

Description et évolution d'un système physico-chimique

Capacités exigibles

- Recenser les espèces physico-chimiques présents dans un système.
- Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.
- Déterminer une constante d'équilibre.
- Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.
- 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.
- Exprimer le quotient réactionnel.
- 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 et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation à partir des conditions initiales et valeur de la constante d'équilibre de la réaction.

I. Description d'un système chimique

1. Définitions

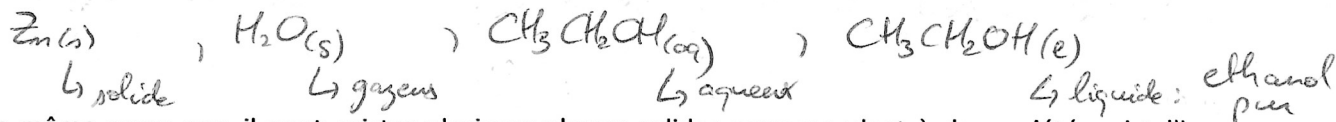
Une **espèce** (ou un **constituant**) physico-chimique est une substance caractérisée par sa formule chimique et son état physico-chimique (solide, liquide, gaz, ou soluté). Un **système physicochimique** peut être constitué d'une seule espèce chimique (**corps pur**) ou de plusieurs espèces chimiques (**mélange**).

Les propriétés physiques d'un système, ainsi que sa composition, sont décrites par des paramètres d'état.

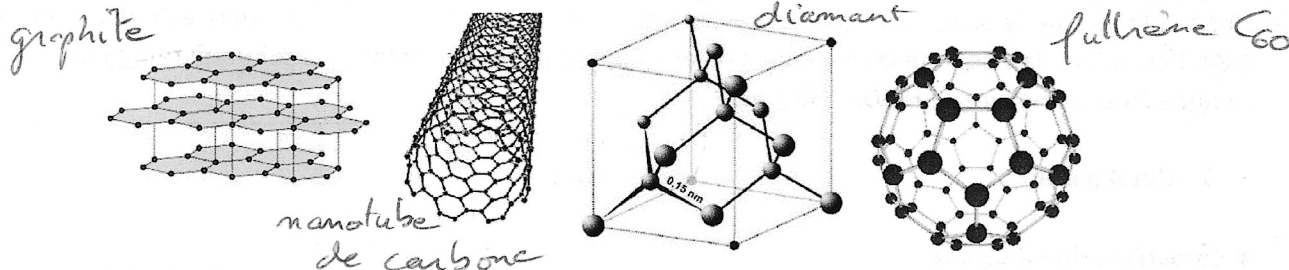
Ces paramètres peuvent être :

- **extensifs** lorsqu'une augmentation de la taille du système implique leur augmentation
Ex : volume, masse ...
- **intensifs** lorsqu'ils sont indépendants de la taille du système
Ex : pression, température ...

On appelle **phase** toute partie d'un système physico-chimique où les grandeurs intensives (pression, température, masse volumique, fractions molaires...) sont continues. Les phases intervenant couramment en chimie sont les phases solide, liquide et gazeuse. La phase d'une espèce est notée entre parenthèses :



Pour un même corps pur, il peut exister plusieurs phases solides correspondant à des variétés cristallines différentes dites **variétés allotropiques** ; c'est le cas du carbone qui existe sous différentes variétés :



2. Quantité de matière

♦ Entité

Une entité peut être un atome, un ion, une molécule ou une particule élémentaire quelconque.

♦ Quantité de matière

Exprime en mole (symbole : mol), c'est le nombre d'entités présentes dans un échantillon de matière.

♦ Mole (unité notée mol)

Une mole contient exactement $6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ entités élémentaires. C'est l'unité internationale pour compter les entités élémentaires.

