Transformation et équilibre chimique

Sommaire

I Avancement d'une réaction 2
- I/A Présentation 2
- I/B Nombres stœchiométriques algébriques 3
- I/C Types d'avancements 3

II Évolution d'un système chimique 4
- II/A Quotient de réaction 4
- II/B Constante d'équilibre 5
- II/C Sens d'évolution 6

III États finaux d'un système chimique 7
- III/A Cas très favorisés 7
- III/B Cas limités 9
- III/C Ruptures d'équilibre 11
- III/D Résumé 12

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.
- ◯ *Capacité numérique (en TP) : déterminer l'état final d'un système à l'aide d'un langage de programmation.*

L'essentiel

☞ Définitions

- ◯ TM2.1 : Avancements molaire et volumique . . . 2
- ◯ TM2.2 : Tableau d'avancement 2
- ◯ TM2.3 : Nombres stœchiométriques algébriques . 3
- ◯ TM2.4 : Types d'avancements et de réactions . . 3
- ◯ TM2.5 : Autres quantifications de l'avancement . 4
- ◯ TM2.6 : Proportions stœchiométriques 4
- ◯ TM2.7 : Quotient de réaction 4
- ◯ TM2.8 : Constante d'équilibre 5
- ◯ TM2.9 : Rupture d'équilibre 11

★ Propriétés

- ◯ TM2.1 : Proportions stœchiométriques 4
- ◯ TM2.2 : K° réaction composée 5
- ◯ TM2.3 : Réaction totale ou quasi-totale ? 8

❖ Démonstrations

- ◯ TM2.1 : Proportions stœchiométriques 4
- ◯ TM2.2 : K° réaction composée 5
- ◯ TM2.3 : Réaction totale ou quasi-totale ? 8

♥ Points importants

- ◯ TM2.1 : Constante d'équilibre et avancement . . 5
- ◯ TM2.2 : Sens d'évolution d'un système 6

➢ Méthodes

- ◯ TM2.1 : Réaction totale 7
- ◯ TM2.2 : Réaction quasi-totale 8
- ◯ TM2.3 : Réaction équilibrée 9
- ◯ TM2.4 : Réaction quasi-nulle 10
- ◯ TM2.5 : Ruptures d'équilibres 11
- ◯ TM2.6 : Méthode de résolution 12

✍ Applications

- ◯ TM2.1 : Quotients simples 5
- ◯ TM2.2 : Sens d'évolution : précipitation 7
- ◯ TM2.3 : Réaction totale 7
- ◯ TM2.4 : Réaction quasi-totale 8
- ◯ TM2.5 : Équilibre en phase aqueuse 9
- ◯ TM2.6 : Équilibre en phase gazeuse 9
- ◯ TM2.7 : Réaction quasi-nulle 10
- ◯ TM2.8 : Rupture d'équilibre 11

☆ Points de vigilance

- ◯ TM2.1 : Tableau avancement avec gaz 2
- ◯ TM2.2 : Réaction totale ou favorisée et évolution dans le sens direct 7
- ◯ TM2.3 : Tableau sens indirect 9

I Avancement d'une réaction

I/A Présentation

On considère la réaction de combustion du méthane, à 25 °C :

Lorsqu'**une** molécule de méthane réagit, **deux** molécules de dioxygène sont consommées et il se crée **une** molécule de dioxyde de carbone et **deux** molécules 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.

Volumique

À volume V fixe et avec **uniquement des solutés**, on travaille directement avec les concentrations $c_i = n_i/V$. On définit alors l'**avancement volumique** x de la réaction, tel que :

Unités

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 chimique avec les états, équilibrée grâce aux nombres stœchiométriques ;
2. L'état initial de la réaction avec les quantités de matière des espèces ;
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 matière à l'instant final.

Équation			+	→	+
État	*Avancement*	$n_A(t)$	$n_B(t)$	$n_C(t)$	$n_D(t)$
Initial	$\xi = 0$				
Interm.	ξ				
Final	ξ_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** $n_{tot,gaz}$ **quand il y en a**.

Remplissez le tableau suivant pour la combustion du méthane à 25 °C, l'eau formée étant **liquide** :

Équation		$CH_{4(g)}$	+	$2O_{2(g)}$	=	$CO_{2(g)}$	+	$2H_2O_{(l)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial	$\xi = 0$								
Interm.	ξ								

I/B Nombres stœchiométriques algébriques

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

$$0 = CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} - CH_{4(g)} - 2\,O_{2(g)}$$

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

☞ **♥ Définition TM2.3 : Nombres stœchiométriques algébriques**

Présentation

On écrit généralement avec $\left\{\right.$

où les ν_{X_i} sont les **nombres stœchiométriques algébriques**, et les $|\nu_{X_i}|$ leurs **valeurs absolues**, c'est-à-dire les nombres écrits devant les espèces dans l'équation.

