

Transformation et équilibre chimique

Sommaire

I Avancement d'une réaction	2
I/A Présentation	2
I/B Coefficients stœchiométriques algébriques	3
II Évolution d'un système chimique	3
II/A Quotient de réaction	3
II/B Constante d'équilibre	3
II/C Sens d'évolution	4
II/D Types d'avancements	5
III États finaux d'un système chimique	6
III/A Cas très favorisés	6
III/B Cas limités	7
III/C Ruptures d'équilibre	9
III/D Résumé	10

Capacités exigibles

- Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.
- Exprimer le quotient réactionnel.
- Déterminer une constante d'équilibre.

- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
- Identifier un état d'équilibre chimique.
- 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.

L'essentiel

Définitions

<input type="checkbox"/> TM2.1 : Avancements molaire et volumique . . .	2
<input type="checkbox"/> TM2.2 : Tableau d'avancement	2
<input type="checkbox"/> TM2.3 : Coefficients stœchiométriques algébriques	3
<input type="checkbox"/> TM2.4 : Quotient de réaction	3
<input type="checkbox"/> TM2.5 : Constante d'équilibre	4
<input type="checkbox"/> TM2.6 : Types d'avancements et de réactions . .	5
<input type="checkbox"/> TM2.7 : Autres quantifications de l'avancement .	5
<input type="checkbox"/> TM2.8 : Proportions stœchiométriques	5
<input type="checkbox"/> TM2.9 : Rupture d'équilibre	9

Propriétés

<input type="checkbox"/> TM2.1 : K° réaction composée	4
<input type="checkbox"/> TM2.2 : Proportions stœchiométriques	5
<input type="checkbox"/> TM2.3 : Réaction totale ou quasi-totale ?	7

Démonstrations

<input type="checkbox"/> TM2.1 : K° réaction composée	4
<input type="checkbox"/> TM2.2 : Proportions stœchiométriques	5
<input type="checkbox"/> TM2.3 : Réaction totale ou quasi-totale ?	7

Points importants

<input type="checkbox"/> TM2.1 : Constante d'équilibre et avancement . .	4
<input type="checkbox"/> TM2.2 : Sens d'évolution d'un système	4

Outils

<input type="checkbox"/> TM2.1 : Réaction totale	6
<input type="checkbox"/> TM2.2 : Réaction quasi-totale	6
<input type="checkbox"/> TM2.3 : Réaction équilibrée	7
<input type="checkbox"/> TM2.4 : Réaction quasi-nulle	8
<input type="checkbox"/> TM2.5 : Ruptures d'équilibres	9
<input type="checkbox"/> TM2.6 : Méthode de résolution	10

Applications

<input type="checkbox"/> TM2.1 : Quotients simples	3
<input type="checkbox"/> TM2.2 : Sens d'évolution : précipitation	5
<input type="checkbox"/> TM2.3 : Réaction totale	6
<input type="checkbox"/> TM2.4 : Réaction quasi-totale	6
<input type="checkbox"/> TM2.5 : Équilibre en phase aqueuse	7
<input type="checkbox"/> TM2.6 : Équilibre en phase gazeuse	8
<input type="checkbox"/> TM2.7 : Réaction quasi-nulle	8
<input type="checkbox"/> TM2.8 : Rupture d'équilibre	9

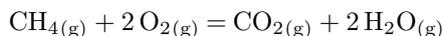
Erreurs communes

<input type="checkbox"/> TM2.1 : Tableau avancement avec gaz	2
<input type="checkbox"/> TM2.2 : Réaction favorisée et directe	5
<input type="checkbox"/> TM2.3 : Tableau sens indirect	8

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 : Avancements molaire et volumique

Molaire

On note ξ l'**avancement molaire de la réaction**. Il permet de **suivre l'évolution** des quantités de matière des réactifs et produits au cours de la transformation.

Unités

ξ en mol.

Volumique

Quand on travaille à volume fixe avec **uniquement des solutés**, il peut être utile de travailler directement avec les concentrations, donc avec $c_i = n_i/V$ avec V le volume. On définit alors x l'**avancement volumique** de la réaction, tel que

Unités

x en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

Ainsi, quand ξ (se prononce « ksi ») moles de CH_4 réagissent, 2ξ moles de O_2 sont consommées pour augmenter de ξ moles la quantité de matière de CO_2 et de 2ξ 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) L'équation bilan avec les états, équilibrée grâce aux nombres stœchiométriques ;
- 2) L'état initial de la réaction avec les quantités de matière des éléments ;
- 3) L'état en cours de réaction avec l'évolution des n déduite des nombres stœchiométriques ;
- 4) L'état final de la réaction avec les quantités de matières à l'instant final.

