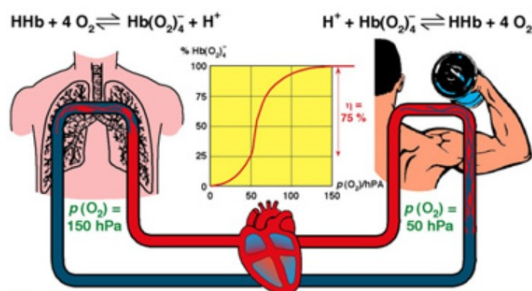


TM1 : Système physico-chimique : description et évolution vers un état final

Les transformations de la matière sont présentes à toutes les étapes de l'évolution de l'univers (création des éléments dans le noyau des étoiles, synthèse des molécules primordiales sur Terre, etc.), et dans tous les domaines de la vie quotidienne (combustion du gaz utilisé en cuisine, cuisson des aliments, digestion, fonte d'un glaçon dans un verre, etc.) et de l'industrie (corrosion des métaux, extraction ou synthèse et molécules pharmaceutiques, etc.).



De nombreuses réactions d'équilibre biochimique vitales se déroulent aussi dans notre propre corps. Comme par exemple les équilibres qui s'établissent entre l'oxygène gazeux et la protéine sanguine hémoglobine. L'étude de ces transformations est donc fondamentale pour comprendre ce qui se passe, pour pouvoir prévoir et contrôler l'évolution d'un système physico-chimique.

Plan du cours

I Description d'un système chimique

I.1 Constituants d'un système chimique	2
I.2 Mesure d'une quantité de matière	3
I.3 Composition d'une phase liquide	4
I.4 Composition d'un système gazeux	5
I.5 Variables intensives et extensives	6

II La réaction chimique

II.1 La réaction chimique	6
II.2 Équation chimique et coefficients stœchiométriques	7

III Évolution des quantités de matière

III.1 Avancement	8
III.2 Tableau d'avancement	9
III.3 Réactions totales	9
III.4 Équilibres chimiques	11

IV Évol. d'un syst. chim. vers un état d'équilibre

IV.1 Quotient réactionnel	12
IV.2 Constante d'équilibre	13
IV.3 Réactions (quasi) totales et réactions très limitées	15

V Comment résoudre un problème ?

15

À savoir par ❤

- ✓ Définitions : corps pur (simple et composé), mélange.
- ✓ Avancement d'une transformation chimique.
- ✓ Activité d'un constituant.
- ✓ Quotient réactionnel et critère d'évolution.
- ✓ Caractère total d'une transformation.

À savoir faire 📖

- ✓ Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système chimique.
- ✓ Écrire l'équation de la réaction chimique qui modélise une transformation chimique.
- ✓ Décrire un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.
- ✓ Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans une solution aqueuse très diluée.
- ✓ Exprimer le quotient réactionnel.
- ✓ Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique.
- ✓ Identifier un état d'équilibre chimique.
- ✓ Déterminer la composition d'un système chimique du système dans l'état final (état d'équilibre ou transformation totale) pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

I Description d'un système chimique

I.1 Constituants d'un système chimique



Définitions (rappels)

Système physico-chimique : Un système physico-chimique est constitué d'une phase ou d'un ensemble de phases dont on réalise l'étude. Tout ce qui ne fait pas partie du système constitue le milieu extérieur.

La température T , la pression P , le volume V , la masse totale m , les quantités de matières des divers constituants (n_i), etc. constituent des paramètres (ou variables) permettant de décrire un système.

Espèce chimique : Une espèce chimique correspond à un ensemble d'entités chimiques (atomes, ions, molécules) identiques.

Mélange : un mélange est une substance constituée de plusieurs espèces chimiques.

- Un mélange est homogène si on ne peut pas distinguer les différents constituants à l'œil nu.
- Un mélange est hétérogène si on distingue différents constituants à l'œil nu.

Corps pur : Un corps pur est une substance constituée d'une seule espèce chimique.

- Un corps pur est qualifié de simple s'il est constitué d'un élément chimique.
- Un corps pur est qualifié de composé s'il est constitué de plusieurs éléments chimiques.

Miscibles : si deux liquides forment un mélange homogène, on dit qu'ils sont miscibles.



