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 :

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

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 :

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

Unités

ξ en mol. x en mol · L^{-1}

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		$aA_{(état)}$ +	$bB_{(état)}$ →	$cC_{(état)}$ +	$dD_{(état)}$
État	*Avancement*	$n_A(t)$	$n_B(t)$	$n_C(t)$	$n_D(t)$
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** $n_{tot,gaz}$ **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	$\xi = 0$	$n_{CH_4,0}$	$n_{O_2,0}$	$n_{CO_2,0}$	$n_{H_2O,0}$	$n_{CH_4,0} + n_{O_2,0} + n_{CO_2,0}$
Interm.	ξ	$n_{CH_4,0} - \xi$	$n_{O_2,0} - 2\xi$	$n_{CO_2,0} + \xi$	$n_{H_2O,0} + 2\xi$	$n_{CH_4,0} + n_{O_2,0} + n_{CO_2,0} - 2\xi$

L'eau étant liquide, elle n'est **pas comptée** dans $n_{\text{tot,gaz}}$, qui **diminue** au cours de la réaction. On en déduit les pressions partielles, par exemple :

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4,0} - \xi}{n_{CH_4,0} + n_{O_2,0} + n_{CO_2,0} - 2\xi} P \quad \text{et} \quad P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2,0} + \xi}{n_{CH_4,0} + n_{O_2,0} + n_{CO_2,0} - 2\xi} P$$

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 $\boxed{0 = \sum_i \nu_i X_i}$ avec $\begin{cases} \nu_{R_i} = -|\nu_{Ri}| < 0 & \text{réactifs} \\ \nu_{P_i} = |\nu_{Pi}| > 0 & \text{produits} \end{cases}$

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 :

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

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 :

$$\nu_{CH_4} = -1 \quad ; \quad \nu_{O_2} = -2 \quad ; \quad \nu_{CO_2} = 1 \quad ; \quad \nu_{H_2O} = 2$$

I/C Types d'avancements

☞ **♥ Définition TM2.4 : 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** : $\xi_{\max}$ est l'avancement pour lequel le **réactif limitant serait épuisé**, c'est-à-dire l'avancement final si la transformation était totale.
- ◇ **À l'équilibre** : ξ_{eq} est l'avancement final quand tous les **constituants coexistent** à l'état final.

- ◇ Quand $\xi_f = \xi_{\max}$, 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 $\boxed{\xi_f = \min(\xi_{\text{eq}}, \xi_{\max})}$.

☞ **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 : $\boxed{\tau = \dfrac{\xi_f}{\xi_{\max}} \in [0,1]}$	Le taux de conversion d'un réactif R mesure la fraction de ce réactif consommée : $\boxed{X_{\mathrm{R}}(t) = \dfrac{\lvert\nu_{\mathrm{R}}\rvert\,\xi(t)}{n_{\mathrm{R},0}} \in [0,1]}$
$\tau = 1$ pour une transformation totale, $\tau < 1$ pour un équilibre. *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 :

$$\forall \mathrm{R}_i \ : \ n_{\mathrm{R}_i,0} + \nu_{\mathrm{R}_i}\xi_{\max} = 0 \Leftrightarrow n_{\mathrm{R}_i,0} - \lvert\nu_{\mathrm{R}_i}\rvert\,\xi_{\max} = 0$$

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

$$\boxed{\frac{n_{\mathrm{A},0}}{\lvert\nu_{\mathrm{A}}\rvert} = \frac{n_{\mathrm{B},0}}{\lvert\nu_{\mathrm{B}}\rvert} = \xi_{\max}} \Leftrightarrow \frac{n_{\mathrm{A}}(t)}{\lvert\nu_{\mathrm{A}}\rvert} = \frac{n_{\mathrm{B}}(t)}{\lvert\nu_{\mathrm{B}}\rvert}$$

