

**Compétences visées:**

- Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.
- Exprimer le quotient réactionnel.
- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
- Identifier un état d'équilibre chimique.
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

## Table des matières

<b>I Transformation et réaction chimique</b>	<b>3</b>
A Définitions importantes . . . . .	3
A-1 Transformation ou réaction ? . . . . .	3
A-2 Avancement d'une réaction et tableau d'avancement . . . . .	4
B Notion d'équilibre chimique . . . . .	5
B-1 Activité chimique et concentration . . . . .	5
B-2 Constante d'équilibre . . . . .	7
B-3 Quotient de réaction et sens d'évolution spontanée d'une réaction . . . . .	8
B-4 Détermination de l'état final d'une transformation chimique . . . . .	9

## I Transformation et réaction chimique

### A Définitions importantes

#### A-1 Transformation ou réaction ?

##### ■ Définition : Transformation chimique

Au cours d'une **transformation chimique**, l'arrangement des atomes/ions entre eux est modifié. Les entités chimiques sont modifiées mais pas les éléments.

Les transformations chimiques sont modélisées par des **réactions chimiques** au cours desquelles des **réactifs** sont consommés (disparaissent) afin de former des **produits** (qui apparaissent).

On symbolise une réaction chimique par une **équation bilan** de la forme :

##### ❖ Propriété : Équilibrage d'une équation bilan

Une équation bilan de réaction doit être **équilibrée**, c'est-à-dire contenir le **même nombre d'atomes** et de **charges** de part et d'autre de l'égalité.

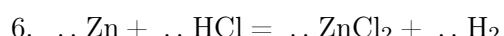
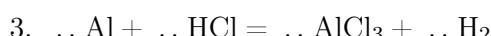
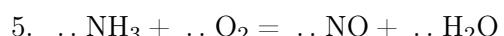
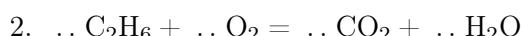
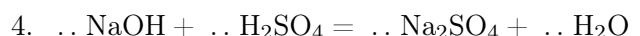
##### 💡 Remarque

Il est important de distinguer les différentes façons d'écrire une réaction chimique :

- L'**équation bilan**, écrite avec un signe  $=$ , exprime la conservation de la matière. Elle ne préjuge pas du sens réel de l'évolution chimique.
- L'**équation chimique**, écrite avec une flèche  $\rightarrow$ , indique un sens de transformation supposé, souvent celui dans lequel la réaction est réalisée expérimentalement.
- L'écriture avec une double flèche  $\rightleftharpoons$  est utilisée pour les **réactions réversibles** et traduit la possibilité d'évolution dans les deux sens.

#### ✍ Exercice 1 Équilibrer des équations chimiques (★)

**Q1** Équilibrer les équations chimiques suivantes en ajustant les coefficients stoechiométriques.



## A-2 Avancement d'une réaction et tableau d'avancement

### Définition : Avancement d'une réaction

L'avancement, noté  $\xi$ , est une grandeur qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours de la réaction chimique. Il s'exprime en mole. A l'état initial, il est égal à 0 et augmente au cours de la réaction pour atteindre sa valeur finale quand la réaction est terminée.

### Méthode : Utiliser un tableau d'avancement

Le tableau d'avancement est un outil qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques impliquées dans une transformation. Il se construit généralement en quatre lignes :

Avancement	$aA$	$bB$	$cC$	$dD$
État initial ( $\xi = 0$ )				
État intermédiaire ( $\xi$ )				
État final ( $\xi = \xi_f$ )				

TABLE 1 – Tableau d'avancement, cas général

### Étapes à suivre :

1. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique et identifier les coefficients stoechiométriques ( $a, b, c, d$ ).
2. Remplir les quantités initiales des réactifs et produits.
3. Introduire l'avancement  $\xi$  et exprimer les quantités en fonction de  $\xi$  à l'état intermédiaire.
4. Déterminer l'avancement final  $\xi_f$  selon les conditions du problème.
5. Calculer les quantités de matière à l'état final.