Application directe

Mettre une croix dans la bonne case :

	corps pur		mélange	
	simple	composé	homogène	hétérogène
dioxyde de carbone				
eau de mer				
eau distillée				
acier inox				
bronze				
éthanol				
diiode				
mercure				
précipité dans une solution				

I.2 Mesure d'une quantité de matière



Définitions

Mole : une mole est un « paquet » qui contient $6,02 \times 10^{23}$ entités chimiques identiques. On appelle ce nombre constante d'Avogadro, il se note \mathcal{N}_A et vaut :

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Masse molaire : c'est la masse de 1 mole d'entités chimiques. On la note M , elle s'exprime en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En notant m_{1X} la masse d'une entité de l'espèce chimique X , on a :

$$M(X) = \mathcal{N}_A \cdot m_{1X}$$

- Les masses molaires atomiques sont données dans la classification périodique.
- Pour calculer la masse molaire d'une molécule (ou d'un ion polyatomique), on additionne les masses molaires atomiques des atomes présents dans la molécule (ou l'ion).

Quantité de matière : elle représente le nombre de moles d'entités chimiques présentes dans cet échantillon. Elle se note n et s'exprime en moles (symbole : mol). Pour un échantillon contenant N entités, on a :

$$n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$$

Lien avec la masse d'un échantillon : La masse m d'un échantillon (solide, liquide ou gazeux) contenant une quantité de matière n d'une espèce chimique de masse molaire M vaut :

$$n = \frac{m}{M}$$

avec : m = masse de l'échantillon, en g

n = quantité de matière de l'espèce chimique, en mol

M = masse molaire de l'espèce chimique, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Application directe

Q1. Déterminer les masses molaires de l'eau et du toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$).

Q2. Déterminer la quantité de matière d'eau dans un volume $V = 500 \text{ mL}$.

Q3. Déterminer le volume de $n = 2,5 \text{ mol}$ de toluène.

Données : masses molaires : $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

masses volumiques : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $\rho_{\text{toluène}} = 0,867 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

**Définition**

Fraction molaire x_i : On appelle fraction molaire d'une espèce B de quantité de matière n_B contenue dans un système homogène de quantité de matière totale n le rapport :

$$x_B = \frac{n_B}{n}$$

1.3 Composition d'une phase liquide

Les grandeurs physiques pertinentes à utiliser lorsque le système est une phase liquide est la concentration en quantité de matière en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la concentration en masse en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

**Définitions**

Concentration en quantité de matière : Elle représente la quantité de matière d'un soluté X par litre de solution. Elle se note C_X pour un soluté moléculaire ou $[X]$ pour un soluté ionique :

$$C_X \text{ (ou } [X]) = \frac{n_X}{V}$$

avec : n_X = quantité de matière de l'espèce chimique X en mol
 V = volume de la solution en L

Concentration en masse : Elle représente la masse d'un soluté X par litre de solution. Elle se note C_{mX} pour un soluté moléculaire :

$$C_{mX} = \frac{m_X}{V}$$

avec : m_X = masse de l'espèce chimique X en g
 V = volume de la solution en L

**Remarque**

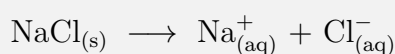
En l'absence de précision, « concentration » désigne la concentration en quantité de matière en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

**Application directe**

Établir le lien entre C_X et C_{mX} .

**Application directe**

On dissout $m = 0,5 \text{ g}$ de sel de cuisine dans $V = 2 \text{ L}$ d'eau pure. Le sel, de formule NaCl , donne, par dissolution dans l'eau, les ions Na^+ et Cl^- , selon l'équation de dissolution :



Déterminer la concentration massique et molaire en chacun des ions.

Données : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Application directe

On dissout $m = 0,5 \text{ g}$ de chlorure de magnésium, de formule MgCl_2 dans $V = 500 \text{ mL}$ d'eau pure.

Q1. Quels sont les ions obtenus ?

Q2. Écrire l'équation de dissolution de ce solide dans l'eau.

Q3. Calculer la concentration massique et molaire en chacun des ions.

Donnée : $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Application directe

Sur un résultat d'analyse de sang, on lit : « glycémie à jeun » : $0,86 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ / $4,78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

En déduire la masse molaire du glucose.

I.4 Composition d'un système gazeux

Dans le cas des gaz, les paramètres physiques P , T , V ne sont pas indépendants. Dans le modèle du gaz parfait, ces paramètres d'état peuvent être reliés par l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$ avec P en Pa, V en m^3 , n en mol, T en K et $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits).

