

Systeme chimique et équilibre

I Décrire un système physico-chimique

1 - Système et constituants

- espèce chimique A
- constituant physico-chimique $A_{(\text{état})}$

2 - Grandeurs physiques permettant la description du système

- gaz pur : p, V, T, \dots et loi $pV = nRT$
- mélange de gaz : fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}}$ et pression partielle $p_i = x_i p_{\text{tot}}$
- liquide ou solide : ρ, d , si mélange : $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$
- espèces en solution : $c_i = n_i/V$ $\sum x_i = 1$

II Outils pour l'étude d'une transformation chimique

1 - Équation de réaction $aA + bB = cC + dD$

Tableau d'avancement

Distinguer les avancements ξ_{max} ξ_{eq} ξ_f

maximum possible (un des réactifs épuisés) si équilibre atteint celui dans l'état final

2 - Activité des constituants et quotient de réaction

gaz	p_i/p°	Quotient de réaction : $Q_r(\xi) = \frac{a(C)^c \times a(D)^d}{a(A)^a \times a(B)^b}$
liquide ou solide (mélange)	x_i	
liquide ou solide (pur)	1	
solvant	1	
soluté	c_i/c°	

3 - Constante d'équilibre et loi d'action des masses

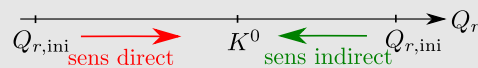
À l'équilibre : $Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^0$

III Utilisation des outils

1 - Méthode pour trouver la composition dans l'état final

- réaction non totale : $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ $\xrightarrow{\text{tableau avancement}}$ exprimer $Q_r(\xi)$, puis résoudre $Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^0$ et en déduire $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$
- réaction totale ou quasi-totale $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ ou presque $\xrightarrow{\text{tableau avancement}}$ trouver le réactif limitant et donc ξ_{max} , en déduire $\xi_f = \xi_{\text{max}}$

2 - Prévoir le sens d'évolution d'une réaction



3 - Règles de calculs de K^0

exemple : 2 × réaction 1 + réaction 2 $\rightarrow K^0 = (K_1^0)^2 \times K_2^0$

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- 1 Qu'est-ce qu'une espèce ou constituant physico-chimique ? Donner deux exemples.

_____ (cours : II)

- 2 Quelles sont les expressions des activités d'un gaz pur ou dans un mélange, d'un solide ou d'un liquide dans un mélange, d'un solide ou d'un liquide pur, d'un solvant (comme l'eau), d'un constituant en solution aqueuse ?
- 3 Comment est défini le quotient de réaction associé à une équation de réaction ?
- 4 De quel unique paramètre la constante d'équilibre d'une réaction dépend-t-elle ?
- 5 Comment s'écrit la loi d'action des masses ?

Ce qu'il faut savoir faire

_____ (cours : I)

- 6 Recenser les constituant physico-chimiques présents dans un système. \rightarrow

EC1

- 7 Décrire la composition d'un système en utilisant les grandeurs adéquates (pression, pression partielle, fraction molaire, concentration molaire, ...).

_____ (cours : II)

- ▶₈ Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange (cas de solutions aqueuses très diluées, de mélanges de gaz parfaits, de constituant pur). → **EC1**
- ▶₉ Exprimer le quotient réactionnel associé à une équation de réaction. → **EC2**
 _____ (cours : III)
- ▶₁₀ Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique en comparant quotient de réaction initial et constante d'équilibre.
- ▶₁₁ Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, que la réaction soit quasi-totale ou non (dans le cas d'une réaction chimique unique) (pas de réaction avec rupture d'équilibre dans ce chapitre). → **EC3, EC4**

Exercices de cours

Exercice C1 – Exprimer l'activité de constituants physico-chimique

Dans les situations suivantes, lister les constituants physico-chimique présents et exprimer les activités de chacun.

