

C1 - Evolution d'un système chimique

Table des matières

I. Décrire l'état d'un système chimique	2
1. Constituants physico-chimiques	2
2. La mole et les grandeurs molaires	2
3. Corps purs et mélanges	3
II. Décrire l'évolution d'un système chimique	6
1. La réaction chimique : un modèle pour une transformation chimique	6
2. Décrire l'état d'avancement d'une réaction chimique	6
3. Recherche d'un réactif limitant	7
III. Prévoir l'évolution d'un système vers un état d'équilibre	9
1. L'activité chimique	9
2. Quotient de réaction	9
3. Constante d'équilibre	10
4. Prévion du sens d'évolution	10
5. Réaction totale, réaction quantitative, réaction non quantitative	11
6. Méthode générale pour prévoir l'évolution d'un système chimique	11
7. Quelques exemples	12

I. Décrire l'état d'un système chimique

1. Constituants physico-chimiques

Un **système physico-chimique** est défini par la donnée des constituants physico-chimiques qui le composent. Un constituant physico-chimique est une espèce chimique caractérisée par sa formule chimique et son état physique.

Exemples : $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$, $\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{C}_{(\text{diamant})}$, etc.

2. La mole et les grandeurs molaires

Les réactions chimiques ont lieu à l'échelle des espèces chimiques, de l'ordre du nanomètre. À notre échelle macroscopique, on a besoin d'un outil pour dénombrer ces espèces.

Définition

Une **mole** contient exactement $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ entités élémentaires. C'est la constante d'Avogadro :

$$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Masse molaire d'un atome

La masse d'un électron ($m_{\text{electron}} = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$) étant environ mille fois plus faible que la masse d'un proton ($m_{\text{proton}} = 1,7 \times 10^{-27} \text{ kg}$), on assimile la masse d'un atome à la masse de son noyau.

Ainsi, il suffit de connaître le nombre de nucléons du noyau pour avoir une estimation de la masse molaire de l'atome.

Par exemple, pour le silicium 28, sa masse molaire vaut :

$$M({}_{14}^{28}\text{Si}) = 27,98 \text{ g mol}^{-1} \simeq 28 \text{ g mol}^{-1}.$$

Sa valeur numérique, exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, est ainsi proche du nombre de nucléons A du noyau de l'atome.

Masse molaire atomique d'un élément

Il s'agit de la masse d'une mole d'un **élément**, en tenant compte des proportions de ses différents **isotopes**. Généralement, c'est la masse molaire que l'on trouve dans le tableau périodique.

Application n°1 : Masse molaire du chlore naturel

Énoncé :

Le chlore naturel est constitué de 75,8 % de ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ et de 24,2 % de ${}^{37}_{17}\text{Cl}$. Donner sa masse molaire.

Correction :

La masse molaire moyenne M du chlore naturel s'obtient en effectuant la moyenne pondérée des masses molaires des deux isotopes :

$$\begin{aligned} M &= \frac{75,8}{100} \times 35,0 + \frac{24,2}{100} \times 37,0. \\ M &= 0,758 \times 35,0 + 0,242 \times 37,0 = 26,530 + 8,954 = 35,484. \\ M(\text{Cl}) &\simeq 35,48 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Masse molaire moléculaire

Il s'agit de la masse d'une mole de **molécules**.

Application n°2 : Masse molaire de l'eau

Énoncé :

Sachant que $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$, donner la masse molaire de H_2O .

Correction :

La molécule d'eau H_2O est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène.

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2M(\text{H}) + M(\text{O}) = 2 \times 1 + 16.$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}.$$

Volume molaire

Il s'agit du volume occupé par une mole. Il s'exprime notamment en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette grandeur est surtout utile pour les gaz. Dans le cas du gaz parfait :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}.$$

Le volume molaire ne dépend donc que de la température et de la pression. À $T = 273,15 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ bar}$, on a $V_m \simeq 22,7 \text{ L mol}^{-1}$.

3. Corps purs et mélanges**a. Définitions générales**

Un **corps pur** est constitué d'une seule espèce chimique, caractérisée par une formule chimique définie. Il peut être de deux types :

- un **corps pur simple** s'il est composé d'un **seul type d'élément**, comme $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{Br}_{2(l)}$, $\text{O}_{2(g)}$, etc. ;
- un **corps pur composé** s'il est composé de **plusieurs types d'éléments**, comme $\text{NaCl}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{CO}_{2(g)}$, etc.

