

Objectifs

→

Prérequis

- Avancement, tableau d'avancement
- Quotient de réaction Q_r .

1. Dissolution totale d'un soluté – Réaction totale (1^{re} SPÉ - T^{le} SPÉ - T^{le} STL)

- On souhaite étudier la dissolution totale de 64 mmol. de sulfate de fer (III) dans 1 L d'eau. Les produits ne sont pas présents au départ : il y a 0 mol. d'ions fer (III) et 0 mol. d'ions sulfate dissout. Le tableau d'avancement permet d'étudier cette réaction de dissolution. Le tableau d'avancement est le suivant :

Unité : mmol.		1 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$	→	2 $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	+	3 $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
État initial	x = 0	64		0		0
États intermédiaires	x	$64 - \mathbf{1} \cdot x$		$0 + \mathbf{2} \cdot x$		$0 + \mathbf{3} \cdot x$
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{max}} = 64$	$64 - \mathbf{1} \cdot x_{\text{final}} = 0$		$\mathbf{2} \cdot x_{\text{final}} = 128$		$\mathbf{3} \cdot x_{\text{final}} = 192$

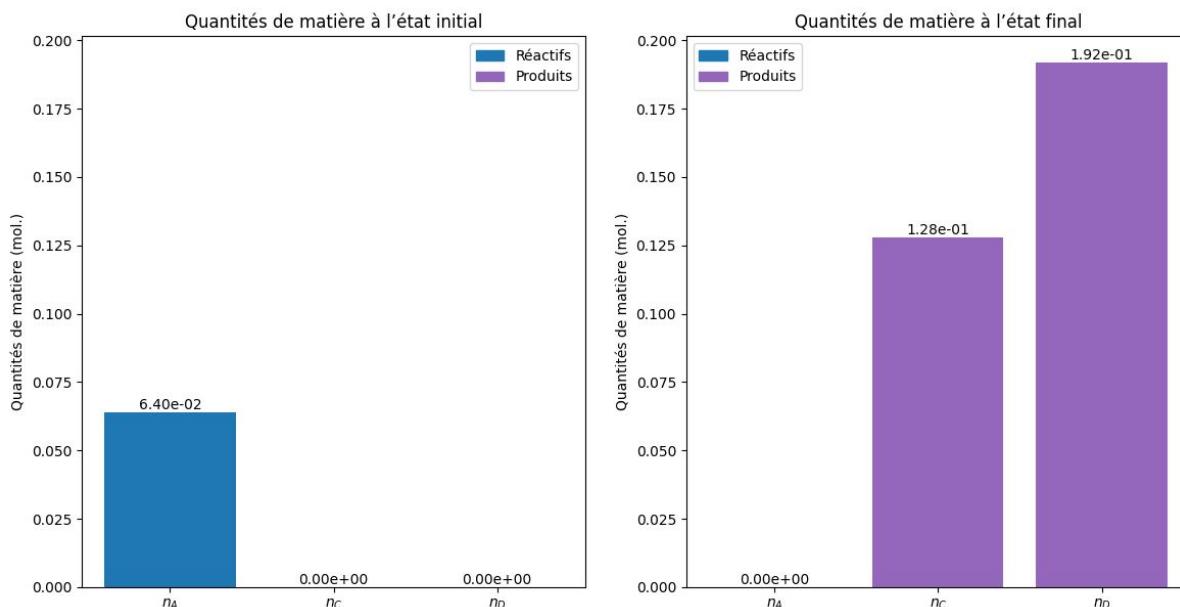
- Dans le cas d'une réaction totale, la réaction s'arrête lorsque le réactif limitant est entièrement consommé. La quantité de réactif limitant à l'état final est alors nulle.

L'état maximal du système est atteint lorsque l'un des réactif est absent du milieu réactionnel.

↳ On en déduit l'avancement maximal x_{max} de la réaction à l'état final : $64 - \mathbf{1} \cdot x_{\text{max}} = 0 \Leftrightarrow x_{\text{max}} = 64 \text{ mmol.}$

La réaction est totale lorsque l'état final est identique à l'état maximal, soit $x_{\text{final}} = x_{\text{max}}$.