- 1 - De la limaille de fer ($\text{Fe}_{(s)}$) versée dans un b cher d'eau distillée.
- 2 - Une solution d'acide chlorydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 3 - Une bouteille d'hélium gazeux de pression 10 bar.
- 4 - Un mélange gazeux dioxygène - diazote sous un bar, avec un titre molaire de 20% en dioxygène.

Exercice C2 – Exprimer un quotient de réaction

Donner l'expression du quotient de réaction associé à chacune des réactions ci-dessous.

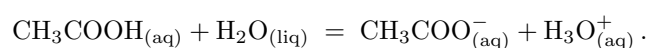
- 1 - $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(liq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$.
- 2 - $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{HO}^-_{(aq)} = \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. 3 - $4\text{Al}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$.

Correction

- 1 - a/ $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ (on a omis les c°).
- b/ $Q_r = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2}$ (on a omis les c°).
- c/ $Q_r = \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2}}\right)^3$.

Exercice C3 – Composition finale pour une réaction à l'équilibre

Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = 10^{-4,8}$. On part d'une concentration en CH_3COOH apporté qui vaut $C_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- 1 - Déterminer l'avancement maximal x_{max} . Toutefois peut-on dire que la réaction est quasi-totale et que l'avancement final x_f est égal à x_{max} ?
- 2 - En raisonnant sur la loi d'action des masses, établir une équation polynômiale vérifiée par l'avancement à l'équilibre $x_{\text{ q}}$.

La résolution de cette équation donne

$$x_{\text{éq}} = \frac{-K^\circ \pm \sqrt{(K^\circ)^2 + 4K^\circ C_0}}{2} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

- 3 - Lequel des signes \pm a-t-on conservé ?
- 4 - Donner les différentes concentrations dans l'état final. Donner également la valeur du pH.

Correction :

1 - Tableau d'avancement :

	CH ₃ COOH	+	H ₂ O	=	CH ₃ COO ⁻	+	H ₃ O ⁺
état initial	C ₀		excès		0		0
x	C ₀ - x		excès		x		x
état final	C ₀ - x _f		excès		x _f		x _f

Ainsi, $x_{\max} = C_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Cependant, $K^\circ = 10^{-4,8}$ n'est pas grand devant 1, donc la réaction est non totale. Elle s'arrête avant épuisement du réactif limitant, donc avant que x_f n'atteigne x_{\max} .

On a $x_f = x_{\text{éq}}$, qu'il va falloir trouver à l'aide de la loi d'action des masses.

2 - On exprime $Q_r(x_{\text{éq}})$ en fonction des concentrations.

$$Q_r(x_{\text{éq}}) = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(C_0 - x_{\text{éq}}) \times 1} \quad (1)$$

Ceci est égal à K° . On en déduit après manipulations l'équation proposée dans l'énoncé sur $x_{\text{éq}}$.

On a donc $x_f = x_{\text{éq}} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

3 - On garde le signe \oplus car $x > 0$.

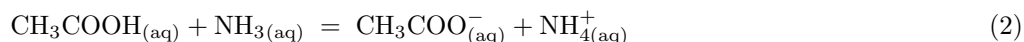
4 - On utilise ensuite le tableau d'avancement pour obtenir la composition dans l'état final :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C_0 - x_f = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Et dans l'E.F., $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 3,9$. On retrouve ce qu'on avait mesuré plus tôt dans le cours, cette fois en prédisant la valeur à l'aide de la théorie.

Exercice C4 – Composition finale pour une réaction quasi-totale

Considérons la réaction



qui a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{4,4}$. À l'état initial, les concentrations en CH₃COOH et NH₃ sont respectivement $C_1 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

La valeur élevée de K° permet de faire l'hypothèse que la réaction est quasi-totale.

1 - Sous cette hypothèse, déterminer le réactif limitant, puis la composition dans l'état final.