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

On a en même temps :

$$\begin{cases} n_{\mathrm{A},0} - \lvert\nu_{\mathrm{A}}\rvert\,\xi_{\max} = 0 \\ n_{\mathrm{B},0} - \lvert\nu_{\mathrm{B}}\rvert\,\xi_{\max} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{\max} = \dfrac{n_{\mathrm{A},0}}{\lvert\nu_{\mathrm{A}}\rvert} \\ \xi_{\max} = \dfrac{n_{\mathrm{B},0}}{\lvert\nu_{\mathrm{B}}\rvert} \end{cases}$$

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

$$\boxed{Q_r = \frac{a(\mathrm{P}_1)^{\beta_1}\cdot a(\mathrm{P}_2)^{\beta_2}\cdot\ldots}{a(\mathrm{R}_1)^{\alpha_1}\cdot a(\mathrm{R}_2)^{\alpha_2}\cdot\ldots}} \quad \text{ou} \quad \boxed{Q_r = \prod_i \frac{a(\mathrm{P}_i)^{\lvert\nu_i\rvert}}{a(\mathrm{R}_i)^{\lvert\nu_i\rvert}}} \quad \text{ou} \quad \boxed{Q_r = \prod_i a(\mathrm{X}_i)^{\nu_i}}$$

Application TM2.1 : Quotients simples

Écrire les quotients de :

1. $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

2. $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} = AgCl_{(s)}$

3. $2\,FeCl_{3(g)} = Fe_2Cl_{6(g)}$

1) $Q_r = \dfrac{a(I_{2(aq)}) \cdot a(SO_4^{2-}{}_{(aq)})^2}{a(I^-_{(aq)})^2 \cdot a(S_2O_8^{2-}{}_{(aq)})} = \dfrac{[I_2] \cdot [SO_4{}^{2-}]^2}{[I^-]^2 \cdot [S_2O_8{}^{2-}]}$

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

3) $Q_r = \dfrac{a(Fe_2Cl_{6(g)})}{a(FeCl_{3(g)})^2} = \dfrac{P_{Fe_2Cl_6} P^\circ}{P_{FeCl_3}{}^2}$

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 :

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

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 $K^\circ > 1$, alors la réaction est **favorisée** : $\prod_i a(P_i)_{\text{eq}}^{|\nu_i|} > \prod_i a(R_i)_{\text{eq}}^{|\nu_i|}$;
- si $K^\circ \gtrsim 10^4$, alors la réaction est (quasi-)**totale** ;
- si $K^\circ < 1$, la réaction est **défavorisée** : $\prod_i a(P_i)_{\text{eq}}^{|\nu_i|} < \prod_i a(R_i)_{\text{eq}}^{|\nu_i|}$;
- si $K^\circ \lesssim 10^{-4}$, alors la réaction est (quasi-)**nulle**.

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

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

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

Démonstration TM2.2 : K° réaction composée

$$(1)\ \sum_i \nu_i X_i = 0 \text{ avec } K_1^\circ = \prod_i a(X_i)_{\text{eq}}^{\nu_i} \qquad (2)\ \sum_j \nu_j Y_j = 0 \text{ avec } K_2^\circ = \prod_j a(Y_j)_{\text{eq}}^{\nu_j}$$

$$(3) = \alpha(1) + \beta(2) \Rightarrow K_3^\circ = \prod_i a(X_i)_{\text{eq}}^{\alpha\nu_i} \prod_j a(Y_j)_{\text{eq}}^{\beta\nu_j} = \left(\prod_i a(X_i)_{\text{eq}}^{\nu_i}\right)^\alpha \left(\prod_j a(Y_j)_{\text{eq}}^{\nu_j}\right)^\beta \Rightarrow \boxed{K_3^\circ = (K_1^\circ)^\alpha (K_2^\circ)^\beta}$$

