s)}$	
---	$\text{NO}_3^{-}_{(aq)}$	<b>Espèce spectatrice</b> car qté de matière <b>constante</b>

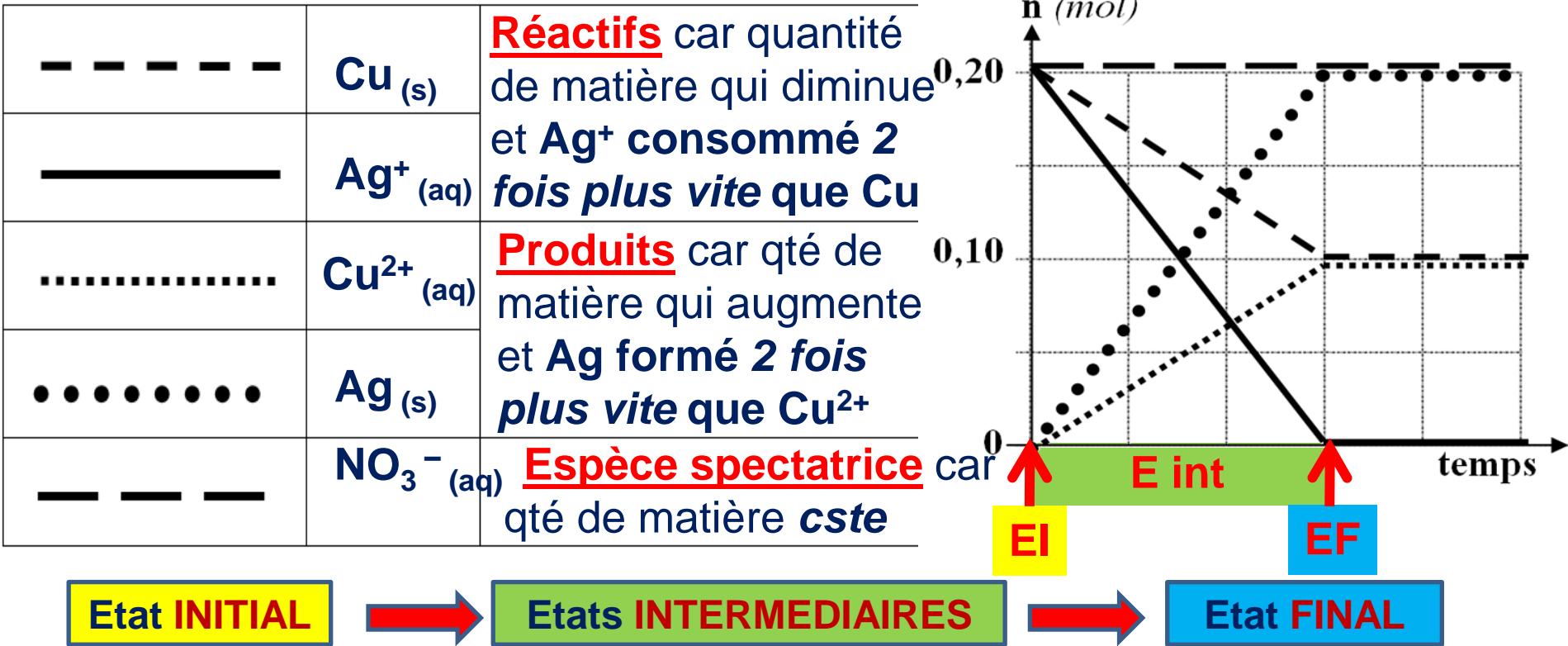
Etat  
INITIAL



Etats  
INTERMEDIAIRES



Etat  
FINAL



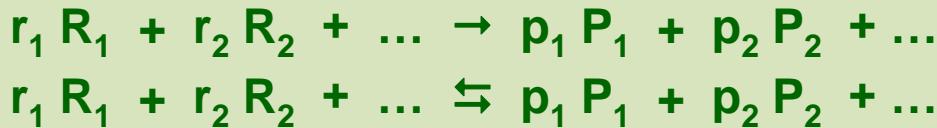
**Avancement** = grandeur homogène à une *quantité de matière* qui permet de déterminer les quantités de matière de toutes les espèces chimiques

Noté  $\xi$  (ksi)



Pour un **REACTIF** :  $n_i = n_i^0 - r_i \times \xi$

Pour un **PRODUIT** :  $n_i = n_i^0 + p_i \times \xi$



Pour un **REACTIF** :  $n_i = n_i^0 - r_i \times \xi$

Pour un **PRODUIT** :  $n_i = n_i^0 + p_i \times \xi$

#  $\xi$  vaut **0** dans **l'état INITIAL** et il évolue jusqu'à une valeur  $\xi_F$  dans **l'état FINAL**.

# La valeur de l'avancement  $\xi$  est **indépendante de l'espèce chimique**.

#  $\xi$  peut être **positif ou négatif** ...

**TABLEAU d'avancement** = tableau qui indique les *quantités de matière* de chaque espèce chimique dans **EI**, **E int.** et **EF**

☞ **Application 3** : Compléter le tableau d'avancement ci-dessous, relatif à la réaction étudiée au I-2.a) (les quantités initiales en **Cu** et **Ag<sup>+</sup>** sont notées **n<sub>1</sub>** et **n<sub>2</sub>**).

(mol)	<b>Cu (s)</b>	<b>+ 2 Ag<sup>+</sup> (aq)</b>	<b>→ Cu<sup>2+</sup> (aq)</b>	<b>+ 2 Ag (s)</b>
<b>Etat INITIAL</b>	<b>n<sub>1</sub></b>		<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Etat INTERMEDIAIRE</b>	<b>n<sub>1</sub> - ξ</b>	<b>n<sub>2</sub> - 2 ξ</b>	<b>0 + ξ</b>	<b>0 + 2 ξ</b>
<b>Etat FINAL</b>	<b>n<sub>1</sub> - ξ<sub>F</sub></b>	<b>n<sub>2</sub> - 2 ξ<sub>F</sub></b>	<b>0 + ξ<sub>F</sub></b>	<b>0 + 2 ξ<sub>F</sub></b>

(mol)	$Cu(s)$	$+ 2 Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2 Ag(s)$		
Etat INITIAL	$n_1$	$n_2$	0	0
Etat INTERMEDIAIRE	$n_1 - \xi$	$n_2 - 2\xi$	$0 + \xi$	$0 + 2\xi$
Etat FINAL	$n_1 - \xi_F$	$n_2 - 2\xi_F$	$0 + \xi_F$	$0 + 2\xi_F$

Dans le cas de systèmes ne contenant que des espèces dissoutes dans un volume de solution  $V$  constant, il peut être plus pratique d'utiliser **l'avancement volumique  $x$  (ou  $\xi_V$ ) de la réaction** :

$$x = \xi_V = \frac{\xi}{V}$$

**mol.L<sup>-1</sup>**      **mol**

■ **Définition** : L'avancement volumique  $x$  d'une réaction est le rapport de l'avancement  $\xi$  de la réaction sur le volume  $V$  de solution.

