

Transformations chimiques : prévision de l'état final d'un système – Chapitre 1 : Étude des systèmes siège d'une transformation chimique

I. Modélisation de la transformation chimique

1. Description d'un système physico-chimique
2. Modélisation d'une transformation par une réaction chimique
3. Stœchiométrie d'une réaction chimique et nombres stœchiométriques
4. Avancement de réaction et taux d'avancement
5. Avancement maximal et réactif limitant
6. Avancement à l'équilibre

II. Quotient de réaction

1. Activité d'une espèce physico-chimique
2. Quotient de réaction

III. Critère d'équilibre et d'évolution : loi de Guldberg et Waage

1. Constante standard d'équilibre
2. Critère d'équilibre : loi de Guldberg et Waage
3. Calcul de K° à partir de réactions référencées
4. Critère d'évolution spontanée

IV. Applications

1. Systèmes homogènes : équilibre toujours atteint
2. Systèmes hétérogènes : possibilité de rupture d'équilibre

Extrait du programme de seconde

Notions	Capacités exigibles
Description et caractérisation de la matière à l'échelle macroscopique	
<p>Corps purs et mélanges au quotidien : Espèce chimique, corps pur, mélanges d'espèces chimiques, mélanges homogènes et hétérogènes.</p> <p>Les solutions aqueuses, un exemple de mélange : Solvant, soluté. Concentration en masse, concentration maximale d'un soluté.</p>	<p>Identifier le soluté et le solvant à partir de la composition ou du mode opératoire de préparation d'une solution.</p> <p>Distinguer la masse volumique d'un échantillon et la concentration en masse d'un soluté au sein d'une solution.</p> <p>Déterminer la valeur de la concentration en masse d'un soluté à partir du mode opératoire de préparation d'une solution par dissolution ou par dilution.</p>
Transformation chimique	
<p>Modélisation macroscopique d'une transformation par une réaction chimique.</p> <p>Écriture symbolique d'une réaction chimique.</p> <p>Notion d'espèce spectatrice.</p> <p>Stœchiométrie, réactif limitant.</p>	<p>Modéliser, à partir de données expérimentales, une transformation par une réaction, établir l'équation de réaction associée et l'ajuster.</p> <p>Identifier le réactif limitant à partir des quantités de matière des réactifs et de l'équation de réaction.</p> <p>Déterminer le réactif limitant lors d'une transformation chimique totale, à partir de l'identification des espèces chimiques présentes dans l'état final.</p> <p>Modéliser, par l'écriture d'une équation de réaction, la combustion du carbone et du méthane, la corrosion d'un métal par un acide, l'action d'un acide sur le calcaire, l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydroxyde de sodium en solution.</p>

Extrait du programmes de première

Notions	Capacités exigibles
Suivi de l'évolution d'un système, siège d'une transformation	
Détermination de la composition du système initial à l'aide de grandeurs physiques : Relation entre masse molaire d'une espèce, masse des entités et constante d'Avogadro. Masse molaire atomique d'un élément. Volume molaire d'un gaz. Concentration en quantité de matière.	Déterminer la masse molaire d'une espèce à partir des masses molaires atomiques des éléments qui la composent. Déterminer la quantité de matière contenue dans un échantillon de corps pur à partir de sa masse et du tableau périodique. Utiliser le volume molaire d'un gaz pour déterminer une quantité de matière. Déterminer la quantité de matière de chaque espèce dans un mélange (liquide ou solide) à partir de sa composition. Déterminer la quantité de matière d'un soluté à partir de sa concentration en masse ou en quantité de matière et du volume de solution.
Suivi et modélisation de l'évolution d'un système chimique	
Évolution des quantités de matière lors d'une transformation. État initial, notion d'avancement (mol), tableau d'avancement, état final. Avancement final, avancement maximal. Transformations totale et non totale. Mélanges stœchiométriques.	Décrire qualitativement l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques lors d'une transformation. Établir le tableau d'avancement d'une transformation chimique à partir de l'équation de la réaction et des quantités de matière initiales des espèces chimiques. Déterminer la composition du système dans l'état final en fonction de sa composition initiale pour une transformation considérée comme totale. Déterminer l'avancement final d'une réaction à partir de la description de l'état final et comparer à l'avancement maximal.