Exemple TM2.1 : K° réactions composées

Exemple 1 : conversion de AgCl en chromate d'argent

$$\begin{aligned}
&(1)\quad \mathrm{AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}} && K_1^\circ = 10^{-9,7}\\
&(2)\quad \mathrm{2\,Ag^+_{(aq)} + {CrO_4}^{2-}{}_{(aq)} = Ag_2CrO_{4(s)}} && K_2^\circ = 10^{11,9}\\
&(3) = 2\times(1) + (2)\quad \mathrm{2\,AgCl_{(s)} + {CrO_4}^{2-}{}_{(aq)} = Ag_2CrO_{4(s)} + 2\,Cl^-_{(aq)}} && K_3^\circ = 10^{-7,5}
\end{aligned}$$

$$K_3^\circ = \frac{[\mathrm{Cl^-}]^2}{[\mathrm{{CrO_4}^{2-}}]\,c^\circ} = \underbrace{\left(\frac{[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]}{c^{\circ 2}}\right)^2}_{K_1^\circ} \times \underbrace{\frac{c^{\circ 3}}{[\mathrm{Ag^+}]^2[\mathrm{{CrO_4}^{2-}}]}}_{K_2^\circ} \quad \text{donc} \quad \boxed{K_3^\circ = (K_1^\circ)^2 \cdot K_2^\circ = 10^{-7,5}}$$

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

$$\begin{aligned}
&(1)\quad \mathrm{N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\,NO_{(g)}} && K_1^\circ = 10^{-30,3}\\
&(2)\quad \mathrm{NO_{(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} = NO_{2(g)}} && K_2^\circ = 10^{6,2}\\
&(3) = (1) + 2\times(2)\quad \mathrm{N_{2(g)} + 2\,O_{2(g)} = 2\,NO_{2(g)}} && K_3^\circ = 10^{-18,0}
\end{aligned}$$

$$K_3^\circ = \frac{{P_{\mathrm{NO_2}}}^2\,P^\circ}{P_{\mathrm{N_2}}\,{P_{\mathrm{O_2}}}^2} = \underbrace{\frac{{P_{\mathrm{NO}}}^2}{P_{\mathrm{N_2}}\,P_{\mathrm{O_2}}}}_{K_1^\circ} \times \underbrace{\left(\frac{P_{\mathrm{NO_2}}\,P^{\circ 1/2}}{P_{\mathrm{NO}}\,{P_{\mathrm{O_2}}}^{1/2}}\right)^2}_{K_2^\circ} \quad \text{donc} \quad \boxed{K_3^\circ = K_1^\circ \cdot (K_2^\circ)^2 = 10^{-18,0}}$$

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

Implication TM2.1 : Constante d'équilibre réaction inverse

Exemple :

$$(1)\quad \mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} \qquad K_1^\circ = 10^{-1,0}}$$

$$(2)\quad \mathrm{CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} = CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)} \qquad K_2^\circ = 10^{1,0}}$$

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 :

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

II/C Sens d'évolution

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

- $Q_{r,0} < K^\circ \Leftrightarrow$ sens direct ;
- $Q_{r,0} > K^\circ \Leftrightarrow$ sens indirect ;
- $Q_{r,0} = K^\circ \Leftrightarrow$ le système est **à l'équilibre** : pas d'évolution.

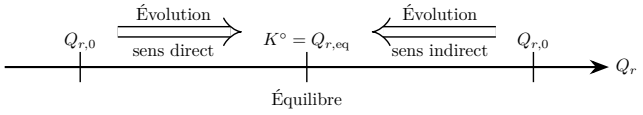


FIGURE TM2.1

Application TM2.2 : Sens d'évolution : précipitation

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

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

1. $[Ag^+]_0 = [Cl^-]_0 = 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
$$Q_{r,0} = \frac{c^{\circ 2}}{[Ag^+]_0 \cdot [Cl^-]_0} = 10^6 < K^\circ \quad \text{donc} \quad \text{sens } \underline{\text{direct}} : \text{on forme du précipité.}$$
2. $[Ag^+]_0 = [Cl^-]_0 = 10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
$$Q_{r,0} = \frac{c^{\circ 2}}{[Ag^+]_0 \cdot [Cl^-]_0} = 10^{12} > K^\circ \quad \text{donc} \quad \text{sens } \underline{\text{indirect}}$$
Mais il n'y a **pas de précipité** à dissoudre : le système **n'évolue pas**, aucun précipité ne se forme (solution non saturée).