♣ Nombre d'Avogadro

C'est une constante qui permet de passer du nombre d'entités élémentaires à la quantité de matière :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

mol mol⁻¹

♣ Masse molaire

La masse molaire représente la masse d'une mole d'entités. Dans le tableau périodique, on indique la masse molaire des éléments.

$$g \cdot mol^{-1} \quad M = \frac{m}{n}$$

On peut estimer grossièrement $M(^A X) \approx A M(H)$ avec $M(H) = 1,00 g \cdot mol^{-1}$
↳ nombre de masse = nombre de nucléons

♣ Volume molaire

C'est le volume qu'occupe une mole d'entités. Cette grandeur est souvent utile pour décrire un gaz.

$$L \cdot mol^{-1} \quad V_m = \frac{V}{n}$$

3. Espèce dans un mélange

Dans un mélange de N espèces, pour une espèce chimique A_i , on définit :

♣ Fraction molaire (ou titre molaire) :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^N n_k}$$

♣ Fraction massique (ou titre massique)

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{k=1}^N m_k}$$

4. Masse volumique d'une phase condensée

$$kg \cdot m^{-3} \quad \rho = \frac{m}{V}$$

$$\rho_{eau} = 1000 kg \cdot m^{-3} = 1,0 g \cdot cm^{-3}$$

♣ Densité

C'est le rapport de la masse volumique du corps sur celle de l'eau pour un liquide ou un solide, de l'air pour un gaz -

$$d = 0,87 \Leftrightarrow \rho = 0,87 g \cdot cm^{-3}$$

Application 1 Concentration d'une solution d'acide sulfurique

Une bouteille d'acide sulfurique commercial est une « solution aqueuse » à 98% en masse de H_2SO_4 , de densité 1,84. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière de l'acide sulfurique commercial.

Donnée : masse molaire de $H_2SO_4 = 98 g \cdot mol^{-1}$.

5. L'état gazeux

♣ Caractérisation d'un gaz

Pour décrire un gaz, il est nécessaire de recourir à un certain nombre de paramètres, dont la pression. La pression est la manifestation macroscopique des chocs des molécules (dans un état fluide) sur une paroi. Pour une force F s'exerçant du gaz vers une paroi de surface S , la pression est définie par :

$$Pa \quad P = \frac{F}{S}$$

gaz extérieur

♣ Équation d'état des gaz parfaits

Le modèle du gaz parfait consiste à :

- négliger le volume des constituants du gaz, considérés comme ponctuels
- négliger les interactions entre eux : on ne considère que les chocs.

Équation d'état des gaz parfaits :

$$\begin{array}{ccc} \text{pression (Pa)} & - & \boxed{PV = nRT} \\ \text{1 bar} = 10^5 \text{ hPa} & & \text{volume (m}^3\text{)} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{quantité de matière (mol)} \\ \text{température (K)} \end{array}$$

$$T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$$

♦ Mélange idéal de gaz parfaits, pression partielle

Dans certains cas, le mélange de plusieurs gaz parfaits conduit à un gaz se comportant lui-même comme un gaz parfait : on parle alors de **mélange idéal de gaz parfaits**.

La pression partielle P_i d'une espèce chimique A_i est la pression qu'aurait le gaz constitué de A_i seul, s'il occupait le volume V du système sous la même température $\Rightarrow$

$$\boxed{P_i = \frac{n_i RT}{V}}$$

Loi de Dalton : la pression P est la somme des pressions partielles de chacun des gaz du mélange.

On en déduit la valeur de P_i en fonction de la pression totale P

En effet $P = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V}$ d'où

$$\boxed{P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P}$$

$$\boxed{x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}}$$

fraction molaire

Application 2 Composition de l'air

À la pression atmosphérique, l'air peut être considéré comme un mélange idéal de gaz parfaits dont la composition volumique est la suivante : 78 % de diazote, 21 % de dioxygène et 1 % d'argon.

Données : masses molaires : $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Ar}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$

Calculer la masse molaire de l'air, la fraction massique et pression partielle des constituants.

6. Solutions aqueuses

♦ Solution

Une solution est un mélange homogène obtenu lorsqu'un soluté est dissous dans un solvant.

♦ Soluté

Espèce minoritaire d'une solution. Il s'agit le plus souvent d'un solide, dont les constituants sont dispersés dans la solution. Le solide peut être ionique ou moléculaire.