Utilisation

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

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

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

$\nu_{CH_4} =$; $\nu_{O_2} =$; $\nu_{CO_2} =$; $\nu_{H_2O} =$

I/C Types d'avancements

☞ **♥ Définition TM2.4 : Types d'avancements et de réactions**

◇ **Final** :

◇ **Maximal** :

◇ **À l'équilibre** :

◇ Quand $\xi_f = \xi_{max}$, la réaction est alors **totale**. Une réaction totale se note avec un signe $\rightarrow$.

◇ Quand $\xi_f = \xi_{eq}$, la réaction est **équilibrée**. Une réaction équilibrée s'écrit avec $\rightleftharpoons$.

◇ On utilise $=$ en général. Dans tous les cas, on obtient toujours

☞ **Définition TM2.5 : Autres quantifications de l'avancement**

Taux d'avancement final	Taux de conversion / coefficient de dissociation
Le taux d'avancement final est le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal :	Le taux de conversion d'un réactif R mesure la fraction de ce réactif consommée :
*Ne pas confondre avec le **rendement** d'une synthèse, grandeur expérimentale qui tient compte des pertes lors de la manipulation.*	Lorsque **seul un réactif** se dissocie, on parle de **coefficient de dissociation**, noté α.

☞ **Définition TM2.6 : Proportions stœchiométriques**

On dit que les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques s'ils disparaissent tous totalement dans l'hypothèse où la réaction serait totale :

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

★ **♥ Propriété TM2.1 : Propor° stœchio.**

Si c'est le cas, alors les réactifs vérifient

❖ **♥ Démonstration TM2.1 : Propor° stœchio.**

On a en même temps :

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 espèces mises en jeu, *via* une grandeur appelée **quotient de réaction**.

☞ **♥ Définition TM2.7 : Quotient de réaction**

Soit une réaction $\alpha_1 \mathrm{R}_1 + \alpha_2 \mathrm{R}_2 + \ldots = \beta_1 \mathrm{P}_1 + \beta_2 \mathrm{P}_2 + \ldots$ ou $0 = \sum_i \nu_i \mathrm{X}_i$

Le quotient de réaction Q_r est alors

ou ou

✍ **Application TM2.1 : Quotients simples**

Écrire les quotients de :

1. $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ 1)
2. $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} = AgCl_{(s)}$ 2)
3. $2\,FeCl_{3(g)} = Fe_2Cl_{6(g)}$ 3)

II/B Constante d'équilibre

À l'équilibre chimique, la composition du système n'évolue plus à l'échelle macroscopique.

☞ **♥ Définition TM2.8 : Constante d'équilibre**

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

C'est la **relation de Guldberg-Waage** ou **loi d'action des masses**. Elle permet de **déterminer l'état final** du système.

♥ **Important TM2.1 : Constante d'équilibre et avancement**

- si $K^\circ > 1$,
- si $K^\circ \gtrsim 10^4$,
- si $K^\circ < 1$,
- si $K^\circ \lesssim 10^{-4}$,

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

Ces seuils sont des **ordres de grandeur pratiques** : l'hypothèse (quasi-totale ou quasi-nulle) doit toujours être **vérifiée a posteriori**, car le résultat dépend aussi des quantités initiales.

★ **♥ Propriété TM2.2 : 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

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

❖ **Démonstration TM2.2 : K° réaction composée**

Exemple TM2.1 : K° réactions composées

Exemple 1 : conversion de AgCl en chromate d'argent

(1) $\mathrm{AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}}$ $K_1^\circ =$

(2) $\mathrm{2\,Ag^+_{(aq)} + {CrO_4}^{2-}{}_{(aq)} = Ag_2CrO_{4(s)}}$ $K_2^\circ =$

(3) $= 2 \times (1) + (2)$ $\mathrm{2\,AgCl_{(s)} + {CrO_4}^{2-}{}_{(aq)} = Ag_2CrO_{4(s)} + 2\,Cl^-_{(aq)}}$ $K_3^\circ =$

Exemple 2 : formation des oxydes d'azote (pollution automobile)

(1) $\mathrm{N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\,NO_{(g)}}$ $K_1^\circ =$

(2) $\mathrm{NO_{(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} = NO_{2(g)}}$ $K_2^\circ =$

(3) $= (1) + 2 \times (2)$ $\mathrm{N_{2(g)} + 2\,O_{2(g)} = 2\,NO_{2(g)}}$ $K_3^\circ =$

Constantes à 25 °C ; concentrations et pressions à l'équilibre.