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
Système physico-chimique Espèce physico-chimique. Mélange : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.
Bilan de matière d'une transformation Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques. Équation de réaction ; avancement, taux d'avancement, caractère total ou non d'une transformation.	Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique à partir d'informations fournies. Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans l'état final à partir de données expérimentales.
Évolution d'un système Activité, quotient de réaction. Constante thermodynamique d'équilibre K . Critère d'évolution.	Exprimer le quotient de réaction. Associer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre au caractère thermodynamiquement favorable ou non d'une réaction. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues.
Composition à l'état final État d'équilibre chimique d'un système, transformation totale.	Déterminer la composition du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Savoirs	Savoir-faire
<p>Modélisation d'une transformation chimique, équation de réaction, nombres stœchiométriques, avancement de réaction, taux d'avancement, réactif limitant.</p> <p>Caractère totale ou non d'une transformation.</p> <p>Activité d'une espèce physico-chimique, expression du quotient de réaction.</p> <p>Constante thermodynamique d'équilibre $^{\circ}$.</p> <p>Critère d'équilibre (loi de Guldberg et Waage).</p> <p>Critère d'évolution spontanée.</p>	<p>Savoir calculer des quantités de matière initiales et des concentrations initiales</p> <p>Remplir un tableau d'avancement.</p> <p>Déterminer l'avancement maximal et le réactif limitant.</p> <p>Écrire un quotient de réaction pour différents types de système (homogène, hétérogène, en solution, en phase gaz).</p> <p>Associer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre au caractère thermodynamiquement favorable ou non d'une réaction.</p> <p>Calculer des constantes thermodynamique d'équilibre à partir d'autres constantes standard d'équilibre.</p> <p>Déterminer l'avancement à l'équilibre dans le cas des systèmes gazeux, en solution homogène ou hétérogènes</p> <p>Prévoir le sens d'évolution d'un système.</p>

Extraits du rapport de jury du concours AGRO-VETO

- Il est utile de rappeler à un certain nombre de candidats que la valeur du quotient de réaction à l'instant initial n'a aucun lien avec la valeur de la constante d'équilibre.
- Pour déterminer le sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique, comparer la constante standard d'équilibre ou le quotient de réaction initial à 1 n'apporte aucune information. À juste titre, la majorité des candidats compare Q_r avec K° .
- De trop nombreux candidats ne semblent pas s'inquiéter de trouver des valeurs numériques de concentration supérieures à 10^2 mol.L^{-1} . Rappelons qu'une valeur supérieure à 55 mol.L^{-1} ne peut avoir aucune réalité physique dans une solution aqueuse puisque cette valeur représente la concentration de l'eau dans l'eau.
- Rappelons que l'activité d'un gaz parfait est égale au quotient de sa pression partielle par la pression standard, et que l'omission de la pression standard rend les expressions inhomogènes et pose problème lors de l'application numérique ($p^{\circ} = 1 \text{ "bar"}$), mais l'utilisation de l'équation d'état des gaz parfait impose que les pressions soient en pascal).



Cahier d'entraînement des prépas :

- Fiche 22 : tous les exercices de la fiche sauf les 22.5 et 22.6
- Fiche 23 : tous les exercices de la fiche (certains rejoignent ceux du chapitre 1 de thermodynamique en physique)
- Fiche 24 : exercices 24.1 à 24.12 (la loi de Guldberg et Waage est appelée loi d'action de masse)

I. Modélisation de la transformation chimique

1. Description d'un système physico-chimique

a. Définition

Définition :

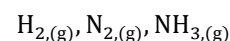
Un **système physico-chimique** correspond à un ensemble de constituants physico-chimiques susceptibles d'évoluer par des transformations physiques (changement d'état) ou chimiques (réactions chimiques). Ce système est supposé fermé **sans échange de matière** avec le milieu extérieur.

Les **espèces physico-chimiques** sont modélisées par leur **symbole chimique**, associé à leur **état physique** (solide, liquide, gaz ou solvaté). On utilisera souvent par abus de langage le terme espèce chimique.

Exemple :

Considérons une enceinte fermée contenant du dihydrogène, du diazote et de l'ammoniac, tous à l'état gazeux.