Correction :

1 - Tableau d'avancement :

	CH ₃ COOH	+	NH ₃	=	CH ₃ COO ⁻	+	NH ₄ ⁺
état initial	C ₁		C ₂		0		0
x	C ₁ - x		C ₂ - x		x		x
état final	C ₁ - x _f		C ₂ - x _f		x _f		x _f

On a $K^\circ \gg 1$, donc on suppose la réaction quasi-totale. Elle a donc lieu jusqu'à épuisement du réactif limitant, donc $x_f = x_{\max}$.

Réactif limitant : NH₃ avec $x_{\max} = C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Donc $x_f = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

On en déduit la composition finale.

I – Décrire un système physico-chimique

1 – Système et espèces physico-chimiques

Espèces chimiques et physico-chimiques

- ▶ Une **espèce chimique** est un grand nombre – de l'ordre de la mole – d'entités chimiques identiques.
Une espèce chimique peut exister sous différents états. Par exemple l'espèce chimique H_2O existe sous forme vapeur, liquide, et solide (avec éventuellement différentes variétés allotropiques).
↪ **Exemples** : Na^+ , H_2O , Fe , NaCl sont des espèces chimiques.
- ▶ Une **espèce physico-chimique**, ou constituant physico-chimique, ou juste “constituant”, est une espèce chimique dans un état donné.
↪ **Exemple** : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ est un constituant physico-chimique, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ en est un autre.

2 – Grandeurs physiques permettant la description du système

Un système physico-chimique est décrit par des grandeurs d'état diverses : T , p , V , ρ , la quantité de matière n_i (en moles) de chaque constituant physico-chimique, la quantité de matière totale n_{tot} , etc.

Pour un gaz pur

- ▶ La pression (unité SI : le pascal ; autre unité : le bar, avec $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, ou l'atmosphère, $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$).
- ▶ La température (unité SI : le kelvin ; autre unité : le degré Celsius, avec $T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$).
- ▶ Le volume (unité SI : le mètre cube ; autre unité : le litre, avec $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$).
- ▶ La quantité de matière, la masse, etc.

Loi des gaz parfaits

La loi des gaz parfaits est un modèle permettant de décrire un gaz réel, qui est valide sous certaines conditions. Elle indique que la pression p , la température T , le volume V et la quantité de matière n d'un gaz sont reliées selon :

$$pV = nRT.$$

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelée constante des gaz parfaits.

Attention pour les AN, il faut utiliser les unités du Système international (pascals, kelvins, mètres cubes, moles).

Dans les chapitres de chimie, on considérera toujours que le modèle du gaz parfait est valide.

Pour un mélange de gaz

Considérons un mélange de gaz contenus dans un volume V , à la température T .

On définit, pour chaque constituant gazeux i :

- ▶ La fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot gaz}}}$ avec $n_{\text{tot gaz}} = \sum_i n_i$ le nombre total de mole de gaz.

↪₁ Que vaut la somme $\sum_i x_i$? $\sum_i x_i = 1$

↪ **Exemple** : l'air est un mélange de dioxygène et de diazote (et d'autres gaz en plus faibles proportions) avec $x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{tot}}} \simeq 0,2$ et $x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} \simeq 0,8$.

Pression partielle

► Pression partielle du gaz i : $p_i = x_i p_{\text{tot}}$, où p_{tot} est la pression totale.

On a $p_{\text{tot}} = \sum_i p_i$.

Dans l'hypothèse des gaz parfaits, on a

$$p_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} RT,$$

et également pour chaque constituant,

$$p_i V = n_i RT.$$

→ **Exemple** : dans le cas de l'air de la pièce où vous êtes, que vaut la pression totale p_{tot} ? Que valent les pressions partielles p_{O_2} et p_{N_2} en dioxygène et diazote ?

– $p_{\text{tot}} \simeq 1 \text{ bar}$.

– $p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} p_{\text{tot}} = 0,2 \times 1 \text{ bar}$, et $p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p_{\text{tot}} = 0,8 \times 1 \text{ bar}$.