Définition

Pression partielle : La pression partielle d'un gaz B , notée $P(B)$ ou p_B est la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume total V du système, soit :

$$P(B) = \frac{n_B RT}{V}$$

Comme $n_B = x_B n$, alors on a aussi :

$$P(B) = x_B P$$

avec x_B = fraction molaire de l'espèce chimique B dans le mélange gazeux

P = pression totale en Pa

Propriété : Dans le cas d'un système contenant un mélange de gaz (A, B, C , etc.), la pression (totale) P du système est la somme des pressions partielles de tous les gaz :
 $P = P_A + P_B + P_C + \dots$

Application directe

L'air est approximativement composé à 80% de diazote N_2 et à 20% de dioxygène O_2 (les pourcentages donnés sont des fractions molaires). Calculer les pressions partielles en N_2 et O_2 à la pression standard $P = 1$ bar, ainsi que la masse molaire de l'air.

Données : $M(N) = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

I.5 Variables intensives et extensives

Définition

Grandeurs intensives et grandeurs extensives :

Grandeurs extensives	Grandeurs intensives
<ul style="list-style-type: none">- sont proportionnelles à la quantité de matière du système : Exemples : Masse m, volume V, charge électrique q, quantité de matière n, etc.- sont additives lors de la réunion de deux systèmes.	<ul style="list-style-type: none">- sont indépendantes de la quantité de matière du système : Exemples : Température T, pression P, concentration en quantité de matière C, masse volumique ρ, etc.- ne sont pas additives lors de la réunion de deux systèmes.



Remarques

- Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.
- Une grandeur extensive caractérise l'ensemble du système alors qu'une grandeur intensive peut être définie localement, c'est-à-dire en tout point du système.

II La réaction chimique : modélisation d'une transformation physico-chimique

II.1 La réaction chimique

a) Transformation chimique

On dit qu'il y a transformation chimique lorsqu'un système chimique évolue d'un état initial (= avant que les espèces chimiques aient commencé à réagir entre elles) à un état final (= lorsque le système n'évolue plus).

Au cours d'une transformation chimique, le noyau des éléments reste inchangé. Seuls les électrons des couches externes des atomes (électrons de valence) interviennent dans la transformation, avec la rupture d'une ou plusieurs liaisons chimiques et la formation de nouvelles.



Propriété

Au cours d'une transformation chimique, il y a :

- conservation de la charge électrique totale
- conservation des éléments (les noyaux ne sont pas modifiés)



Remarque

D'autres transformations de la matière existent :

- les transformations physiques : changement d'état physique (solide, liquide, gaz) du système ou de variété allotropique pour les systèmes solides (exemples : carbone graphite et carbone diamant, fer α et fer β , etc).
- les transformations nucléaires : modification au sein des noyaux des atomes (exemple : fission de l'uranium : ${}_{92}^{235}\text{U} + {}_0^1n \rightarrow {}_{36}^{92}\text{Kr} + {}_{56}^{141}\text{Ba} + 3 {}_0^1n$), il n'y a pas conservation des éléments chimiques (mais des nucléons et des charges).

b) Réaction chimique

La réaction chimique est un modèle (= une représentation simplifiée qui permet d'expliquer les observations expérimentales) d'une transformation chimique : elle traduit l'évolution des constituants du système chimique. Ne donnant pas toutes les évolutions d'une transformation chimique (comme la variation de la température et/ou de la pression, d'un ou de plusieurs changement(s) d'état(s) physique), la réaction chimique en est seulement un des aspects.

II.2 Équation chimique et coefficients stœchiométriques

L'équation-bilan de la réaction est l'écriture symbolique de la réaction chimique (comme une équation mathématique), elle donne le résultat (les produits de la réaction) en fonction des espèces présentes au départ (les réactifs).



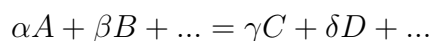
Remarques

- Bien que les réactifs soient consommés au cours de la réaction, il se peut qu'il en reste encore dans le mélange réactionnel à la fin de la transformation.
- Certaines espèces, présentes dans le milieu réactionnel, ne participent pas à la réaction, on les appelle espèces spectatrices. On ne les écrit pas dans l'équation-bilan.
- On note parfois l'état des réactifs et des produits dans l'équation-bilan : (s) pour solide, (g) pour gazeux, (l) pour liquide, (aq) pour « dissous en solution aqueuse ».
- L'équation-bilan de la réaction ne donne aucune information sur la façon dont se déroule la transformation chimique (mécanisme réactionnel). La réaction chimique est simplement un modèle, servant à représenter de façon synthétique ce qui se passe au niveau microscopique.