Le système évolue jusqu'à la dissolution totale. (Rupture dans le sens direct.)



2. Réaction d'estérification – Notion d'équilibre (1^{re} SPÉ - T^{le} SPÉ - T^{le} STL)

- Dans la majorité des cas, on observe cependant que le système cesse d'évoluer avant d'atteindre l'état maximal. Dans le milieu réactionnel les réactifs et les produits sont tous présents : on parle d'équilibre chimique. C'est le cas par exemple des réactions d'estérification.
- On étudie la réaction en phase liquide entre l'éthanol et l'acide éthanoïque qui produit de l'éthanoate d'éthyle (un ester utilisé comme solvant) et de l'eau. On introduit initialement 100 mmol. de chaque réactif. Le tableau d'avancement est le suivant :

Unité : mmol.		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	+	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(l)}$	\rightleftharpoons	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_{2(l)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
État initial	$x = 0$	100		100		0		0
États intermédiaires	x	$100 - x$		$100 - x$		x		x
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{éq}} = 66$	33		33		66		66

Dans cette situation, les réactifs et les produits sont présents à l'état final. La réaction n'est pas totale, il s'agit d'un équilibre chimique.

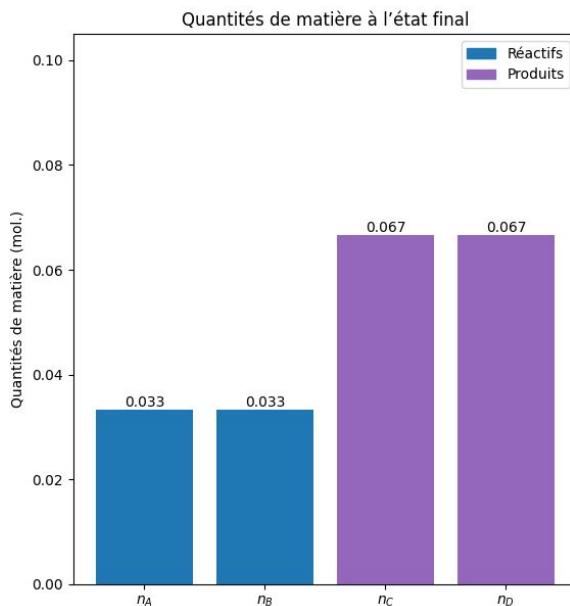
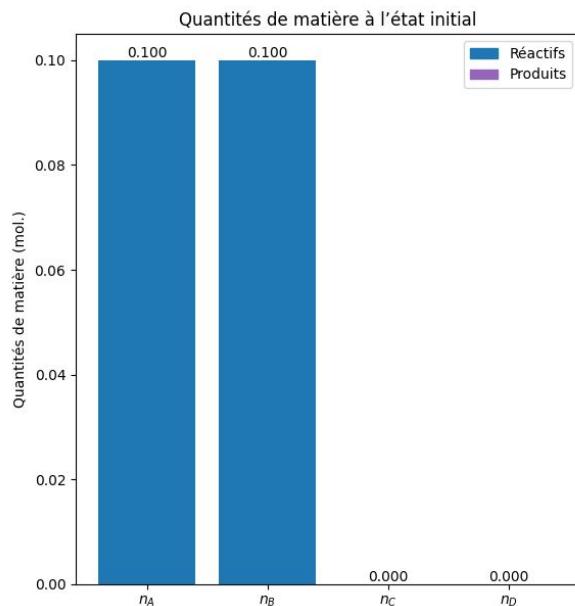
↳ Si la réaction avait été totale, l'avancement à l'état final aurait été : $x_{\text{final}} = x_{\text{max.}} = 100$.

La réaction est équilibrée lorsque l'état final est différent de l'état maximal, soit $x_{\text{final}} = x_{\text{éq}} < x_{\text{max.}}$.

- Pour un équilibre chimique, l'avancement à l'équilibre est inférieur à l'avancement maximal : $x_{\text{final}} = x_{\text{éq}} < x_{\text{max.}}$. On compare ces deux valeurs à l'aide du taux d'avancement τ : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max.}}}$. Ici, $\tau = \frac{66}{100} = 66\%$.