Le système est donc :



b. Grandeurs physiques décrivant la constitution d'un système

Pour décrire à l'échelle macroscopique un système chimique, où les espèces chimiques constituent un mélange de volume V , on a recours à des grandeurs caractéristiques intensives définies à partir de la quantité de matière entre autre et qui quantifient les espèces chimiques présentes selon leur état physique.

Etat physique de l'espèce chimique	Grandeur caractéristique dans le mélange	
$A_{(aq)}$, espèce en solution aqueuse valable aussi dans le cas d'autres solvant : $A_{(solvant)}$	$[A]$, concentration en quantité de matière en mol. L^{-1} $[A] = \frac{n(A)}{V}$	
$A_{(g)}$, espèce gazeuse	$p(A)$, pression partielle de l'espèce A dans le mélange en Pa ou bar	$p(A) = x(A) \times p$
	Avec : $x(A) = n(A)/n_{\text{tot, gaz}}$, fraction molaire de l'espèce A dans le mélange gazeux contenant une quantité de matière égale à $n_{\text{tot, gaz}}$. p la pression totale du mélange	
	Si le mélange est assimilé à un mélange idéal de gaz parfait, alors : $p(A) = \frac{n(A)RT}{V}$	

2. Modélisation d'une transformation par une réaction chimique

a. Transformation chimique et modèle de la réaction chimique

Définitions :

Une **transformation chimique** correspond **évolution** d'un système physico-chimique d'un **état initial** vers un **état final** avec disparition totale ou non d'espèces physico-chimiques et formation de nouvelles espèces physico-chimiques.

Une **réaction chimique** est un modèle pour rendre compte, au niveau macroscopique de la transformation du système.

L'**équation de la réaction** est l'écriture symbolique de la réaction chimique.

Le système chimique obtenu à l'issue de la transformation chimique est plus ou moins complexe et plusieurs modélisations peuvent souvent être envisagées. A notre niveau nous étudierons des situations pour lesquelles la modélisation par **une seule réaction chimique** sera envisageable (réaction permettant de former les espèces majoritairement obtenues).

3. Stœchiométrie d'une réaction chimique et nombres stœchiométriques

a. Notion de stœchiométrie

Lors d'une transformation chimique, les quantités de matières consommées des réactifs et les quantités de matière formées des produits dépendent les unes des autres. En effet, l'équation de réaction traduit une loi de conservation de la matière (conservation du nombre d'atomes de chaque élément chimique, conservation de la charge globale).

Définitions :

On appelle **stœchiométrie** les relations de proportionnalité qui existent entre les quantités de matière consommées des réactifs et entre les quantités de matière formées des produits lors d'une transformation chimique modélisée par une réaction chimique.

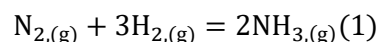
La stœchiométrie d'une réaction est matérialisée par les **nombres stœchiométriques** qui apparaissent dans l'équation de réaction.



- Plusieurs équations de réaction peuvent modéliser une même transformation chimique. L'usage courant utilise les entiers naturels les plus petits possibles.
- Les nombres stœchiométriques sont totalement indépendants de la quantité de matière introduite initialement dans le système. La stœchiométrie d'une réaction peut être de 1 pour 2, mais la quantité introduite peut très bien donner une proportion différente : un réactif sera ainsi en excès par rapport à l'autre (en défaut).

Suite de l'exemple :

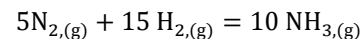
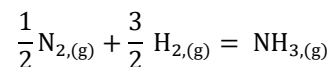
Une analyse du système précédent montre que lorsque 2 molécules de NH_3 apparaissent, alors simultanément, 1 molécule de N_2 disparaît et 3 molécules de H_2 disparaissent. On propose l'équation de réaction suivante :



La phrase précédente est toujours vraie si on multiplie les nombres stœchiométriques par n'importe quel nombre, \mathcal{N}_A par exemple :

2 moles de NH_3 apparaissent, ce qui entraîne simultanément, la disparition d'1 mole de N_2 disparaît et de 3 moles de H_2 .