Définition

Coefficients stœchiométriques : ce sont les nombres sans dimension qui interviennent dans l'équation-bilan, devant les espèces chimiques. Ils indiquent les proportions dans lesquelles les espèces réagissent (disparition des réactifs et apparition des produits) :



(α , β , etc. = coefficients stœchiométriques, A , B , etc. = espèces chimiques).

Les coefficients stœchiométriques sont ajustés pour satisfaire les 2 lois de conservation (éléments et charges).



Remarques

- Les coefficients stœchiométriques n'ont rien à voir avec les quantités initiales de réactifs introduits ! Ce sont des nombres sans dimension, qui indiquent dans quelles proportions les espèces apparaissent et disparaissent.
- Sauf indication contraire, les coefficients stœchiométriques sont les entiers les plus petits possibles qui vérifient les 2 lois de conservation.
- On distingue réaction totale où il y a disparition totale d'au moins un constituant (on utilise une flèche simple \rightarrow dans l'équation bilan) et réaction limitée (= équilibre chimique) où il y a coexistence de tous les constituants à l'état final (on utilise un signe $=$ ou une flèche à double sens \rightleftharpoons dans l'équation bilan).
- On peut mettre l'équation-bilan sous la forme $\sum_i \nu_i A_i = 0$ avec ν_i = coefficient stœchiométrique algébrique du constituant A_i (négatif pour un réactif, positif pour un produit).
- On dit que les réactifs ont été introduits **dans les proportions stœchiométriques** si les quantités de matière initiales de réactifs $n_i(0)$ sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques ν_i , c'est à dire les $\frac{n_i(0)}{\nu_i}$ sont égaux pour tous les réactifs.

III Évolution des quantités de matière au cours d'une transformation chimique

III.1 Avancement



Définition

Avancement : l'avancement, noté ξ (se prononce « xsi ») ou x , est une grandeur permettant de mesurer à quel point la réaction s'est déroulée. Il s'exprime en mol, il est nul à l'état initial et évolue jusqu'à une valeur finale ξ_f . On définit ξ par :

$$\xi = \frac{\text{quantité de matière de produit } i \text{ apparu}}{\text{coefficient stœchiométrique algébrique de } i} = \frac{\text{quantité de matière de réactif } j \text{ disparu}}{\text{coefficient stœchiométrique algébrique de } j}$$

$$\text{Soit : } n_{A_i}(t) = n_{A_i}(t=0) + \nu_i \cdot \xi(t)$$

avec : ν_i = coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A_i



Remarque

On peut définir ξ avec n'importe quel produit ou réactif, à condition de bien utiliser les coefficients stœchiométriques **algébriques** : pour les réactifs $\nu_{\text{réact.}} < 0$, et pour les produits $\nu_{\text{prod.}} > 0$

Application directe

Au cours de la réaction totale $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Mg}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})}$, 4 moles de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ ont réagi.

Q1. Quel est l'avancement ξ de la réaction ?

Q2. Déterminer la quantité de magnésium $\text{Mg}_{(\text{s})}$ ayant disparu, et les quantités d'ions $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ et de gaz $\text{H}_{2(\text{g})}$ créés.

III.2 Tableau d'avancement

Pour décrire l'évolution des quantités de matière au sein du système chimique entre l'état initial et l'état final, on utilise un tableau appelé **tableau d'avancement**.