Un **mélange** est un système physico-chimique constitué de plusieurs espèces chimiques.

b. Espèce dans un mélange**Fraction molaire**

Dans un mélange de N espèces, le **titre molaire**, ou **fraction molaire**, d'une espèce chimique A_i est le rapport de sa quantité de matière n_i à la quantité de matière totale n_T du mélange :

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j}.$$

La fraction molaire est une **grandeur sans dimension**. Elle vérifie :

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^N x_i = 1.$$

Fraction massique

Le **titre massique**, ou **fraction massique**, d'une espèce chimique A_i est le rapport de sa masse m_i à la masse totale m_T du mélange :

$$w_i = \frac{m_i}{m_T} = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^N m_j}.$$

La fraction massique est également une **grandeur sans dimension**. Elle vérifie :

$$0 \leq w_i \leq 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^N w_i = 1.$$

c. Espèce en solution

Notion de solution

Une **solution** est un mélange liquide homogène contenant une espèce chimique majoritaire, appelée **solvant**, et une ou plusieurs espèces dissoutes, appelées **solutés**. Dans une solution diluée, les solutés sont présents en très faible proportion devant le solvant.

Lorsque le **solvant est l'eau**, la solution est qualifiée de **solution aqueuse**. C'est le cas des solutions étudiées dans ce chapitre.

Concentration molaire

Dans une solution homogène, la **concentration molaire** d'une espèce X est le rapport de sa quantité de matière n_X au volume V de la solution :

$$c_X = [X] = \frac{n_X}{V}.$$

Elle s'exprime généralement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ou en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ dans le Système international. La notation $[X]$ est une notation usuelle de la concentration molaire de l'espèce X .

Concentration massique

La **concentration massique** de l'espèce X , notée $c_{m,X}$, est le rapport de sa masse m_X au volume V de la solution :

$$c_{m,X} = \frac{m_X}{V}.$$

Elle s'exprime généralement en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, ou en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ dans le Système international.

Lien entre les deux concentrations

Comme $m_X = n_X M_X$, où M_X est la masse molaire de l'espèce X , on obtient :

$$c_{m,X} = M_X c_X.$$

Par exemple, si M_X est exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et c_X en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, alors $c_{m,X}$ est exprimée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

d. Espèce en phase gazeuse

Modèle du gaz parfait

Le modèle du **gaz parfait** consiste à :

- négliger le volume propre des entités constituant le gaz : elles sont considérées comme **ponctuelles** ;
- négliger les interactions entre ces entités en dehors d'éventuels **chocs élastiques**.

Les paramètres d'état du gaz vérifient l'**équation d'état des gaz parfaits** :

$$pV = nRT,$$

avec :

- p la pression du gaz, en Pa ;
- V le volume occupé par le gaz, en m^3 ;
- n la quantité de matière totale de gaz, en mol ;
- T la température absolue, en K ;
- $R \simeq 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

Pression partielle

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la **pression partielle** p_i d'une espèce gazeuse A_i est la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait **seul le même volume** V , à la **même température** T que le mélange.

En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits à la quantité de matière n_i de cette espèce, on obtient :

$$p_i V = n_i R T \quad \Rightarrow \quad p_i = \frac{n_i R T}{V}.$$

Pour le mélange complet, de quantité de matière totale $n_T = \sum_{i=1}^N n_i$, on a :

$$p = \frac{n_T RT}{V}.$$

En divisant ces deux relations, il vient :

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n_T} = x_i \quad \Rightarrow \quad \boxed{p_i = x_i p},$$

avec x_i la fraction molaire du gaz i et p la pression totale du mélange.