Remarque : la pression partielle est la pression qu'exercerait le constituant i sur les parois du récipient s'il était seul dans le volume V .

Remarque : en sommant les relations individuelles $p_i V = n_i RT$, on retrouve bien la loi des gaz parfaits pour le mélange de gaz. En effet :

$$\sum_i p_i V = \sum_i n_i RT \quad \Rightarrow \quad \underbrace{\left(\sum_i p_i \right)}_{=p_{\text{tot}}} V = \underbrace{\left(\sum_i n_i \right)}_{=n_{\text{tot}}} RT.$$

On utilise aussi parfois la concentration molaire du gaz : $c_i = \frac{n_i}{V}$.

Pour un liquide ou un solide

Soit un liquide ou un solide de masse m et de volume V . On définit :

► Sa masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$.

► Sa densité $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$, où $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ est la densité de l'eau (sous 1 bar à environ 20 °C) qui sert ici de référence.

Dans le cas d'un mélange de liquides ou de solides, on définit pour chaque constituant i (dont la quantité de matière est n_i) :

► La fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ avec $n_{\text{tot}} = \sum_i n_i$ le nombre total de mole de l'échantillon.

On a $\sum_i x_i = 1$.

Pour des espèces chimiques en solution

Soit une solution de volume total V et de masse totale m . On utilise, pour chaque constituant i en solution :

► La concentration molaire : $c_i = \frac{n_i}{V}$.

► Parfois aussi la concentration massique $c_{m,i} = \frac{m_i}{V}$.

Ci-dessus n_i est la quantité de matière du constituant i , et m_i sa masse.

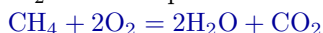
II – Outils pour l'étude d'une transformation chimique

1 – Équation de réaction

Une transformation chimique est décrite par une équation de réaction, qui doit être équilibrée (même nombre de chaque élément à gauche et à droite).

Exemple : on considère la combustion du méthane (CH_4), que l'on considère totale (donc produisant uniquement du dioxyde de carbone et de l'eau).

→₂ Écrire l'équation de la réaction associée.



Pour toute équation de réaction, on peut dresser un tableau d'avancement en quantité de matière ou en concentration :

	CH_4	+	2O_2	=	CO_2	+	$2\text{H}_2\text{O}$
état initial	n_0		n_1		0		0
état final	$n_0 - \xi_f$		$n_1 - 2\xi_f$		ξ_f		$2\xi_f$

Il y a deux possibilités pour l'état final d'une réaction :

- Soit la réaction avance jusqu'à épuisement d'un des réactifs.

Le réactif épuisé est appelé réactif limitant.

L'avancement est alors maximal, on le note ξ_{\max} .

On dit que la réaction est **totale**, et qu'il y a **rupture d'équilibre**.

- Soit la réaction s'arrête avant d'atteindre l'épuisement d'un réactif.

On dit alors que **l'état final est un état d'équilibre**.

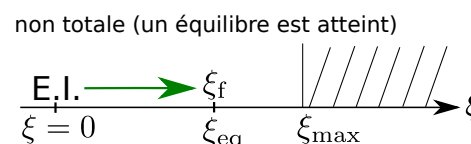
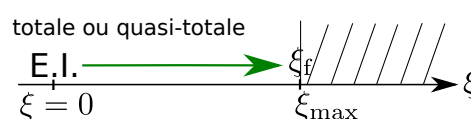
À l'équilibre, les quantités de matières des constituants n'évoluent plus, MAIS tous les réactifs sont encore présents.

L'avancement est alors noté $\xi_{\text{éq}}$.

- **Cas particulier :** si à l'équilibre un des réactifs est présent en quantité négligeable, on dit que la réaction est **quasi-totale**.

L'avancement est alors quasiment donné par ξ_{\max} .

En pratique, il se passe la même chose que pour une réaction totale : même schéma que ci-dessus, on trouve le réactif limitant, etc.