★ Méthode pour construire un tableau d'avancement

- ❶ Construire le tableau (1 colonne par réactif ou produit)
- ❷ Sur la 1^{re} ligne, écrire l'équation **équilibrée** de la réaction (avec \rightarrow ou \rightleftharpoons en fonction de son caractère total/limité)
- ❸ Sur la ligne « état initial », écrire les quantités de matière à l'état initial :
 - Pour un réactif à l'état solide : on calcule $n_{\dots,i}$ avec la relation $n = \frac{m}{M}$
 - Pour un réactif en solution aqueuse : on calcule $n_{\dots,i}$ avec la relation $n = C \times V$.
- ❹ Sur la ligne « état intermédiaire » écrire les quantités de matière :
 - Pour un réactif : $n_{\text{réactif}} = n_{\text{réactif},i} - \text{coeff. stœch. de ce réactif} \times \xi$
 - Pour un produit : $n_{\text{produit}} = n_{\text{produit},i} + \text{coeff. stœch. de ce produit} \times \xi$
- ❺ Pour la ligne « état final », recopier à l'identique la ligne de l'état intermédiaire en remplaçant ξ par ξ_f

Tableau d'avancement « modèle » pour une réaction chimique d'équation : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ (où $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont les coefficients stœchiométriques des réactifs A et B , et des produits C et D) :

	équation :	αA	+	βB	\rightarrow	γC	+	δD
	avancement /mol	quantités de matière /mol						
état initial	0	$n_{A,i}$		$n_{B,i}$		$n_{C,i}$		$n_{D,i}$
état interméd.	ξ	$n_{A,i} - \alpha\xi$		$n_{B,i} - \beta\xi$		$n_{C,i} + \gamma\xi$		$n_{D,i} + \delta\xi$
état final	ξ_f	$n_{A,i} - \alpha\xi_f$		$n_{B,i} - \beta\xi_f$		$n_{C,i} + \gamma\xi_f$		$n_{D,i} + \delta\xi_f$

III.3 Réactions totales



Définition

Une transformation chimique est totale si elle s'achève lorsqu'un réactif (au moins) a été totalement consommé. L'avancement ξ augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale ξ_{\max} :

$$\xi_f = \xi_{\max}$$



Remarques

Pour une réaction totale :

- Les réactifs disparaissent tous en même temps s'ils ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.
- Si les réactifs ne sont pas introduits dans les proportions stœchiométriques, certains réactifs sont en excès et un réactif dit « limitant » (il est épuisé à l'état final).



Méthode

- ➊ Dans la dernière ligne du tableau d'avancement, on utilise ξ_{\max} au lieu de ξ_f
- ➋ Pour chaque réactif, faire l'hypothèse qu'il est limitant et calculer ξ_{\max} en résolvant l'équation $n_{\text{réactif}} = 0 \text{ mol}$
- ➌ Le réactif limitant est celui qui conduit à la **plus petite** valeur de ξ_{\max}
- ➍ Calculer les quantités de matières de tous les réactifs et produits avec la valeur retenue pour ξ_{\max}



Application directe

On s'intéresse à la transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :



- Q1. Faire un tableau d'avancement pour la réaction étudiée.
- Q2. On a introduit $n_1 = 0,75 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions H^+ et $n_2 = 0,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de Mg. Déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal de la réaction.
- Q3. On considère un autre état initial : on introduit 300 mL d'acide chlorhydrique HCl (qui donne, dans l'eau, les ions H^+ et Cl^-) à la concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et un morceau de magnésium de masse $m_2 = 0,50 \text{ g}$. Déterminer le réactif limitant, ainsi que l'avancement maximal.
- Q4. Quelle aurait dû être la masse de magnésium introduite afin d'avoir un mélange stœchiométrique ?

III.4 Équilibres chimiques

Les réactions chimiques ne sont pas toutes totales : il existe des cas où la réaction s'arrête alors que tous les réactifs sont encore présents. On parle alors **d'équilibre chimique**, et on utilise le signe \rightleftharpoons (ou \rightleftharpoons) au lieu de la simple flèche \rightarrow .

Le symbole \rightleftharpoons signifie que l'équilibre chimique est modélisé par 2 réactions opposées :

- la réaction dans le sens direct \rightarrow conduit à la disparition des réactifs pour former des produits
- la réaction dans le sens indirect \leftarrow conduit à la disparition des produits pour former des réactifs

Le système est à l'état d'**équilibre dynamique** si la vitesse de disparition de chaque réactif est égale à sa vitesse de formation (idem pour les produits), les concentrations des différentes espèces n'évoluent pas macroscopiquement.