Réaction totale	Équilibre
$x_{\text{final}} = x_{\text{max.}}$	$x_{\text{final}} = x_{\text{éq}} < x_{\text{max.}}$
$\tau = 1$	$0 < \tau < 1$

Évolution dans le sens direct



3. Constante d'équilibre – Équilibre peu déplacé vers les produits (T^{le} SPÉ – T^{le} STL)

- L'étude d'un équilibre chimique exige de faire appel aux quotients de réaction Q_r . Ces grandeurs sans dimension caractérisent l'état d'un système chimique pour une composition donnée de celui-ci. Lors de la réaction, le système chimique évolue en sorte que le quotient de réaction Q , atteigne la valeur de la constante d'équilibre K , caractéristique de la réaction.

L'état final d'un système chimique à l'équilibre est caractérisé par l'équation : $Q_{r,\text{éq}} = K$.

- La réaction de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ avec l'eau est un équilibre. La constante de cet équilibre est $K_A = 1,7 \cdot 10^{-5}$. On fait réagir une quantité initiale 10 mmol. d'acide éthanoïque dans $V = 1 \text{ L}$ d'eau.

↳ Après avoir établi l'expression de Q_r en fonction de x , on résout $Q_r(x_{\text{éq}}) = K_A$. On détermine ainsi la valeur $x_{\text{éq}}$ de l'avancement à l'équilibre. Dans l'exemple étudié, on trouve $x_{\text{éq}} = 0,4 \text{ mmol}$.

Unité : mmol.		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$
État initial	$x = 0$	10		solvant		0		0
États intermédiaires	x	$10 - x$				x		x
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{éq.}} = 0,4$	$10 - 0,4 = 9,6$				0,4		0,4

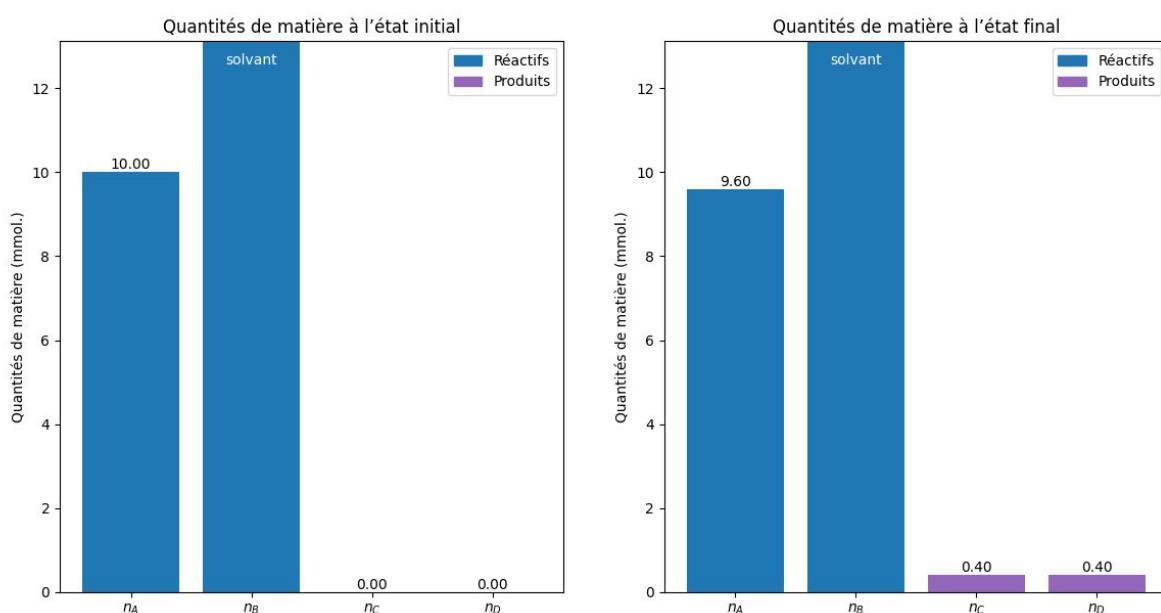
↳ Si l'état maximal avait été atteint, le taux d'avancement final aurait été : $x_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}$. Le taux d'avancement vaut donc : $\tau = \frac{0,4}{10} = 4\%$.