Loi de Dalton

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles de chacun des constituants :

$$p = \sum_{i=1}^N p_i.$$

Application n°3 : Pressions partielles dans l'air

Énoncé :

Sachant qu'en première approximation, l'air est composé, en fractions molaires, de 80 % de N_2 et de 20 % de O_2 , déterminer la pression partielle ambiante de chaque gaz. On prendra $p_{\text{tot}} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Correction :

$$p(N_2) = 0,80 p_{\text{tot}} = 8,0 \times 10^4 \text{ Pa},$$

$$p(O_2) = 0,20 p_{\text{tot}} = 2,0 \times 10^4 \text{ Pa}.$$

II. Décrire l'évolution d'un système chimique

1. La réaction chimique : un modèle pour une transformation chimique

Transformation chimique

Un système physico-chimique pris dans un état initial est susceptible d'évoluer vers un état final dépendant des conditions expérimentales imposées, selon une transformation chimique.

À l'échelle microscopique, les différentes entités chimiques, en mouvement à cause de l'agitation thermique, entrent en collision. Parfois, ces chocs sont élastiques : les deux entités repartent telles quelles après le choc. D'autres collisions peuvent conduire à un réarrangement des atomes, donnant naissance à de nouvelles entités chimiques. Ces dernières peuvent se défaire au cours de chocs ultérieurs. Néanmoins, statistiquement, certaines espèces chimiques tendent à disparaître au profit de nouvelles. On les appelle respectivement **réactifs** et **produits**.

Réaction chimique

La **réaction chimique** modélise **macroscopiquement** l'évolution du système lors de la transformation chimique. Elle est représentée sous forme symbolique par une **équation-bilan**, qui traduit la conservation de la matière au cours de la transformation :

$$\sum_k \alpha_k A_k = \sum_j \beta_j B_j,$$

où α_k et β_j sont les nombres ou coefficients stœchiométriques des constituants A_k et B_j .

En l'absence de connaissance du sens effectif d'évolution, on appelle arbitrairement **réactifs** les espèces à **gauche** du signe = et **produits** les espèces à **droite** du signe =.

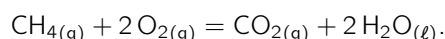
On écrit parfois l'équation-bilan sous la forme générique : $\sum_i \nu_i X_i = 0$, où les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques des constituants X_i , avec $\nu_i < 0$ pour un réactif et $\nu_i > 0$ pour un produit.

Application n°4 : Combustion complète du méthane

Énoncé :

La combustion complète du méthane produit du dioxyde de carbone et de l'eau. Écrire l'équation-bilan.

Correction :



Ou, sous forme algébrique :



2. Décrire l'état d'avancement d'une réaction chimique

Avancement molaire d'une transformation chimique

L'équation-bilan traduit le fait que les variations des quantités de matière n_i des espèces X_i , au cours d'une réaction d'équation-bilan $\sum_i \nu_i X_i = 0$, sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques ν_i :

$$\frac{n_1(t) - n_1(0)}{\nu_1} = \frac{n_2(t) - n_2(0)}{\nu_2} = \frac{n_3(t) - n_3(0)}{\nu_3} = \dots$$

Ce facteur de proportionnalité est noté ξ et s'appelle l'**avancement molaire** de la réaction, en choisissant $\xi(0) = 0$:

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}.$$

Il s'exprime en moles. On peut aussi écrire :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t).$$

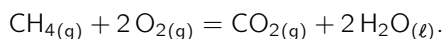
Tableau d'avancement

Afin de décrire l'état d'avancement d'une réaction d'équation-bilan : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ et de déterminer son état final, on dressera systématiquement son **tableau d'avancement molaire**. On y placera les **quantités de matière à l'état initial**, l'**avancement** ξ à un état quelconque, puis les quantités de matière et l'**avancement final** ξ_f à l'état final, accompagnés d'**éventuelles approximations** :

	αA	βB	γC	δD
État initial ($\xi = 0$)	$n_{A,0}$	$n_{B,0}$	$n_{C,0}$	$n_{D,0}$
État quelconque (ξ)	$n_{A,0} - \alpha \xi$	$n_{B,0} - \beta \xi$	$n_{C,0} + \gamma \xi$	$n_{D,0} + \delta \xi$
État final ($\xi = \xi_f$)	$n_{A,0} - \alpha \xi_f$	$n_{B,0} - \beta \xi_f$	$n_{C,0} + \gamma \xi_f$	$n_{D,0} + \delta \xi_f$

Application n°5 : Tableau d'avancement de la combustion du méthane**Énoncé :**

Dresser le tableau d'avancement de la combustion complète du méthane.