Propriété

Dans le cas d'un équilibre, on n'atteint pas l'avancement maximal ξ_{\max} , défini par le réactif limitant (si la réaction était totale). Pour un équilibre chimique, l'avancement final vérifie :

$$\xi_f < \xi_{\max}$$



Définition

Taux d'avancement final : c'est un nombre sans dimension, noté \mathcal{T} (lettre grecque « tau »), qui mesure la proportion du réactif limitant qui a réellement été consommé :

$$\mathcal{T} = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$$

avec :

ξ_f	=	avancement final en mol
ξ_{\max}	=	avancement maximal en mol

\mathcal{T} peut aussi s'exprimer en % : $\mathcal{T}_{\%} = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}} \times 100$

Propriété :

- Si $\mathcal{T} \geq 0,99$ (ou 99%) la transformation est considérée totale, elle se poursuit jusqu'à disparition complète d'au moins un des réactifs.
- Si $\mathcal{T} < 0,99$ la transformation est limitée, l'état final est un équilibre où coexistent les réactifs et les produits.

Comment faire pour prévoir quel sera l'avancement final d'une réaction équilibrée ?

Dans le cas d'un équilibre chimique, l'utilisation des seuls coefficients stœchiométriques pour déterminer la composition finale du système chimique en fonction des quantités de matière de départ est insuffisante. La composition du système chimique à l'équilibre est donnée par une équation, reliant le quotient réactionnel Q à la constante d'équilibre de la réaction K° .

IV Évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre

IV.1 Quotient réactionnel



Définition et formules

Quotient réactionnel : Pour un système chimique siège d'une réaction d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$, le quotient de réaction, noté Q_r est une grandeur sans dimension caractérisant l'état du système :

$$Q_r = \prod_j a_j^{\nu_j}$$

avec a_j = activité de l'espèce chimique j et ν_j = coefficient stœchiométrique algébrique.

On peut aussi écrire :

$$Q_r = \frac{\prod_{\text{produits}} a_j^{\alpha_j}}{\prod_{\text{réactifs}} a_k^{\alpha_k}}$$

avec a_j = activité du produit i , ν_j son coefficient stœchiométrique
et a_k = activité du réactif j , ν_k son coefficient stœchiométrique



Définition et formules

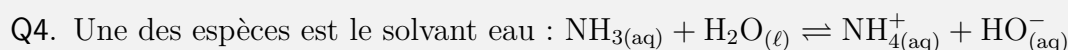
Activité d'une espèce chimique : L'activité d'une espèce X , notée a_X est une grandeur sans dimension, qui caractérise les proportions de l'espèce X au sein du système, et qui dépend de l'état physique et de la nature de X :

solide pur	$a = 1$
liquide pur	$a = 1$
espèce chimique X en solution	$a_X = \frac{[X]}{c^\circ}$ avec $[X]$ concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ exactement
solvant	$a = 1$
espèce gazeuse X	$a_X = \frac{p_X}{p^\circ} = \frac{x_X P_{\text{tot}}}{p^\circ}$ avec p_X = pression partielle de l'espèce X en bar, $p^\circ = 1 \text{ bar}$ exactement, x_X = fraction molaire de X , et P_{tot} = pression totale en bar



Application directe

Donner l'expression du quotient réactionnel des réactions suivantes :



IV.2 Constante d'équilibre

♥ Définition

Constante d'équilibre $K^\circ(T)$: À toute réaction chimique est associée une constante caractéristique sans unité et qui ne dépend que de la température appelée constante d'équilibre.

⚠ $K^\circ(T)$ est indépendant de la composition initiale du milieu réactionnel.

À l'équilibre, quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre :

$$K^\circ(T) = Q_{r,\text{éq}}$$

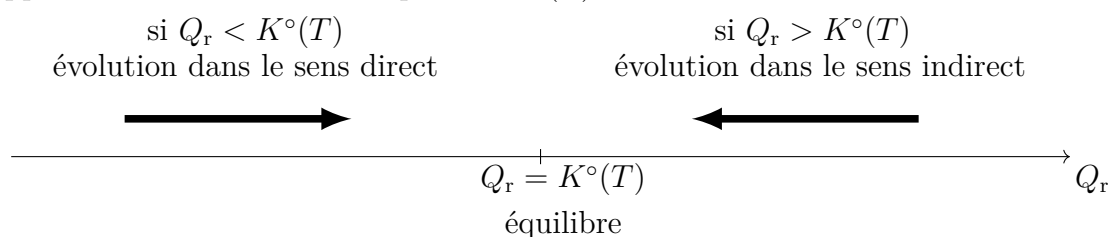
donc on peut calculer $K^\circ(T)$ avec les activités à l'équilibre :

$$K^\circ(T) = \prod_j a_{j,\text{éq}}^{\nu_j}$$

avec $a_{j,\text{éq}}$ = activité de l'espèce chimique j à l'équilibre et ν_j = coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce chimique j

