

# Transformation et équilibre chimique

## 📖 Sommaire

<b>I Avancement d'une réaction</b> . . . . .	<b>3</b>
I/A Présentation . . . . .	3
I/B Coefficients stœchiométriques algébriques . . . . .	4
<b>II États d'équilibre et final d'un système chimique</b> . . . . .	<b>5</b>
II/A Réactions totale et limitée . . . . .	5
II/B Quantifications de l'avancement . . . . .	7
II/C Quotient de réaction . . . . .	7
II/D Constante d'équilibre . . . . .	8
<b>III Évolution d'un système chimique</b> . . . . .	<b>9</b>
III/A Quotient réactionnel et sens d'évolution . . . . .	9
III/B Cas des ruptures d'équilibre . . . . .	11
III/C Résumé . . . . .	12

## ✂ Capacités exigibles

- |   |   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.</li> <li><input type="checkbox"/> Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard.</li> <li><input type="checkbox"/> Exprimer le quotient réactionnel.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Identifier un état d'équilibre chimique.</li> <li><input type="checkbox"/> Déterminer une constante d'équilibre.</li> <li><input type="checkbox"/> Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.</li> <li><input type="checkbox"/> Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</li> </ul> |
|---|---|

---

 ✓ L'essentiel
 

---

 ☰ Définitions
 

---

- TM2.1 : Avancement molaire . . . . . 3
- TM2.2 : Tableau d'avancement . . . . . 3
- TM2.3 : Avancement volumique . . . . . 4
- TM2.4 : Types d'avance<sup>t</sup> et de réactions 5
- TM2.5 : Proportions stœchiométriques 5
- TM2.6 : Quantifications de l'avancement 7
- TM2.7 : Quotient de réaction . . . . . 7
- TM2.8 : Constante d'équilibre . . . . . 8
- TM2.9 : Rupture d'équilibre . . . . . 11

 ⚙️ Propriétés
 

---

- TM2.1 : Proportions stœchiométriques 6
- TM2.2 : Constante d'équilibre et avance<sup>t</sup> 9
- TM2.3 : Sens d'évolution d'un système 10

 ≡ Démonstrations
 

---

- TM2.1 : Proportions stœchiométriques 6

 🔧 Outils
 

---

- TM2.1 : Réactif limitant . . . . . 5
- TM2.2 : Réactions totales . . . . . 6

 ✍️ Applications
 

---

- TM2.1 : Réaction totale . . . . . 6
- TM2.2 : Quotients simples . . . . . 8
- TM2.3 : Réaction limitée . . . . . 8
- TM2.4 : Sens de réaction . . . . . 10
- TM2.5 : Rupture d'équilibre . . . . . 11

 ⚠️ Erreurs communes
 

---

- TM2.1 : Tableau avancement et gaz . . 3
  - TM2.2 : Réaction favorisée et directe . 10
-

# I Avancement d'une réaction

## I/A Présentation

On considère la réaction de combustion du méthane :

Lorsqu'**une** molécule de méthane réagit, **deux** molécules de dioxygène sont consommées et il se crée **une** molécule de dioxyde de carbone et **une** d'eau. Cette réaction part de conditions initiales et avance dans le temps, jusqu'à ce qu'elle s'arrête. Pour rendre compte de cette évolution, on introduit une grandeur : l'**avancement molaire**.

### Définition TM2.1 : Avancement molaire

Unités

Ainsi, quand  $\xi$  (se prononce « ksi ») moles de  $\text{CH}_4$  réagissent,  $2\xi$  moles de  $\text{O}_2$  sont consommées pour augmenter de  $\xi$  moles la quantité de matière de  $\text{CO}_2$  et de  $2\xi$  moles celle de l'eau.

