

Transformation et équilibre chimique

Au programme

Savoirs

- ◇ 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.
- ◇ Identifier un état d'équilibre chimique.

Savoir-faire

- ◇ Déterminer une constante d'équilibre.
- ◇ Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
- ◇ Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.



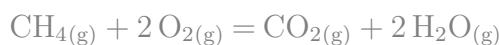
Sommaire

I Avancement d'une réaction	2
A Présentation	2
B Coefficients stœchiométriques algébriques	3
II États d'équilibre et final d'un système chimique	3
A Réactions totale et limitée	3
B Quantifications de l'avancement	5
C Quotient de réaction	6
D Constante d'équilibre	7
III Évolution d'un système chimique	8
A Quotient réactionnel et sens d'évolution	8
B Cas des ruptures d'équilibre	9
C Résumé	10

I Avancement d'une réaction

A Présentation

On considère la réaction de combustion du méthane :



Lorsqu'une molécule de méthane réagit, deux molécules de dioxygène sont consommées et il se crée une molécule de dioxyde de carbone et une d'eau. Cette réaction part de conditions initiales et avance dans le temps, jusqu'à ce qu'elle s'arrête. Pour rendre compte de cette évolution, on introduit une grandeur : l'avancement molaire.

Avancement molaire

La grandeur ξ est appelée **avancement molaire de la réaction**, et elle permet de suivre l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours d'une transformation chimique.

Unités

ξ est homogène à une quantité de matière et s'exprime en mol.

Ainsi, quand ξ (se prononce « ksi ») moles de CH_4 réagissent, 2ξ moles de O_2 sont consommées pour augmenter de ξ moles la quantité de matière de CO_2 et de 2ξ moles celle de l'eau.

On détermine cet avancement grâce à un **tableau d'avancement** :

Tableau d'avancement

Le **tableau d'avancement** est l'outil central pour étudier une réaction chimique. Il est composé de 3 ou 4 lignes, comprenant

- 1) L'équation bilan, équilibrée grâce aux nombres stœchiométriques ;
- 2) L'état initial de la réaction avec les quantités de matière des éléments ;
- 3) L'état en cours de réaction avec l'évolution des n déduite des nombres stœchiométriques ;
- 4) L'état final de la réaction avec les quantités de matières à l'instant final.

Équation		aA	+	bB	→	cC	+	dD
État	Avance ^t	$n(A)$		$n(B)$		$n(C)$		$n(D)$
Initial	$\xi = 0$	$n_0(A)$		$n_0(B)$		$n_0(C)$		$n_0(D)$
Interm.	ξ	$n_0(A) - a\xi$		$n_0(B) - b\xi$		$n_0(C) + c\xi$		$n_0(D) + d\xi$
Final	ξ_f	$n_0(A) - a\xi_f$		$n_0(B) - b\xi_f$		$n_0(C) + c\xi_f$		$n_0(D) + d\xi_f$

Remplissez le tableau suivant pour la combustion du méthane :

Équation		$\text{CH}_{4(g)}$	+	$2\text{O}_{2(g)}$	→	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
Initial	$\xi = 0$	$n_0(\text{CH}_{4(g)})$		$n_0(\text{O}_{2(g)})$		$n_0(\text{CO}_{2(g)})$		$n_0(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$
Interm.	ξ	$n_0(\text{CH}_{4(g)}) - \xi$		$n_0(\text{O}_{2(g)}) - 2\xi$		$n_0(\text{CO}_{2(g)}) + \xi$		$n_0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2\xi$

Quand on travaille à volume fixe, il peut être utile de travailler directement avec les concentrations, donc avec $c_i = n_i/V$ avec V le volume. On peut donc définir l'avancement volumique :

Avancement volumique

On définit x l'**avancement volumique** de la réaction, tel que

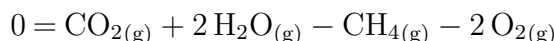
$$x = \frac{\xi}{V}$$

Unités

x est homogène à une concentration et s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B Coefficients stœchiométriques algébriques

Comme il est maintenant d'usage de le faire, on peut généraliser l'écriture d'une réaction en faisant passer tous les termes d'un même côté. Par exemple, pour la combustion du méthane :