■ **Relation avec les concentrations molaires** :

- ◆  $C_i^0$  = Concentration molaire de l'espèce  $R_i$  ou  $P_i$  dans l'état INITIAL ;
- ◆  $C_i$  = Concentration molaire de l'espèce  $R_i$  ou  $P_i$  dans un état INTERMEDIAIRE.

Pour un REACTIF :

$$C_i = C_i^0 - r_i \times x$$

Pour un PRODUIT :

$$C_i = C_i^0 + p_i \times x$$

■ **Définition :** L'avancement volumique  $x$  d'une réaction est le rapport de l'avancement  $\xi$  de la réaction sur le volume  $V$  de solution.

$$x = \xi_v = \frac{\xi}{V}$$

■ **Relation avec les concentrations molaires :**

- ◆  $C_i^0$  = Concentration molaire de l'espèce  $R_i$  ou  $P_i$  dans l'état INITIAL ;
- ◆  $C_i$  = Concentration molaire de l'espèce  $R_i$  ou  $P_i$  dans un état INTERMEDIAIRE.

Pour un REACTIF :

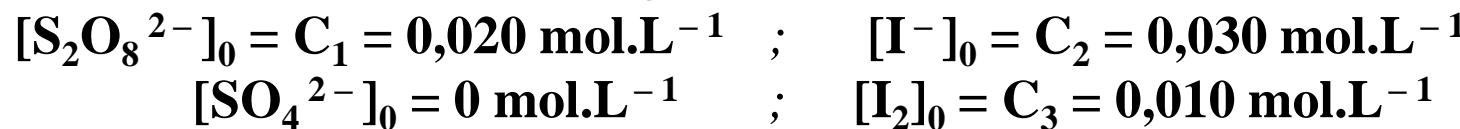
$$C_i = C_i^0 - r_i \times x$$

Pour un PRODUIT :

$$C_i = C_i^0 + p_i \times x$$

**TABLEAU d'avancement volumique** = tableau qui indique les **concentrations** de chaque espèce chimique dans **EI**, **E int.** et **EF**

» **Application 4 :** On réalise un mélange avec les concentrations initiales suivantes :



(mol.L <sup>-1</sup> )	$S_2O_8^{2-}$ (aq)	$I^-$ (aq)	$SO_4^{2-}$ (aq)	$I_2$ (aq)
Etat INITIAL	$C_1$	$C_2$	0	$C_3$
Etat INTERMEDIAIRE	$C_1 - x$	$C_2 - 2x$	$0 + 2x$	$C_3 + x$
Etat FINAL	$C_1 - x_F$	$C_2 - 2x_F$	$0 + 2x_F$	$C_3 + x_F$

☞ **Application 4** : On réalise un mélange avec les concentrations initiales suivantes :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = C_1 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1} ; \quad [\text{I}^-]_0 = C_2 = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1} ; \quad [\text{I}_2]_0 = C_3 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

(mol.L <sup>-1</sup> )	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (aq)	$+ 2 \text{ I}^-$ (aq) $\rightarrow 2 \text{ SO}_4^{2-}$ (aq) + $\text{I}_2$ (aq)		
Etat INITIAL	$C_1$	$C_2$	0	$C_3$
Etat INTERMEDIAIRE	$C_1 - x$	$C_2 - 2x$	$0 + 2x$	$C_3 + x$
Etat FINAL	$C_1 - x_F$	$C_2 - 2x_F$	$0 + 2x_F$	$C_3 + x_F$

### 3) L'avancement final



#### Cas des transformations **TOTALES**

Une transformation chimique est **TOTALE** (ou **QUANTITATIVE**) quand l'état final est caractérisé par la disparition d'au moins un réactif, appelé le **réactif limitant**. Dans ce cas,  $\xi_F$  atteint sa valeur maximale notée  $\xi_{MAX}$ .

## Cas des transformations **TOTALES**

Une transformation chimique est **TOTALE** (ou **QUANTITATIVE**) quand **l'état final est caractérisé par la disparition d'au moins un réactif**, appelé le **réactif limitant**. Dans ce cas,  $\xi_F$  atteint sa valeur maximale notée  $\xi_{MAX}$ .

☞ Application 5 : La réaction  $Cu_{(s)} + 2 Ag^{+}_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2 Ag_{(s)}$  est **TOTALE**. Retrouver la composition finale d'un système physico-chimique initialement constitué de  $n_1 = 0,20$  mol de  $Cu_{(s)}$  et de  $n_2 = 0,20$  mol de  $Ag^{+}_{(aq)}$ .

(mol)	$Cu_{(s)}$	$+ 2 Ag^{+}_{(aq)}$	$\rightarrow$	$Cu^{2+}_{(aq)}$	$+ 2 Ag_{(s)}$
Etat INITIAL	$n_1$	$n_2$		0	0
Etat FINAL	$n_1 - \xi_F$	$n_2 - 2 \xi_F$		$\xi_F$	$2 \xi_F$

La réaction est **TOTALE**, donc  $\xi_F = \xi_{MAX}$  et un des réactifs a été totalement consommé :

- Si **Cu** est limitant :  $n_1 - \xi_{max1} = 0 \leftrightarrow \xi_{max1} = n_1 = 0,20$  mol
- Si  **$Ag^+$**  est limitant :  $n_2 - 2 \xi_{max2} = 0 \leftrightarrow \xi_{max2} = n_2 / 2 = 0,10$  mol

La bonne valeur de  $\xi_{max}$  est toujours la plus petite :  $\xi_{max} = 0,10$  mol et **c'est  $Ag^+$  qui est le réactif limitant**.

(mol)	$Cu(s)$	$+ 2 Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2 Ag(s)$		
Etat INITIAL	$n_1$	$n_2$	0	0
Etat FINAL	$n_1 - \xi_F$	$n_2 - 2 \xi_F$	$\xi_F$	$2 \xi_F$

La réaction est **TOTALE**, donc  $\xi_F = \xi_{MAX}$  et un des réactifs a été totalement consommé :

- Si Cu est limitant :  $n_1 - \xi_{max1} = 0 \leftrightarrow \xi_{max1} = n_1 = 0,20 \text{ mol}$
- Si  $Ag^+$  est limitant :  $n_2 - 2 \xi_{max2} = 0 \leftrightarrow \xi_{max2} = n_2 / 2 = 0,10 \text{ mol}$

La bonne valeur de  $\xi_{max}$  est toujours la plus petite :  $\xi_{max} = 0,10 \text{ mol}$  et c'est  $Ag^+$  qui est le réactif limitant.