Équation		$aA_{(\text{état})}$	+	$bB_{(\text{état})}$	→	$cC_{(\text{état})}$	+	$dD_{(\text{état})}$
État	Avancé [±]	$n_A(t)$		$n_B(t)$		$n_C(t)$		$n_D(t)$
Initial	$\xi = 0$	$n_{A,0}$		$n_{B,0}$		$n_{C,0}$		$n_{D,0}$
Interm.	ξ	$n_{A,0} - a\xi$		$n_{B,0} - b\xi$		$n_{C,0} + c\xi$		$n_{D,0} + d\xi$
Final	ξ_f	$n_{A,0} - a\xi_f$		$n_{B,0} - b\xi_f$		$n_{C,0} + c\xi_f$		$n_{D,0} + d\xi_f$

♥ Attention TM2.1 : Tableau avancement avec gaz

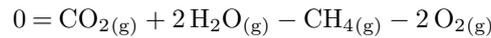
On remarquera que pour déterminer l'avancement d'une réaction avec des gaz, il faut avoir à tout instant la **quantité de matière totale de gaz** pour calculer les pressions partielles nécessaires au **calcul de l'activité** de chacun des gaz : c'est pourquoi il faut **ajouter une colonne $n_{\text{tot,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

Remplissez le tableau suivant pour la combustion du méthane :

Équation		$\text{CH}_{4(\text{g})}$	+	$2\text{O}_{2(\text{g})}$	=	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$n_{\text{CH}_4,0}$		$n_{\text{O}_2,0}$		$n_{\text{CO}_2,0}$		$n_{\text{H}_2\text{O},0}$	$\sum_{\text{gaz}} n_{X,0}$
Interm.	ξ	$n_{\text{CH}_4,0} - \xi$		$n_{\text{O}_2,0} - 2\xi$		$n_{\text{CO}_2,0} + \xi$		$n_{\text{H}_2\text{O},0} + 2\xi$	$\sum_{\text{gaz}} n_X(t)$

I/B Coefficients stœchiométriques algébriques

On peut modifier l'écriture d'une réaction en faisant passer tous les termes d'un même côté. Par exemple :



Ceci permet de considérer que les coefficients stœchiométriques des **réactifs** sont **négatifs**, pour traduire leur consommation, tandis que ceux des produits sont positifs, pour traduire leur formation.

♥ Définition TM2.3 : Coefficients stœchiométriques algébriques

Présentation

On écrit généralement $\sum_i \nu_{X_i} X_i = 0$ avec $\begin{cases} \nu_{R_i} = -\bar{\nu}_{R_i} < 0 & \text{réactifs} \\ \nu_{P_i} = \bar{\nu}_{P_i} > 0 & \text{produits} \end{cases}$

où les ν_{X_i} les **coefficients stœchiométriques algébriques**, et les $\bar{\nu}_{X_i} = |\nu_{X_i}|$ les coefficients arithmétiques.

Utilisation

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

$$n_{X_i}(t) = n_{X_i,0} + \nu_{X_i} \xi(t)$$

avec $n_{X_i}(t)$ la quantité de matière de l'élément X_i , $n_{X_i,0}$ sa quantité initiale, ν_{X_i} son coefficient algébrique et ξ l'avancement.

Dans l'exemple de la combustion du méthane, on retrouve bien les expressions du tableau d'avancement avec :

$$\nu_{\text{CH}_4} = -1 \quad ; \quad \nu_{\text{O}_2} = -2 \quad ; \quad \nu_{\text{CO}_2} = 1 \quad ; \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$$

II Évolution d'un système chimique

II/A 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 TM2.4 : Quotient de réaction

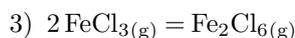
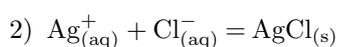
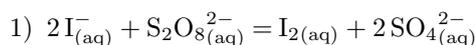
Soit une réaction $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$ ou $\sum_i \nu_i X_i = 0$

Le quotient de réaction Q_r est alors

$$Q_r = \frac{a(P_1)^{\beta_1} \cdot a(P_2)^{\beta_2} \cdot \dots}{a(R_1)^{\alpha_1} \cdot a(R_2)^{\alpha_2} \cdot \dots} \quad \text{ou} \quad Q_r = \prod_i \frac{a(P_i)^{\bar{\nu}_i}}{a(R_i)^{\bar{\nu}_i}} \quad \text{ou} \quad Q_r = \prod_i a(X_i)^{\nu_i}$$