♦ Solide ionique

Il s'agit d'un solide constitué d'ions. Il est neutre dans son ensemble, mais s'il est dissout les ions sont séparés et dispersés dans le solvant.

♦ Solide moléculaire

Il est constitué de molécules identiques. Elles ne subissent aucune modification lors de la dissolution, mais sont simplement dispersées dans le solvant.

♦ Solvant

Espèce liquide majoritaire d'une solution. Il s'agit de l'eau pour les solutions aqueuses.

♣ Concentration en quantité de matière

$$\text{mol.L}^{-1} \quad C = \frac{n_i}{V} \quad \begin{array}{l} \text{mol} \\ \text{L} \end{array}$$

◆ Concentration en masse

$$g.L^{-1} \quad C_m = \frac{m_i}{V} \quad \begin{matrix} g \\ L \end{matrix} \quad \Delta \text{ A ne pas confondre avec } \rho. \\ m_i \neq m = m_{\text{solution}}$$

◇ Dissolution

Préparation d'une solution en dissolvant un soluté dans un solvant.

◇ Dilution

Ajout de solvant à une solution (dite solution **mère**) dans le but de diminuer sa concentration. La solution obtenue est appelée la solution **filles**.

◆ Conservation de la masse lors d'une dilution

m et n conservés
lors d'une dilution $\Rightarrow$

$$C_{m,mère} V_{mère} = C_{m,filles} V_{filles}$$

$$C_{mère} V_{mère} = C_{filles} V_{filles}$$

◆ Facteur de dilution

$$F = \frac{C_{mère}}{C_{filles}} = \frac{V_{filles}}{V_{mère}} > 1$$

Dans une dilution, on commence toujours par évaluer le facteur de dilution -

Application 3 Protocole de dilution

On considère 200 mL d'une solution S_0 de chlorure de calcium $CaCl_2$ de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : masses molaires : $M(Ca) = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$,

1. Calculer la masse de chlorure de calcium nécessaire à la préparation de cette solution.
2. Donner le protocole pour préparer 100 mL d'une solution S_1 de concentration $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de S_0 .

II. Transformation chimique

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

La réaction chimique est un modèle qui rend compte, à l'échelle macroscopique, de l'évolution du système lors de la transformation chimique monotherme et monobare (passage des réactifs aux produits à T et P extérieures constantes). Elle est représentée sous forme symbolique par une **équation-bilan**, qui traduit la **conservation de la matière** au cours de la transformation chimique :



α_k et β_j : coefficients
stoechiométriques des
constituants A_k et B_j

En l'absence de la connaissance du sens effectif d'évolution de la réaction, on appelle arbitrairement **réactifs** les espèces à gauche du signe $\rightleftharpoons$, **produits** les espèces à droite du signe $\rightleftharpoons$.

On écrit parfois l'équation-bilan sous la forme générique :

$$\sum_i \nu_i X_i = 0$$

ν_i : coefficients stoechiométriques
algébriques -

$\nu_i < 0$ pour un réactif

$\nu_i > 0$ pour un produit

Application 4 Equations de réaction

Équilibrer les réactions suivantes :

- aluminium + ion cuivre (II) $\rightleftharpoons$ ion aluminium (III) + cuivre
- aluminium + eau $\rightleftharpoons$ dihydrogène + trioxyde d'aluminium

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

Les variations de quantité de matière n_i des espèces X_i au cours d'une réaction chimique d'équation $\sum \nu_i X_i = 0$ sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques ν_i .

$$\frac{n_1(t) - n_1(0)}{\nu_1} = \frac{n_2(t) - n_2(0)}{\nu_2} = \dots = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i} = \xi \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{facteur} \\ \text{appelé} \\ \text{avancement} \\ \text{de la réaction} \end{array} \right.$$

La notion d'avancement a été introduite en 1922 par Théophile de Donder (1872-1957), physicien, mathématicien et chimiste belge.

♦ Tableau d'avancement

C'est un outil qui permet de calculer la quantité de chaque espèce (en mol) au début et en fin de réaction.

On note ξ_f l'avancement final de la réaction.

Attention : Les coefficients stœchiométriques ne fournissent aucune indication sur les quantités de matière impliquées réellement dans la réaction chimique et donc n'interviennent pas dans l'état initial.