### Bilan de matière :

$$n_F(Cu) = n_1 - \xi_{max} = 0,20 - 0,10 \leftrightarrow n_F(Cu) = \underline{0,10 \text{ mol}}$$

$$n_F(Ag^+) = 0 \text{ car } Ag^+ \text{ limitant}$$

$$n_F(Cu^{2+}) = \xi_{max} \leftrightarrow n_F(Cu^{2+}) = \underline{0,10 \text{ mol}}$$

$$n_F(Ag) = 2 \xi_{max} = 2 \times 0,10 \leftrightarrow n_F(Ag) = \underline{0,20 \text{ mol}}$$

Cas particulier des mélanges STOECIOMÉTRIQUES :

► les deux réactifs sont limitants !

## Bilan de matière :

$$n_F(\text{Cu}) = n_1 - \xi_{\max} = 0,20 - 0,10 \leftrightarrow n_F(\text{Cu}) = \underline{\underline{0,10 \text{ mol}}}$$

$n_F(\text{Ag}^+) = 0$  car  $\text{Ag}^+$  limitant

$$n_F(\text{Cu}^{2+}) = \xi_{\max} \leftrightarrow n_F(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\underline{0,10 \text{ mol}}}$$

$$n_F(\text{Ag}) = 2 \xi_{\max} = 2 \times 0,10 \leftrightarrow n_F(\text{Ag}) = \underline{\underline{0,20 \text{ mol}}}$$

Cas particulier des mélanges STOCHIOMETRIQUES :

→ les deux réactifs sont limitants !

☞ Application 6 : Pour la réaction  $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$ , quelle quantité de matière  $n_1'$  de  $\text{Cu}_{(s)}$  doit on introduire si le mélange contient initialement  $n_2' = 0,34 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ag}^{+}_{(aq)}$  et si l'on veut que le mélange soit stœchiométrique ?

D'après l'équation de la réaction, le mélange initial sera **stœchiométrique** si :

$$n_{\text{initiale}}(\text{Cu}) = \frac{n_{\text{initiale}}(\text{Ag}^+)}{2} \leftrightarrow n_1' = \frac{n_2'}{2}$$

$$\underline{\underline{AN}} \rightarrow n_1' = 0,34 / 2 \leftrightarrow n_1' = \underline{\underline{0,17 \text{ mol}}}$$

**Application 6** : Pour la réaction  $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$ , quelle quantité de matière  $n_1'$  de  $\text{Cu}_{(s)}$  doit-on introduire si le mélange contient initialement  $n_2' = 0,34 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ag}^{+}_{(aq)}$  et si l'on veut que le mélange soit stœchiométrique ?

D'après l'équation de la réaction, le mélange initial sera **stœchiométrique** si :

$$n_{\text{initiale}}(\text{Cu}) = \frac{n_{\text{initiale}}(\text{Ag}^+)}{2} \leftrightarrow n_1' = \frac{n_2'}{2}$$

**AN**  $\rightarrow n_1' = 0,34 / 2 \leftrightarrow n_1' = 0,17 \text{ mol}$

**Généralisation** : Pour une réaction



le mélange sera **stœchiométrique** si :

$$\frac{n_{\text{initiale}}(\text{A})}{a} = \frac{n_{\text{initiale}}(\text{B})}{b}$$

### Cas des transformations **NON TOTALES**

Une transformation chimique n'est **PAS TOTALE** (ou **LIMITEE**, ou **EQUILIBREE**) quand l'état final est caractérisé par la présence de toutes les espèces chimiques intervenant dans l'équation chimique (aucune n'a disparu totalement).

Dans ce cas,  $\xi_F$  atteint une valeur plus petite que  $\xi_{\max}$ .

## Cas des transformations **NON TOTALES**

Une transformation chimique n'est **PAS TOTALE** (ou **LIMITEE**, ou **EQUILIBREE**) quand l'état final est caractérisé par la présence de toutes les espèces chimiques intervenant dans l'équation chimique (aucune n'a disparu totalement).

Dans ce cas,  $\xi_F$  atteint une valeur plus petite que  $\xi_{\max}$ .

### ETAT D'EQUILIBRE DYNAMIQUE

#### MACROSCOPIQUEMENT

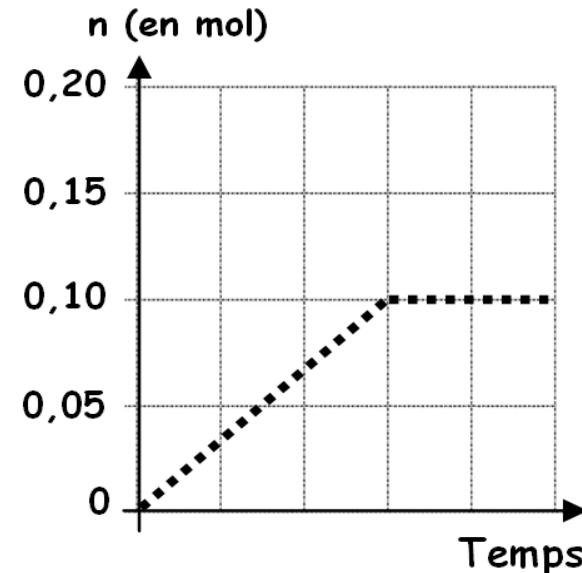
Les quantités de matière  
n'évoluent plus

#### MICROSCOPIQUEMENT

Réactifs → Produits  
Produits → Réactifs

☞ Application 7 : On réalise un mélange contenant :  
 $n_1^0 = 0,10 \text{ mol de CO}_{2(\text{g})}$  et  $n_2^0 = 0,20 \text{ mol de C}_{(\text{s})}$ .

Montrer que la transformation est **LIMITEE** et trouver la composition finale du système à l'aide du graphique ci-contre indiquant la quantité de matière de monoxyde de carbone  $\text{CO}_{(\text{g})}$  formé au cours du temps.



**Application 7 :** On réalise un mélange contenant :

$n_1^0 = 0,10 \text{ mol de CO}_{2(g)}$  et  $n_2^0 = 0,20 \text{ mol de C}_{(s)}$ .