### Propriété : mélange stoechiométrique

Dans ce cas, **aucun réactif n'est en excès** et ils sont tous totalement consommés à la fin de la réaction.

### Exemple

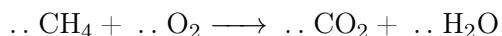
**Exemple :** dans la réaction acide-base entre l'acide chlorhydrique et la soude :



le mélange est stoechiométrique si on introduit 1 mole de HCl pour 1 mole de NaOH.

**Exercice 2****Combustion du méthane (★ ★)**

On considère la combustion complète du méthane selon la réaction :



On introduit dans un réacteur :

- $n_0 = 2,0$  mol de méthane ( $\text{CH}_4$ )
- $n_1 = 3,0$  mol de dioxygène ( $\text{O}_2$ )

**Q1** Équilibrer l'équation chimique de la réaction.

**Q2** Compléter le tableau d'avancement suivant :

Avancement	$\dots \text{CH}_4$	$\dots \text{O}_2$	$\dots \text{CO}_2$	$\dots \text{H}_2\text{O}$
État initial ( $x = 0$ )	2,0	3,0	0	0
État intermédiaire ( $x$ )	...	...	...	...
État final ( $x = x_f$ )	...	...	...	...

**Q3** Déterminer l'avancement maximal  $x_f$  de la réaction.

**Q4** Le réactifs sont-ils introduits en proportion stoechiométrique ?

**Q5** En déduire la quantité de  $\text{CO}_2$  formée à la fin de la réaction.

**Q6** Quelle est l'espèce limitante ? Justifier.

**Q7** Calculer la quantité de matière d'eau formée à la fin de la réaction.

## B Notion d'équilibre chimique

### B-1 Activité chimique et concentration

**Définition : Concentration molaire**

La **concentration molaire** d'une espèce chimique  $X$  en solution est définie par :

Elle s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}$  et représente une **grandeur mesurable expérimentalement** (par spectrophotométrie, conductimétrie, etc.).

## ■ Définition : Activité chimique

Elle tient compte :

- des interactions entre particules en solution,
- de la nature du solvant,
- de l'état physique de l'espèce (solide, liquide, gaz, soluté dissous...).

## ⚠ Attention : [H<sub>2</sub>O] !

Il est **INTERDIT** d'écrire [H<sub>2</sub>O] dans une expression de constante d'équilibre lorsque l'eau est le **solvant** !

L'eau, en tant que **liquide pur**, a une activité fixée à 1 :

**Ne jamais écrire [H<sub>2</sub>O] dans les produits ou réactifs dans ce cas.**

### 💡 Remarque

Dans le cas d'un **gaz parfait**, l'activité est proportionnelle à la **pression partielle** :

$$a(X(g)) = \frac{P_X}{P^\circ}$$

où  $P_X$  est la pression partielle du gaz  $X$  et  $P^\circ = 1$  bar est la pression de référence.

## PropertyParams : Lien activité/concentration

En solution diluée, on peut **approximer** l'activité d'une espèce dissoute par :

Cela permet d'écrire les constantes d'équilibre comme des rapports de concentrations, mais cela reste une approximation valable uniquement en milieu **dilué**.

## ⚠ Attention : Approximation faites dans la suite du cours

Dans la suite du chapitre, on suppose que l'eau (solvant) est en grande quantité et donc son activité (ou sa concentration) est constante et égale à 1 (celle d'un liquide pur).

### Définition : Equilibre chimique

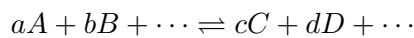
De nombreuses réactions chimiques ne sont pas totales : elles ne vont pas jusqu'à consommation complète des réactifs.

Au cours de ces réactions, **un équilibre chimique** finit par s'établir entre les espèces présentes, avant que l'avancement maximal ne soit atteint.