Ceci fait apparaître les **coefficients stœchiométriques algébriques**, que l'on note ν_i (se lit « nu »). Une équation bilan peut donc se mettre sous la forme générale

$$\sum_i \nu_i X_i = 0$$

avec X_i les espèces intervenant dans la réaction. On a donc $\nu_i > 0$ si X_i est un produit, et $\nu_i < 0$ si c'est un réactif. Dans l'exemple de la combustion du méthane, on a

$$\begin{aligned} \nu_{\text{CH}_4} &= -1 \text{ et } \nu_{\text{O}_2} = -2 \\ \nu_{\text{CO}_2} &= 1 \text{ et } \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \end{aligned}$$

On peut donc généraliser la quantité de matière d'un composant directement avec les coefficients algébriques :

$$n(X_i) = n_0(X_i) + \nu_i \xi$$

avec $n(X_i)$ la quantité de matière de l'élément X_i , $n_0(X_i)$ sa quantité initiale et ξ l'avancement.

Transition

On peut trouver différents états finaux selon les propriétés des réactions et la composition initiale de celles-ci. Introduisons un peu de vocabulaire pour distinguer ces cas et les étudier.

II États d'équilibre et final d'un système chimique**A Réactions totale et limitée****Avancements final et maximal, réactions totale et limitée****Final ou maximal**

À l'état final, quel qu'il soit, les quantités des matières sont données par l'**avancement final** ξ_f . L'**avancement maximal** ξ_{max} est l'avancement obtenu quand au moins un des réactifs est épuisé.

Totale ou limitée

Quand $\xi_f = \xi_{\text{max}}$, la réaction est alors **totale**. Sinon, elle est **limitée**. Une réaction totale se note avec un signe \rightarrow .

II.A.1 Réaction totale

Reprenons l'exemple initial, et déterminons l'avancement final en supposant que l'on part avec

$$n_{\text{CH}_4}^0 = 2 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{O}_2}^0 = 3 \text{ mol}$$

et que la réaction est totale.

Réactif limitant

Pour trouver quel réactif est limitant, on cherche quelle expression entre $n_{\text{CH}_4}^0 - \xi_{\text{max}}$ et $n_{\text{O}_2}^0 - 2\xi_{\text{max}}$ donne le **plus petit** ξ_{max} .

◇ si CH_4 est limitant, alors $\xi_{\text{max}} = 2 \text{ mol}$;

◇ si O_2 est limitant, alors $\xi_{\text{max}} = 1,5 \text{ mol}$.

C'est donc le **dioxygène** qui est limitant, et l'avancement maximal est de 1,5 mol.

On complète alors le tableau d'avancement :

Équation		$\text{CH}_4(\text{g})$	+	$2\text{O}_2(\text{g})$	→	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Initial (mol)	$\xi = 0$	2		3		0		0
Interm. (mol)	ξ	$2 - \xi$		$3 - 2\xi$		$0 + \xi$		$0 + 2\xi$
Final (mol)	ξ_{max}	0,5		0		1,5		3

Il existe des situations où **tous les réactifs** sont limitant, c'est-à-dire que l'avancement maximal met à 0 toutes les quantités de matière dans l'état final. On dit alors que les réactifs ont été introduits en **proportions stœchiométriques** :

Proportions stœchiométriques

On dit que les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques si les quantités de matière de tous les réactifs s'annulent si l'avancement était maximal.

Proportions stœchiométriques

Si c'est le cas, alors les réactifs vérifient

$$\nu_a n_0(\text{A}) = \nu_b n_0(\text{B}) = \xi_{\text{max}}$$

$$\Leftrightarrow n_0(\text{B}) = \frac{\nu_a}{\nu_b} \text{A}$$

Réactions totales

Pour répondre à un exercice avec une réaction totale :

- 1) Dresser le tableau d'avancement ;
- 2) Écrire et équilibrer la réaction ;
- 3) Déterminer les quantités initiales des réactifs ;
- 4) Déterminer l'avancement maximal ;
- 5) Conclure.

Exercice

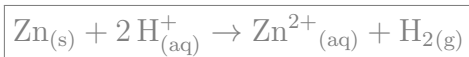
Lorsque l'on met du zinc solide dans une solution d'acide chlorhydrique, on observe un dégagement de dihydrogène et la formation d'ions zinc Zn^{2+} .