Montrer que la transformation est LIMITÉE et trouver la composition finale du système à l'aide du graphique ci-contre indiquant la quantité de matière de monoxyde de carbone  $\text{CO}_{(g)}$  formé au cours du temps.

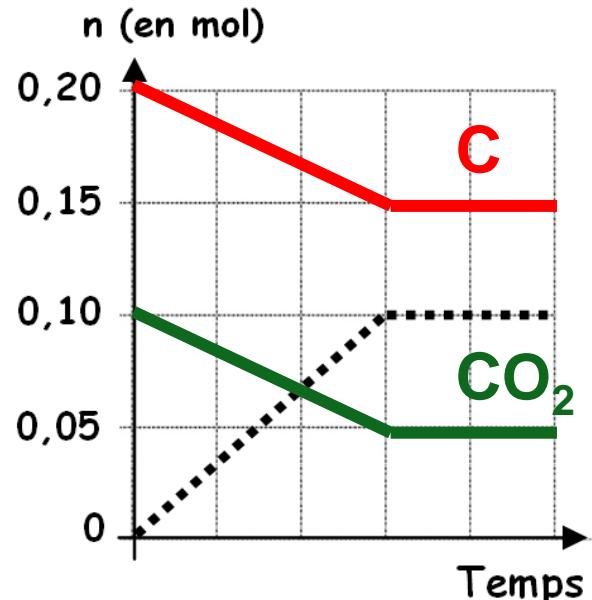


Tableau d'AVANCEMENT

	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$\text{C}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ CO}_{(g)}$
Etat initial (E.I.)	$n_1^0$		$n_2^0$		0
Etat intermédiaire (E.int.)	$n_1^0 - \xi$		$n_2^0 - \xi$		$2 \xi$
Etat final (E.F.)	$n_1^0 - \xi_F$		$n_2^0 - \xi_F$		$2 \xi_F$

### 3) Taux d'avancement d'une réaction

L'AVANCEMENT  $\xi$  **n'est pas adapté** pour comparer deux systèmes de tailles différentes

### 3) Taux d'avancement d'une réaction

L'AVANCEMENT  $\xi$  **n'est pas adapté** pour comparer deux systèmes de tailles différentes

→ **Définition :** Le taux d'avancement  $\tau$  d'une réaction indique la proportion de réactif limitant qui a été consommé à un instant t.

→ **Expression :** C'est le rapport de l'avancement

$\xi$  au moment étudié sur l'avancement maximal  $\xi_{MAX}$ .

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{MAX}} = \frac{x}{x_{MAX}}$$

$\emptyset$

☞ **Application 8 :** Calculer le taux d'avancement final dans le cas de l'**Application 7.**

$$n_1^0 = 0,10 \text{ mol} ; \quad n_2^0 = 0,20 \text{ mol} ; \quad \xi_F = 0,05 \text{ mol}$$

Tableau d'AVANCEMENT					
	CO <sub>2</sub> (g)	+	C (s)	↔	2 CO (g)
Etat initial (E.I.)	$n_1^0$		$n_2^0$		0
Etat intermédiaire (E.int.)	$n_1^0 - \xi$		$n_2^0 - \xi$		$2 \xi$
Etat final (E.F.)	$n_1^0 - \xi_F$		$n_2^0 - \xi_F$		$2 \xi_F$

☞ **Application 8** : calculer le taux d'avancement final dans le système de l'**Exemple 4**.

$$n_1^0 = 0,10 \text{ mol} ; \quad n_2^0 = 0,20 \text{ mol} ; \quad \xi_F = 0,05 \text{ mol}$$

Tableau d'AVANCEMENT			
	CO <sub>2</sub> (g)	+	C (s) ⇌ 2 CO (g)
Etat initial (E.I.)	$n_1^0$	$n_2^0$	0
Etat intermédiaire (E.int.)	$n_1^0 - \xi$	$n_2^0 - \xi$	$2 \xi$
Etat final (E.F.)	$n_1^0 - \xi_F$	$n_2^0 - \xi_F$	$2 \xi_F$

### III- Comment prévoir l'évolution d'un système physico-chimique ?

#### 1) Le quotient réactionnel

##### a/ Définition

Le quotient réactionnel Q de la réaction  $r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightleftharpoons p_1 P_1 + p_2 P_2$  s'écrit :

(les coefficients  $a_i$  représentent les **activités des différents constituants physico-chimiques** définies dans le tableau ci-dessous)

$$Q = \frac{(a_{P_1})^{p_1} \times (a_{P_2})^{p_2}}{(a_{R_1})^{r_1} \times (a_{R_2})^{r_2}}$$

Le quotient réactionnel Q de la réaction  $r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightleftharpoons p_1 P_1 + p_2 P_2$  s'écrit :

(les coefficients  $a_i$  représentent les *activités des différents constituants physico-chimiques* définies dans le tableau ci-dessous)

$$Q = \frac{(a_{P_1})^{p_1} \times (a_{P_2})^{p_2}}{(a_{R_1})^{r_1} \times (a_{R_2})^{r_2}}$$

ESPECE PHYSICO-CHIMIQUE $A_i$	ACTIVITE $a_i$ (grandeur sans dimension)
(s) Solide pur	
(l) Liquide pur ou solvant	
(aq) Soluté à la concentration $C_i$ (en mol.L <sup>-1</sup> ) dans une solution diluée	
(g) Gaz parfait à la pression partielle $P_i$ (en bar)	

☞ Application 9 : Exprimer les quotients réactionnels Q des équations chimiques :



## b/ Valeur du quotient réactionnel dans l'état d'EQUILIBRE

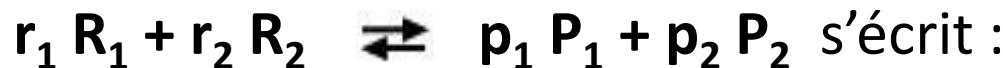
Au cours de la réaction,  
les activités  $a_i$  varient



Le quotient  
réactionnel  $Q$  varie

Quelle est la valeur de  $Q$  dans un état d'EQUILIBRE?

