

1. Transformations non totales

Pour une transformation chimique, il est possible de distinguer l'avancement final x_f de l'avancement maximal x_{max} .

Au cours de la transformation chimique, l'avancement augmente jusqu'à l'état final, où l'avancement n'évolue plus et sa valeur est x_f .

Dans le cas d'une transformation totale : $x_f = x_{max}$, la transformation n'évolue plus car l'un des réactifs est entièrement consommé.

Dans le cas d'une transformation non-totale, $x_f < x_{max}$. Il n'y a plus d'évolution du système, mais dans l'état final, il y a à la fois la présence des réactifs et des produits.

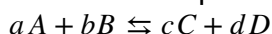
Il est utile de définir le **taux d'avancement final** ainsi : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

$\tau = 1$, pour une transformation totale

$\tau < 1$, pour une transformation non-totale

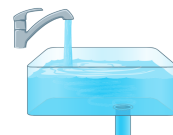
2. Équilibre dynamique

Une transformation non-totale est modélisée par deux réactions opposées l'une de l'autre.



Les réactifs (A et B) réagissent entre eux pour former les produits (C et D) et simultanément les produits (C et D) réagissent entre eux pour former (A et B).

Le système est à l'état **d'équilibre dynamique** si la vitesse de disparition de chaque espèce chimique est égale à sa vitesse d'apparition.



3. Quotient de réaction et constante d'équilibre

À chaque réaction chimique d'équation $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, on associe un quotient de réaction Q_r ,

(sans unité) défini par : $Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$

Au cours de la transformation, les concentrations des réactifs et des produits évoluent, le quotient d'équilibre Q_r évolue donc jusqu'à ce que l'équilibre dynamique soit atteint.

La valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre dynamique ne dépend pas de la composition initiale du système chimique. On note $K(T)$ et on l'appelle constante d'équilibre :

$$K(T) = \frac{[C]_f^c \times [D]_f^d}{[A]_f^a \times [B]_f^b}$$

Cette constante d'équilibre $K(T)$, associée à l'équation de la réaction, ne dépend que de la température.

4. Critère d'évolution du système chimique

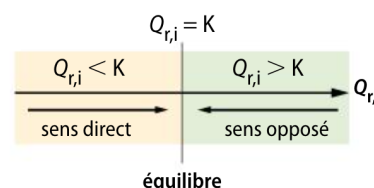
À l'état initial, on mélange A et B (éventuellement C et D sont déjà présents) avec des concentrations quelconques. Le quotient de réaction est :

$$Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c \times [D]_i^d}{[A]_i^a \times [B]_i^b}$$

Si $Q_{r,i} < K(T)$, alors le système évolue dans le sens d'une augmentation de Q_r , c'est-à-dire vers une augmentation des produits C et D et une consommation des réactifs A et B : La réaction évolue dans le sens direct.

Si $Q_{r,i} > K(T)$, alors le système évolue dans le sens d'une diminution de Q_r , c'est-à-dire vers une diminution des produits C et D et une augmentation des réactifs A et B : La réaction évolue dans le sens opposé.

Si $Q_{r,i} = K(T)$, alors le système est déjà à l'équilibre dynamique.



29 Donner l'expression des quotients de réaction associés aux réactions suivantes.

- $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(\text{s})}$
- $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$
- $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_{2}\text{O}_{8}^{2-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_{4}^{2-}_{(\text{aq})}$

30 Donner les expressions des quotients de réaction des réactions suivantes :

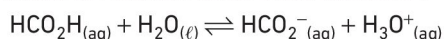
- $\text{HF}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{F}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$
- $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Fe}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$

Pour info



Le fluorure d'hydrogène HF est l'un des composés les plus dangereux qui soient !

31 On étudie la réaction acide-base suivante :



La constante d'équilibre vaut $K = 1,8 \times 10^{-4}$.

La composition initiale d'un mélange est :

- $[\text{H}_3\text{O}^+]_i = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $[\text{HCO}_2^-]_i = 7,7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $[\text{HCO}_2\text{H}]_i = 4,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

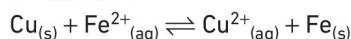
■ Calculer le quotient de réaction initial et en déduire le sens d'évolution spontanée du système.

32 Dans un bécher, on introduit :

- 0,15 g de poudre de fer ;
- 0,15 g de poudre de cuivre ;
- 25 mL d'une solution contenant des ions Fe^{2+} de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- 25 mL d'une solution contenant des ions cuivre Cu^{2+} de concentration $c_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



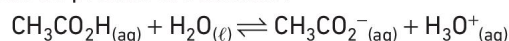
Il se produit la réaction :



Sa constante d'équilibre est égale à $K = 1,0 \times 10^{-26}$.

■ Calculer le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$ et en déduire le sens d'évolution spontanée du système.

33 L'équilibre chimique est atteint dans une solution dans laquelle se produit la réaction :

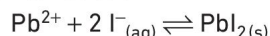


Les concentrations des espèces valent :

- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = 8,74 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

■ Calculer la constante d'équilibre $K(T)$.

34 L'ion iodure et l'ion plomb (II) réagissent dans l'eau en formant un précipité de chlorure de plomb selon la réaction :



On introduit dans 1,0 L d'eau :

- 0,020 mol de Pb^{2+} ;
- 0,040 mol de I^- .

À l'état final d'équilibre, les concentrations valent :

- $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = 1,26 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $[\text{I}^-]_{\text{eq}} = 2,52 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

a. La réaction est-elle totale ?

b. Calculer le taux d'avancement final τ_f .

c. Calculer la constante d'équilibre $K(T)$.

40 Évolution d'un système

Effectuer un calcul

La constante d'équilibre de la réaction acide-base entre l'ammoniaque $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ et l'eau vaut $K = 1,6 \times 10^{-5}$.

On réalise les trois mélanges suivants.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
$[\text{NH}_3]_i$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	?
$[\text{HO}^-]_i$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$2,1 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-4}$
$[\text{NH}_4^+]_i$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$2,1 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-4}$

a. Pour les mélanges 1 et 2, déterminer le sens d'évolution spontanée du système.

b. Pour le mélange 3, calculer $[\text{NH}_3]_i$ pour que le système soit à l'équilibre.

41 Évolution et oxydoréduction

Effectuer un calcul

La réaction $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Sn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ a une constante d'équilibre K égale à $8,1 \times 10^{15}$.

On réalise les trois mélanges suivants.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
$[\text{Cu}^{2+}]_i$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$	?
$[\text{Sn}^{2+}]_i$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$7,8 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$

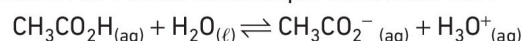
a. Pour les mélanges 1 et 2, déterminer le sens d'évolution spontanée du système.

b. Pour le mélange 3, quelle devrait être la valeur de $[\text{Cu}^{2+}]_i$ pour que le système soit à l'équilibre ? Est-elle acceptable ?

49 Quotient de réaction et taux d'avancement

Effectuer un calcul

La réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau est :



Trois solutions d'acide éthanoïque de concentration c sont préparées. On mesure leur pH à l'équilibre.

Solution	S_1	S_2	S_3
c (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$
pH	3,4	3,9	4,5

a. Calculer le taux d'avancement de la réaction pour chacune des trois solutions. Commenter le résultat.

b. Calculer le quotient de réaction à l'équilibre pour chacune des trois solutions. Commenter le résultat.