Exemples

D'abord une définition :

Concentration en soluté apporté

Lorsqu'on prépare une solution aqueuse, on le fait en introduisant une espèce chimique dans l'eau. Cette espèce est appelée un **soluté**.

La **concentration en soluté apporté**, donne le nombre de moles de soluté qu'on a introduit, par litre de solution, pour la préparer.

Si on la note c_0 , c'est elle qu'il faut écrire dans l'état initial du tableau d'avancement.

Attention, ceci ne signifie pas que le soluté sera présent avec cette concentration là dans la solution : il peut avoir changé de forme en partie ou totalement.

- On prépare une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en introduisant $1,0 \times 10^{-2}$ mole de $\text{HCl}_{(\text{g})}$ pour un litre de solution : on dit que la concentration en **soluté apporté** est égale à $c_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L (le "soluté apporté" étant bien sûr l'acide chlorhydrique HCl).

→₃ Compléter le tableau d'avancement. Si la réaction est totale, que vaut l'avancement maximal x_{\max} ?

$$x_{\max} = c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

	$\text{HCl}_{(g)}$	+	H_2O	=	$\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^-$
état initial	c_0		excès		0		0
état final	$c_0 - x_f$		excès		x_f		x_f

↪₄ On mesure après dissolution du gaz dans l'eau un pH de 2. Que dire de l'avancement final ?

On mesure $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Or dans l'état final : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f$. Donc $x_f = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Donc il ne reste plus de HCl ($c_0 - x_f = 0$), la réaction est quasi-totale. On a $x_f = x_{\text{max}}$.

- Une solution d'acide éthanóique est préparée en diluant de l'acide éthanóique liquide pur dans de l'eau. On fait ceci en apportant 10^{-3} mole d'acide CH_3COOH par litre de solution préparée : il s'agit donc d'une solution de concentration en *soluté apporté* égale à $c_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

↪₅ Compléter le tableau d'avancement. Si la réaction est totale, que vaut l'avancement maximal x_{max} ?

$x_{\text{max}} = c_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$
état initial	c_0		excès		0		0
état final	$c_0 - x_f$		excès		x_f		x_f

↪₆ On mesure après dissolution un pH de 3,9. Que dire de l'avancement final ?

On mesure $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,9} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Or dans l'état final : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f$. Donc $x_f = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, ce qui est inférieur à l'avancement maximal : il reste du CH_3COOH , la réaction n'est pas totale. On a $x_f < x_{\text{max}}$.

→ Dans le second cas, la réaction n'est pas totale, et l'état final est un état équilibre où les réactifs et les produits coexistent dans des proportions du même ordre de grandeur.

Question : comment prévoir théoriquement la valeur de l'avancement dans l'état final x_f ? En particulier dans le cas d'une réaction non totale ? C'est l'objet des sections 2 et 3 ci-dessous.

Enfin, on distinguera deux sens d'évolution possibles pour une réaction :

- le sens direct si elle a lieu dans le sens de la consommation des réactifs,
- le sens indirect si elle a lieu dans le sens contraire (consommation des produits).

Exemple : soit la réaction $\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$.

sens direct : $\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$

sens indirect : $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^- \rightarrow \text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}$

2 – Activité des constituants et quotient de réaction

Les résultats des parties 2, 3 et 4 seront démontrés en PT à l'aide d'outils de la thermodynamique appliqués aux réactions chimiques. Pour l'instant nous les admettons.

Quotient de réaction

Soit une équation de réaction du type $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$

Le quotient de réaction associé à cette équation est

$$Q_r = \prod_i a(X_i)^{\nu_i} = \frac{(a(P_1))^{\beta_1} \times (a(P_2))^{\beta_2} \times \dots}{(a(R_1))^{\alpha_1} \times (a(R_2))^{\alpha_2} \times \dots},$$

avec $a(X)$ l'activité du constituant X , qui est une grandeur sans dimension. Q_r est donc aussi sans dimension.