On détermine cet avancement grâce à un **tableau d'avancement** :

### Définition TM2.2 : Tableau d'avancement

Le **tableau d'avancement** est l'outil central pour étudier une réaction chimique. Il est composé de 3 ou 4 lignes, comprenant

- 1)
- 2)
- 3)
- 4)

Équation		+	→	+	
État	Avance <sup>t</sup>	$n_A(t)$	$n_B(t)$	$n_C(t)$	$n_D(t)$
Initial	$\xi = 0$				
Interm.	$\xi$				
Final	$\xi_f$				

### ♥ Attention TM2.1 : Tableau avancement et gaz

On remarquera que pour déterminer l'avancement d'une réaction avec des gaz, il faut avoir à tout instant la **quantité de matière totale de gaz** pour calculer les pressions partielles nécessaires au calcul de l'activité de chacun des gaz : c'est pourquoi il est d'usage d'**ajouter une colonne**  $n_{\text{tot,gaz}}$  **dans les tableaux d'avancement**.

Remplissez le tableau suivant pour la combustion du méthane :

Équation		$\text{CH}_4(\text{g})$	+	$2\text{O}_2(\text{g})$	$\rightarrow$	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$								
Interm.	$\xi$								

Quand on travaille à volume fixe, il peut être utile de travailler directement avec les concentrations, donc avec  $c_i = n_i/V$  avec  $V$  le volume. On peut donc définir l'avancement volumique :

### Définition TM2.3 : Avancement volumique

On définit  $x$  l'avancement volumique de la réaction, tel que

Unités

## I/B Coefficients stœchiométriques algébriques

Comme il est maintenant d'usage de le faire, on peut généraliser l'écriture d'une réaction en faisant passer tous les termes d'un même côté. Par exemple, pour la combustion du méthane :



Ceci fait apparaître les **coefficients stœchiométriques algébriques**, que l'on note  $\nu_{X_i}$  (se lit « nu »). Une équation bilan peut donc se mettre sous la forme générale

avec  $X_i$  les espèces intervenant dans la réaction. On a donc  $\nu_{X_i} > 0$  si  $X_i$  est un produit, et  $\nu_{X_i} < 0$  si c'est un réactif. Dans l'exemple de la combustion du méthane, on a

On peut donc généraliser la quantité de matière d'un composant directement avec les coefficients algébriques :

avec  $n_{X_i}(t)$  la quantité de matière de l'élément  $X_i$ ,  $n_{X_i,0}$  sa quantité initiale et  $\xi$  l'avancement.

On peut trouver différents états finaux selon les propriétés des réactions et la composition initiale de celles-ci. Introduisons un peu de vocabulaire pour distinguer ces cas et les étudier.

## II États d'équilibre et final d'un système chimique

### II/A Réactions totale et limitée

#### ♥ Définition TM2.4 : Types d'avance<sup>t</sup> et de réactions

##### Avancements

- ◇
- ◇
- ◇

##### Réactions

- ◇
- ◇

#### II/A) 1 Réaction totale

Reprenons l'exemple initial, et déterminons l'avancement final en supposant que l'on part avec

$$n_{\text{CH}_4,0} = 2 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{O}_2,0} = 3 \text{ mol}$$

et que la réaction est totale.

#### Outils TM2.1 : Réactif limitant

Pour trouver quel réactif est limitant, on cherche quelle expression entre  $n_{\text{CH}_4,0} - \xi_{\text{max}}$  et  $n_{\text{O}_2,0} - 2\xi_{\text{max}}$  donne le **plus petit**  $\xi_{\text{max}}$ .

- ◇
- ◇

C'est donc le \_\_\_\_\_ qui est limitant, et l'avancement maximal est de \_\_\_\_\_.

On complète alors le tableau d'avancement :

Équation		CH <sub>4(g)</sub>	+	2O <sub>2(g)</sub>	→	CO <sub>2(g)</sub>	+	2H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$								
Interm. (mol)	$\xi$								
Final (mol)	$\xi_{\text{max}}$								

Il existe des situations où **tous les réactifs** sont limitants, c'est-à-dire que l'avancement maximal met à 0 toutes les quantités de matière dans l'état final. On dit alors que les réactifs ont été introduits en **proportions stœchiométriques** :

#### Définition TM2.5 : Proportions stœchiométriques

**Démonstration TM2.1 :**

On écrit les quantités de matière dans ce cas :

**♥ Propriété TM2.1 : Proportions stœchiométriques**

Si c'est le cas, alors les réactifs vérifient

**Outils TM2.2 : Réactions totales**

Pour répondre à un exercice avec une réaction totale :

- 1)
- 2)
- 3)
- 4)
- 5)

**Application TM2.1 : Réaction totale**

Lorsque l'on met du zinc solide dans une solution d'acide chlorhydrique, on observe un dégagement de dihydrogène et la formation d'ions zinc  $\text{Zn}^{2+}$ .