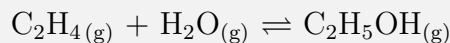
♥ Critère d'évolution

Un système évolue spontanément dans le sens qui modifie la valeur du quotient de réaction Q_r pour le rapprocher de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$:



Application directe

La réaction de synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthylène s'écrit :



La constante de cette réaction, à la température $T = 400 \text{ K}$ vaut $K^\circ = 0,236$. Cette réaction est réalisée à température (400 K) et pression (1 bar) constantes.

- Q1. À l'instant initial, de l'éthylène et de l'eau sont présents dans le réacteur à $T = 400 \text{ K}$, chacun ayant pour pression partielle $p_1 = 0,5 \text{ bar}$, ainsi qu'un reste d'éthanol de pression partielle $p_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ bar}$. Calculer le quotient réactionnel à l'instant initial. Conclure sur le sens d'évolution.
- Q2. Dresser un tableau d'avancement, et calculer le taux d'avancement à l'état final : ξ_f/n_1 .



Remarque

On peut déterminer l'état final numériquement, en résolvant l'équation $K - Q_r = 0$ par dichotomie avec un programme Python.

La commande `bisect` opère par dichotomie, sa syntaxe s'écrit :

`bisect(fonction, borne_inf, borne_sup)`

Exemple : Réaction entre l'acide thiocyanique et l'ion periodate, d'équation :

$\text{HSCN}_{(\text{aq})} + \text{IO}_4^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{SCN}^-_{(\text{aq})} + \text{HIO}_{4(\text{aq})}$, et de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = 0,80$. À l'état initial $n_i(\text{HSCN}) = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $n_i(\text{IO}_4^-) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $n_i(\text{SCN}^-) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $n_i(\text{HIO}_4) = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

```

01| import scipy.optimize as op
02| from math import log,exp,sin
03|
04| ni_1=0.05
05| ni_2=0.01
06| ni_3=0.001
07| ni_4=0.04
08| Ko=0.8
09|
10| def f(x) :
11|     return (ni_3+x)*(ni_4+x) - Ko*(ni_1-x)*(ni_2-x)
12|
13| print(op.bisect(f,0,0.05))

```

IV.3 Réactions (quasi) totales et réactions très limitées

- Si $K^\circ(T) \gg 1$, l'équilibre est très déplacé dans le sens direct : on dit que la réaction est **quasi-totale** ou **quantitative**. On prend en général $K^\circ \geq 10^3$ comme critère.

À l'équilibre, on a donc $Q = K^\circ(T) \gg 1$ et les quantités de matière des produits sont alors très supérieures à celles des réactifs.