Cette activité dépend de la nature et de l'état du constituant considéré :

Constituant physico-chimique	Activité	Remarques
Constituant gazeux pur ou dans un mélange de gaz	$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$	p_i est la pression partielle du gaz, et $p^\circ = 1 \text{ bar}$ est appelée pression standard. (Cette expression est valide si les gaz sont décrits comme des gaz parfaits.)
Constituant liquide ou solide dans un mélange	$a_i = x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$	(Cette expression est valide si le mélange est décrit comme un mélange idéal.)
Constituant physico-chimique	Activité	Remarques
Constituant liquide ou solide pur	$a_i = 1$	Valide pour un constituant seul dans sa phase, par exemple cas des liquides non miscibles.
Constituant en solution aqueuse Pour le solvant (l'eau) Pour un soluté	$a_i = 1$ $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	c_i concentration molaire, et $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$ est appelée concentration standard. (Valide si suffisamment dilué ($c_i < 0.1 \text{ mol/L}$).)

→ Exemples dans les **EC1** et **EC2**.

Remarque : on peut omettre d'écrire les c° et p° , mais il faut alors obligatoirement utiliser les mol/L et les bars pour les applications numériques, et ne pas oublier que Q_r est sans dimension.

3 – Constante d'équilibre et loi d'action des masses

Les concentrations, pressions et fractions molaires évoluent au fur et à mesure que l'avancement ξ varie. Ainsi le quotient réactionnel dépend de l'avancement :

$$Q_r = Q_r(\xi).$$

Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$

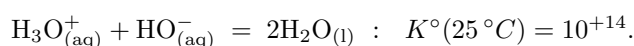
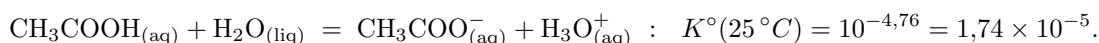
À chaque équation de réaction est associée une constante thermodynamique d'équilibre K° , qui est la valeur prise par le quotient de réaction Q_r lorsque l'équilibre chimique est atteint :

$$K^\circ = Q_r(\xi_{\text{éq}}) \quad (\text{loi d'action des masses}).$$

K° ne dépend que de la température : $K^\circ = K^\circ(T)$, et donc ni de la pression, ni du volume, ni des quantités de matière ou concentrations.

Sa valeur peut être déduite de tables de données, et est souvent fournie dans les énoncés.

Exemples de valeurs de K° : la constante d'équilibre peut aller de 10^{-50} à 10^{50} ou au-delà.



Remarques :

- La loi $K^\circ = Q_r(\xi_{\text{éq}})$ est appelée loi d'action des masses, ou encore loi de Guldberg et Waage. Il s'agit bien d'une loi et non d'une simple définition, car il n'est pas évident du tout que $Q_r(\xi_{\text{éq}})$ atteigne toujours la même valeur, qui ne dépend que de la température.
 - **Attention** : la loi est valable seulement si tous les réactifs et produits sont bien présents à l'équilibre. Dans le cas d'une réaction réellement totale (et pas seulement quasi-totale), l'un des réactifs disparaît complètement (par exemple un solide totalement consommé). Alors la loi ne s'applique plus. On parle de **rupture d'équilibre**. On rencontrera ceci au chapitre 4.
 - Si $K^\circ \gg 1$, alors à l'équilibre on a : numérateur de $Q_r \gg$ dénominateur de Q_r , donc les activités des produits sont grandes devant celles des réactifs, donc les concentrations/pressions/fractions molaires des produits sont grandes devant celles des réactifs.
- Ainsi une réaction pour laquelle $K^\circ \gg 1$ est favorisée dans le sens direct et sera en général quasi-totale. Réciproquement, une réaction pour laquelle $K^\circ \ll 1$ est favorisée dans le sens indirect (très peu de produits formés).
- Tout ceci n'a rien à voir avec la cinétique de la réaction. K° n'a rien à voir avec la constante de vitesse k . Une réaction pour laquelle $K^\circ \gg 1$ peut très bien être très lente cinétiquement, voire même bloquée cinétiquement.