## B-2 Constante d'équilibre

### Définition : Constante d'équilibre

Lorsque l'équilibre d'une réaction chimique d'équation



est atteint, les concentrations d'équilibre  $[A_i]_{eq}$  des différentes espèces sont reliées par la relation :

où  $K$  est la constante d'équilibre qui ne dépend que de l'équation bilan de la réaction.

### Exercice 3 Calculs de constantes d'équilibres (★)

Dans diverses situations chimiques, il est important de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction pour comprendre dans quel sens la réaction est favorisée à température donnée.

On considère les réactions chimiques suivantes à l'équilibre, ainsi que les concentrations mesurées.

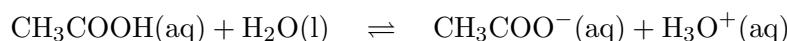
1. La dissociation du dioxyde de soufre dans l'air :



À l'équilibre, on mesure :

$$[\text{SO}_2]_{eq} = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{SO}]_{eq} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{O}_2]_{eq} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

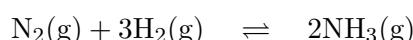
2. La réaction acido-basique entre l'acide acétique et l'eau :



À l'équilibre, on trouve :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. La synthèse de l'ammoniac (réaction de Haber) :



Les concentrations à l'équilibre sont :

$$[\text{N}_2]_{eq} = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{H}_2]_{eq} = 0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{NH}_3]_{eq} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Q1** Calculer la constante d'équilibre  $K_1$  de cette réaction.
- Q2** Calculer la constante d'équilibre  $K_2$  de cette réaction.
- Q3** Calculer la constante d'équilibre  $K_3$  de cette réaction.
- Q4** Que signifie le fait qu'une constante d'équilibre soit très faible ? Et une constante d'équilibre très élevée, que signifie-t-elle pour la réaction ?

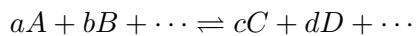
### B-3 Quotient de réaction et sens d'évolution spontanée d'une réaction

#### 💡 Remarque

Un système va toujours évoluer spontanément vers l'équilibre. Le sens d'évolution dépend de la stœchiométrie de la réaction mais également des conditions initiales.

#### ☰ Définition : Quotient de réaction

On considère un système au sein duquel a lieu une réaction chimique d'équation



Pour un état donné du système, pas nécessairement à l'équilibre, on peut calculer le quotient de réaction  $Q$  défini par :

On note généralement  $Q_0$  le quotient de réaction initial, calculable à partir des conditions initiales données par l'énoncé.

#### PropertyParams : Sens d'évolution spontanée d'une réaction

On peut prévoir le sens d'évolution d'un système physico-chimique hors d'équilibre par comparaison du quotient de réaction  $Q$  à la constante d'équilibre  $K$ .

- Si  $Q < K$ , le système évolue dans le sens direct (formation des produits) afin que  $Q$  augmente.
- Si  $Q > K$ , le système évolue dans le sens inverse (formation des réactifs) afin que  $Q$  diminue.
- Lorsque  $Q = K$ , le système est à l'équilibre chimique.

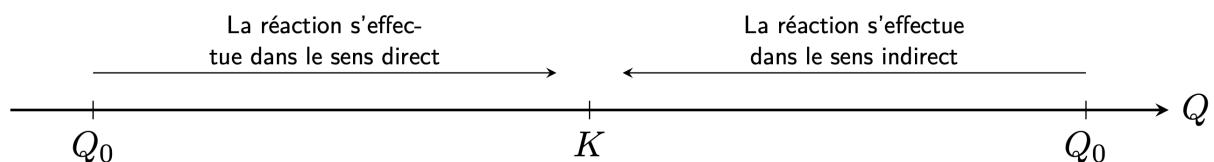
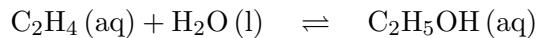


FIGURE 1 – cahier-de-prépa - D.Manuel

**Exercice 4****Évolution d'un système chimique en solution (★ ★)**

On considère la réaction suivante en solution aqueuse, à température constante  $T = 573\text{ K}$  :



La constante d'équilibre associée à cette réaction vaut :  $K = 4,0 \times 10^{-3}$ .