Correction :

	CH_4	O_2	CO_2	H_2O
État initial	$n_{\text{CH}_4,0}$	$n_{\text{O}_2,0}$	$n_{\text{CO}_2,0}$	$n_{\text{H}_2\text{O},0}$
État quelconque	$n_{\text{CH}_4,0} - \xi$	$n_{\text{O}_2,0} - 2\xi$	$n_{\text{CO}_2,0} + \xi$	$n_{\text{H}_2\text{O},0} + 2\xi$
État final	$n_{\text{CH}_4,0} - \xi_f$	$n_{\text{O}_2,0} - 2\xi_f$	$n_{\text{CO}_2,0} + \xi_f$	$n_{\text{H}_2\text{O},0} + 2\xi_f$

3. Recherche d'un réactif limitant

Dans le modèle d'une **réaction totale**, la réaction s'arrête quand l'un des réactifs au moins est **totalement consommé**. Il est alors appelé **réactif limitant**. Il fixe la valeur maximale de l'avancement, appelée **avancement maximal** $\xi_{\max}$.

Lorsqu'il y a plusieurs réactifs, le **réactif limitant est celui qui donne la plus petite valeur de l'avancement maximal** :

$$\xi_{\max} = \min_{i \text{ réactif}} \left(\frac{n_i(0)}{|\nu_i|} \right).$$

Pour une réaction quantitative dans le sens direct, on pourra utiliser l'approximation $\xi_f \simeq \xi_{\max}$.

Application n°6 : Réactif limitant et état final**Énoncé :**

On fait réagir 2 mol de méthane avec 3 mol de dioxygène. On suppose la combustion totale et les produits initialement absents.

1. À l'aide du tableau d'avancement de l'application 5, trouver le réactif limitant.
2. En déduire l'état final du système.

Correction :

1. On calcule les deux valeurs possibles :

$$\xi_{\max, \text{CH}_4} = \frac{2}{1} = 2 \text{ mol}, \quad \xi_{\max, \text{O}_2} = \frac{3}{2} = 1,5 \text{ mol}.$$

Le dioxygène donne le plus petit avancement maximal : c'est donc le **réactif limitant** et $\xi_f = 1,5 \text{ mol}$.

2. À l'état final :

$$n_{\text{O}_2,\text{f}} = 3 - 2 \times 1,5 = 0 \text{ mol},$$

$$n_{\text{CH}_4,\text{f}} = 2 - 1,5 = 0,5 \text{ mol},$$

$$n_{\text{CO}_2,\text{f}} = 0 + 1,5 = 1,5 \text{ mol},$$

$$n_{\text{H}_2\text{O},\text{f}} = 0 + 2 \times 1,5 = 3 \text{ mol}.$$

III. Prévoir l'évolution d'un système vers un état d'équilibre

1. L'activité chimique

On introduit la notion d'**activité chimique** a_i d'une espèce A_i : c'est une **grandeur intensive, sans dimension**, caractéristique du comportement de l'espèce A_i .

Dans les modèles utilisés dans ce chapitre, on admettra :

- pour un **soluté en solution diluée** : $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$, avec $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ et c_i dans la même unité que c° ;
- pour un **gaz parfait seul dans sa phase** : $a_i = \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}$, avec $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et p_{tot} dans la même unité que p° ;
- pour un **gaz parfait dans un mélange** : $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$, avec p_i sa pression partielle, exprimée dans la même unité que p° ;
- pour le **solvant d'une solution diluée** : $a_i \simeq 1$;
- pour un **solide pur seul dans sa phase** : $a_i = 1$;
- plus généralement, pour une espèce pure dans une phase condensée (solide ou liquide), on prend $a_i = 1$; pour une espèce très majoritaire, on utilise l'approximation $a_i \simeq 1$.

Application n°7 : Expressions des activités chimiques

Énoncé :

Donner l'expression de l'activité a_i de chaque espèce mentionnée dans les réactions ci-dessous. Les solutions sont supposées diluées et les gaz parfaits.

1. $2 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.
2. $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.
3. $2 \text{Na}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = 2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})}$.