III – Utilisation des outils

1 – Méthode pour trouver la composition dans l'état final

Résumé et méthode générale

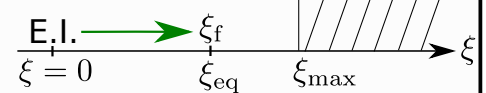
- ▷ **L'avancement maximal ξ_{max}** : c'est l'avancement si la réaction est totale, donc si l'un des réactifs est épuisé. Ce réactif épuisé en premier est appelé le **réactif limitant**.
(il est aussi possible que plusieurs réactifs soient épuisés en même temps, ils sont alors tous limitants)
- ▷ **L'avancement à l'équilibre $\xi_{\text{éq}}$** : c'est l'avancement qui vérifie la relation $Q_r(\xi_{\text{éq}}) = K^\circ(T)$.
- ▷ **L'avancement final ξ_f** : c'est l'avancement réel une fois l'état final atteint, donc une fois que les quantités de matières n'évoluent plus.

Deux possibilités :

▷ Réaction non totale.

Alors $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$ et on utilise alors la loi d'action des masses et un tableau d'avancement pour obtenir l'équation $Q_r(\xi_{\text{éq}}) = K^\circ$ et la résoudre pour obtenir $\xi_{\text{éq}}$.

non totale



▷ Réaction totale ou quasi-totale (typiquement si $K^\circ \geq 10^4$).

Alors $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ (ou presque). On détermine ξ_{max} en trouvant le réactif limitant.

totale ou quasi-totale



a/ Cas d'une réaction non totale

↪₈ Exemple dans l'**EC3**.

b/ Cas d'une réaction quasi-totale

↪₉ Exemple dans l'**EC4**.

Discussion sur la différence totale / quasi-totale :

Dans l'exercice de cours ci-dessus, on a une réaction quasi-totale car $K^\circ \gg 1$. Nous avons donc, dans la question 1, supposé que $x_f = x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui donne la composition dans l'état final.

Mais il est possible de faire le calcul complet pour x_f , avec la loi d'action des masses :

$$K^\circ = Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+]_f [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{NH}_3]_f} = \frac{x_f \times x_f}{(C_1 - x_f)(C_2 - x_f)}$$

On isole ensuite x_f . Tous calculs faits, on obtient :

$$x_f = 0,99992 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \text{ très très proche de la valeur de } x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Ceci justifie donc l'utilisation de l'approximation "quasi-totale" $x_f = x_{\max}$.

Enfin, il est possible de calculer la concentration restante pour le réactif limitant (ici NH_3), soit en utilisant la valeur de x_f ci-dessus, soit plus simplement en utilisant la loi d'action des masses dans laquelle on approxime les concentrations de tous les constituants sauf pour le réactif limitant :

$$K^\circ = Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+]_f [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{NH}_3]_f} \simeq \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)[\text{NH}_3]_f}$$

d'où

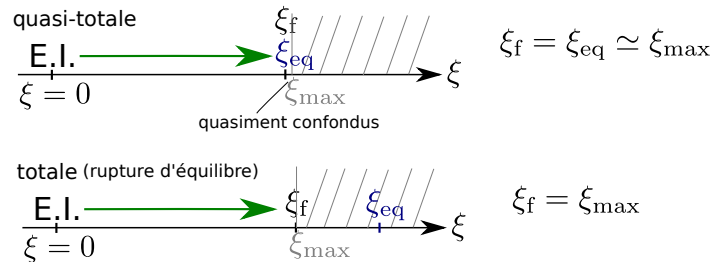
$$[\text{NH}_3]_f = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)K^\circ} = 8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1},$$

C'est bien négligeable devant les autres concentrations. L'approximation $[\text{NH}_3]_f \simeq 0$ est donc d'excellente qualité.