♥ 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** $\xi_{\max}$ tel que :

$$\boxed{n_{R_i,0} - |\nu_{R_i}|\,\xi_{\max,i} = 0} \quad \text{et} \quad \boxed{\xi_{\max} = \min(\xi_{\max,i})}$$

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 $m_0 = 0{,}11\,\text{g}$ 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		$Zn_{(s)}$ +	$2\,H^+_{(aq)}$ →	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2(g)}$
Initial (mmol)	$\xi = 0$	1,7	100	0	0
Interm. (mmol)	ξ	$1{,}7 - \xi$	$100 - 2\xi$	ξ	ξ
Final (mmol)	$\xi_{\max}$	0	96,6	1,7	1,7

Au départ : $\boxed{n_{Zn,0} = \dfrac{m_0}{M(\text{Zn})} = 1{,}7\times10^{-3}\,\text{mol}}$ et $\boxed{n_{H^+,0} = c_0 V_0 = 1{,}0\times10^{-1}\,\text{mol}}$

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

Ainsi, $\boxed{V_{H_2} = n_{H_2} V_m = 41\,\text{mL}}$

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

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	$x = 0$	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	$\frac{c_2}{2}$

$$\begin{cases} x_{max,1} &= c_1 = 1{,}5\,mmol \cdot L^{-1} \\ x_{max,2} &= \frac{c_2}{2} = 1{,}0\,mmol \cdot L^{-1} \end{cases} \quad \text{donc} \quad x_{max} = x_{max,2} = 1{,}0\,mmol \cdot L^{-1}$$

$$\Rightarrow Q_{r,eq} = K^\circ = \frac{[Ag(CN)_2{}^-]_{eq} c^{\circ 2}}{[Ag^+]_{eq} \cdot [CN^-]^2_{eq}} = \frac{c_2 c^{\circ 2}}{2(c_1 - \frac{c_2}{2})\varepsilon^2} \Leftrightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{c_2 c^{\circ 2}}{2(c_1 - \frac{c_2}{2})K^\circ}}$$

avec $\begin{cases} c_2 &= 2{,}0 \times 10^{-3}\,mol \cdot L^{-1} \\ c_1 &= 1{,}5 \times 10^{-3}\,mol \cdot L^{-1} \\ c^\circ &= 1{,}0\,mol \cdot L^{-1} \\ K^\circ &= 10^{27} \end{cases}$

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

D'où la composition finale : $[Ag^+]_{eq} = 0{,}5 \times 10^{-3}\,mol \cdot L^{-1}$

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

$[CN^-]_{eq} = 4{,}5 \times 10^{-14}\,mol \cdot L^{-1} \ll [Ag(CN)_2{}^-]_{eq}$ et $[Ag^+]_{eq} \Rightarrow$ 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 $Q_r \to \infty$, 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	$x = 0$	$2c_0$	$2c_0$	c_0	c_0
Final	$x_f = x_{eq}$	$2c_0 - x_{eq}$	$2c_0 - x_{eq}$	$c_0 + x_{eq}$	$c_0 + x_{eq}$

1.

$$Q_{r,0} = \frac{[HCO_2H]_0 \cdot [NO_2^-]_0}{[HCO_2^-]_0 \cdot [HNO_2]_0} = \frac{c_0^2}{4c_0^2} = \frac{1}{4} < K^\circ \quad \Rightarrow \quad \underline{\text{sens direct}}$$

2.

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

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

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

D'où la composition finale : $[HCO_2^-]_{eq} = [HNO_2]_{eq} = 1{,}1 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$[HCO_2H]_{eq} = [NO_2^-]_{eq} = 1{,}9 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3.