Correction :

1. Les trois espèces sont présentes dans le mélange gazeux :

$$a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}, \quad a_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}, \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ}.$$

2. L'eau est le solvant :

$$a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c^\circ}, \quad a_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 1,$$

$$a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c^\circ}, \quad a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c^\circ}.$$

3. Le sodium est un solide pur et le dihydrogène est supposé seul dans la phase gazeuse :

$$a_{\text{Na}} = 1, \quad a_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 1, \quad a_{\text{Na}^+} = \frac{c_{\text{Na}^+}}{c^\circ}, \quad a_{\text{HO}^-} = \frac{c_{\text{HO}^-}}{c^\circ}, \quad a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}.$$

2. Quotient de réaction

Soit un système évoluant selon la réaction chimique d'équation-bilan :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

On définit le **quotient de réaction** Q , à un instant donné t , comme le **produit des activités** $a_i(t)$ des espèces A_i , avec pour **exposants les coefficients stœchiométriques algébriques** ν_i :

$$Q(t) = \prod_i a_i(t)^{\nu_i}.$$

Le quotient de réaction est sans dimension.

Application n°8 : Expressions des quotients de réaction

Énoncé :

Donner l'expression du quotient de réaction pour les réactions de l'application 7.

Correction :

$$Q_1 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^\circ}{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2}.$$

$$Q_2 = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c^\circ c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

$$Q_3 = \frac{p_{\text{H}_2} c_{\text{HO}^-}^2 c_{\text{Na}^+}^2}{p^\circ (c^\circ)^4}.$$

3. Constante d'équilibre

Lorsqu'un système atteint un **état d'équilibre chimique**, le **quotient de réaction** Q associé à l'équation-bilan considérée vérifie :

$$Q_{\text{eq}} = K^\circ(T).$$

Pour une évolution menant à cet équilibre :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} Q(t) = Q_{\text{eq}} = K^\circ(T).$$

- $K^\circ(T)$ est appelée **constante d'équilibre** ou **constante thermodynamique** ;
- pour une équation-bilan et des états standards fixés, elle **ne dépend que de la température** ;
- elle est **sans dimension** ;
- elle ne dépend pas de l'état initial ;
- l'état final dépend de $K^\circ(T)$ **et de l'état initial**.

4. Prévion du sens d'évolution

Lorsque les espèces nécessaires à l'évolution sont présentes :

- $Q(0) < K^\circ(T)$: la réaction évolue dans le **sens direct** ;
- $Q(0) > K^\circ(T)$: la réaction évolue dans le **sens indirect** ;
- $Q(0) = K^\circ(T)$: le système est déjà à l'**équilibre chimique**.

Application n°9 : Prévoir le sens d'une transformation acido-basique

Énoncé :

On considère la réaction acido-basique d'équation-bilan :



Prévoir le sens d'évolution vers l'état d'équilibre pour les états initiaux suivants. Toute espèce de cette réaction dont la concentration n'est pas précisée est supposée initialement absente.

1. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{HCOO}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.
2. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{HCOOH}]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.
3. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{HCOO}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{HCOOH}]_0 = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.
4. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{HCOOH}]_0 = [\text{HCOO}^-]_0 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$.

Correction :

Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HCOOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HCOO}^-]}$$

1. $Q(0) = 0 < K^\circ$: évolution dans le **sens direct**.
2. Le dénominateur s'annule ; dans la limite où $[\text{HCOO}^-] \rightarrow 0^+$, $Q \rightarrow +\infty > K^\circ$: évolution dans le **sens indirect**.
3. $Q(0) = 1 > K^\circ$: évolution dans le **sens indirect**.
4. $Q(0) = \frac{0,010 \times 0,010}{0,10 \times 0,010} = 0,10 = K^\circ$: le système est à l'**équilibre**.

5. Réaction totale, réaction quantitative, réaction non quantitative

On appelle **réaction totale** une réaction où au moins l'un des réactifs est **totalelement consommé**. Lorsque cette disparition empêche d'atteindre la relation $Q = K^\circ$, on parle de **rupture d'équilibre**.

Pour une évolution dans le sens direct, on appelle **taux d'avancement** le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$$

- Une réaction est dite **quantitative** lorsque son taux d'avancement est très proche de 1.
- Une réaction est dite **peu avancée** lorsque son taux d'avancement est très proche de 0 ; elle est nulle si ce taux vaut 0.
- En dehors du cas quantitatif, la réaction est qualifiée de **non quantitative**.