Le quotient réactionnel à l'équilibre  $Q_{éq}$  de la réaction



(les coefficients  $a_i$  représentent  
les *activités des différents  
constituants physico-chimiques*  
dans l'état d'EQUILIBRE)

$$Q_{éq} = \frac{(a_{P_1,éq})^{p_1} \times (a_{P_2,éq})^{p_2}}{(a_{R_1,éq})^{r_1} \times (a_{R_2,éq})^{r_2}}$$

→ Relation de Guldberg & Waage : Le *quotient réactionnel à l'équilibre  $Q_{éq}$*  est égal à une constante  $K^\circ$ , appelée **constante thermodynamique d'équilibre**, dont la valeur ne dépend que de la température et de la réaction considérée.

$$Q_{éq} = K^\circ$$

Le quotient réactionnel à l'équilibre  $Q_{\text{éq}}$  de la réaction



(les coefficients  $a_i$  représentent

les *activités des différents constituants physico-chimiques*

dans l'état d'EQUILIBRE)

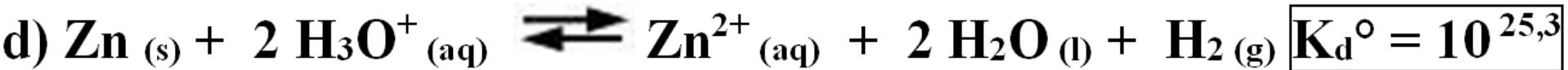
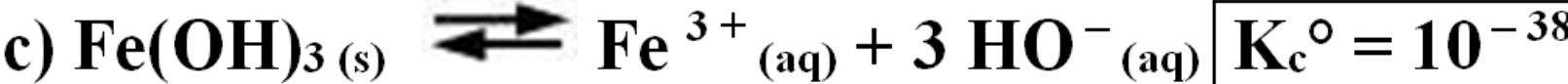
$$Q_{\text{éq}} = \frac{(a_{P_1, \text{éq}})^{p_1} \times (a_{P_2, \text{éq}})^{p_2}}{(a_{R_1, \text{éq}})^{r_1} \times (a_{R_2, \text{éq}})^{r_2}}$$

→ Relation de Guldberg & Waage : Le *quotient réactionnel à l'équilibre*  $Q_{\text{éq}}$  est égal à une constante  $K^\circ$ , appelée **constante thermodynamique d'équilibre**, dont la valeur ne dépend que de la température et de la réaction considérée.

$$Q_{\text{éq}} = K^\circ$$

→ Interprétation de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre :

Valeurs données dans les tables pour 25 °C – Très diverses



→ **Relation de Guldberg & Waage** : Le *quotient réactionnel à l'équilibre*  $Q_{\text{éq}}$  est égal à une constante  $K^\circ$ , appelée **constante thermodynamique d'équilibre**, dont la valeur ne dépend que de la température et de la réaction considérée.

$$Q_{\text{éq}} = K^\circ$$

→ **Interprétation de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre :**

	Comparaison de $a_{\text{produits,éq}}$ et $a_{\text{réactifs,éq}}$ & Caractéristiques de l'état d'équilibre
<i>Comment interpréter une valeur de <math>K^\circ &gt; 10^3</math> ?</i>	$a_{\text{produits}} \gg a_{\text{réactifs}}$ , donc l'état final est caractérisé par une <u>très grande quantité de produits par rapport aux réactifs</u> . <ul style="list-style-type: none"> <li>» La réaction est <u>très avancée</u>, elle est <u>quasi-totale</u></li> <li>» Réaction thermodynamiquement <b>FAVORABLE</b></li> </ul>
<i>Comment interpréter une valeur de <math>K^\circ &lt; 10^{-3}</math> ?</i>	$a_{\text{produits}} \ll a_{\text{réactifs}}$ , donc l'état final est caractérisé par <u>une très faible quantité de produits par rapport aux réactifs</u> . <ul style="list-style-type: none"> <li>» La réaction est <u>très peu avancée</u>, elle est <u>très limitée</u></li> <li>» Réaction thermodynamiquement <b>DEFAVORABLE</b></li> </ul>
<i>Comment interpréter une valeur de <math>K^\circ \approx 1</math> ?</i>	$a_{\text{produits}} \approx a_{\text{réactifs}}$ , donc l'état final est caractérisé par <u>des réactifs et des produits présents en quantités équivalentes</u> .

*Comment interpréter une valeur de  $K^\circ > 10^3$  ?*

$a_{\text{produits}} \gg a_{\text{réactifs}}$ , donc l'état final est caractérisé par une **très grande quantité de produits par rapport aux réactifs.**

- » La réaction est **très avancée**, elle est **quasi-totale**
- » Réaction thermodynamiquement **FAVORABLE**

*Comment interpréter une valeur de  $K^\circ < 10^{-3}$  ?*

$a_{\text{produits}} \ll a_{\text{réactifs}}$ , donc l'état final est caractérisé par **une très faible quantité de produits par rapport aux réactifs.**

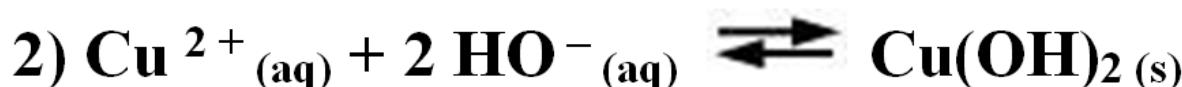
- » La réaction est **très peu avancée**, elle est **très limitée**
- » Réaction thermodynamiquement **DEFAVORABLE**

*Comment interpréter une valeur de  $K^\circ \approx 1$  ?*

$a_{\text{produits}} \approx a_{\text{réactifs}}$ , donc l'état final est caractérisé par **des réactifs et des produits présents en quantités équivalentes.**

→ **Valeur d'une constante d'équilibre d'une réaction (R3) combinaison linéaire des réactions (R1) et (R2) :**

☞ **Application 10** : Exprimer les constantes d'équilibre  $K_1^\circ$ ,  $K_2^\circ$  et  $K_3^\circ$  associées aux équations chimiques ci-dessous. En déduire la valeur de  $K_3^\circ$ .



valeur de

$$K^\circ < 10^{-3} ?$$

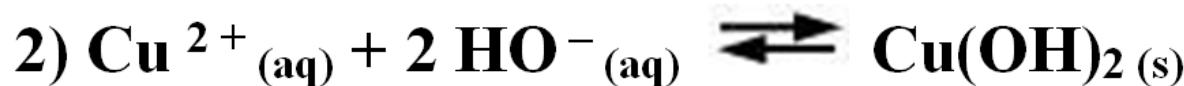
- ▶ La réaction est très peu avancée, elle est très limitée
- ▶ Réaction thermodynamiquement **DEFAVORABLE**

Comment interpréter une valeur de  $K^\circ \approx 1$  ?

$a_{\text{produits}} \approx a_{\text{réactifs}}$ , donc l'état final est caractérisé par **des réactifs et des produits présents en quantités équivalentes**.