Le système initial est composé de 0,11 g de zinc et d'une solution de 20 mL d'acide chlorhydrique à $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Déterminer le volume de dihydrogène formé.

Le volume molaire des gaz est $24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, et la masse molaire du zinc est $M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On traduit l'énoncé avec l'équation



Les quantités initiales de réactifs sont

$$n_{\text{Zn}}^0 = \frac{m}{M(\text{Zn})} = 1,68 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{H}^{+}}^0 = [\text{H}^{+}]V = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

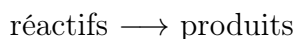
Équation		$\text{Zn}_{(\text{s})}$	+	$2 \text{H}_{(\text{aq})}^{+}$	\rightarrow	$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$\text{H}_{2(\text{aq})}$
Initial (mmol)	$\xi = 0$	1,68		100		0		0
Interm. (mmol)	ξ	$1,68 - \xi$		$100 - 2\xi$		ξ		ξ
Final (mmol)	ξ_{max}	0		96,64		1,68		1,68

On trouve l'avancement maximal $\xi_{\text{max}} = 1,68 \times 10^{-3} \text{ mol}$, et on obtient le volume de $\text{H}_{2(\text{g})}$ avec son volume molaire

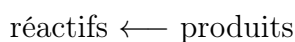
$$V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} V_m = 41 \text{ mL}$$

II.A.2 Réaction limitée

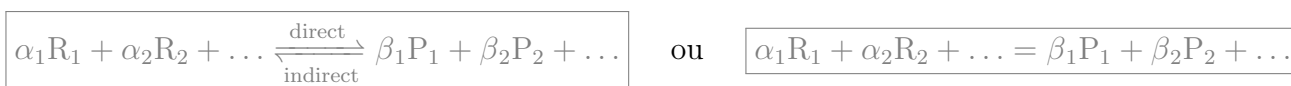
Une transformation limitée veut dire qu'il reste **toujours un peu de réactif et un peu de produit**. Ceci est possible puisqu'il peut se produire la réaction



mais dès que les produits sont présents, il peut aussi se passer



On dit alors qu'il y a **équilibre chimique** lorsque les **deux réactions ont des actions inverses l'une de l'autre**. On voit donc les écritures suivantes :



B Quantifications de l'avancement

Il y a d'autres grandeurs utilisées pour décrire l'avancement :

Taux de conversion, coefficient de dissociation et rendement

Taux de conversion

On définit le taux de conversion d'un réactif X_i comme

$$\tau(t) = \frac{n_{X_i}^0 - n_{X_i}(t)}{n_{X_i}^0}$$

Il vaut 0 à $t = 0$, et 1 s'il a complètement été consommé.

Coefficient de dissociation

Le coefficient de dissociation α est le taux de conversion dans le cas où **seul un réactif** se dissocie.

Rendement

Le rendement est le rapport entre l'avancement à un instant t et l'avancement *maximal* ξ_{\max} . On a

$$\eta = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

Transition

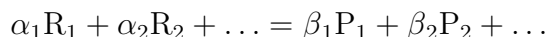
Nous cherchons donc un moyen de mettre en place des grandeurs pour déterminer le sens d'évolution d'un système en décrivant les actions des deux sens de la réaction.

C Quotient de réaction

Pendant une réaction chimique, réactifs et produits s'opposent dans leur action vis-à-vis de l'évolution du système. Pour quantifier la tendance évolutive de l'équation, on fait appel aux **activités** des éléments mis en jeu, *via* une grandeur appelée **quotient de réaction**.

Quotient de réaction

Soit une réaction



qui peut également s'écrire

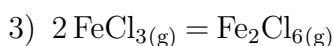
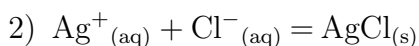
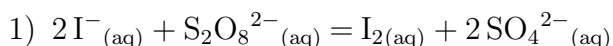
$$\sum_i \nu_i X_i = 0$$

Le quotient de réaction Q_r est alors

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

Exemples

Écrire les quotients de :