Implication TM2.1 : Constante d'équilibre réaction inverse

Exemple :

(1) $\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)}}$ $K_1^\circ =$

(2) $\mathrm{CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} = CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}}$ $K_2^\circ =$

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

II/C Sens d'évolution

Étant donné que la constante d'équilibre est égale au quotient réactionnel à l'équilibre, les **activités** des espèces 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

◇

◇

◇

FIGURE TM2.1

Application TM2.2 : Sens d'évolution : précipitation

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

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

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

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

♥ Attention TM2.2 : Réaction totale ou favorisée et évolution dans le sens direct

Ne pas confondre **évolution dans le sens direct** et **réaction totale** : une évolution dans le sens direct peut être **quasi nulle**.

III États finaux d'un système chimique

III/A Cas très favorisés

III/A) 1 Réaction totale

♥ Méthode TM2.1 : Réaction totale

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

et

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 $m_0 = 0{,}11\,\text{g}$ de zinc et d'une solution de $V_0 = 20\,\text{mL}$ d'acide chlorhydrique à $c_0 = 5{,}0\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. **Déterminer le volume de dihydrogène formé.**

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

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

III/A) 2 Réaction quasi-totale

♥ Méthode TM2.2 : Réaction quasi-totale

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

1. Déterminer le réactif quasi-limitant et l'avancement maximal ξ_{max} ;
2. 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 ;
3. Appliquer la loi d'action des masses sur cet état pour déterminer ε ;
4. **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 $\xi_f = \xi_{eq}$ inconnu.

Application TM2.4 : Réaction quasi-totale

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

Tel que $[Ag^+]_0 = c_1 = 1{,}5 \times 10^{-3}\,mol \cdot L^{-1}$ et $[CN^-]_0 = c_2 = 2{,}0 \times 10^{-3}\,mol \cdot L^{-1}$

Déterminer la composition finale du système.

Équation		$Ag^+_{(aq)}$	+	$2CN^-_{(aq)}$	→	$Ag(CN)^-_{2\,(aq)}$
Initial	$x = 0$					
Interm.	x					
Final	x_f					

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 $Q_r \to \infty$, ce qui est impossible.

III/B Cas limités

III/B) 1 Réaction équilibrée

♥ Méthode 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

$$\text{Soit} \quad HCO_{2(aq)}^- + HNO_{2(aq)} = HCO_2H_{(aq)} + NO_{2(aq)}^- \qquad K^\circ = 2{,}80$$

$$[HCO_2^-]_0 = [HNO_2]_0 = 2c_0 = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [HCO_2H]_0 = [NO_2^-]_0 = c_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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		$HCO_{2(aq)}^-$	+ $HNO_{2(aq)}$	= $HCO_2H_{(aq)}$	+ $NO_{2(aq)}^-$
Initial	$x = 0$				
Final	$x_f =$				

1.

2.

3.

♥ 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 stœchiométriques 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 alors comparer ξ_{eq} à l'**avancement minimal** $\xi_{min} < 0$, pour lequel un **produit** serait épuisé, et prendre $\boxed{|\xi_f| = \min(|\xi_{eq}|, |\xi_{min}|)}$.

Application TM2.6 : Équilibre en phase gazeuse

$$\text{Synthèse de l'ammoniac :} \quad N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} = 2\,NH_{3(g)} \qquad K^\circ = 0{,}5$$

Avec $n_{N_2,0} = 3\,\text{mol}$ et $n_{H_2,0} = 5\,\text{mol}$ et $n_{NH_3,0} = 2\,\text{mol}$ avec $P = 200\,\text{bar}$ maintenue constante

1. Dans quel sens se produit la réaction ? Quelle est la nature de l'état final ?
2. Écrire la loi d'action des masses en fonction des quantités de matière initiales, de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} et de P.

Équation		
Initial	$\xi = 0$	
Interm.	ξ	

1.

2.

III/B) 2 Réaction quasi-nulle

♥ Méthode TM2.4 : Réaction quasi-nulle

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

1. Calculer toutes les quantités de matière finales en considérant $\xi_{eq} = 0$, sauf pour les espèces absentes à l'état initial ;
2. Appliquer la loi d'action des masses pour déterminer les quantités de matière 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

Soit la réaction $\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$ $\qquad K^\circ = 1{,}78 \times 10^{-5}$

Avec $[\mathrm{CH_3COOH_{(aq)}}]_0 = c = 1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

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		$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)}}$ +	$\mathrm{H_2O_{(l)}}$ =	$\mathrm{CH_3COO^-_{(aq)}}$ +	$\mathrm{H_3O^+_{(aq)}}$
Initial	$x = 0$				
Interm.	x				
Final					

1.

2.

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

➢ **♥ Méthode 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** $\xi_{\max}$ pour valider ou non l'hypothèse d'équilibre.
3. Dans tous les cas, $\xi_f = \min(|\xi_{\max}|, |\xi_{\text{eq}}|)$: si $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$, c'est un équilibre classique, sinon si $\xi_f = \xi_{\max}$ c'est une **rupture d'équilibre**.