→ Valeur d'une constante d'équilibre d'une réaction (R3) combinaison linéaire des réactions (R1) et (R2) :

☞ Application 10 : Exprimer les constantes d'équilibre  $K_1^\circ$ ,  $K_2^\circ$  et  $K_3^\circ$  associées aux équations chimiques ci-dessous. En déduire la valeur de  $K_3^\circ$ .



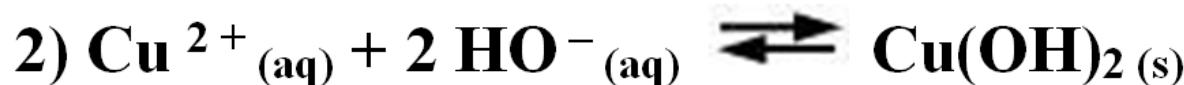
$$K_1^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_F \times [\text{HO}^-]_F^3}{(C^\circ)^4}$$

$$K_2^\circ = \frac{(C^\circ)^3}{[\text{Cu}^{2+}]_F \times [\text{HO}^-]_F^2}$$

$$K_3^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_F^2 \times C^\circ}{[\text{Cu}^{2+}]_F^3}$$

$$\text{Soit } K_3^\circ = (K_1^\circ)^2 \times (K_2^\circ)^3$$

☞ **Application 10** : Exprimer les constantes d'équilibre  $K_1^\circ$ ,  $K_2^\circ$  et  $K_3^\circ$  associées aux équations chimiques ci-dessous. En déduire la valeur de  $K_3^\circ$ .



$$K_1^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_F \times [\text{HO}^-]_F^3}{(C^\circ)^4}$$

$$K_2^\circ = \frac{(C^\circ)^3}{[\text{Cu}^{2+}]_F \times [\text{HO}^-]_F^2}$$

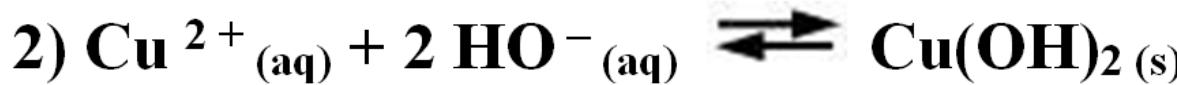
$$K_3^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_F^2 \times C^\circ}{[\text{Cu}^{2+}]_F^3}$$

$$\text{Soit } K_3^\circ = (K_1^\circ) \boxed{2} \times (K_2^\circ) \boxed{3}$$

De plus, on constate que :  $(3) = \boxed{2} \times (1) + \boxed{3} \times (2) \dots$

► **Généralisation** : Une équation de réaction (R3) est combinaison linéaire d'équations de réactions (R1) et (R2) si  $(R3) = a \times (R1) + b \times (R2)$   
avec **a** et **b** deux nombres réels.

☞ **Application 10** : Exprimer les constantes d'équilibre  $K_1^\circ$ ,  $K_2^\circ$  et  $K_3^\circ$  associées aux équations chimiques ci-dessous. En déduire la valeur de  $K_3^\circ$ .



$$K_3^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_F^2 \times C^\circ}{[\text{Cu}^{2+}]_F^3}$$

Soit  $K_3^\circ = (K_1^\circ)^2 \times (K_2^\circ)^3$

De plus, on constate que : (3) = 2 × (1) + 3 × (2) ...

☞ **Généralisation** : Une équation de réaction (R3) est combinaison linéaire d'équations de réactions (R1) et (R2) si  $(\text{R3}) = a \times (\text{R1}) + b \times (\text{R2})$   
avec  $a$  et  $b$  deux nombres réels.

Dans ces conditions, la constante d'équilibre  $K_3^\circ$  s'exprime en fonction des constantes d'équilibre  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$  selon la relation suivante :

$$K_3^\circ = (K_1^\circ)^a \times (K_2^\circ)^b$$

→ Valeur d'une constante d'équilibre d'une réaction (R3) qui est combinaison linéaire des réactions (R1) et (R2) :

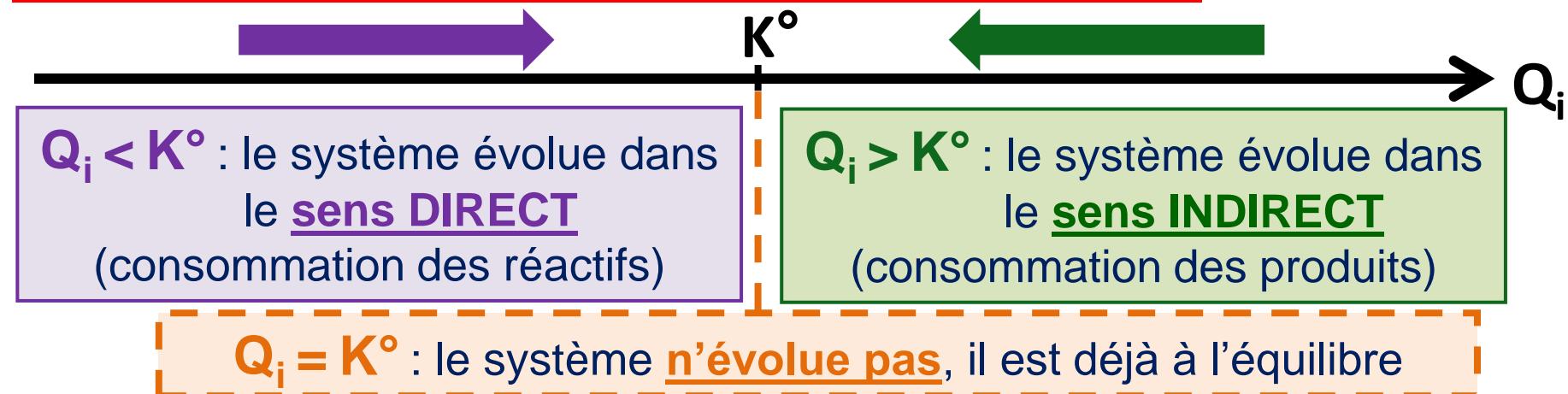
→ Généralisation : Une équation de réaction (R3) est combinaison linéaire d'équations de réactions (R1) et (R2) si  $(R3) = a \times (R1) + b \times (R2)$   
avec  $a$  et  $b$  deux nombres réels.