On introduit dans un bêcher, une mole de  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{aq})$  dissous dans un volume de solution de  $V = 100\text{ mL}$  et 3 moles de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$  dans un volume de  $V = 400\text{ mL}$ .

**Q1** Déterminer les concentrations initiales des constituants.

**Q2** Déterminer les concentrations des constituants dans le bêcher.

**Q3** Écrire l'expression du quotient de réaction initial  $Q_0$ , puis calculer sa valeur à l'aide des données.

**Q4** Comparer  $Q_0$  à  $K$ . En déduire si la réaction évolue spontanément, et dans quel sens.

#### B-4 Détermination de l'état final d'une transformation chimique

##### Propriété : État final d'une transformation chimique

L'état final d'un système chimique dépend de la valeur de la constante d'équilibre  $K$  ainsi que des conditions initiales (concentrations ou activités initiales). On distingue principalement trois cas typiques :

- Si  $K \ll 1$  : l'équilibre est fortement déplacé vers les **réactifs**. La réaction est **non quantitative**.
- Si  $K \approx 1$  : il y a des quantités comparables de réactifs et de produits à l'équilibre.
- Si  $K \gg 1$  : l'équilibre est fortement déplacé vers les **produits**. La réaction est **totale ou quantitative**.

##### Méthode : Détermination de l'état d'équilibre d'un système chimique

Connaissant l'équation de la réaction chimique et les conditions initiales, on peut déterminer l'état final d'un système en suivant les étapes suivantes :

1. **Écrire le tableau d'avancement** de la réaction, en introduisant l'avancement final  $\xi_f$ , afin d'exprimer les quantités de matière (ou concentrations) des différentes espèces à l'équilibre.
2. **Exprimer le quotient de réaction  $Q$**  à l'équilibre en fonction de  $\xi_f$ .
3. **Égaler le quotient de réaction à la constante d'équilibre  $K$**  :

$$Q(\xi_f) = K$$

Cela conduit en général à une **équation polynomiale** (souvent du second degré) à résoudre pour trouver l'avancement final  $\xi_f$ .

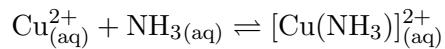
4. **Déterminer la solution physiquement acceptable** (la solution non absurde) en tenant compte des contraintes :

$$0 \leq \xi_f \leq \xi_{\max}$$

5. **En déduire les concentrations à l'équilibre** à l'aide des expressions du tableau d'avancement.

**Exercice 5** Étude d'un équilibre chimique en solution aqueuse (★ ★ ★)

On considère la formation du complexe  $[Cu(NH_3)]^{2+}$  (complexe fictif) en solution aqueuse selon l'équation chimique :



La constante d'équilibre de cette réaction est  $K = 25$  à  $T = 298\text{ K}$ .

On introduit dans un volume de  $V = 1,0\text{ L}$  :

$$[Cu^{2+}]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [NH_3]_0 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [[Cu(NH_3)]^{2+}]_0 = 0$$

**Q1** Selon vous, la réaction est-elle quantitative ? Pourquoi ?

**Q2** Établir le tableau d'avancement de la réaction et exprimer les concentrations à l'équilibre en fonction de l'avancement  $\xi$ .

**Q3** Écrire l'expression du quotient de réaction  $Q(\xi)$  à l'équilibre et en déduire l'équation à résoudre.

**Q4** Résoudre l'équation et déterminer l'unique valeur acceptable de  $\xi$ .

**Q5** Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre.

**Q6** Conclure sur le caractère quantitatif de la réaction.