1)

$$Q_r = \frac{[I_2] \times [SO_4^{2-}]^2}{[I^-]^2 \times [S_2O_8^{2-}]}$$

2)

$$Q_r = \frac{c^{\circ 2}}{[Ag^+] \times [Cl^-]}$$

3)

$$Q_r = \frac{P_{Fe_2Cl_6}/P^\circ}{P_{FeCl_3}^2/P^{\circ 2}} = P^\circ \frac{P_{Fe_2Cl_6}}{P_{FeCl_3}^2}$$

D Constante d'équilibre

À l'équilibre chimique, les produits et réactifs se combinent dans des sens opposés tout à fait équilibrés. On définit donc la constante d'équilibre :

Constante d'équilibre

À toute réaction chimique est associée une grandeur appelée **constante d'équilibre**, notée K° , qui ne dépend **que de la réaction considérée et de la température**. Elle est égale au quotient réactionnel à l'équilibre chimique (état final) :

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

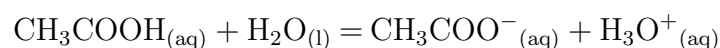
On l'appelle aussi la **relation de Guldberg-Waage** ou **loi d'action des masses**.

Le quotient de réaction va évoluer de telle sorte à être égal à la constante de réaction à l'équilibre : celle-ci permet de déterminer l'état d'équilibre du système, puisqu'elle donnera le lien entre les activités des composants à l'avancement final et donc la composition du système.

On constate assez évidemment que la constante d'équilibre d'une réaction écrite dans un sens est **l'inverse** de la constante d'équilibre de la même réaction écrite dans l'autre sens.

Exercice

Soit la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau :



de constante $K^\circ = 1,78 \times 10^{-5}$. On introduit $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide éthanóïque et on note V le volume de solution. Déterminer la composition à l'état final.

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	\rightarrow	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	c	excès		0	0
Interm.	x	$c - x$	excès		x	x
Final	$x = x_f$	$c - x_f$	excès		ξ_f	ξ_f

Par définition,

$$K^\circ = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{c^\circ [\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \frac{x_f^2}{c^\circ (c - x_f)}$$

$$\Leftrightarrow x_f^2 + K^\circ c^\circ x_f - c K^\circ c^\circ = 0$$

On simplifie les calculs en ignorant $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainsi ce polynôme a deux racines :

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

$$x_{f,1} = -1,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad x_{f,2} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$\underline{x_f = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Dans cet exemple, on pouvait effectuer une simplification en considérant la valeur de la constante d'équilibre. En effet, le fait que la constante d'équilibre soit petite veut dire l'équilibre va être atteint très vite, dès qu'un peu des produits sont formés et que le ratio de leurs activités sur celles des réactifs est égal à la constante d'équilibre. On a donc les propriétés suivantes sur la constante d'équilibre :

Constante d'équilibre et avancement

De manière qualitative, on a :

- ◇ si $K < 1$, la réaction est favorisée dans le sens \leftarrow , et si $K < 10^{-4}$, alors la réaction est **peu avancée** dans le sens \rightarrow ;
- ◇ si $K > 1$, alors la réaction est favorisée dans le sens \rightarrow , et si $K > 10^4$, alors la réaction est **totale** (ou quasi-totale) dans le sens \rightarrow .

Ainsi, dans l'exercice précédent, on sait que $x \ll c$ puisque $K \ll 10^{-4}$: on peut donc écrire

$$K = \frac{x_f^2}{c} \Leftrightarrow x_f = \sqrt{Kc} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Transition

Comment la connaissance de l'équilibre d'un système peut-elle alors nous permettre de prédire son avancée ?

III Évolution d'un système chimique

A Quotient réactionnel et sens d'évolution

Étant donné que la constante d'équilibre est égale au quotient réactionnel à l'équilibre, les activités des éléments chimiques vont évoluer de telle sorte à ce que le quotient réactionnel atteigne l'équilibre : s'il est inférieur à K° au départ, il doit augmenter au cours de la réaction et donc augmenter les produits et réduire les réactifs, et inversement. On retiendra

Sens d'évolution d'un système

- ◇ Si $Q_r < K$, la réaction se déroule dans le sens direct ;
- ◇ Si $Q_r > K$, la réaction se déroule dans le sens indirect ;