L'équation de réaction (1) est une modélisation (parmi d'autres !) de la transformation. L'évolution du système peut tout aussi bien être décrite par :



Ces équations permettent d'écrire plusieurs relations entre quantité de matière, par exemple : $\frac{n(\text{N}_2)_{\text{consommé}}}{n(\text{NH}_3)_{\text{formé}}} = \frac{1}{2}$

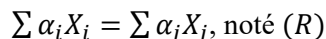


Exercice d'application 1

4. Avancement de réaction et taux d'avancement

a. Définition de l'avancement de réaction

Soit un système physico-chimique siège d'une transformation chimique modélisée par une réaction dont l'équation de est la suivante :



avec :

- X_i les réactifs de la réaction, X_j les produits de la réaction,
- α_i les nombres stœchiométriques correspondant aux réactifs, α_j les nombres stœchiométriques correspondant aux produits.

On note :

- n_{X_i} , la quantité de matière du réactif X_i à un instant quelconque de la transformation, n_{X_j} la quantité de matière du produit X_j à un instant quelconque de la transformation,
- $n_{X_i,0}$, la quantité de matière du réactif X_i introduit initialement, $n_{X_j,0}$, la quantité de matière du produit X_j introduit initialement.

Définition :

En prenant comme origine pour l'avancement de la réaction, l'instant initial, on peut définir l'avancement de réaction, noté ξ (ksi) de la manière suivante :

Ainsi pour chaque constituant il est possible d'exprimer sa quantité de matière à un instant quelconque en fonction de l'avancement de la réaction :

Pour le réactif X_i :

Pour le produit X_j :

b. Tableau d'avancement

Le tableau d'avancement décrit l'évolution des quantités de matières des réactifs et des produits de l'état initial à l'état final. Apprenons à le remplir sur l'exemple suivant.

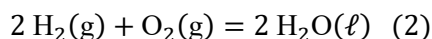
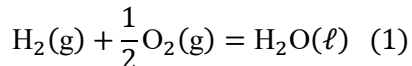
Équation		$N_{2,(g)} + 3H_{2,(g)} = 2NH_{3,(g)}$		
État	Avanc.	Quantités de matière (mol)		
introduit	$\xi_0 = 0$			
quelconque	ξ			
final	ξ_f			

c. Remarque très importante

 ξ dépend du choix d'écriture de l'équation de réaction

ξ dépend des nombres stoechiométriques utilisés pour modéliser la transformation. ξ dépend de la façon dont on a écrit (R), c'est-à-dire qu'il fait partie de la modélisation de la transformation et non pas de la modélisation du système.

Par exemple, si le système est un mélange de dihydrogène $H_2(g)$ et de dioxygène $O_2(g)$, que l'on présente face à une flamme, on forme de l'eau $H_2O(l)$. On peut donc modéliser la transformation de deux façons différentes :



Ces deux modélisations représentent aussi bien l'une que l'autre la réalité de la transformation du système, mais sont différentes. Elles ont chacune un avancement, notés ξ_1 et ξ_2 . On a $(2) = 2 \times (1)$. On peut écrire un tableau d'avancement pour chaque équation de réaction :

Équation		$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) \quad (1)$		
État	Avanc.	Quantités de matière (mol)		
introduit	$\xi_0 = 0$	$n_{H_2,0}$	$n_{O_2,0}$	$n_{H_2O,0}$
quelconque	ξ_1			

Équation		$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l) \quad (2)$		
État	Avanc.	Quantités de matière (mol)		
introduit	$\xi_0 = 0$	$n_{H_2,0}$	$n_{O_2,0}$	$n_{H_2O,0}$
quelconque	ξ_2			

Les quantités de matière ne dépendent pas du choix de la modélisation. On en déduit donc que $\xi_1 = 2\xi_2$.

d. Avancement maximal et réactif limitant

Définitions :

Une réaction est **totale** si à l'état final au moins l'un des réactifs est entièrement consommé, ce qui provoque l'arrêt de la réaction.



Exercice
d'application 2, 3

Cas particulier :

Pour déterminer l'avancement maximal, on cherche la valeur la plus basse de ξ pour qu'une des quantités de matière des réactifs soit nulle, les autres restant positives ou nulles. On en déduit le réactif limitant.

Définition : taux d'avancement ou degré d'avancement

5. Avancement à l'équilibre

Les réactions chimiques ne sont pas forcément totales, mais peuvent atteindre un état d'équilibre chimique, c'est-à-dire qu'au bout d'un temps infini, on n'atteint jamais l'avancement maximal.