- Pour cette réaction, le taux d'avancement est faible. On dit que l'équilibre est peu déplacé. C'est généralement le cas des acides faibles dont la constante d'équilibre est $K_A \leq 10^{-3}$. Pour autant, ce n'est pas négligeable puisque on obtient ici $\text{pH} = 3,4$.

L'équilibre est peu déplacé lorsque $\tau \leq 0,1$.

On peut considérer que c'est généralement le cas lorsque $K \leq 10^{-3} - 10^{-4}$.

Évolution dans le sens direct



4. Équilibre quantitatif – Réaction quasi-totale (T^{le} SPÉ – T^{le} STL)

• À l'opposé, un équilibre peut être très déplacé. C'est le cas des équilibres redox, des réactions des acides forts avec l'eau ou des réactions de titrage.

• Les ions cuivre (II) oxydent le zinc métallique selon : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ avec $K = 10^{36,7}$.

↳ Ainsi, lorsqu'on plonge une lame de zinc de 76,5 mmol dans 100 mL d'une solution d'ions cuivre (II) de concentration en quantité de matière $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le tableau d'avancement est le suivant :

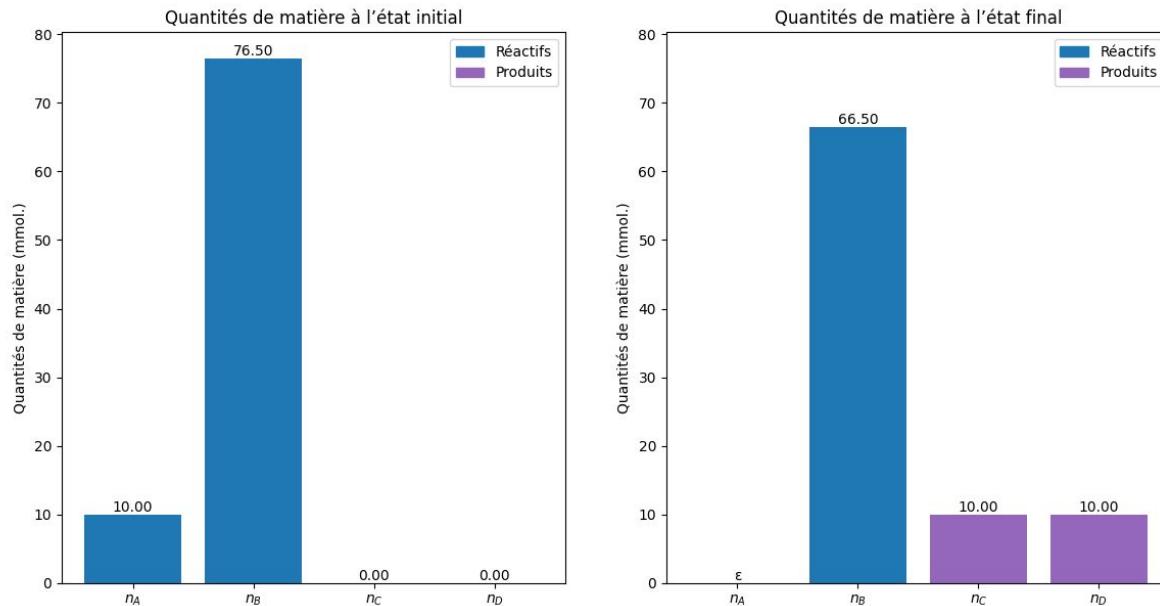
Unité : mmol.		$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	+	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
État initial	$x = 0$	10		76,5		0		0
États intermédiaires	x	$10 - x$		$76,5 - x$		x		x
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{éq}} = 10$	ε		66,5		10		10

↳ La constante d'équilibre très grande permet de considérer la réaction comme quasi totale. L'un des réactifs est donc en défaut.