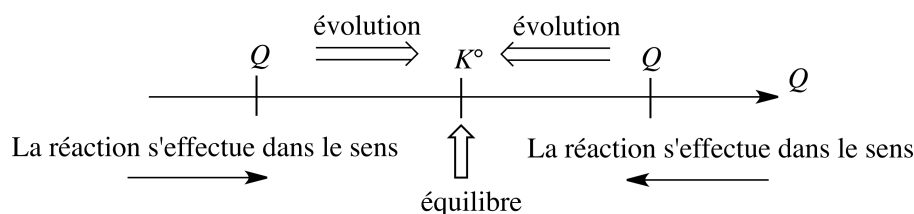
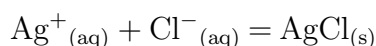


FIGURE 2.1

Prenons par exemple la réaction



$$K^\circ = 10^{9,7}$$

1) Si $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, alors

$$Q_{r,i} = \frac{c^{\circ 2}}{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i} = 10^6 < K^\circ$$

et la réaction se passe dans le sens direct : on forme du précipité.

2) Si $[Ag^+]_i = [Cl^-]_i = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, alors

$$Q_{r,i} = \frac{c^{\circ 2}}{[Ag^+]_i \times [Cl^-]_i} = 10^{12} > K^{\circ}$$

et la réaction se passe dans le sens indirect : on dissout le précipité.

Exercice

Soit la synthèse de l'ammoniac :



On introduit 3 mol de diazote, 5 mol de dihydrogène et 2 mol d'ammoniac sous une pression de 200 bars.

1) Déterminer les pressions partielles des gaz.

2) Dans quel sens se produit la réaction ?

1) Pour déterminer les pressions partielles, il nous faut la quantité de matière totale de gaz :

$$n_{\text{tot}} = 2 + 3 + 5 = 10 \text{ mol. On a donc}$$

$$p_{N_2} = x_{N_2} P = 60 \text{ bar} \quad p_{H_2} = x_{H_2} P = 100 \text{ bar} \quad p_{NH_3} = x_{NH_3} P = 40 \text{ bar}$$

2) Pour connaître le sens de réaction, il faut le quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{p_{NH_3}^2 \times p^{\circ 2}}{p_{N_2} \times p_{H_2}^3} = 2,7 \times 10^{-5}$$

Comme $Q_r < K$, la réaction se produit dans le sens **direct** : on consomme N_2 et H_2 et on produit NH_3 .

Tableau avancement et gaz

On remarque que pour déterminer l'avancement d'une réaction avec des gaz, il faut avoir à tout instant la **quantité de matière totale de gaz** pour calculer les pressions partielles nécessaires au calcul de l'activité de chacun des gaz : c'est pourquoi il est d'usage d'**ajouter une colonne** $n_{\text{tot,gaz}}$ **dans les tableaux d'avancement**.

Dans le cas de l'exercice précédent, on ferait donc :

Équation		$N_{2(g)}$	+	$3H_{2(g)}$	=	$2NH_{3(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	3		5		2	10
Interm. (mol)	ξ	$3 - \xi$		$5 - 3\xi$		$2 + 2\xi$	$10 - 2\xi$

B Cas des ruptures d'équilibre

Quand la réaction contient des **solides ou liquides purs**, les activités ne peuvent pas évoluer, elles **restent égales à 1**. Dans ce cas, on peut arriver à ce qu'on appelle une *rupture d'équilibre*. Regardons la réaction de dissolution du chlorure de sodium, de masse molaire $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:



On introduit 2,0 g de sel dans 100 mL d'eau. Déterminons l'état d'équilibre.

On introduit

$$n = \frac{m}{M(\text{NaCl})} = 0,034 \text{ mol}$$

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

La constante d'équilibre est

$$K^\circ = \frac{[\text{Na}^+] \times [\text{Cl}^-]}{c^{\circ 2}} = \frac{1}{c^{\circ 2}} \left(\frac{\xi_f}{V} \right)^2 \Leftrightarrow \boxed{\xi_f = V c^\circ \sqrt{K^\circ} = 0,57 \text{ mol}}$$

Or, l'avancement maximal théorique est $\xi_{\max} = 0,034 \text{ mol} < \xi_f$: on ne peut donc pas atteindre l'équilibre, le solide est **dissout en totalité**. On appelle ça une **rupture d'équilibre**.

C Résumé