Approximations utiles selon la valeur de K°

- **Hypothèse d'une réaction très avancée (quantitative)** : lorsque $K^\circ \gg 10^4$, on peut souvent supposer que le réactif limitant est presque entièrement consommé :

$$\xi_f \simeq \xi_{\max} \quad \text{et} \quad \tau \simeq 1.$$

On remplace alors ξ_f par $\xi_{\max}$ dans le tableau d'avancement pour estimer les quantités de matière finales.

- **Hypothèse d'une réaction peu avancée** : lorsque $K^\circ \ll 10^{-4}$, on peut souvent supposer que **les quantités de réactifs consommées sont négligeables** devant leurs quantités initiales :

$$\xi_f \ll \xi_{\max} \quad \text{et} \quad n_{i,f} \simeq n_{i,0} \quad \text{pour les réactifs.}$$

On simplifie ainsi l'expression de Q_f , puis on résout $Q_f = K^\circ$. On conserve les termes en ξ_f pour les produits initialement absents.

Remarque : ces repères concernent une évolution dans le sens direct et dépendent des conditions initiales. **Toute approximation doit être vérifiée a posteriori**. Si aucune n'est justifiée, on résout $Q_f = K^\circ$ sans approximation.

6. Méthode générale pour prévoir l'évolution d'un système chimique

Méthode : Déterminer l'état final d'une réaction

1. Écrire la réaction dans le sens d'évolution supposé.
2. Calculer le quotient de réaction $Q(0)$ à l'instant initial.
3. Le comparer à la constante d'équilibre $K^\circ(T)$, donnée dans l'énoncé ou calculée au préalable.
4. Conclure sur le sens effectif d'évolution de la réaction.

- En fonction de la valeur de la constante d'équilibre et des conditions initiales, proposer, si cela est justifié, des approximations.
- dresser le tableau d'avancement et détermine l'avancement final, puis les quantités de chaque espèce.

Remarque : Toute approximation doit être vérifiée *a posteriori* à l'aide du résultat obtenu.

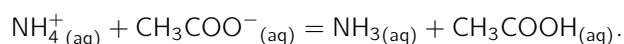
7. Quelques exemples

Réaction équilibrée

Application n°10 : Équilibre entre ions ammonium et éthanoate

Énoncé :

On mélange, à 25 °C et sous une pression de 1 bar, du sulfate d'ammonium tel que $[\text{NH}_4^+]_0 = 2[\text{SO}_4^{2-}]_0$, de l'acide éthanoïque à la concentration $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$, de l'ammoniac à la concentration $[\text{NH}_3]_0$ et de l'éthanoate de sodium tel que $[\text{Na}^+]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0$. Les concentrations indiquées sont celles dans le mélange initial. Le système évolue selon la réaction d'équation-bilan :



On donne la constante d'équilibre à 298 K :

$$K^\circ = 10^{-4,4} \simeq 4,0 \times 10^{-5}.$$

- Déterminer l'avancement volumique à l'équilibre si $[\text{NH}_4^+]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3]_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0 \text{ mol L}^{-1}$, sans approximation.
- Reprendre les mêmes conditions initiales en faisant l'approximation d'une réaction peu avancée.
- Déterminer l'avancement volumique à l'équilibre si $[\text{NH}_4^+]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{NH}_3]_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Correction :

On pose $C_A = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. À volume constant, l'**avancement volumique** est $x = \xi/V$, exprimé en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les tableaux ci-dessous sont donc des **tableaux en concentrations**.

1. Résolution sans approximation.

Initialement, $Q(0) = 0 < K^\circ$: la réaction évolue dans le **sens direct**.

	NH_4^+	CH_3COO^-	NH_3	CH_3COOH
État initial	C_A	C_A	0	0
État quelconque	$C_A - x$	$C_A - x$	x	x
État final	$C_A - x_f$	$C_A - x_f$	x_f	x_f

À l'équilibre :

$$K^\circ = Q_f = \frac{x_f^2}{(C_A - x_f)^2}.$$

On peut écrire l'équation du second degré :

$$(K^\circ - 1)x_f^2 - 2K^\circ C_A x_f + K^\circ C_A^2 = 0.$$

Plus simplement, puisque $0 < x_f < C_A$, on prend la racine carrée positive :

$$\sqrt{K^\circ} = \frac{x_f}{C_A - x_f} \implies x_f = \frac{C_A \sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}}.$$