Application TM2.1 : Quotients simples

Écrire les quotients de :



1)
$$Q_r = \frac{a(\text{I}_{2(\text{aq})}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})})}{a(\text{I}_{(\text{aq})}^-)^2 \cdot a(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})})} = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}]^2}{[\text{I}^-]^2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}]}$$

2)
$$Q_r = \frac{\overbrace{a(\text{AgCl}_{(\text{s})})}^{=1}}{a(\text{Ag}_{(\text{aq})}^+) \cdot a(\text{Cl}_{(\text{aq})}^-)} = \frac{c^{\circ 2}}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}$$

3)
$$Q_r = \frac{a(\text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{g})})}{a(\text{FeCl}_{3(\text{g})})^2} = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} P^{\circ}}{P_{\text{FeCl}_3}^2}$$

II/B Constante d'équilibre

À l'équilibre chimique, les produits et réactifs se combinent dans des sens opposés tout à fait équilibrés.

♥ Définition TM2.5 : Constante d'équilibre

À toute réaction chimique est associée une grandeur appelée **constante d'équilibre**, notée K° , qui ne dépend que de la réaction considérée et de la température, et est égale au quotient réactionnel à l'équilibre :

$$K^\circ = Q_{r,\text{eq}}$$

C'est la **relation de GULDBERG-WAAGE** ou **loi d'action de masse**. Elle permet de **déterminer l'état d'équilibre** du système.

Important TM2.1 : Constante d'équilibre et avancement

- ◇▷ si $K^\circ > 1$, alors la réaction est **favorisée** : $\prod_i a(\text{P}_i)_{\text{eq}}^{\nu_i} > \prod_i a(\text{R}_i)_{\text{eq}}^{\nu_i}$.
 - ▷ si $K^\circ \gtrsim 10^3$, alors la réaction est (quasi-)totale ;
- ◇▷ si $K^\circ < 1$, la réaction est **défavorisée** : $\prod_i a(\text{P}_i)_{\text{eq}}^{\nu_i} < \prod_i a(\text{R}_i)_{\text{eq}}^{\nu_i}$
 - ▷ si $K^\circ \lesssim 10^{-3}$, alors la réaction est (quasi-)nulle

Il faut savoir repérer les situations d'avancement (quasi-)total/nul

♥ Propriété TM2.1 : K° réaction composée

Soient (1) et (2) deux réactions de constantes K_1° et K_2° . Pour une réaction (3) telle que (3) = $\alpha(1) + \beta(2)$, on a

$$K_3^\circ = (K_1^\circ)^\alpha \cdot (K_2^\circ)^\beta$$

et le résultat s'étend à plus de deux réactions.

Démonstration TM2.1 : K° réaction composée

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \sum_i \nu_{X_i} X_i = 0 & K_1^\circ &= \prod_i a(X_i)_{\text{eq}}^{\nu_{X_i}} \\
 (2) \quad & \sum_j \nu_{Y_j} Y_j = 0 & K_2^\circ &= \prod_j a(Y_j)_{\text{eq}}^{\nu_{Y_j}} \\
 (3) = \alpha(1) + \beta(2) \quad & \alpha \sum_i \nu_{X_i} X_i + \beta \sum_j \nu_{Y_j} Y_j = 0 & K_3^\circ &= \prod_i a(X_i)_{\text{eq}}^{\alpha \nu_{X_i}} \cdot \prod_j a(Y_j)_{\text{eq}}^{\beta \nu_{Y_j}} \\
 & \Rightarrow K_3^\circ = \left(\prod_i a(X_i)_{\text{eq}}^{\nu_{X_i}} \right)^\alpha \cdot \left(\prod_j a(Y_j)_{\text{eq}}^{\nu_{Y_j}} \right)^\beta \\
 & \Leftrightarrow K_3^\circ = (K_1^\circ)^\alpha \cdot (K_2^\circ)^\beta \quad \blacksquare
 \end{aligned}$$

Implication TM2.1 : Constante d'équilibre réaction inverse

On constate alors que la **constante** d'équilibre d'une réaction opposée d'une autre est **l'inverse** de la constante d'équilibre de première :

$$(2) = -(1) \Rightarrow K_2^\circ = (K_1^\circ)^{-1}$$

II/C 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 se rapproche de l'équilibre**. Ainsi :

Important TM2.2 : Sens d'évolution d'un système

- ◇ $Q_r < K^\circ \Leftrightarrow$ sens direct ;
- ◇ $Q_r > K^\circ \Leftrightarrow$ sens indirect.