On aurait $Q_{r,0} = \dfrac{[HCO_2H]_0 \cdot [NO_2^-]_0}{[HCO_2^-]_0 \cdot [HNO_2]_0} = \dfrac{4c_0^2}{c_0^2} = 4 > K^\circ \quad \Rightarrow \quad$ sens indirect et $x_{eq} < 0$

♥ 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 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		$N_{2(g)}$ +	$3H_{2(g)}$ =	$2NH_{3(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial	$\xi = 0$	$n_{N_2,0}$	$n_{H_2,0}$	$n_{NH_3,0}$	$\sum_{gaz} n_0$
Interm.	ξ	$n_{N_2,0} - \xi$	$n_{H_2,0} - 3\xi$	$n_{NH_3,0} + 2\xi$	$\sum_{gaz} n_0 + \sum_{gaz} \nu_i \xi$

1.

$$Q_{r,0} = \frac{P_{NH_3,0}{}^2 \cdot P^{\circ 2}}{P_{N_2,0} \cdot P_{H_2,0}{}^3} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P_{N_2,0} = x_{N_2,0} P = 60\,\text{bar} \\ P_{H_2,0} = x_{H_2,0} P = 100\,\text{bar} \\ P_{NH_3,0} = x_{NH_3,0} P = 40\,\text{bar} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{Q_{r,0} = 2{,}7 \times 10^{-5} < K^\circ} \quad \Rightarrow \quad \text{sens direct}$$

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

$$Q_{r,eq} = K^\circ = \frac{x_{NH_3,eq}{}^2 \cdot P^2 \cdot P^{\circ 2}}{x_{N_2,eq} \cdot P \cdot x_{H_2,eq}{}^3 \cdot P^3} = \frac{(n_{NH_3,0} + 2\xi_{eq})^2 n_{tot,gaz,eq}^2}{(n_{N_2,0} - \xi_{eq})(n_{H_2,0} - 3\xi_{eq})^3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K^\circ = \frac{(n_{NH_3,0} + 2\xi_{eq})^2 (\sum_{gaz} n_0 - 2\xi_{eq})^2}{(n_{N_2,0} - \xi_{eq})(n_{H_2,0} - 3\xi_{eq})^3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2}$$

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

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

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		$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$
Initial	$x = 0$	c	solvant	0	0
Interm.	x	$c - x$	solvant	x	x
Final	$x = x_{eq}$	$c - x_{eq} \approx c$	solvant	x_{eq}	x_{eq}

1. On suppose que $x_{\text{eq}} \ll c$ puisque $K^\circ < 10^{-4}$. Ainsi,

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

D'où la composition finale : $[CH_3COOH]_{\text{eq}} \approx 1{,}00 \times 10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$[CH_3COO^-]_{\text{eq}} = [H_3O^+]_{\text{eq}} = 1{,}33 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2.

$$\text{Par définition,} \quad Q_{r,\text{eq}} = K^\circ = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}} \cdot [CH_3COO^-]_{\text{eq}}}{c^\circ [CH_3COOH]_{\text{eq}}} = \frac{{x_{\text{eq}}}^2}{c^\circ(c - x_{\text{eq}})}$$

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

Ce polynôme a deux racines :

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

$$\Rightarrow \quad x_{\text{eq},1} = -1{,}34 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad x_{\text{eq},2} = 1{,}33 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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

$$\underline{x_f = x_{\text{eq}} = 1{,}33 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \quad \text{soit} \quad \varepsilon_r \approx 0{,}7\,\% \quad \text{très proche du cas quasi-nul.}$$

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 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

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

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.

