

Système chimique et équilibre

I États de la matière, transformation

1 - Différents états de la matière

- solide, liquide, gaz
- notion de phase

2 - Différentes transformations de la matière

- nucléaire
- physique (changements d'états)
- chimique

II 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 : $c_i = n_i/V$ $\sum x_i = 1$

III Étudier la transformation chimique d'un système physico-chimique

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

Tableau d'avancement

Distinguer les avancements $\xi_{\text{max}}, \xi_{\text{eq}}, \xi_f$

maximum possible (un des réactifs épuisés) ξ_{max} si équilibre atteint ξ_{eq} celui dans l'état final ξ_f

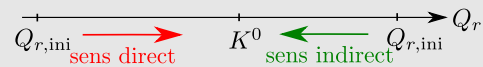
2 - Activité des constituants et quotient de réaction

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 : $Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^0$

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



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

réaction non totale $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ \longrightarrow 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 \longrightarrow trouver le réactif limitant et donc ξ_{max} en déduire $\xi_f = \xi_{\text{max}}$

tableau avancement

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ₁ Donner un exemple de transformation nucléaire, physique, et chimique.

_____ (cours : II)

- ₂ Qu'est-ce qu'un constituant physico-chimique? Donner deux exemples.

_____ (cours : III)

- ₃ 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?
- ₄ Comment est défini le quotient de réaction associé à une équation de réaction?
- ₅ De quel unique paramètre la constante d'équilibre d'une réaction dépend-t-elle?
- ₆ Comment s'écrit la loi d'action des masses?

Ce qu'il faut savoir faire

_____ (cours : II)

- ₇ Recenser les constituant physico-chimiques présents dans un système. \rightarrow

EC1

- ₈ Décrire la composition d'un système en utilisant les grandeurs adéquates (pression, pression partielle, fraction molaire, concentration molaire, ...).

_____ (cours : III)

- ₉ 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**
- ₁₀ Exprimer le quotient réactionnel associé à une équation de réaction. → **EC2**
- ₁₁ Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique en comparant quotient de réaction initial et constante d'équilibre.
- ₁₂ 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 distill e.
- 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.

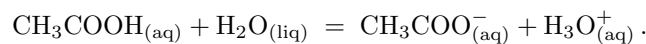
Exercice C2 – Exprimer un quotient de réaction

Donner l'expression du quotient de réaction associ e 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 - $4\text{Al}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$.

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

Consid rions la réaction



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

- 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 v rifi e 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_3COOH	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+
�tat initial	C_0		excès		0		0
x	$C_0 - x$		excès		x		x
�tat 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 $x > 0$.

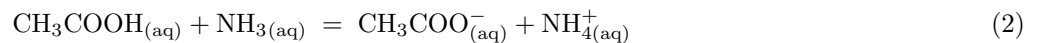
4 - On utilise ensuite le tableau d'avancement pour obtenir la composition dans l'état final :

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

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 CH_3COOH et NH_3 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_3COOH	+	NH_3	=	CH_3COO^-	+	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 : NH_3 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.

Cours

I – États de la matière, transformations

1 – Différents états de la matière

► On distingue essentiellement (mais pas uniquement) trois états de la matière : les états **gazeux**, **liquide** et **solide**.

Un composé donné peut être dans différents états en fonction des conditions de température et de pression.

► Enfin, une **phase** est une portion du système étudié dans laquelle l'état est le même : on parle ainsi de phase gazeuse (constituée d'un gaz pur ou d'un mélange de gaz), de phase liquide (constituée d'un liquide pur ou d'un mélange de liquides), et de phase solide (constituée d'un solide de composition quelconque).

2 – Différentes transformations de la matière

► Une **transformation** désigne le changement d'un système lorsqu'il passe d'un état initial à un état final. (changement d'état, changement dans la composition du système, ...)

Différentes transformations

On distingue trois types de transformations, décrites par des branches différentes de la physique-chimie :

- ▶ **Les transformations nucléaires** : elles impliquent un réarrangement de la composition des noyaux. Les éléments ne sont pas conservés.
Exemple : Réaction de fusion de l'hélium dans les étoiles, $4\text{He} + 4\text{He} = {}_4^8\text{Be} + \gamma$ (le γ représente l'émission d'un photon).
- ▶ **Les transformations physiques** : il s'agit de changements d'états. Les espèces chimiques restent les mêmes, mais changent simplement d'état.
Exemple : $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{O}_{(s)}$
- ▶ **Les transformations chimiques** : les espèces chimiques changent. Il y a réarrangement des liaisons chimiques entre atomes. En revanche les noyaux ne sont pas modifiés, donc le nombre d'éléments reste conservé.
Exemple : $2\text{AgO}_{(s)} = 2\text{Ag}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

II – Décrire un système physico-chimique

1 – Système et constituants

Espèce et constituant

- ▶ **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.
- ▶ **Un constituant, ou constituant physico-chimique**, 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 : la 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 ce modèle 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 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.

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

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,

$$p_i V = n_i RT.$$

↪₂ Montrer qu'en sommant les relations individuelles $p_i V = n_i RT$, on retrouve bien la loi des gaz parfaits pour le mélange de gaz.

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

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.

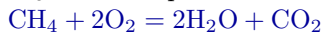
III – Étudier la transformation chimique d'un système physico-chimique

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).