♦ Taux d'avancement ou taux de conversion (rendement)

Il est défini à partir du réactif limitant A

$$\tau = \frac{\text{quantité de A ayant réagi}}{\text{quantité de A initial}} = \frac{n(0) - n(t)}{n(0)} = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{ex}}}$$

3. Cas où le taux d'avancement est proche de 1 : les réactions quantitatives et les réactions totales

Dans le cas d'une réaction quantitative ($\tau \approx 1$) ou totale ($\tau = 1$), la réaction s'arrête quand l'un des constituants (au moins) est **totalelement consommé**. Il est alors appelé **réactif limitant**.

Quand il y a plusieurs réactifs, le **réactif limitant** est celui donnant l'**avancement maximal le plus faible**.

Application 5 Synthèse de l'ammoniac

On envisage un réacteur à l'intérieur duquel a lieu la réaction d'équation-bilan : $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

Le système initial est un mélange équimolaire de diazote, dihydrogène et ammoniac, la quantité de matière de chacun des participants est notée n_0 .

1. Établir le tableau d'avancement du système en fonction de l'avancement ξ et de la quantité de matière n_0 .
2. Identifier le réactif limitant et calculer l'avancement maximal de la réaction en fonction de n_0 .
3. Expérimentalement on obtient en fin de réaction une quantité de matière en ammoniac qui a augmenté de 50 % par rapport à la valeur initiale. Calculer le rendement de la synthèse.

Application 6 Dissociation de NOBr

Envisageons la dissociation de NOBr à l'état gazeux qui donne du monoxyde d'azote et du dibrome.

Le système initial est constitué d'un mélange équimolaire de NOBr gazeux et de dibrome gazeux.

Établir le tableau d'avancement en faisant intervenir le coefficient de dissociation α de NOBr, fraction molaire de NOBr ayant réagi.

♦ Préviation rapide du réactif limitant

Soit l'équation $aA + bB \rightarrow \dots$ modélisant une réaction

Q^{te} de matière initiales : n_A n_B

$$\xi_{\text{max},1} = \frac{0 - n_A}{\nu_A} = \frac{n_A}{a} \quad \text{et} \quad \xi_{\text{max},2} = \frac{0 - n_B}{\nu_B} = \frac{n_B}{b} \quad (\nu_A \text{ et } \nu_B < 0)$$

Le réactif limitant correspond à la plus petite valeur de ξ_{max}

totale

modélisant une réaction

(ν_A et $\nu_B < 0$)

D'où



$$\frac{n_A}{a} < \frac{n_B}{b} : A \text{ limitant}; \quad \frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} : \text{conditions stoechiométriques A et B limitants}; \quad \frac{n_B}{b} < \frac{n_A}{a} : B \text{ limitant}$$

Application 7 Test de caractérisation du dihydrogène

Le test de caractérisation du dihydrogène H_2 consiste à le mettre en présence de dioxygène O_2 et d'une source de chaleur intense. Une petite détonation se produit, de l'eau est formée à l'état liquide. On envisage cette réaction avec un volume $V = 20 \text{ mL}$ de dihydrogène. Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire des gaz est $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. Déterminer le volume de dioxygène ayant réagi.
3. Calculer la masse d'eau produite.

III. Les équilibres et leur évolution

1. Activité et concentration d'un constituant

La concentration est une grandeur de dénombrement. Notée c_i ou $[i]$ pour une espèce i , elle s'exprime en mol.L^{-1} .

L'activité est, quant à elle, une **grandeur de comportement**. C'est elle qui intervient dans tout contexte thermodynamique. Par exemple, l'électrode de verre utilisée pour les mesures de pH est indicatrice de l'activité de H^+ : $pH = -\log a(H^+)$. L'activité dérive de la notion de potentiel chimique (cours de thermodynamique chimique de deuxième année) ; elle dépend de la nature de l'espèce, de son environnement (composition de la solution) et du choix d'un état de référence.