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

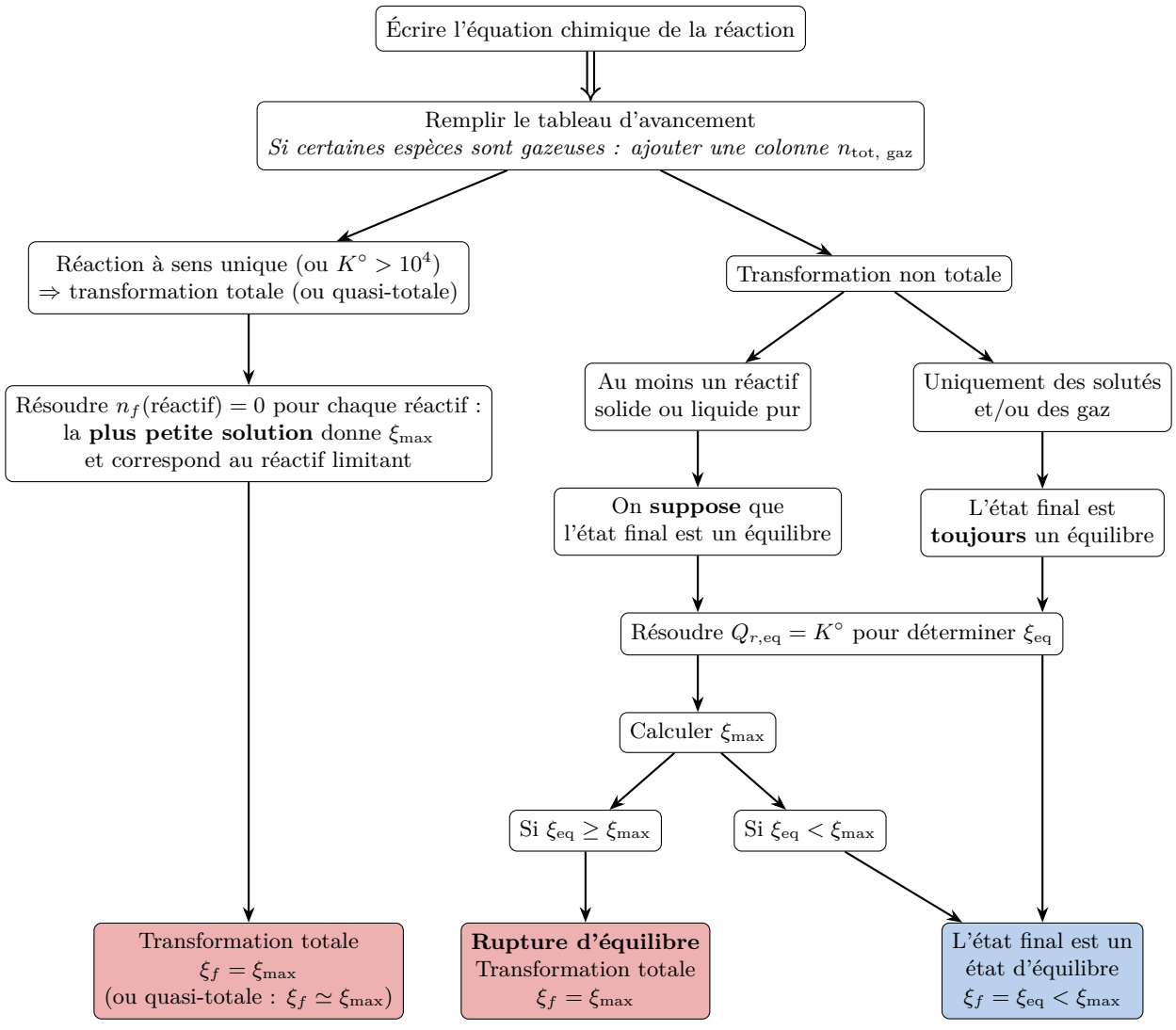
$$Q_{r,\text{eq}} = K^\circ = \frac{[\text{Na}^+]_\text{eq} \cdot [\text{Cl}^-]_\text{eq}}{c^{\circ 2}} = \frac{1}{c^{\circ 2}} \left(\frac{\xi_\text{eq}}{V}\right)^2 \Leftrightarrow \boxed{\xi_\text{eq} = V c^\circ \sqrt{K^\circ} = 0{,}57\,\text{mol}}$$

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

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

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.