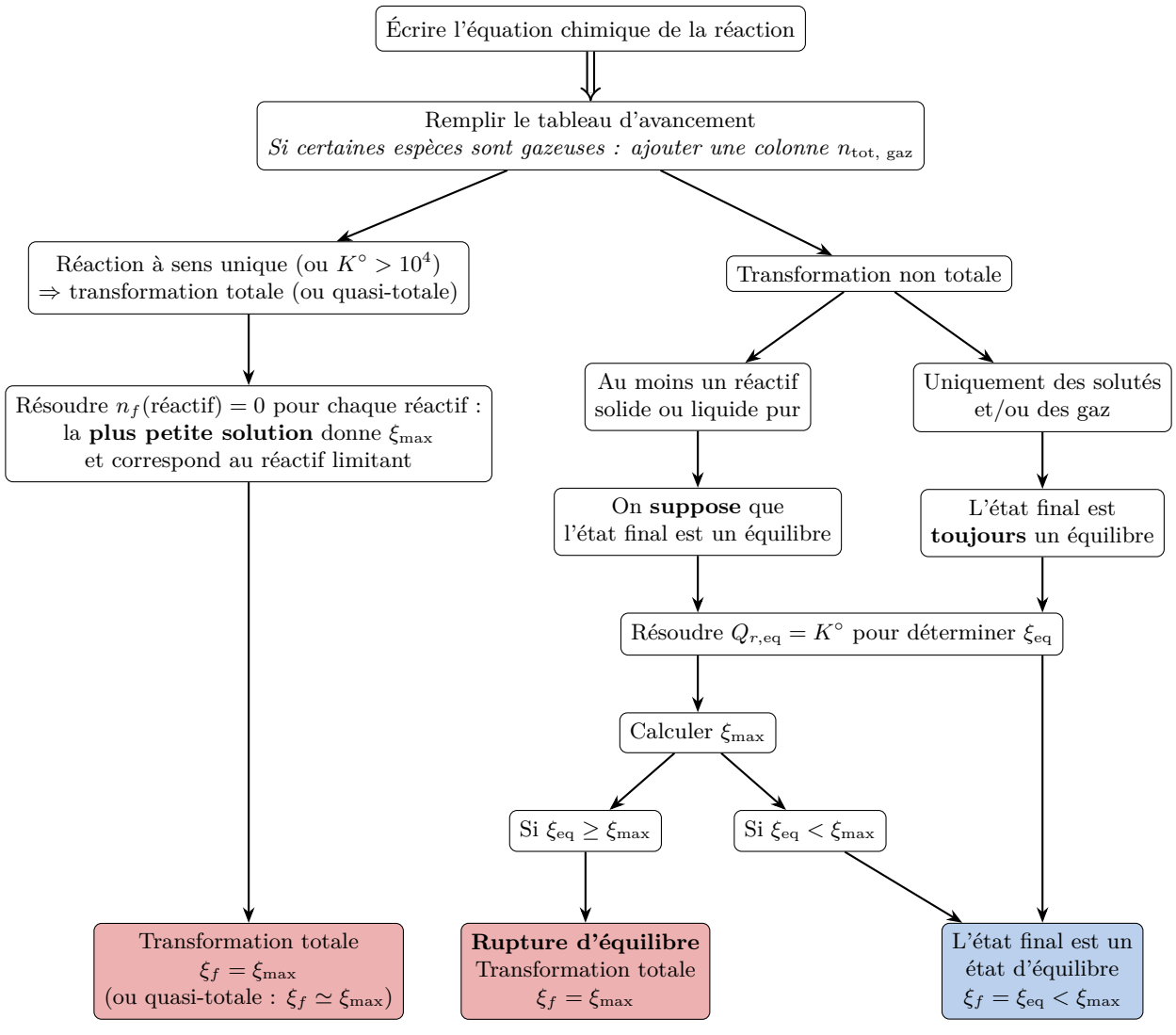
✍ **Application TM2.8 : Rupture d'équilibre**

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

Soit $m_{\text{NaCl},0} = 2{,}0\,\text{g}$ avec $M(\text{NaCl}) = 58{,}44\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans $V = 100\,\text{mL}$ d'eau (on néglige la variation de volume). Déterminer l'état final.

III/D Résumé

♥ Méthode TM2.6 : Méthode de résolution



Remarque TM2.1 : Résolution numérique

Lorsque l'équation $Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^\circ$ ne se résout pas simplement à la main, on peut déterminer ξ_{eq} **numériquement**, par exemple par dichotomie avec un programme Python : c'est l'objet du **TP** associé à ce chapitre.