La différence entre activité et concentration réside dans le fait que les molécules, et bien plus encore les ions, sont en interaction du fait des attractions et des répulsions électrostatiques, et par conséquent, se gênent mutuellement (sauf bien entendu à dilution infinie).

Leur nombre, dans un volume donné, n'est plus la seule grandeur à refléter leur comportement.

L'état de référence et de la variable de composition (fraction molaire, pression partielle, concentration, ...) dépend de chaque situation (solvant, soluté, gaz dissous, solide, ...).

L'activité est toujours exprimée par un nombre sans dimension. L'état de référence correspond à une activité unité.

Les conventions sont les suivantes :

* pour le solvant S : $a_S = \gamma_S x_S$, x_S étant la fraction molaire du solvant, γ_S son coefficient d'activité, facteur traduisant l'écart de comportement dû à la présence du ou des solutés. L'état de référence correspond au solvant pur : $a = 1$, $x = 1$.

* pour un soluté i : $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c_{ref}}$, avec par convention $c_{ref} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. $\gamma_i \rightarrow 1$ quand toutes les concentrations tendent vers zéro (dilution infinie).

* pour un gaz dissous en équilibre avec une phase gazeuse : $a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P_{ref}}$ avec par convention $P_{ref} = 1 \text{ bar}$.

* pour un solide seul dans sa phase : $a = 1$

* Pour un soluté : $a_i = \frac{c_i}{c^0}$ avec $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_i < 1 \text{ mol.L}^{-1}$

* Pour un gaz dans un mélange : $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ avec $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

* Pour un solvant : $a_i = 1$

* Pour un solide seul dans sa phase : $a_i = 1$

Pour un soluté qui n'est pas infiniment dilué, assimiler la valeur numérique de sa concentration en mol.L^{-1} à son activité est donc une approximation qu'on emploiera pourtant désormais tant que les concentrations seront inférieures à 1 mol.L^{-1} .

2. Quotient de réaction (ou quotient réactionnel)

A une réaction chimique décrite par l'équation - bilan

$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$$

on associe le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{\prod_j (a_{\text{produit } j})^{\beta_j}}{\prod_i (a_{\text{réactif } i})^{\alpha_i}}$$

a_j : activité de l'espèce j .

Exemple : à l'équilibre $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$, on associe le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[\text{HCO}_3^{-}]}{c^0}\right)^2 \times \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{c^0}\right)}{1 \times \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right) \times 1}$$

3. Loi de Guldberg et Waage, dite loi d'action de masse

a. Généralités

De nombreuses réactions chimiques sont renversables, c'est-à-dire que les produits formés peuvent réagir entre eux pour redonner les réactifs de départ. On a alors deux transformations simultanées et opposées qui aboutissent à un état stationnaire (dynamique et non statique) quand leurs vitesses sont égales. Toutes les espèces concernées coexistent alors et la composition du système, désignée sous le nom d'état d'équilibre, ne varie plus.

Ce type de réaction est appelé de manière abrégée équilibre et est symbolisé par une double flèche : $\rightleftharpoons$

b. Equilibre chimique, loi d'action de masse

L'expérience montre que, pour des quantités initiales de réactifs et de produits quelconques, mis en présence dans l'état initial, la réaction évolue vers un état d'équilibre final, pour lequel les quantités des réactifs et des produits ne varient plus au cours du temps : on dit que le système a atteint un état d'équilibre chimique. Lorsque l'équilibre est atteint, on constate que la valeur du quotient de réaction est toujours la même (pour une température donnée).

La thermodynamique permet de montrer que les équilibres sont régis par la loi d'action de masse qui, pour l'équilibre $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$, s'écrit

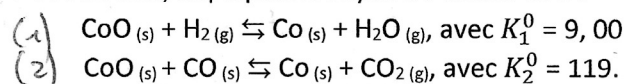
$$Q_{r,eq} = \frac{\prod_j (a_{\text{produit } j,eq})^{\beta_j}}{\prod_i (a_{\text{réactif } i,eq})^{\alpha_i}} = K^0(T)$$

$K^0(T)$: constante d'équilibre qui ne dépend que de T

Comme on l'a dit précédemment, il est usuel, en solution, d'assimiler activité et valeur numérique de la concentration (en mol.L^{-1}) pour les faibles concentrations des solutés.