Dans ces conditions, la constante d'équilibre  $K_3^\circ$  s'exprime en fonction des constantes d'équilibre  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$  selon la relation suivante :

$$K_3^\circ = (K_1^\circ)^a \times (K_2^\circ)^b$$

## 2) Le critère d'évolution spontanée

• S'il le peut, tout système évolue spontanément de façon à atteindre un état final caractérisé par sa constante d'équilibre  $K^\circ$  :



- ♦ ***S'il le peut***, tout système évolue spontanément de façon à atteindre un état final caractérisé par sa constante d'équilibre  $K^\circ$  :



$Q_i < K^\circ$  : le système évolue dans le sens DIRECT (consommation des réactifs)

$Q_i > K^\circ$  : le système évolue dans le sens INDIRECT (consommation des produits)

$Q_i = K^\circ$  : le système n'évolue pas, il est déjà à l'équilibre

- ♦ ***S'il ne le peut pas***, il s'en rapproche au maximum par consommation totale du réactif limitant. Il n'y alors plus équilibre mais rupture d'équilibre.



*Si le système initial ne contient que des réactifs (ou que des produits), il ne pourra évoluer que dans le sens DIRECT (ou que dans le sens INDIRECT).*

☞ **Application 11** : Soit la transformation d'équation chimique :  $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$  dont la constante d'équilibre à 25°C vaut  $10^{-10}$ . On réalise les différents mélanges initiaux ci-dessous dans  $V = 500 \text{ mL}$  de solution à 25 °C. Pour chaque cas, prévoir le sens d'évolution du système et décrire l'état final en quantités de matière.

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^{+}_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^{-}_{(aq)}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

## Application 11 : $K^\circ = 10^{-10}$ ; $V = 500 \text{ mL}$ de solution à $25^\circ\text{C}$ .

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

a)  $n_1 = 10^{-4} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 10^{-6} \text{ mol} = n_2$

Par définition,  $Q_i = \frac{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i}{(C^\circ)^2} = \frac{n_2 \times n_3}{V^2 \times (C^\circ)^2} = \frac{10^{-6} \times 10^{-6}}{0,500^2 \times 1^2}$

Soit  $Q_i = 4 \cdot 10^{-12}$  On constate que  $Q_i < K^\circ$ . D'après le critère d'évolution spontanée, le système va évoluer dans le **sens DIRECT**

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un **état d'équilibre** caractérisé par :  $(n_2 + \xi_F) \times (n_3 + \xi_F)$

$$K^\circ = \frac{[\text{Ag}^+]_F \times [\text{Cl}^-]_F}{(C^\circ)^2} = \frac{(n_2 + \xi_F) \times (n_3 + \xi_F)}{V \times V} = \frac{(n_2 + \xi_F)^2}{(V \times C^\circ)^2}$$

$\xi_F$  vérifie

donc la relation :

$$\sqrt{K^\circ} = \frac{n_2 + \xi_F}{V \times C^\circ}$$

$$\xi_F = \sqrt{K^\circ} \times V \times C^\circ - n_2$$

## Application 11 : $K^\circ = 10^{-10}$ ; $V = 500 \text{ mL}$ de solution à $25^\circ\text{C}$ .

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

a)  $n_1 = 10^{-4} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 10^{-6} \text{ mol} = n_2$

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un **état d'équilibre** caractérisé par :

$$(n_2 + \xi_F) \times (n_3 + \xi_F)$$

$$K^\circ = \frac{[\text{Ag}^+]_F \times [\text{Cl}^-]_F}{(C^\circ)^2} = \frac{V}{V} \times \frac{V}{V} = \frac{(n_2 + \xi_F)^2}{(V \times C^\circ)^2}$$

$\xi_F$  vérifie

donc la relation :  $\sqrt{K^\circ} = \frac{n_2 + \xi_F}{V \times C^\circ} \leftrightarrow \xi_F = \sqrt{K^\circ} \times V \times C^\circ - n_2$

AN :  $\xi_F = \sqrt{10^{-10}} \times 0,500 \times 1 - 10^{-6}$

$\xi_F = 4.10^{-6} \text{ mol}$

Bilan de matière :  $n_F(\text{AgCl}) = n_1 - \xi_F = 10^{-4} - 4.10^{-6} = 9,6.10^{-5} \text{ mol}$

$$n_F(\text{Ag}^+) = n_2 + \xi_F = 10^{-6} + 4.10^{-6} = 5.10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_F(\text{Cl}^-) = n_3 + \xi_F = 10^{-6} + 4.10^{-6} = 5.10^{-6} \text{ mol}$$

## Application 11 : $K^\circ = 10^{-10}$ ; $V = 500 \text{ mL}$ de solution à $25^\circ\text{C}$ .

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

a)  $n_1 = 10^{-4} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 10^{-6} \text{ mol} = n_2$

AN :  $\xi_F = \sqrt{10^{-10}} \times 0,500 \times 1 - 10^{-6}$        $\xi_F = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Bilan de matière :  $n_F(\text{AgCl}) = n_1 - \xi_F = 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-6} = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$$n_F(\text{Ag}^+) = n_2 + \xi_F = 10^{-6} + 4 \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_F(\text{Cl}^-) = n_3 + \xi_F = 10^{-6} + 4 \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

b)  $n_1 = 10^{-5} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = n_2$

De même qu'au a),  $Q_i = \frac{n_2 \times n_3}{V^2 \times (C^\circ)^2} = \frac{5 \cdot 10^{-6} \times 5 \cdot 10^{-6}}{0,500^2 \times 1^2}$

Soit  $Q_i = 10^{-10}$

On constate que  $Q_i = K^\circ$ . D'après le critère d'évolution spontanée, le système **n'évolue pas**.

$\xi_F = 0 \text{ mol}$

## Application 11 : $K^\circ = 10^{-10}$ ; $V = 500 \text{ mL}$ de solution à $25^\circ\text{C}$ .

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

b)  $n_1 = 10^{-5} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 5.10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 5.10^{-6} \text{ mol} = n_2$

De même qu'au a),  $Q_i = \frac{n_2 \times n_3}{V^2 \times (C^\circ)^2} = \frac{5.10^{-6} \times 5.10^{-6}}{0,500^2 \times 1^2}$

Soit  $Q_i = 10^{-10}$

On constate que  $Q_i = K^\circ$ . D'après le critère d'évolution spontanée, le système **n'évolue pas**.