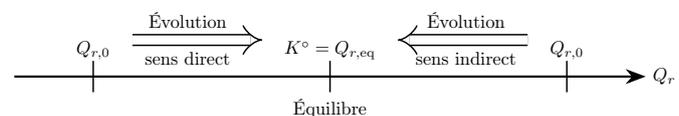


FIGURE TM2.1

Application TM2.2 : Sens d'évolution : précipitation

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

Déterminer le sens d'évolution de la réaction dans les deux cas suivants :

1) $[\text{Ag}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$Q_{r,0} = \frac{c^{\circ 2}}{[\text{Ag}^+]_0 \cdot [\text{Cl}^-]_0} = 10^6 < K^\circ \quad \text{donc} \quad \text{sens } \underline{\text{direct}} : \text{ on forme du précipité.}$$

2) $[\text{Ag}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$Q_{r,0} = \frac{c^{\circ 2}}{[\text{Ag}^+]_0 \cdot [\text{Cl}^-]_0} = 10^{12} > K^\circ \quad \text{donc} \quad \text{sens } \underline{\text{indirect}} : \text{ on dissout le précipité.}$$

♥ Attention TM2.2 : Réaction favorisée et directe

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 »).

$$\begin{aligned} K^\circ > 1 &\Rightarrow \text{réaction favorisée} \\ Q_r < K^\circ &\Rightarrow \text{réaction sens direct} \end{aligned}$$

II/D Types d'avancements**♥ Définition TM2.6 : Types d'avancements et de réactions**

- ◇ **Final** : ξ_f est l'avancement lorsque la réaction est dans son état final, **peu importe cet état**.
 - ◇ **Maximal** : ξ_{max} est l'avancement final quand au moins un des **réactifs est épuisé**.
 - ◇ **À l'équilibre** : ξ_{eq} est l'avancement final quand tous les **constituants coexistent** à l'état final.
-
- ◇ Quand $\xi_f = \xi_{\text{max}}$, la réaction est alors **totale**. Une réaction totale se note avec un signe \rightarrow .
 - ◇ Quand $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$, la réaction est **équilibrée**. Une réaction équilibrée s'écrit avec \rightleftharpoons .
 - ◇ On utilise = en général. Dans tous les cas, on obtient toujours $\xi_f = \min(\xi_{\text{eq}}, \xi_{\text{max}})$.

♥ Définition TM2.7 : Autres quantifications de l'avancement

Taux de conversion	Coefficient de dissociation	Rendement
On définit le taux de conversion d'un réactif R_i comme	Le coefficient de dissociation α est le taux de conversion dans le cas où seul un réactif se dissocie :	Le rendement instantané est le rapport des avancements instantané et maximal :
$\tau(t) = \frac{\nu_{R_i} \xi(t)}{n_{R_i,0}} \in [0,1]$	$\alpha(t) = \frac{\bar{\nu}_{R_i} \xi(t)}{n_{R_i,0}} \in [0,1]$	$\eta(t) = \frac{\xi(t)}{\xi_{\text{max}}} \quad \text{donc} \quad \eta = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}}$

♥ Définition TM2.8 : Proportions stœchiométriques

On dit que les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques si ξ_{max} annule toutes les quantités de matière des réactifs :

$$\forall R_i : n_{R_i,0} + \nu_{R_i} \xi_{\text{max}} = 0 \Leftrightarrow n_{R_i,0} - \bar{\nu}_{R_i} \xi_{\text{max}} = 0$$

Attention, être dans les proportions **stœchiométriques n'implique pas** que la réaction soit **totale**!

♥ Propriété TM2.2 : Propor° stœchio.

Si c'est le cas, alors les réactifs vérifient

$$\frac{n_{A,0}}{\nu_A} = \frac{n_{B,0}}{\nu_B} = \xi_{\text{max}} \Leftrightarrow \frac{n_A(t)}{\nu_A} = \frac{n_B(t)}{\nu_B}$$

♥ Démonstration TM2.2 : Propor° stœchio.