Application 8 Superposition d'équilibres

On considère les deux équilibres suivants, impliquant l'oxyde de cobalt CoO :



1. Montrer que la réaction (3) : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ s'obtient par combinaison des deux autres.
2. Donner les expressions des constantes d'équilibre K_1^0 , K_2^0 et K_3^0 .
3. Montrer que K_3^0 s'exprime simplement en fonction de K_1^0 et K_2^0 .

Remarque très importante :

La définition de la constante d'équilibre est liée à l'écriture de l'équation bilan. Si les coefficients stœchiométriques sont multipliés par n , la constante est élevée à la puissance n . Si on privilégie l'autre sens de la réaction, il convient de prendre l'inverse de la première constante.

De même, si un équilibre est la superposition de plusieurs équilibres, la constante est le produit des constantes des composantes.

c. Évolution d'un système vers l'équilibre

D'un point de vue thermodynamique, tout système tend de manière spontanée à faire en sorte que $Q_r = K^0(T)$, c'est-à-dire tend à atteindre l'équilibre. Ainsi, connaissant la valeur de Q_r à un instant donné (par exemple au moment du mélange de réactifs) on peut prédire ce qu'il va *a priori* se produire dès cet instant :

- $Q_r < K^0(T)$: le système évolue en sens direct (réactifs $\rightarrow$ produits)
- $Q_r = K^0(T)$: le système est à l'équilibre : pas d'évolution
- $Q_r > K^0(T)$: le système évolue dans le sens indirect

$$\begin{array}{c} Q_r \quad \rightarrow \quad Q_r \quad \leftarrow \quad Q_r \\ \hline K^0(T) \end{array}$$

Cela se comprend schématiquement avec $Q_r = \frac{\text{Produits}}{\text{Réactifs}}$ puisque les activités sont proportionnelles (sauf pour les solides) aux quantités de matière des espèces. Si par exemple $Q_r < K^0$, alors Q_r est trop petit, et il n'y a pas assez de produits par rapport aux réactifs, donc la réaction se déplace de sorte à avoir plus de produits et moins de réactifs : Q_r augmente dans le sens direct.

Application 9 Sens d'évolution d'une réaction

On considère la réaction en phase gaz à $T = 573 \text{ K}$ (300°C) dont le bilan s'écrit : $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$.

La constante d'équilibre à $T = 573 \text{ K}$ est $K^0 = 4,0 \cdot 10^{-3}$. Le mélange initial est un mélange équimolaire des trois gaz (1,0 mole de chaque gaz). La pression totale à l'intérieur de l'enceinte qui permet la réalisation de la réaction est maintenue constante et égale à 70 bars. Indiquer si une évolution du système est à prévoir, et si oui dans quel sens.

d. Composition chimique d'un système à l'état final

◇ Influence de la valeur de la constante d'équilibre

La connaissance de Q_r par rapport à la valeur de $K^0(T)$ est certes importante, mais la valeur même de la constante d'équilibre a une influence considérable sur la composition du système à l'équilibre. En considérant que la réaction se produit en sens direct (si $Q_r < K^0(T)$), on peut distinguer trois cas :

- Si $K^0(T) \gg 1$, la réaction est quasi-totale - On peut considérer que l'avancement maximal est atteint et le réactif limitant disparaît ($\rightleftharpoons$ remplacé par $\rightarrow$)

Plusieurs points de vigilance :

- il **reste du réactif limitant**, en très faible quantité mais il y en a toujours : c'est pour cela que l'on parle d'**équilibre** entre les réactifs et les produits ;

- d'autre part il se peut qu'une réaction soit bloquée cinétiquement : elle devrait se produire de façon totale, mais elle peut être tellement lente que l'on a l'impression qu'elle ne se produit pas.