↳ La lettre « ε » remplace le 0. Elle rappelle qu'il s'agit d'un équilibre, même si ce dernier est tellement déplacé que la réaction est quasi-totale à l'échelle macroscopique. À l'échelle microscopique la présence d'ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ne peut pas être exclue.

La réaction est quasi-totale lorsque $\tau \geq 0.99$. On dit que l'équilibre est quantitatif. On peut considérer que c'est généralement le cas lorsque $K \geq 10^3 - 10^4$.

Évolution dans le sens direct



5. Dissolution d'un soluté – Solution saturée (T^{le} STL)

- Aux réactions de dissolution sont aussi attachées des constantes d'équilibre. Ainsi, pour le chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$ avec $K_s = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

Pour connaître l'état final du système, il est nécessaire de comparer le quotient de réaction à l'état maximal $Q_{r,\max}$ avec la constante d'équilibre K_s :

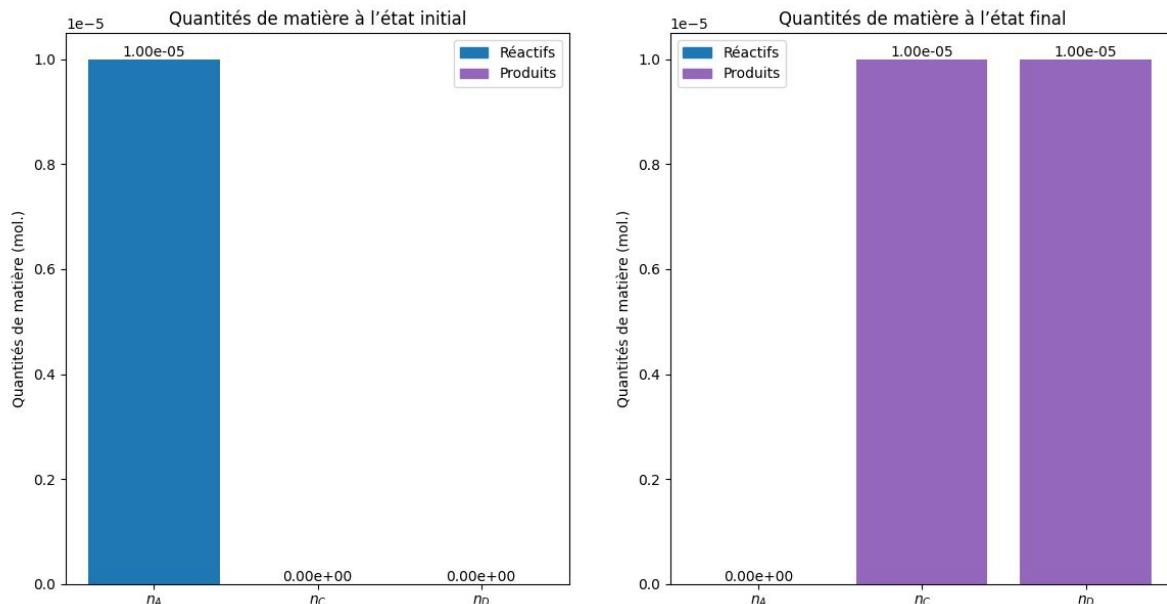
$Q_{r,\max} < K_s$	$Q_{r,\max} \geq K_s$
La réaction est totale ; l'équilibre est rompu. « → » dans l'écriture de l'équation de réaction.	L'équilibre peut être atteint. « ⇌ » dans l'écriture de l'équation de réaction.
Tout le soluté est dissout.	Il reste du soluté en solution, la solution est saturée.
L'avancement final x_f est déterminé par la disparition totale du soluté : $x_f = x_{\max}$.	L'avancement final x_f est déterminé par la résolution de l'équation $Q_r(x_{\text{eq}}) = K_s$: $x_f = x_{\text{eq}}$.

- On introduit une quantité $n(\text{AgCl}_{(s)}) = 10^{-5}$ mol. de chlorure d'argent dans 1 L d'eau.