Le système initial est composé de 0,11 g de zinc et d'une solution de 20 mL d'acide chlorhydrique à  $5,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

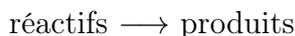
**Déterminer le volume de dihydrogène formé.**

Le volume molaire des gaz est  $24,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et la masse molaire du zinc est  $M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Équation		+	→	+
Initial (mmol)	$\xi = 0$			
Interm. (mmol)	$\xi$			
Final (mmol)	$\xi_{\text{max}}$			

### II/A) 2 Réaction limitée

Une transformation limitée veut dire qu'il reste **toujours un peu de réactif et un peu de produit**. Ceci est possible puisqu'il peut se produire la réaction



mais dès que les produits sont présents, il peut aussi se passer



On dit alors qu'il y a **équilibre chimique** lorsque les **deux réactions ont des actions inverses l'une de l'autre**. On voit donc les écritures suivantes :

ou

### II/B Quantifications de l'avancement

Il y a d'autres grandeurs utilisées pour décrire l'avancement :

#### Définition TM2.6 : Quantifications de l'avancement

Taux de conversion	Coefficient de dissociation	Rendement
On définit le taux de conversion d'un réactif $X_i$ comme  Il vaut 0 à $t = 0$ , et 1 s'il a complètement été consommé.	Le coefficient de dissociation $\alpha$ est le taux de conversion dans le cas où <b>seul un réactif</b> se dissocie.	Le rendement instantané est le rapport entre l'avancement à un instant $t$ et l'avancement <i>maximal</i> $\xi_{\max}$ . On a  et

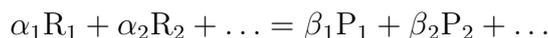
Nous cherchons donc un moyen de mettre en place des grandeurs pour déterminer le sens d'évolution d'un système en décrivant les actions des deux sens de la réaction.

### II/C Quotient de réaction

Pendant une réaction chimique, réactifs et produits s'opposent dans leur action vis-à-vis de l'évolution du système. Pour quantifier la tendance évolutive de l'équation, on fait appel aux **activités** des éléments mis en jeu, *via* une grandeur appelée **quotient de réaction**.

#### ♥ Définition TM2.7 : Quotient de réaction

Soit une réaction



qui peut également s'écrire

$$\sum_i \nu_i X_i = 0$$

Le quotient de réaction  $Q_r$  est alors

### Application TM2.2 : Quotients simples

Écrire les quotients de :

- 1)  $2\text{I}_{(\text{aq})}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  1)
- 2)  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^- = \text{AgCl}_{(\text{s})}$  2)
- 3)  $2\text{FeCl}_{3(\text{g})} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{g})}$  3)

## II/D Constante d'équilibre

À l'équilibre chimique, les produits et réactifs se combinent dans des sens opposés tout à fait équilibrés. On définit donc la constante d'équilibre :

### ♥ Définition TM2.8 : Constante d'équilibre

À toute réaction chimique est associée une grandeur appelée **constante d'équilibre**, notée  $K^\circ$ , qui ne dépend **que de la réaction considérée et de la température**. Elle est égale au quotient réactionnel à l'équilibre chimique (état final) :

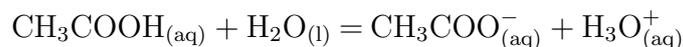
On l'appelle aussi la **relation de GULDBERG-WAAGE** ou **loi d'action de masse**.

Le quotient de réaction va évoluer de telle sorte à être égal à la constante de réaction à l'équilibre : celle-ci permet de déterminer l'état d'équilibre du système, puisqu'elle donnera le lien entre les activités des composants à l'avancement final et donc la composition du système.

On constate assez évidemment que la constante d'équilibre d'une réaction écrite dans un sens est l'**inverse** de la constante d'équilibre de la même réaction écrite dans l'autre sens.