$\xi_F = 0 \text{ mol}$

Bilan de matière :  $n_F(\text{AgCl}) = n_1 = 10^{-5} \text{ mol}$

$$n_F(\text{Ag}^+) = n_2 = 5.10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_F(\text{Cl}^-) = n_3 = 5.10^{-6} \text{ mol}$$

c)  $n_1 = 5.10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 10^{-3} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 10^{-3} \text{ mol} = n_2$

De même qu'au a),  $Q_i = \frac{n_2 \times n_3}{V^2 \times (C^\circ)^2} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0,500^2 \times 1^2}$  Soit  $Q_i = 4.10^{-6}$

## Application 11 : $K^\circ = 10^{-10}$ ; $V = 500 \text{ mL}$ de solution à $25^\circ\text{C}$ .

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

c)  $n_1 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 10^{-3} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 10^{-3} \text{ mol} = n_2$

De même qu'au a),  $Q_i = \frac{n_2 \times n_3}{V^2 \times (C^\circ)^2} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0,500^2 \times 1^2}$  Soit  $Q_i = 4 \cdot 10^{-6}$

On constate que  $Q_i > K^\circ$ . D'après le critère d'évolution spontanée, le système va évoluer dans le **sens INDIRECT**.

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un **état d'équilibre** caractérisé par :  $\frac{(n_2 + \xi_F)}{V} \times \frac{(n_3 + \xi_F)}{V}$

$$K^\circ = \frac{[\text{Ag}^+]_F \times [\text{Cl}^-]_F}{(C^\circ)^2} = \frac{\frac{(n_2 + \xi_F)}{V} \times \frac{(n_3 + \xi_F)}{V}}{(C^\circ)^2} = \frac{(n_2 + \xi_F)^2}{(V \times C^\circ)^2}$$

De même qu'au a) :

$$\xi_F = \sqrt{K^\circ \times V \times C^\circ} - n_2$$

## Application 11 : $K^\circ = 10^{-10}$ ; $V = 500 \text{ mL}$ de solution à $25^\circ\text{C}$ .

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

c)  $n_1 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 10^{-3} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 10^{-3} \text{ mol} = n_2$

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un **état d'équilibre** caractérisé par :

$$K^\circ = \frac{[\text{Ag}^+]_F \times [\text{Cl}^-]_F}{(C^\circ)^2} = \frac{(n_2 + \xi_F) \times (n_3 + \xi_F)}{V \times V} = \frac{(n_2 + \xi_F)^2}{(V \times C^\circ)^2}$$

De même qu'au a) :

$$\xi_F = \sqrt{K^\circ \times V \times C^\circ} - n_2$$

AN :  $\xi_F = \sqrt{10^{-10}} \times 0,500 \times 1 - 5 \cdot 10^{-6}$        $\xi_F = - 9,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Bilan de matière :  $n_F(\text{AgCl}) = n_1 - \xi_F = 5 \cdot 10^{-6} + 9,95 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n_F(\text{Ag}^+) = n_2 + \xi_F = 10^{-3} - 9,95 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_F(\text{Cl}^-) = n_3 + \xi_F = 10^{-3} - 9,95 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

## Application 11 : $K^\circ = 10^{-10}$ ; $V = 500 \text{ mL}$ de solution à $25^\circ\text{C}$ .

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

c)  $n_1 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 10^{-3} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 10^{-3} \text{ mol} = n_2$

AN :  $\xi_F = \sqrt{10^{-10}} \times 0,500 \times 1 - 5 \cdot 10^{-6}$        $\xi_F = - 9,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Bilan de matière :  $n_F(\text{AgCl}) = n_1 - \xi_F = 5 \cdot 10^{-6} + 9,95 \cdot 10^{-3} = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n_F(\text{Ag}^+) = n_2 + \xi_F = 10^{-3} - 9,95 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_F(\text{Cl}^-) = n_3 + \xi_F = 10^{-3} - 9,95 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

d)  $n_1 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 0 \text{ mol}$  ;  $n_3 = 0 \text{ mol} = n_2$

De même qu'au a),  $Q_i = \frac{n_2 \times n_3}{V^2 \times (C^\circ)^2} = \frac{0 \times 0}{0,500^2 \times 1^2}$        $Q_i = 0$

On constate que  $Q_i < K^\circ$ . D'après le critère d'évolution spontanée, le système va évoluer dans le **sens DIRECT**

De même qu'au a), on a :

$$\xi_F = \sqrt{K^\circ \times V \times C^\circ} - n_2$$

☞ Application 11 :  $K^\circ = 10^{-10}$  ;  $V = 500 \text{ mL}$  de solution à 25 °C.

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

d)  $n_1 = 1.10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 0 \text{ mol}$  ;  $n_3 = 0 \text{ mol} = n_2$

De même qu'au a),  $Q_i = \frac{n_2 \times n_3}{V^2 \times (C^\circ)^2} = \frac{0 \times 0}{0,500^2 \times 1^2} \quad Q_i = 0$

On constate que  $Q_i < K^\circ$ . D'après le critère d'évolution spontanée, le système va évoluer dans le **sens DIRECT**

De même qu'au a), on a :

$$\xi_F = \sqrt{K^\circ \times V \times C^\circ} - n_2$$

AN :  $\xi_F = \sqrt{10^{-10}} \times 0,500 \times 1 - 0$

$$\xi_F = 10^{-5} \text{ mol}$$

Mais **cette valeur de  $\xi_F$  est impossible** car elle conduirait à une valeur négative pour  $n_F(\text{AgCl})$ .

La réaction **n'est donc pas équilibrée mais TOTALE** : l'état final sera atteint lorsque le réactif limitant **AgCl** sera totalement consommé.

☞ Application 11 :  $K^\circ = 10^{-10}$  ;  $V = 500 \text{ mL}$  de solution à 25 °C.

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.	$n_1 - \xi_F$		$n_2 + \xi_F$		$n_3 + \xi_F$

De même qu'au a), on a :

$$\xi_F = \sqrt{K^\circ \times V \times C^\circ} - n_2$$

AN :  $\xi_F = \sqrt{10^{-10}} \times 0,500 \times 1 - 0$

$$\xi_F = 10^{-5} \text{ mol}$$

Mais **cette valeur de  $\xi_F$  est impossible** car elle conduirait à une valeur négative pour  $n_F(\text{AgCl})$ .

La réaction **n'est donc pas équilibrée mais TOTALE** : l'état final sera atteint lorsque le réactif limitant  $\text{AgCl}$  sera totalement consommé.

On pose donc :  $n_F(\text{AgCl}) = 0 \leftrightarrow n_1 - \xi_F = 0$

$$\leftrightarrow \xi_F = n_1 = \xi_{\text{MAX}} = 10^{-6} \text{ mol}$$

Bilan de matière :  $n_F(\text{AgCl}) = 0$

$$n_F(\text{Ag}^+) = n_2 + \xi_F = 0 + 10^{-6} = 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_F(\text{Cl}^-) = n_3 + \xi_F = 0 + 10^{-6} = 10^{-6} \text{ mol}$$

Rupture  
d'équilibre