Notion d'équilibre chimique :

Les réactions chimiques ne sont pas forcément totales, mais peuvent atteindre un état d'équilibre chimique, c'est-à-dire qu'au bout d'un temps infini, on n'atteint jamais l'avancement maximal.

Remarque :

L'état d'équilibre atteint par le système chimique est dit **dynamique**, la réaction chimique est dite **renversible** : la réaction a lieu dans les deux sens mais à l'équilibre la vitesse de production des produits est égale à la vitesse de production des réactifs : ainsi les quantités de matières des espèces restent constantes

Définitions :

6. Avancement volumique ξ_V ou x

Pour les réactions en solution, la concentration en quantité de matière, plus souvent appelée concentration, est une grandeur plus intéressante à manipuler que les quantités de matière $n(X)$.

Définition :

On définit alors l'avancement volumique, qu'on note souvent ξ_V ou x , par :



Ainsi, dans le cas où tous les constituants physico-chimiques sont en solution, on écrit un **tableau d'avancement volumique** : en utilisant les **concentrations** et l'**avancement volumique** à la place des quantités de matière et de l'avancement.

On peut aussi parler d'avancement volumique maximal, d'avancement volumique à l'équilibre.

Le taux d'avancement se définit aussi comme le rapport de l'avancement volumique par l'avancement volumique maximal

II. Quotient de réaction

L'objectif de la suite est de pouvoir connaître la composition d'un système siège d'une transformation chimique à l'état final. Pour cela nous devons définir des grandeurs utiles : l'activité d'une espèce physico-chimique et le quotient de réaction.

1. Activité d'une espèce physico-chimique

L'**activité** d'une espèce physico-chimique A , notée a , est une grandeur intensive, sans dimension, caractéristique du comportement de A dans le système. Elle traduit en quelque sorte la disponibilité de l'espèce pour une transformation chimique. L'expression de a dépend de l'état physique de A .

Espèce physico-chimique	Grandeur caractéristique dans le mélange	Activité
$A_{(\text{solvant})}$, $A_{(\text{aq})}$, espèce dissoute dans un solvant	Concentration en quantité de matière $[A]$	Expression valable en solution suffisamment diluée
$A_{(\text{g})}$ espèce en phase gaz, assimilée à un gaz parfait	Sa pression au sein du système, appelée pression partielle : p_A	Expression valable dans le cas des gaz parfaits
$A_{(\text{s})}$, espèce seule dans sa phase solide	—	
$A_{(\ell)}$, espèce seule dans sa phase liquide	—	
$A_{(\ell)}$, espèce constituant le solvant de la réaction (pour les réactions en solution)	—	

2. Quotient de réaction

Soit un système physico-chimique siège d'une transformation chimique modélisée par l'équation de réaction suivante :

$$\sum \alpha_i X_i = \sum \alpha_j X_j, \text{ noté } (R)$$

Avec :

- X_i les réactifs de la réaction, X_j les produits de la réaction,
- α_i les nombres stœchiométriques correspondant aux réactifs, α_j les nombres stœchiométriques correspondant aux produits.

On note :

- a_{X_i} , l'activité du réactif X_i et a_{X_j} , l'activité du produit X_j .

Quotient de réaction :

Le quotient de réaction Q_r , est une grandeur sans dimension, définie à chaque instant pour l'équation de réaction (R), par :



Exercice d'application 4

Propriété :

III. Critère d'équilibre et d'évolution : loi de Guldberg et Waage

1. Constante thermodynamique d'équilibre

Pour chaque équation de réaction, on peut définir une constante appelée constante thermodynamique d'équilibre de la réaction, notée K° .

Propriétés de la constante thermodynamique d'équilibre de réaction :

En particulier, la constante d'équilibre ne dépend pas des conditions initiales

2. Critère d'équilibre : loi de Guldberg et Waage

Le système est à l'équilibre chimique si l'avancement de la réaction ξ n'évolue plus alors que le système est composé à la fois de tous les réactifs et de tous les produits : $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$. Ainsi le quotient de réaction prend sa valeur à l'équilibre : $Q_r(\xi) = Q_r(\xi_{\text{eq}})$. Cette valeur à l'équilibre est liée à la constante standard de réaction par la loi de Guldberg et Waage :

À l'équilibre, les quantités de matière restent macroscopiquement constantes.