### Application TM2.3 : Réaction limitée

Soit la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :



de constante  $K^\circ = 1,78 \times 10^{-5}$ . On introduit  $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'acide éthanoïque et on note  $V$  le volume de solution. Déterminer la composition à l'état final.

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$
Initial	$x = 0$							
Interm.	$x$							
Final								

Dans cet exemple, on pouvait effectuer une simplification en considérant la valeur de la constante d'équilibre. En effet, le fait que la constante d'équilibre soit petite veut dire l'équilibre va être atteint très vite, dès qu'un peu des produits sont formés et que le ratio de leurs activités sur celles des réactifs est égal à la constante d'équilibre. On a donc les propriétés suivantes sur la constante d'équilibre :



♥ **Propriété TM2.2 : Constante d'équilibre et avance<sup>t</sup>**

De manière qualitative, on a :

- ◇
- ◇

**Il faut savoir repérer les situations d'avancement (quasi)total**



**Application TM2.3 : Réaction limitée, simplification**

Ainsi, dans l'exercice précédent, on sait que  $x \ll c$  puisque  $K \ll 10^{-4}$  : on peut donc écrire

Comment la connaissance de l'équilibre d'un système peut-elle alors nous permettre de prédire son avancée ?

## III Évolution d'un système chimique

### III/A Quotient réactionnel et sens d'évolution

Étant donné que la constante d'équilibre est égale au quotient réactionnel à l'équilibre, les activités des éléments chimiques vont évoluer de telle sorte à ce que le quotient réactionnel atteigne l'équilibre : s'il est inférieur à  $K^\circ$  au départ, il doit augmenter au cours de la réaction et donc augmenter les produits et réduire les réactifs, et inversement. On retiendra

### ♥ Propriété TM2.3 : Sens d'évolution d'un système



FIGURE TM1

### Exemple TM2.1 : Sens d'évolution : précipitation

Soit la réaction  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^- = \text{AgCl}_{(\text{s})}$   $K^\circ = 10^{9,7}$

1) Si  $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , alors

et la réaction se passe dans le sens

2) Si  $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , alors

et la réaction se passe dans le sens

### ♥ Attention TM2.2 : Réaction favorisée et directe

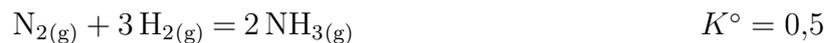
Il est très commun de confondre le sens d'évolution avec le fait qu'une réaction soit favorisée. Ces deux notions sont proches mais il faut savoir les distinguer.

Une réaction favorisée signifie qu'à l'équilibre, le rapport des activités est plus grand que 1. En revanche, **selon l'état initial**, on va arriver à ce rapport de différentes manières (consommation des réactifs ou des « produits »).

$$K^\circ > 1 \not\Rightarrow \text{sens direct}$$

### Application TM2.4 : Sens de réaction

Soit la synthèse de l'ammoniac :



On introduit 3 mol de diazote, 5 mol de dihydrogène et 2 mol d'ammoniac sous une pression de 200 bars.

- 1) Dresser le tableau d'avancement.
- 2) Déterminer les pressions partielles des gaz.
- 3) Dans quel sens se produit la réaction ?

1)

Équation		
Initial (mol)	$\xi = 0$	
Interm. (mol)	$\xi$	

2)

3)

### III/B Cas des ruptures d'équilibre

#### ♥ Définition TM2.9 : Rupture d'équilibre

Quand la réaction contient des **solides ou liquides purs**, les activités ne peuvent pas évoluer, elles restent égales à 1. Dans ce cas, on peut arriver à ce qu'on appelle une *rupture d'équilibre* : **l'avancement final théorique serait supérieur à l'avancement final**, ce qui n'est pas possible ; l'avancement final **réel** est donc l'avancement **maximal**.

#### Application TM2.5 : Rupture d'équilibre

Regardons la réaction de dissolution du chlorure de sodium, de masse molaire  $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :



On introduit 2,0 g de sel dans 100 mL d'eau. Déterminer l'état d'équilibre.

### III/C Résumé