Mais on constate que dans l'état final, il reste du réactif limitant (un peu), d'où le terme **quasi-totale**.

Les seules réactions qui peuvent être réellement **totales** sont celles où le réactif limitant est un solide ou un liquide pur. Alors il peut disparaître complètement avant que l'équilibre $x = x_{\text{éq}}$ ne soit atteint. L'état final n'est alors pas un état d'équilibre : $x_f \neq x_{\text{éq}}$, il y a rupture d'équilibre.

Nous étudierons ceci dans le chapitre 4.



2 – Prévoir le sens d'évolution d'une réaction

On considère une équation de réaction, et des réactifs et des produits introduits en des quantités initiales connues.

Question : dans quel sens (direct ou indirect) la réaction va-t-elle avoir lieu ?

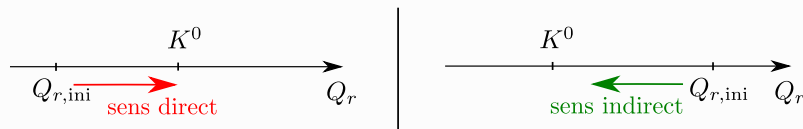
\Rightarrow On sait qu'à l'équilibre, $Q_r(\xi) = K^\circ$. Ainsi Q_r va se rapprocher de K° . La réaction a donc lieu dans le sens qui fait évoluer $Q_r(\xi)$ vers K° .

Prévoir le sens d'évolution d'une réaction

Soit une équation de réaction de constante d'équilibre K° .

On évalue Q_r à l'instant initial, que l'on note $Q_{r,\text{ini}}$.

- ▶ Si $Q_{r,\text{ini}} < K^\circ$, alors la réaction a lieu dans le sens direct \rightarrow .
- ▶ Si $Q_{r,\text{ini}} > K^\circ$, alors la réaction a lieu dans le sens indirect \leftarrow .



Exemple : soit la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$: $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 10^{-4,76} = 1,74 \times 10^{-5}$.

\rightsquigarrow_{10} On introduit les constituants de sorte à avoir, initialement, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, et un pH de 4. Dans quel sens la réaction a-t-elle lieu ?

\rightsquigarrow_{11} Même question avec un pH initial de 7.

★ Dans l'état initial, $Q_{r,\text{ini}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times 1} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-3}$.

On a donc $Q_{r,\text{ini}} > K^\circ$, et la réaction a lieu dans le sens direct.

★ Cette fois, $Q_{r,\text{ini}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times 1} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 10^{-7}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-6}$.

On a donc $Q_{r,\text{ini}} < K^\circ$, et la réaction a lieu dans le sens indirect.

3/ Règles de calcul de K°

Propriétés

Soit K° la constante d'équilibre d'une réaction $aA + bB + \dots = cC + dD + \dots$

- ▶ La constante d'équilibre de la même équation multipliée par n , $naA + nbB + \dots = ncC + ndD + \dots$ est $(K^\circ)^n$.
- ▶ La constante d'équilibre de la réaction dans le sens indirect, $cC + dD + \dots = aA + bB + \dots$ est $\frac{1}{K^\circ}$.
- ▶ La constante d'équilibre d'une réaction obtenue en sommant deux équations de constantes K_1° et K_2° est $K^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ$.

Si on soustrait les équations de réaction, par exemple (1) - (2), alors la constante est $K^\circ = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ}$.

Exemple de démonstration : \rightsquigarrow_{12} On note K° la constante d'équilibre de la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. On note K'° celle de la réaction $3\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = 3\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + 3\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. En passant par Q_r , montrer que $K'^{\circ} = (K^\circ)^3$

Pour la réaction $3\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = 3\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + 3\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, on a à l'équilibre :

$$K'^{\circ} = Q'_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^3 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^3 \times 1}$$

Pour la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, on a à l'équilibre

$$K^\circ = Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times 1}$$

On voit donc que $K'^{\circ} = (K^\circ)^3$.