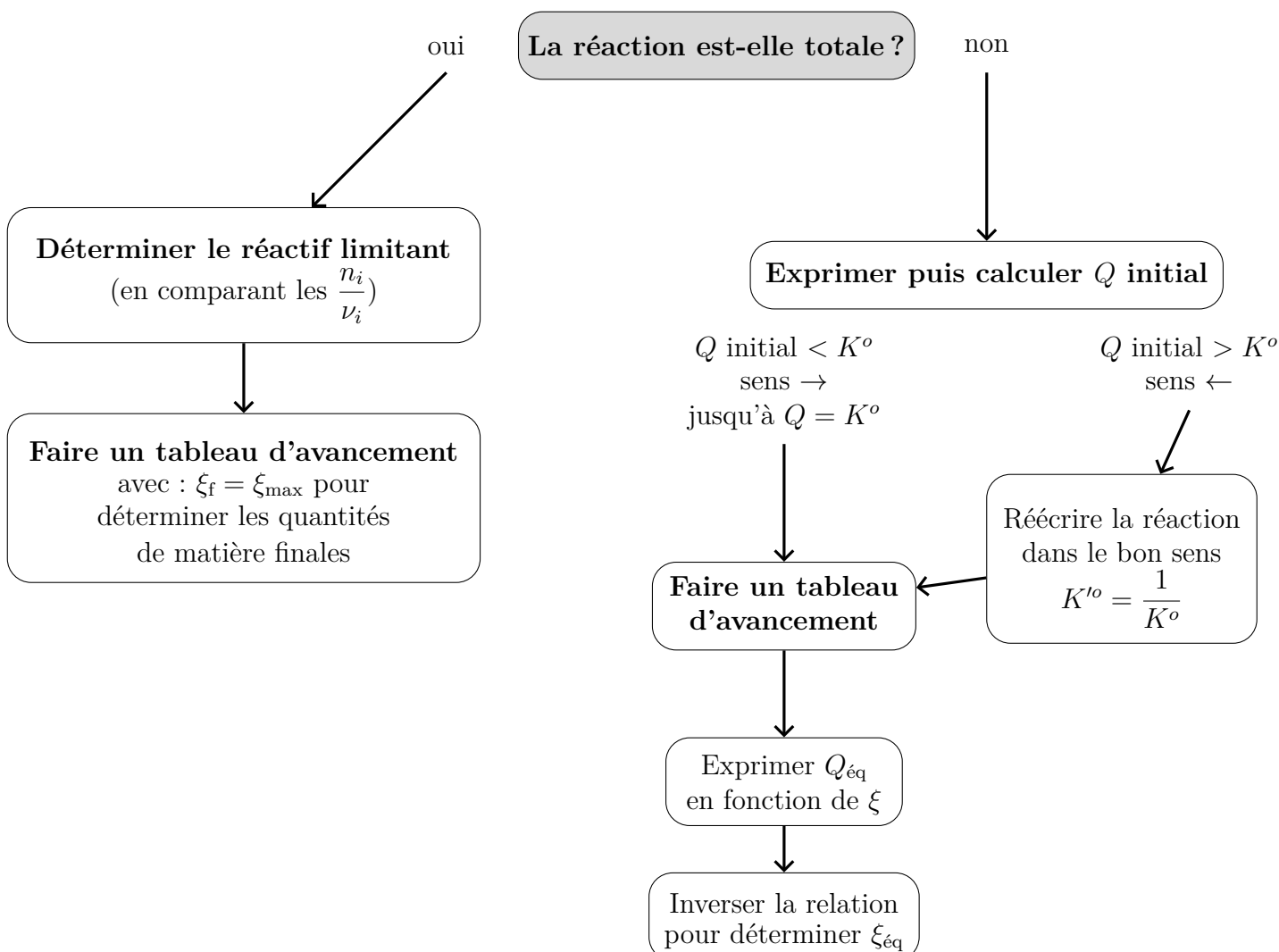
Le taux d'avancement final est **très proche de 1** : $\xi_f \simeq 1$

- Si $K^\circ(T) \ll 1$, l'équilibre est très déplacé dans le sens inverse : on dit que la réaction est **très limitée**. On prend en général $K^\circ \leq 10^{-3}$ comme critère.

À l'équilibre, on a donc $Q = K^\circ(T) \ll 1$ et les quantités de matière des produits sont alors très inférieures à celles des réactifs.

Le taux d'avancement final est **proche de 0** : $\xi_f \ll 1$

V Comment résoudre un problème sur une transformation chimique ?




Application directe

Dans l'eau pure se produit en permanence l'équilibre $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$, appelé réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Sachant que la constante de cet équilibre à 0 °C vaut : $K_e = 10^{-14}$, en déduire, à l'aide d'un tableau d'avancement, les concentrations en ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- à l'équilibre.

Application directe

On considère l'équilibre d'estérification : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
de constante de réaction $K^o(T = 273 \text{ K}) = 4$.

 Contrairement à tous les cas que l'on rencontrera en chimie des solutions, dans cette réaction, l'eau est présente en petite quantité : ce n'est pas un solvant !

- Q1. Donner l'expression du quotient réactionnel à l'équilibre, en fonction des fractions molaires $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ des différentes espèces.
- Q2. Donner de même l'expression du quotient à l'équilibre de la réaction inverse, et calculer la valeur de la constante K_{-1} de cette réaction inverse (hydrolyse de l'ester).
- Q3. On introduit initialement une mole d'acide éthanoïque et une mole d'éthanol : à l'aide d'un tableau d'avancement, et de K^o , déterminer l'avancement ξ_{eq} et la composition du mélange à l'équilibre .