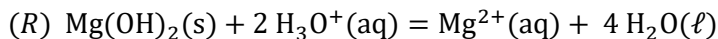
Loi de Guldberg et Waage :

3. Calcul de K° à partir de réactions référencées

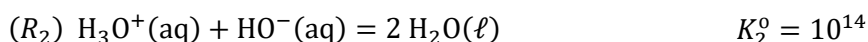
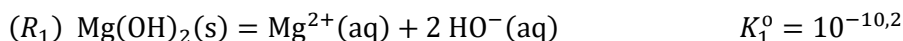
On ne vous donnera pas toujours toutes les valeurs des constantes d'équilibre de réaction dont vous avez besoin, il sera donc nécessaire de savoir les calculer à partir de valeurs de réactions référencées. Nous allons voir la méthode de calcul sur un exemple.

Exemple d'application :

Réaction notée (R) de constante thermodynamique d'équilibre inconnue notée K° :



Dans les tables thermodynamiques on donne les constantes d'équilibre des réactions suivantes :



On imagine alors un système à l'équilibre qui contient : $\text{Mg(OH)}_2(s)$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{HO}^-(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell)$

Les concentrations des différentes espèces vérifient donc les lois de Guldberg et Waage suivantes :

$$K_1^\circ = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{c^\circ{}^3} \quad K_2^\circ = \frac{c^\circ{}^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} \quad K^\circ = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{éq}} c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}$$

Trouvons le lien entre les différentes constantes de réaction :

On constate que la réaction (R) est combinaison linéaire de (R_1) et (R_2) car $(R) = (R_1) + 2(R_2)$ et que $K^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ{}^2$.

Généralisation :

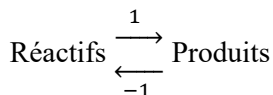


**Exercice
d'application 5**

4. Critère d'évolution spontanée

Si $Q_r(\xi) \neq K^\circ$, alors le système va évoluer de manière à ce que Q_r atteigne (quand cela est possible) la valeur K° .

Soit un système chimique, défini par une équation de réaction :



Pour un avancement quelconque, alors le système évolue spontanément (l'avancement de réaction évolue) tel que :

IV. Applications (exemples avec que des nombres stœchiométriques égaux à 1 et pas de produits introduits initialement)

Dans le cours, nous nous contenterons d'analyser des situations simples : nombre stœchiométriques égaux à 1 et uniquement les réactifs auront été introduits initialement. Les autres situations seront vues en exercices.

1. Systèmes homogènes : équilibre toujours atteint

a. Domaine de variation du quotient de réaction

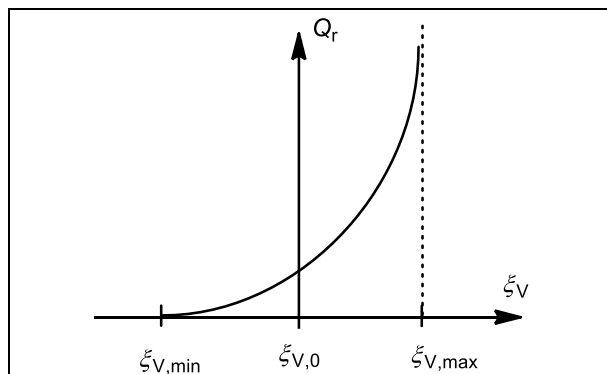


Figure 1 : $Q_r = f(\xi_V)$ pour un système homogène



L'avancement d'une réaction peut être négatif : si les produits ont aussi été introduits avec les réactifs de la réaction, alors la réaction peut très bien se produire en sens inverse.

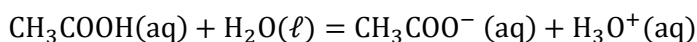
b. Équilibre toujours atteint pour un système homogène

c. Exemple d'application en solution aqueuse : sens d'évolution et détermination de l'état final du système

Pour la suite, nous utiliserons des notations suivantes :

- Concentration introduite d'une espèce A : c ou c_A ou c_0
- Concentration d'une espèce A à un instant quelconque : $[A]$
- Concentration d'une espèce A à l'équilibre : $[A]_{eq}$

On introduit dans un bécher d'eau de l'acide éthanóïque. La concentration introduite vaut $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La transformation observée peut se modéliser par une réaction acide-base d'équation :