↪₃ 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, et étudier ce que devient l'avancement :

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

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**.

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

On dit alors qu'un équilibre est atteint.

À l'équilibre, les quantités de matières des constituants n'évoluent plus, MAIS tous les réactifs sont encore présents (même en très petite quantité).

L'avancement est alors noté ξ_{eq} .

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} .

Exemples :

- 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.

↪₄ On mesure après dissolution du gaz dans l'eau un pH de 2. Que dire de l'avancement final ? On complètera le tableau d'avancement ci-dessous.

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

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

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

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

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

↪₅ On mesure après dissolution un pH de 3,9. Que dire de l'avancement final ? On complètera le tableau d'avancement ci-dessous.

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

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

* 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 d'équilibre où les réactifs et les produits coexistent dans des proportions du même ordre de grandeur.

Question : comment déterminer 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 :

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 $\alpha_1\text{R}_1 + \alpha_2\text{R}_2 + \dots = \beta_1\text{P}_1 + \beta_2\text{P}_2 + \dots$

Le quotient de réaction associé à cette équation est

$$Q_r = \prod_i a(X_i)^{\nu_i} = \frac{(a(\text{P}_1))^{\beta_1} \times (a(\text{P}_2))^{\beta_2} \times \dots}{(a(\text{R}_1))^{\alpha_1} \times (a(\text{R}_2))^{\alpha_2} \times \dots},$$

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)	$a_i = 1$	c_i concentration molaire, et $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$ est appelée concentration standard. (Valide si suffisamment dilué ($c_i < 0.1 \text{ mol/L}$).)
Pour un soluté	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	

→₆ 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 :

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

a/ Définition et loi à l'équilibre

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

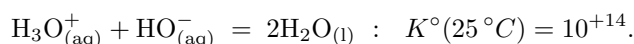
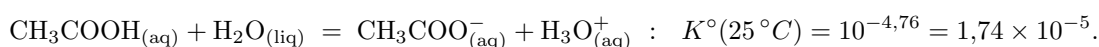
À chaque équation de réaction est associée une constante thermodynamique d'équilibre K° , qui est la valeur prise par le quotient de réaction Q_r lorsque l'équilibre chimique est atteint :

$$K^\circ = Q_r(\xi_{\text{éq}}).$$

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 où 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.
Réciproquement, une réaction pour laquelle $K^\circ \ll 1$ est favorisée dans le sens indirect.
- 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.

b/ 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 En passant par Q_r , démontrer que la constante de réaction $3\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = 3\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + 3\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est donnée par $(K^\circ)^3$, avec K° la constante de la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.

4 – 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 ?

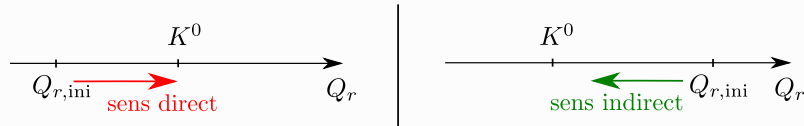
⇒ On sait qu'à l'équilibre, $Q_r(\xi) = K^\circ$. Ainsi Q_r va se rapprocher de K° . La réaction a donc lieu dans le sens qui fait évoluer $Q_r(\xi)$ vers K° .

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 $Q_{r,ini}$.

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



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

↪₈ On introduit les constituants de sorte à avoir, initialement, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,0 \times 10^{-1}$ mol/L, et un pH de 4. Dans quel sens la réaction a-t-elle lieu ?

↪₉ Même question avec un pH initial de 7.

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

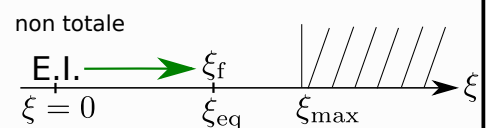
Résumé et méthode générale

- ▷ **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**.
- ▷ **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 :

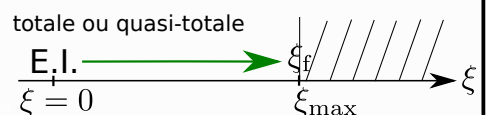
- ▷ **Réaction non totale.**

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 $\xi_{\text{éq}}$.



- ▷ **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.



a/ Cas d'une réaction non totale

→₁₀ Exemple dans l'EC3.

b/ Cas d'une réaction quasi-totale

→₁₁ 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 $x_f = x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui donne la composition dans l'état final.

→₁₂ Il est alors possible d'obtenir la concentration restante pour le réactif limitant, en utilisant la loi d'action des masses dans laquelle on approxime les concentrations de tous les constituants sauf pour le réactif limitant.

La LAM donne

$$K^\circ = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)[\text{NH}_3]_f} \quad (3)$$

d'où

$$[\text{NH}_3]_f = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)K^\circ} = 8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}, \quad (4)$$

ce qui est bien négligeable devant les autres concentrations. L'approximation est donc d'excellente qualité.

D'ailleurs, comme $[\text{NH}_3]_f = C_2 - x_f$, on peut en déduire $x_f = C_2 - [\text{NH}_3]_f = 0,99992 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, très très proche de la valeur de $x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

On constate que dans l'état final, il reste du réactif limitant (un peu). La réaction n'est donc pas tout à fait totale : elle est **quasi-totale**. On a encore $x_f = x_{\text{éq}}$ dans l'état final, donné en très bonne approximation par x_{\max} .

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.