On a en même temps :

$$\begin{cases} n_{A,0} - \bar{\nu}_A \xi_{\text{max}} = 0 \\ n_{B,0} - \bar{\nu}_B \xi_{\text{max}} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{\text{max}} = \frac{n_{A,0}}{\bar{\nu}_A} \\ \xi_{\text{max}} = \frac{n_{B,0}}{\bar{\nu}_B} \end{cases} \quad \blacksquare$$

III États finaux d'un système chimique

III/A Cas très favorisés

III/A) 1 Réaction totale

♥ Outils TM2.1 : Réaction totale

On cherche **quel réactif est consommé en premier**, en trouvant le **plus petit** ξ_{\max} tel que :

$$n_{R_i,0} - \bar{\nu}_{R_i} \xi_{\max,i} = 0 \quad \text{et} \quad \xi_{\max} = \min(\xi_{\max,i})$$

Application TM2.3 : 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 Zn^{2+} . Le système initial est composé de $m_0 = 0,11$ g de zinc et d'une solution de $V_0 = 20$ mL d'acide chlorhydrique à $c_0 = 5,0$ mol·L⁻¹. **Déterminer le volume de dihydrogène formé.**

On donne $V_m = 24,5$ L·mol⁻¹, $M(\text{Zn}) = 65,38$ g·mol⁻¹ et $K^\circ = 10^{25}$: on la considère totale.

Équation		Zn(s)	+	2 H _(aq) ⁺	→	Zn _(aq) ²⁺	+	H _{2(g)}
Initial (mmol)	$\xi = 0$	1,7		100		0		0
Interm. (mmol)	ξ	1,7 - ξ		100 - 2 ξ		ξ		ξ
Final (mmol)	ξ_{\max}	0		96,6		1,7		1,7

Au départ : $n_{\text{Zn},0} = \frac{m_0}{M(\text{Zn})} = 1,7 \times 10^{-3}$ mol et $n_{\text{H}^+,0} = c_0 V_0 = 1,0 \times 10^{-1}$ mol

$$\text{Puis} \begin{cases} n_{\text{Zn},0} - \xi_{\max,1} = 0 \Leftrightarrow \xi_{\max,1} = n_{\text{Zn},0} = 1,7 \text{ mmol} \\ n_{\text{H}^+,0} - 2\xi_{\max,2} = 0 \Leftrightarrow \xi_{\max,2} = \frac{n_{\text{H}^+,0}}{2} = 50 \text{ mmol} \end{cases} \Rightarrow \xi_{\max} = \min(\xi_{\max,1}, \xi_{\max,2}) = 1,7 \text{ mmol}$$

Ainsi, $V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} V_m = 41$ mL

III/A) 2 Réaction quasi-totale

♥ Outils TM2.2 : Réaction quasi-totale

On considère $\xi_f = \xi_{\text{eq}} \approx \xi_{\max}$, car le réactif quasi-limitant n'est pas totalement consommé. Dans ce cas :

- Déterminer le réactif quasi-limitant et l'avancement maximal ξ_{\max} ;
- Compléter le tableau d'avancement en considérant $\xi_f = \xi_{\max}$, mais en laissant la quantité de matière du réactif **quasi-limitant à une petite valeur ε** ;
- Appliquer la loi d'action des masses sur cet état pour déterminer ε ;
- Valider l'hypothèse** en vérifiant que sa quantité de matière est négligeable devant les autres : $\varepsilon \ll n_{X_i,f}$.

Si l'hypothèse n'est pas validée, il faut passer à une résolution avec $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ inconnu.

Application TM2.4 : Réaction quasi-totale

Soit la réaction $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{CN}_{(\text{aq})}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^-_{(\text{aq})}$ $K^\circ = 10^{27}$

Tel que $[\text{Ag}^+]_0 = C_1 = 1,5 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ et $[\text{CN}^-]_0 = C_2 = 2,0 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹

Déterminer la composition finale du système.

Équation		Ag _(aq) ⁺	+	2CN _(aq) ⁻	→	Ag(CN) _{2(aq)} ⁻
Initial	$x = 0$	C_1		C_2		0
Interm.	x	$C_1 - x$		$C_2 - 2x$		x
Final	$x_f \approx x_{\max}$	$C_1 - \frac{C_2}{2}$		ε		$\frac{C_2}{2}$

$$\begin{cases} x_{\max,1} = C_1 = 1,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \\ x_{\max,2} = \frac{C_2}{2} = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases} \quad \text{donc} \quad x_{\max} = x_{\max,2} = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow Q_{r,\text{eq}} = K^\circ = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_{\text{eq}} c^{\circ 2}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{CN}^-]_{\text{eq}}^2} = \frac{C_2 c^{\circ 2}}{2(C_1 - \frac{C_2}{2}) \varepsilon^2} \Leftrightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{C_2 c^{\circ 2}}{2(C_1 - \frac{C_2}{2}) K^\circ}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C_2 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_1 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ c^\circ = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ K^\circ = 10^{27} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \varepsilon = 4,5 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'où la composition finale :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{eq}} = 4,5 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \Rightarrow \text{hypothèse validée.}$$

Propriété TM2.3 : Réaction totale ou quasi-totale ?