Numériquement :

$$x_f \simeq 6,27 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

2. Approximation d'une réaction peu avancée.

On suppose $x_f \ll C_A$, donc $C_A - x_f \simeq C_A$. La relation d'équilibre devient :

$$K^\circ \simeq \frac{x_f^2}{C_A^2} \implies x_f \simeq C_A \sqrt{K^\circ} \simeq 6,31 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

On vérifie *a posteriori* :

$$\frac{x_f}{C_A} \simeq 6,31 \times 10^{-3} \ll 1.$$

L'approximation est donc cohérente et donne un résultat très proche de celui obtenu sans approximation.

3. Présence initiale des quatre espèces.

Cette fois, les quatre espèces ont initialement la même concentration C_A . Le quotient de réaction initial vaut donc :

$$Q(0) = \frac{C_A^2}{C_A^2} = 1 > K^\circ.$$

La transformation se produit dans le **sens indirect**. On conserve l'avancement volumique $x = \xi/V$ associé à l'**équation-bilan écrite dans l'énoncé**, avec $x(0) = 0$: son évolution se traduit donc par un **avancement négatif**.

	NH_4^+	CH_3COO^-	NH_3	CH_3COOH
État initial	C_A	C_A	C_A	C_A
État quelconque	$C_A - x$	$C_A - x$	$C_A + x$	$C_A + x$
État final	$C_A - x_f$	$C_A - x_f$	$C_A + x_f$	$C_A + x_f$

Puisque $x < 0$, les concentrations en ions ammonium et éthanoate **augmentent**, tandis que celles en ammoniac et en acide éthanoïque **diminuent**.

À l'équilibre :

$$K^\circ = Q_f = \frac{[\text{NH}_3]_f [\text{CH}_3\text{COOH}]_f}{[\text{NH}_4^+]_f [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f} = \frac{(C_A + x_f)^2}{(C_A - x_f)^2}.$$

La solution physique vérifie $-C_A < x_f < 0$. Les concentrations étant positives, on prend la racine carrée positive :

$$\sqrt{K^\circ} = \frac{C_A + x_f}{C_A - x_f}.$$

Ainsi :

$$C_A \sqrt{K^\circ} - x_f \sqrt{K^\circ} = C_A + x_f,$$

soit :

$$x_f = C_A \frac{\sqrt{K^\circ} - 1}{\sqrt{K^\circ} + 1}.$$

Avec $C_A = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ et $K^\circ = 10^{-4,4}$, on obtient :

$$x_f \simeq -0,9875 C_A \simeq -9,87 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

Le signe négatif est cohérent avec une évolution dans le sens indirect.

En utilisant la valeur non arrondie de x_f , les concentrations à l'équilibre sont :

$$[\text{NH}_4^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = C_A - x_f \simeq 1,987 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1},$$

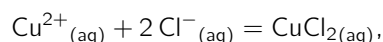
$$[\text{NH}_3]_f = [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C_A + x_f \simeq 1,254 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

On note ici l'importance des **conditions initiales** sur le sens d'évolution et sur la composition du système à l'équilibre.

Résolution numérique**Application n°11 : Formation d'un complexe du cuivre****Énoncé :**

On mélange 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C_1 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ avec 20 mL d'une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C_2 = 5,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Les volumes sont supposés additifs.

Dans le modèle étudié, il se forme le complexe $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$ selon la réaction :



de constante d'équilibre $\beta_2 = 6,3$. On utilise pour les solutés le modèle $a_i = c_i/c^\circ$ et on néglige les autres réactions.

1. Déterminer les concentrations initiales dans le mélange.
2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction et exprimer la constante d'équilibre à l'état final. Une approximation est-elle *a priori* envisageable ?
3. Résoudre numériquement l'équation obtenue pour déterminer l'avancement final. Calculer le taux d'avancement et conclure *a posteriori* sur la pertinence d'une approximation.
4. Dédire la concentration finale de chaque espèce.