Unité : mol.		$\text{AgCl}_{(s)}$	→	$\text{Ag}^{+}_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^{-}_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	10^{-5}		0		0
États intermédiaires	x	$10^{-5} - x$		x		x
État final	$x_{\text{final}} = x_{\max} = 10^{-5}$	0		10^{-5}		10^{-5}

- ↳ Le quotient de réaction à l'état maximal vaut : $Q_{r,\max} = 10^{-10}$.
Comme $Q_{r,\max} < K_s$, l'équilibre est rompu et la réaction est totale.

Le système évolue jusqu'à la dissolution totale. (Rupture dans le sens direct.)



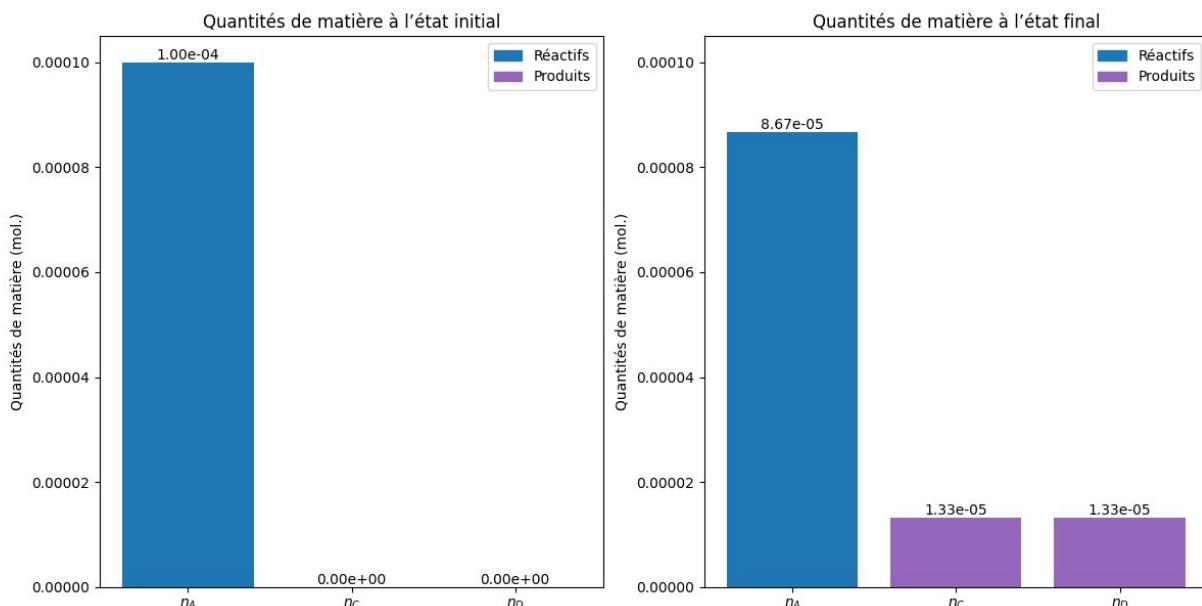
② On introduit une quantité $n(\text{AgCl}_{(s)}) = 10^{-4}$ mol. de chlorure d'argent dans 1 L d'eau.

Unité : mol.	$\text{AgCl}_{(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^{+}_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^{-}_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	10^{-4}	0	0	
États intermédiaires	x	$10^{-4} - x$	x	x	
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{éq.}} = 1.33 \cdot 10^{-5}$	$8.67 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-5}$	

↳ Ici, le quotient de réaction à l'état maximal vaut : $Q_{r,\text{max}} = 10^{-8}$.

Comme $Q_{r,\text{max}} \geq K_s$, l'équilibre est atteint et l'on doit résoudre $Q_r(x_{\text{éq.}}) = K_s$. C'est cette résolution qui permet de déterminer $x_{\text{éq.}} = 1.33 \cdot 10^{-5}$.

Le système évolue jusqu'à l'équilibre dans le sens direct. Saturation de la solution.



6. Déplacement d'un équilibre (T^{le} SPÉ - T^{le} STL)

7. Forcer la réaction inverse (T^{le} SPÉ - T^{le} STL)