Lorsque le réactif limitant est un **soluté** ou un **gaz**, la transformation ne peut pas être totale, et atteint toujours un **état d'équilibre**.

En toute rigueur, on ne peut donc parler que de réaction quasi-totale dans ce cas, et de réaction **totale uniquement** si le réactif limitant est un **solide** ou un **liquide pur**.

Dans la pratique, il arrive qu'on traite une réaction quasi-totale comme **totale même** si le réactif limitant est un **soluté** ou un **gaz**.

Démonstration TM2.3 : Réaction totale ou quasi-totale ?

Si le réactif limitant est un soluté ou un gaz, alors son activité tend vers 0 au fur et mesure que la réaction avance. Donc, si l'on considère la réaction comme totale, on aurait $Q_r \rightarrow \infty$, ce qui est impossible.

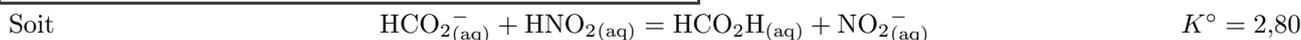
III/B Cas limités

III/B) 1 Réaction équilibrée

♥ Outils TM2.3 : Réaction équilibrée

Pour une réaction équilibrée, on cherche l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} par la loi d'action des masses.

Application TM2.5 : Équilibre en phase aqueuse



$$[\text{HCO}_2^-]_0 = [\text{HNO}_2]_0 = 2c_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{HCO}_2\text{H}]_0 = [\text{NO}_2^-]_0 = c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- 1) Dans quel sens évolue le système ?
- 2) Déterminer l'avancement volumique à l'équilibre et en déduire la composition à l'état final.
- 3) Que se passerait-il si l'on échangeait les quantités initiales des espèces ?

Équation		$\text{HCO}_2^-(\text{aq})$	+	$\text{HNO}_2(\text{aq})$	=	$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$	+	$\text{NO}_2^-(\text{aq})$
Initial	$x = 0$	$2c_0$		$2c_0$		c_0		c_0
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$2c_0 - x_{\text{eq}}$		$2c_0 - x_{\text{eq}}$		$c_0 + x_{\text{eq}}$		$c_0 + x_{\text{eq}}$

$$1) \quad Q_{r,0} = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}]_0 \cdot [\text{NO}_2^-]_0}{[\text{HCO}_2^-]_0 \cdot [\text{HNO}_2]_0} = \frac{c_0^2}{4c_0^2} = \frac{1}{4} < K^\circ \Rightarrow \text{sens direct}$$

$$2) \quad Q_{r,\text{eq}} = K^\circ = \frac{(c_0 + x_{\text{eq}})^2}{(2c_0 - x_{\text{eq}})^2} \Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{c_0 + x_{\text{eq}}}{2c_0 - x_{\text{eq}}} \Leftrightarrow (2c_0 - x_{\text{eq}})\sqrt{K^\circ} = c_0 + x_{\text{eq}}$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{eq}}(1 + \sqrt{K^\circ}) = c_0(2\sqrt{K^\circ} - 1) \Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \frac{c_0(\sqrt{K^\circ} - 1)}{1 + \sqrt{K^\circ}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ K^\circ = 2,80 \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } x_{\text{eq}} = 8,8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{D'où la composition finale : } [\text{HCO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3) On aurait $Q_{r,0} = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}]_0 \cdot [\text{NO}_2^-]_0}{[\text{HCO}_2^-]_0 \cdot [\text{HNO}_2]_0} = \frac{4c_0^2}{c_0^2} = 4 > K^\circ \Rightarrow$ sens inverse et $\xi_{\text{eq}} < 0$

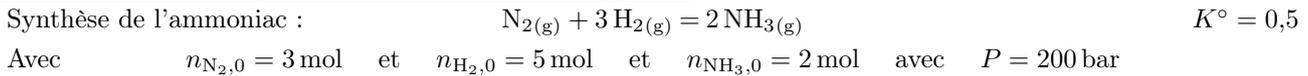
♥ Attention TM2.3 : Tableau sens indirect

Le procédé de remplissage du tableau **ne doit pas changer** même si la réaction se fait dans le sens indirect : les coefficients stoechiométriques de la réaction n'ont pas changé, donc les facteurs devant des $\xi(t)$ non plus.