- Si $K^0(T) \ll 1$, la réaction est quasi-inexistante, il y a peu d'évolution par rapport aux conditions initiales.
- Si $K^0(T) \approx 1$, la réaction est dite limitée, on a affaire à un état d'équilibre chimique et il faut calculer explicitement l'avancement grâce à la loi d'action de masse

e. Exemples de détermination d'une composition à l'équilibre

Méthode : Déterminer un état d'équilibre

- Écrire l'équation-bilan de la réaction et le tableau d'avancement correspondant ;
- Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction des concentrations et/ou des pressions partielles des réactifs et des produits ;
- Exprimer le quotient réactionnel Q_r en fonction de l'avancement ξ ;
- En déduire le quotient réactionnel à l'équilibre $Q_{r,eq}$ en fonction de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} ;
- Écrire la loi d'action de masse $Q_{r,eq} = K^\circ$ et en déduire ξ_{eq} ;
- En déduire la composition à l'état final.

α . Résolution polynômiale

Application 10 Préparation industrielle du dihydrogène

On considère la réaction de préparation industrielle du dihydrogène : $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$. La réaction se déroule sous pression constante $P = 10$ bar et on donne $K^\circ = 15$ à la température de la réaction (supposée constante). Initialement le réacteur contient 10 mol de méthane et 10 mol d'eau. Quel est l'état final ?

β . Résolution avec approximation

Application 11 Réaction de l'acide éthanóïque et l'ion méthanoate

Dans une solution aqueuse, la concentration de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ est $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ est $c_2 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Il se produit la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ de constante d'équilibre $K^\circ = 1,6 \cdot 10^{-4}$. Déterminer l'état final et le rendement de la transformation.

γ . Résolution par simulation numérique

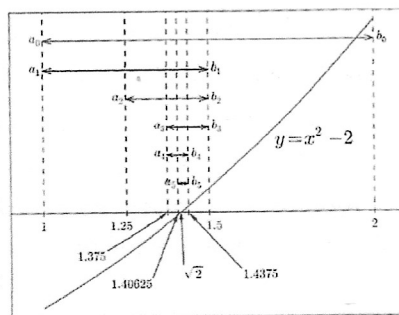
Considérons un cas non soluble numériquement, cas assez fréquent où la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs ou des produits est supérieur à 2 (car on aboutit à une équation polynômiale d'ordre supérieure à 3). Pour la résolution, nous allons nous servir de la **méthode dichotomique** :

Soit $f: [a; b] \rightarrow \mathbb{R}$ une fonction continue. On suppose que $f(a) \times f(b) \leq 0$. D'après le théorème des valeurs intermédiaires, il existe $c \in [a, b]$ tel que $f(c) = 0$. Peut-on obtenir une valeur numérique approchée d'un tel nombre c ?

L'idée de l'algorithme de **dichotomie** consiste à couper le segment $[a; b]$ en son milieu $m = \frac{a+b}{2}$

- Si $f(a) \times f(m) \leq 0$, il y a changement de signe entre a et m donc le segment $[a; m]$ contient un nombre c tel que $f(c) = 0$.
- Dans le cas contraire, il y a forcément changement de signe entre m et b donc le segment $[m; b]$ contient un nombre c tel que $f(c) = 0$.

On peut alors recommencer le même processus en remplaçant le segment $[a; b]$ par une de ses moitiés $[a; m]$ ou $[m; b]$ sur laquelle f change de signe. On obtient alors un encadrement de c de longueur moitié de celle de départ. Au bout de n étapes, on obtiendra un encadrement de c de longueur $\frac{b-a}{2^n}$ que l'on peut rendre aussi petite que l'on veut en attendant un nombre suffisant d'étapes.



```
precision = 10**-5
En Python cet algorithme s'écrit : def dichotomie(f,a,b,precision):
    while (b-a)>2*precision:
        m=(a+b)/2
        if f(a)*f(m)>0: a=m
        else: b=m
    return (a+b)/2
```

Application 12 Détermination numérique d'un état d'équilibre final

On mélange 20 mL du sulfate du cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ à la concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 20 mL de chlorure de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ à la concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Il se forme alors le complexe $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ selon la réaction de formation : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CuCl}_2(\text{aq})$ de constante d'équilibre $K = 6,3$.