Correction :**1. Concentrations initiales.**

On mélange le même volume de chaque solution. Les concentrations initiales dans le mélange valent donc :

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{SO}_4^{2-}]_0 = \frac{C_1}{2} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{Na}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = \frac{C_2}{2} = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}.$$

2. Tableau d'avancement et relation d'équilibre.

On raisonne en avancement volumique $x = \xi/V$:

	Cu^{2+}	Cl^-	CuCl_2
État initial	$C_1/2$	$C_2/2$	0
État quelconque	$C_1/2 - x$	$C_2/2 - 2x$	x
État final	$C_1/2 - x_f$	$C_2/2 - 2x_f$	x_f

À l'équilibre :

$$Q_f = \beta_2 = \frac{x_f (c^\circ)^2}{\left(\frac{C_1}{2} - x_f\right) \left(\frac{C_2}{2} - 2x_f\right)^2}.$$

Initialement, $Q(0) = 0 < \beta_2$: la réaction évolue dans le sens direct. La valeur de β_2 ne justifie pas, à elle seule, une approximation de réaction quantitative ou peu avancée. On conserve ici l'expression complète et l'on résout numériquement.

3. Résolution numérique.

On recherche une racine de l'équation de degré trois :

$$f(x) = \beta_2 \left(\frac{C_1}{2} - x\right) \left(\frac{C_2}{2} - 2x\right)^2 - x(c^\circ)^2 = 0.$$

L'intervalle physique est :

$$0 \leq x \leq x_{\max}, \quad x_{\max} = \min\left(\frac{C_1}{2}, \frac{C_2}{4}\right) = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

On peut utiliser une **méthode dichotomique**. Dans le code ci-dessous, les concentrations et x sont exprimés en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui donne $c^\circ = 1$ numériquement.

```

1 def dichotomie(f, a, b, precision=1e-8):
2     if a > b:
3         a, b = b, a
4     if precision <= 0:
5         raise ValueError("La precision doit etre positive.")
6
7     fa, fb = f(a), f(b)
8     if fa == 0:
9         return a
10    if fb == 0:
11        return b
12    if fa * fb > 0:
13        raise ValueError("Les bornes n'encadrent pas une racine.")
14
15    while b - a > precision:
16        m = (a + b) / 2
17        fm = f(m)
18        if fm == 0:
19            return m
20        if fa * fm > 0:
21            a, fa = m, fm
22        else:
23            b = m
24    return (a + b) / 2
25
26 # Concentrations en mol/L
27 beta2 = 6.3
28 C1, C2 = 0.1, 0.5
29 c_standard = 1.0
30
31 def f(x):
32     return (beta2 * (C1 / 2 - x) * (C2 / 2 - 2 * x)**2
33           - x * c_standard**2)
34
35 x_max = min(C1 / 2, C2 / 4)
36 x_f = dichotomie(f, 0.0, x_max)
37 print("x_f =", x_f, "mol/L")
38 print("Taux d'avancement =", 100 * x_f / x_max, "%")

```

On obtient :

$$x_f \simeq 1,215 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \quad \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} \simeq 0,243 = 24,3 \%$$

La réaction n'est donc ni quantitative ni très peu avancée. Le volume total vaut $V = 40 \text{ mL}$; l'avancement molaire est :

$$\xi_f = V x_f \simeq 4,86 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Avec le module `scipy.optimize`, le calcul est plus court :

```

1 from scipy.optimize import bisect
2
3 beta2 = 6.3
4 C1, C2 = 0.1, 0.5
5 c_standard = 1.0
6
7 def f(x):
8     return (beta2 * (C1 / 2 - x) * (C2 / 2 - 2 * x)**2
9           - x * c_standard**2)
10
11 x_max = min(C1 / 2, C2 / 4)
12 x_f = bisect(f, 0.0, x_max, xtol=1e-8)
13 print("x_f =", x_f, "mol/L")

```

4. Concentrations à l'état final.

On reporte x_f dans le tableau d'avancement. Les ions Na^+ et SO_4^{2-} sont spectateurs : leurs concentrations restent égales aux concentrations après mélange.

$$[\text{Cu}^{2+}]_f = \frac{C_1}{2} - x_f \simeq 3,79 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{Cl}^-]_f = \frac{C_2}{2} - 2x_f \simeq 2,26 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{CuCl}_2]_f = x_f \simeq 1,21 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{Na}^+]_f = \frac{C_2}{2} = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_f = \frac{C_1}{2} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$