Certes, on aura $\xi < 0$ mais il est plus naturel et moins perturbant de garder la forme de base du remplissage du tableau plutôt que de s'embêter à repenser l'écriture du tableau.

Il faudra faire attention à alors prendre $\xi_f = \min(|\xi_{\text{eq}}|, |\xi_{\text{max}}|)$ en valeurs absolues.

Application TM2.6 : Équilibre en phase gazeuse



- 1) Dans quel sens se produit la réaction ? Quelle est la nature de l'état final ?
- 2) Écrire la constante d'équilibre en fonction des quantités de matières, de l'avancement et de P .

Équation		$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$	=	$2\text{NH}_3(\text{g})$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$n_{\text{N}_2,0}$		$n_{\text{H}_2,0}$		$n_{\text{NH}_3,0}$	$\sum_{\text{gaz}} n_0$
Interm.	ξ	$n_{\text{N}_2,0} - \xi$		$n_{\text{H}_2,0} - 3\xi$		$n_{\text{NH}_3,0} + 2\xi$	$\sum_{\text{gaz}} n_0 + \sum_{\text{gaz}} \nu_i \xi$

1) $Q_{r,0} = \frac{P_{\text{NH}_3,0}^2 \cdot P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2,0} \cdot P_{\text{H}_2,0}^3}$ avec $\begin{cases} P_{\text{N}_2,0} = x_{\text{N}_2,0} P = 60 \text{ bar} \\ P_{\text{H}_2,0} = x_{\text{H}_2,0} P = 100 \text{ bar} \\ P_{\text{NH}_3,0} = x_{\text{NH}_3,0} P = 40 \text{ bar} \end{cases}$
 A.N. : $Q_{r,0} = 2,7 \times 10^{-5} < K^\circ \Rightarrow$ sens direct

On suppose un état d'équilibre étant donné l'absence de solides ou liquides purs et la valeur de K° .

2) $Q_{r,\text{eq}} = K^\circ = \frac{x_{\text{NH}_3,\text{eq}}^2 \cdot P^{\circ 2} \cdot P^{\circ 2}}{x_{\text{N}_2,\text{eq}} \cdot P \cdot x_{\text{H}_2,\text{eq}}^3 \cdot P^3} = \frac{(n_{\text{NH}_3,0} + 2\xi_{\text{eq}})^2 n_{\text{tot, gaz, eq}}^2}{(n_{\text{N}_2,0} - \xi_{\text{eq}})(n_{\text{H}_2,0} - 3\xi_{\text{eq}})^3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$
 $\Leftrightarrow K^\circ = \frac{(n_{\text{NH}_3,0} + 2\xi_{\text{eq}})^2 (\sum_{\text{gaz}} n_0 - 2\xi_{\text{eq}})^2}{(n_{\text{N}_2,0} - \xi_{\text{eq}})(n_{\text{H}_2,0} - 3\xi_{\text{eq}})^3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$

III/B) 2 Réaction quasi-nulle

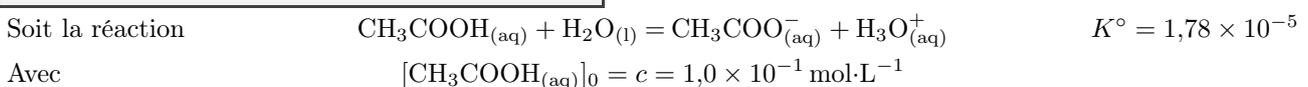
♥ Outils TM2.4 : Réaction quasi-nulle

On considère $\xi_{\text{eq}} \approx 0$ donc que les réactifs ne sont presque pas consommés. Alors :

- 1) Calculer toutes les quantités de matières finales en considérant $\xi_{\text{eq}} = 0$, sauf pour les espèces absentes à l'état initial ;
- 2) Appliquer la loi d'action des masses pour déterminer les quantités de matières de ces espèces ;
- 3) **Valider l'hypothèse** en vérifiant que leurs quantités de matière sont bien négligeables devant les autres.

Si l'hypothèse n'est pas validée, il faut passer à une résolution avec ξ_{eq} inconnu.

Application TM2.7 : Réaction quasi-nulle



- 1) Déterminer la composition à l'état final.
- 2) Déterminer la composition à l'état final sans l'hypothèse de réaction quasi-nulle et comparer les résultats.