Et de constante d'équilibre : $K^0 = 1,0 \cdot 10^{-4,8}$

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État	Avancement volumique	concentrations ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)			
introduit	0				
Etat quelconque	x ou ξ_V				



Exercice d'application 6

Quotient de réaction à un instant quelconque :

Sens d'évolution spontanée :

Calcul de x_{\min} et x_{\max} :

Détermination du système final : à l'équilibre chimique

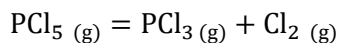


Si, lors de l'analyse du sens spontané d'évolution, on obtient une évolution dans le sens indirect, deux possibilités s'offrent à nous :

- Poser la loi de Guldberg et Waage sans tenir compte du fait que la réaction se déroule en sens inverse, déterminer l'avancement à l'équilibre : il sera négatif.
- Inverser l'écriture de l'équation de la réaction, inverser l'écriture du quotient de réaction et prendre une nouvelle constante d'équilibre $K^0_{\text{réaction inverse}} = 1/K^0$, puis résoudre la loi de Guldberg et Waage associé, l'avancement à l'équilibre sera cette fois-ci positif.

d. Exemple d'application en phase gaz

La décomposition du pentachlorure de phosphore peut se modéliser par une équation de réaction dont l'équation est la suivante :



Toutes les espèces chimiques seront considérées comme des gaz parfaits.

On note K° la constante d'équilibre de cette réaction. A 525 K, $K^\circ = 1,85$.

On introduit dans une enceinte fermée, initialement vide, $T = 525$ K maintenue constante, $n_0 = 1,00$ mol de PCl_5

Équation		$\text{PCl}_5 (\text{g}) = \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$			Total gaz
État	Avancement	Quantités de matière (mol)			
introduit	0				
Etat quelconque	ξ				

On cherche à déterminer les grandeurs caractéristiques de l'état final (pression partielle de chaque espèce chimique).

Quotient de réaction à un instant quelconque :

Sens d'évolution spontanée :

Calcul de ξ_{\min} et ξ_{\max} :

Quotient de réaction exprimé en fonction de l'avancement :

Méthode 1 : avec la définition de la fraction molaire

Méthode 2 : avec la loi des gaz parfait

Situation 1 : La pression totale maintenue constante $p_{\text{tot}} = 2,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (ceci est possible si le volume du système peut évoluer au cours de la réaction : réaction dans un récipient aux parois déformables ou mobiles)

Détermination du système final : à l'équilibre chimique

Situation 2 : Le volume de l'enceinte est maintenu constant $V = 2,0 \text{ L}$ (ceci va impliquer une évolution de la pression dans le système car la quantité de matière va évoluer pour un volume constant)

Détermination du système final : à l'équilibre chimique

2. Systèmes hétérogènes : possibilité de rupture d'équilibre

Propriété :



Exercice d'application 7

Exemple d'application : dissolution du chlorure d'argent dans un volume $V = 2 \text{ L}$

Équation		$\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^{+} + \text{Cl}_{(aq)}^{-}$		
État	Avancement	Quantité de matière (mol)		
introduit	0			
quelconque	ξ			

Un solide fait partie des espèces physico-chimiques, ainsi, on utilise un tableau d'avancement molaire (il n'est pas possible de parler de concentration d'un solide).

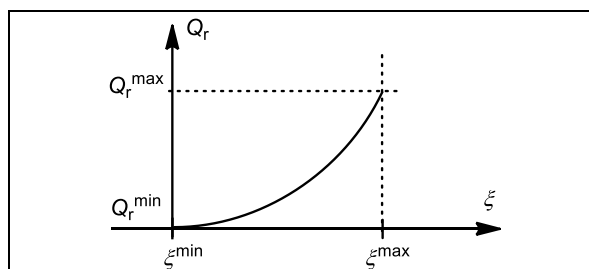


Figure 2 : $Q_r = f(\xi)$ pour un système hétérogène

La constante thermodynamique d'équilibre de cette équation de réaction vaut : $K^0 = 1,0 \cdot 10^{-9,7}$


Quotient de réaction à un instant quelconque :

Sens d'évolution spontanée :

Calcul de ξ_{\min} et ξ_{\max} :

Détermination du système final en supposant que l'équilibre chimique peut avoir lieu :

Premier cas : $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$



Deuxième cas : $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