1. Déterminer les concentrations initiales C'_1 et C'_2 dans le mélange.
2. Dresser le tableau d'avancement volumique x de la réaction et exprimer la constante d'équilibre à l'état final. Une approximation est-elle a priori envisageable ?

3. Déterminer la fonction $f(y)$ intervenant dans la méthode dichotomique.
4. Dans le programme, on peut initialiser l'intervalle de recherche avec les approximations de la réaction peu avancée (valeur a correspondante) et de la réaction quantitative (valeur b correspondante). Déterminer a et b.
5. Écrire la partie du programme permettant de déterminer la valeur de y_{eq} à partir de la fonction dichotomie.
6. À l'aide du résultat numérique donné par l'exécution du programme, calculer le taux d'avancement et conclure a posteriori sur la pertinence d'une approximation.
7. Déduire la concentration finale de chaque espèce.

♦ Rupture d'équilibre

Dans un système hétérogène, plusieurs phases coexistent. On rencontre des systèmes hétérogènes pour lequel l'état final n'est pas un état d'équilibre chimique ; on parle alors de **rupture d'équilibre**.

Application 13 Sublimation du diiode

Dans un récipient fermé maintenu à une température $T = 373 \text{ K}$ et de volume $V_0 = 5,0 \text{ L}$ préalablement vidé d'air, on introduit n mol de diiode solide et on cherche à interpréter les événements qui ont lieu en fonction de la valeur de n . L'équation-bilan de sublimation du diiode est $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(g)}$ de constante d'équilibre $K^0 = 6,3 \cdot 10^{-2}$ à $T = 373 \text{ K}$, et le diiode gazeux est assimilé à un gaz parfait. On donne $R = 8,31 \text{ USI}$.

1. Exprimer K^0 , puis calculer la pression $P_{eq}(I_2)$ à l'équilibre.
2. En déduire $n_{eq}(I_{2(g)})$.
3. Déterminer l'état final pour $n = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, puis pour $n = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

e. Déplacement de l'équilibre

On appelle déplacement d'un équilibre toute modification de l'état d'équilibre consécutive à la variation d'un facteur d'équilibre. Soit un équilibre lié à la réaction : $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$

Dans l'état initial, qui est un état d'équilibre, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre.

♦ Ajout d'un ou plusieurs réactifs

Partant de l'état d'équilibre initial, on augmente la quantité d'un ou plusieurs réactifs par une perturbation

Initialement, $Q_r = K^0(T)$ (équilibre). À la suite de la perturbation, le dénominateur de Q_r augmente et la nouvelle valeur de Q_r vérifie : $Q_r < K^0(T)$
 $\Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens direct

♦ Ajout d'un ou plusieurs produits

Partant de l'état d'équilibre initial, on augmente la quantité d'un ou plusieurs produits par une perturbation.

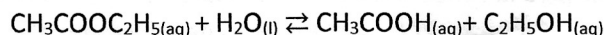
Initialement, $Q_r = K^0(T)$. À la suite de la perturbation, le numérateur de Q_r augmente et la nouvelle valeur de Q_r vérifie : $Q_r > K^0(T)$
 $\Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens indirect

L'addition à volume constant d'une espèce soluble ou d'un gaz participant à l'équilibre en solution (espèce active) provoque un déplacement d'équilibre dans le sens qui modère la perturbation (loi de modération)

Application 14 Déplacements d'équilibre

On porte à 100°C une solution aqueuse de volume $V = 0,50 \text{ L}$ contenant initialement de l'éthanoate d'éthyle de concentration $c_0 = 0,81 \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque l'équilibre s'établit, sa concentration n'est plus que de $c = 0,046 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Calculer la constante d'équilibre K^0 à 100°C pour la réaction dont le bilan s'écrit :



2. On ajoute sans variation de volume $n = 0,50 \text{ mol}$ d'éthanoate d'éthyle dans le système à l'équilibre. Calculer la nouvelle valeur du quotient de réaction ; en déduire si l'équilibre est déplacé et si oui, dans quel sens ?
3. On ajoute sans variation de volume $n_0 = 0,50 \text{ mol}$ d'éthanol dans le système à l'équilibre. Que se passe-t-il ?