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	$x = 0$	c		excès		0		0
Interm.	x	$c - x$		excès		x		x
Final	$x = x_{\text{eq}}$	$c - x_{\text{eq}} \approx c$		excès		x_{eq}		x_{eq}

1) On suppose que $x_{\text{eq}} \ll c$ puisque $K^\circ \ll 10^{-3}$. Ainsi,

$$K^\circ \approx \frac{x_{\text{eq}}^2}{c^2} \Leftrightarrow \boxed{x_{\text{eq}} \approx \sqrt{cK^\circ}} \Rightarrow \underline{x_{\text{eq}} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll c} \quad \text{donc hypothèse validée.}$$

D'où la composition finale : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \approx 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2) Par définition,

$$Q_{r,\text{eq}} = K^\circ = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{c^\circ [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{x_{\text{eq}}^2}{c^\circ (c - x_{\text{eq}})}$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{eq}}^2 + K^\circ c^\circ x_{\text{eq}} - cK^\circ c^\circ = 0$$

Ce polynôme a deux racines :

$$x_{\text{eq},1} = \frac{-K^\circ c^\circ - \sqrt{(K^\circ c^\circ)^2 + 4cK^\circ c^\circ}}{2} \quad \text{et} \quad x_{\text{eq},2} = \frac{-K^\circ c^\circ + \sqrt{(K^\circ c^\circ)^2 + 4cK^\circ c^\circ}}{2}$$

$$\Rightarrow \quad x_{\text{eq},1} = -1,34 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad x_{\text{eq},2} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

dont seule la seconde fait sens, étant donné qu'il n'y a pas de produit au départ : on garde donc

$$\underline{x_f = x_{\text{eq}} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} \quad \text{soit} \quad \varepsilon_r \approx 0,75 \% \quad \text{très proche du cas quasi-nul.}$$

III/C Ruptures d'équilibre

Les **solides ou liquides purs** ont des **activités fixées**, elles restent égales à 1. Dans ce cas, on peut arriver à ce qu'on appelle une **rupture d'équilibre** : **l'avancement à l'équilibre serait supérieur à l'avancement final**, ce qui n'est pas possible ; l'avancement final **réel** est donc l'avancement **maximal**.

♥ Définition TM2.9 : Rupture d'équilibre

On a rupture d'équilibre lorsque $\boxed{\xi_{\text{max}} < \xi_{\text{eq}}}$, auquel cas $\boxed{\xi_f = \xi_{\text{max}}}$; on obtient en quelque sorte une réaction totale, même si la constante d'équilibre est petite.

♥ Outils TM2.5 : Ruptures d'équilibres

Quand on a des solides ou liquides purs et K° limité :

- 1) On **suppose l'équilibre** et on **trouve** ξ_{eq} par la loi d'action des masses ;
- 2) On le **compare à** ξ_{max} pour valider ou non l'hypothèse d'équilibre.
- 3) Dans tous les cas, $\xi_f = \min(|\xi_{\text{max}}|, |\xi_{\text{eq}}|)$: si $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$, c'est un équilibre classique, sinon si $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ c'est une **rupture d'équilibre**.

Application TM2.8 : Rupture d'équilibre

Dissolution du sel : $\text{NaCl}_{(\text{s})} = \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ $K^\circ = 33$

Soit $m_{\text{NaCl},0} = 2,0 \text{ g}$ avec $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'eau. Déterminer l'état d'équilibre.

Équation		$\text{NaCl}_{(\text{s})}$	=	$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	+	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$
Initial	$\xi = 0$	n_0		0		0
Final	$\xi = \xi_f$	$n_0 - \xi_f$		ξ_f		ξ_f

$$Q_{r,eq} = K^\circ = \frac{[\text{Na}^+]_{eq} \cdot [\text{Cl}^-]_{eq}}{c^{\circ 2}} = \frac{1}{c^{\circ 2}} \left(\frac{\xi_{eq}}{V} \right)^2 \Leftrightarrow \xi_{eq} = V c^\circ \sqrt{K^\circ} = 0,57 \text{ mol}$$

Or, on a

$$n_0 = \frac{m_0}{M(\text{NaCl})} = 0,034 \text{ mol} \Rightarrow \xi_{\max} = n_0 = 0,034 \text{ mol}$$

On a donc $\xi_{\max} < \xi_{eq}$: on ne peut donc **pas atteindre l'équilibre**, donc $\xi_f = \xi_{\max}$ et le solide est **dissout en totalité**. On appelle ça une **rupture d'équilibre**.

III/D Résumé

♥ Outils TM2.6 : Méthode de résolution

