LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

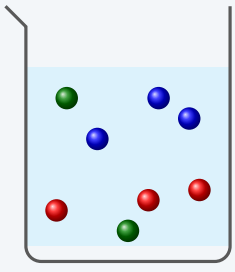
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

SA1

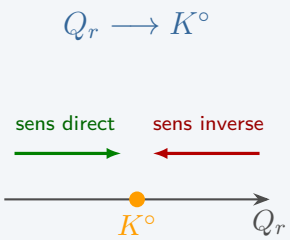
CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Système fermé siège d'une transformation chimique

Système physico-chimique — Composition — Avancement — Activité et quotient de réaction — Constante d'équilibre — État final — L'eau solvant



système fermé



> *Je suis de ceux qui pensent que la science a une grande beauté.*
>
> — Marie Curie, conférence « L'avenir de la culture », Madrid (1933)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Avancement et quotient de réaction »

SA1 — Transformation chimique

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Décrire un système physico-chimique : espèces, phases, grandeurs intensives et extensives, composition.
- Modéliser une transformation par une réaction ; écrire un tableau d'avancement et identifier le réactif limitant.
- Exprimer l'activité d'une espèce et le quotient de réaction ; énoncer la loi d'action de masse.
- Prévoir le sens d'évolution en comparant Q_r et K°.
- Déterminer l'état final : équilibre chimique ou transformation totale (y compris la rupture d'équilibre).
- Proposer des moyens d'optimiser un procédé en agissant sur K° ou sur Q_r.
- Expliquer les propriétés de l'eau solvant : polarité, pouvoir dissociant, solvatation.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Avancement et quotient de réaction » permet de faire varier les quantités initiales et la constante d'équilibre et de suivre en direct le quotient de réaction jusqu'à l'état final.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Description d'un système physico-chimique . . . 3
I.1 Système, espèces et phases . . . 3
I.2 Les différentes transformations . . . 3
I.3 Grandeurs de composition . . . 4
II Modélisation d'une transformation par une réaction . . . 5
II.1 Équation de réaction et avancement . . . 5
III Activité, quotient de réaction et constante d'équilibre . . . 6
III.1 Activité d'une espèce . . . 6
III.2 Quotient de réaction . . . 6
III.3 Constante d'équilibre et critère d'évolution . . . 7
IV Détermination de l'état final . . . 9
IV.1 Méthode générale . . . 9
IV.2 Rupture d'équilibre . . . 10
IV.3 Résolution numérique : la dichotomie . . . 10
V Optimisation d'un procédé . . . 12
VI L'eau, solvant . . . 13
VII Synthèse . . . 13
VIII Exercices d'approfondissement . . . 14
IX Classiques des concours . . . 15

I Description d'un système physico-chimique

I.1 Système, espèces et phases

Définition — Système R

Un **système** est la partie de l'univers que l'on étudie ; le reste est le milieu extérieur. Il est

- **ouvert** s'il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur ;
- **fermé** s'il échange de l'énergie mais pas de matière ;
- **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie.

Dans tout ce chapitre, les systèmes étudiés sont **fermés**.

Définition — Espèce physico-chimique et phase R

- Une **espèce physico-chimique** est définie par sa formule et son état physique : $H_2O(l)$, $H_2O(g)$, $NaCl(s)$, $Na^+(aq)$…
- Une **phase** est une région de l'espace où les grandeurs intensives varient de façon continue. Un système à une seule phase est **homogène** ; sinon il est **hétérogène**.
- Un **corps pur** ne contient qu'une seule espèce chimique ; un **mélange** en contient plusieurs.

Remarque

L'eau salée est un mélange homogène (une phase liquide). L'eau contenant des glaçons est un corps pur hétérogène (deux phases). Un mélange d'eau et d'huile comporte deux phases liquides non miscibles.

I.2 Les différentes transformations

Définition — Transformations physique, chimique et nucléaire

- **Physique** : les espèces changent d'état ou de phase sans changer de nature (fusion, vaporisation, dissolution d'un gaz…).
- **Chimique** : de nouvelles espèces apparaissent ; les **éléments chimiques** et la **charge** sont conservés.
- **Nucléaire** : les noyaux sont modifiés ; les éléments eux-mêmes changent (fission, fusion, radioactivité).

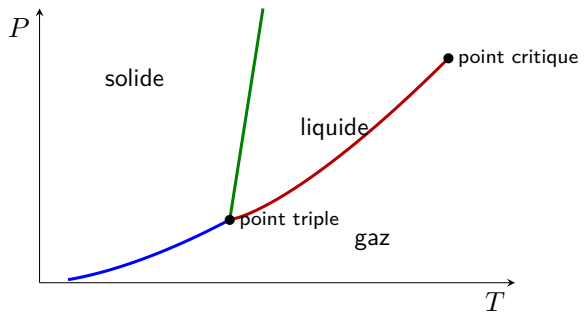


Fig. 1 : Allure du diagramme d'état (P, T) d'un corps pur : les courbes séparent les domaines d'existence des phases.

Ordres de grandeur

Pour l'eau : point triple $T_T = 273{,}16\,\mathrm{K}$, $P_T = 611\,\mathrm{Pa}$; point critique $T_C = 647\,\mathrm{K}$, $P_C = 22{,}1\,\mathrm{MPa}$. Au-delà du point critique, on ne distingue plus liquide et vapeur (état fluide supercritique). La courbe de fusion de l'eau a une pente $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} < 0$ (la glace est moins dense que l'eau liquide), exception partagée avec quelques corps (bismuth, gallium, silicium…).

I.3 Grandeurs de composition

Grandeurs de composition R

Pour une espèce A_i de quantité de matière n_i :

- **concentration** (molaire) d'un soluté dans une solution de volume V : $c_i = [A_i] = \dfrac{n_i}{V}$ en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$;
- **fraction molaire** dans une phase : $x_i = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot}}}$, avec $\sum_i x_i = 1$;
- **pression partielle** d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits : $P_i = x_i P = \dfrac{n_i RT}{V}$.

Loi de Dalton :

$$P = \sum_i P_i$$

Définition — Grandeurs intensives et extensives

Une grandeur **extensive** est proportionnelle à la taille du système (masse, volume, quantité de matière) ; une grandeur **intensive** ne l'est pas (température, pression, concentration, fraction molaire). Le quotient de deux grandeurs extensives est intensif.

Ordres de grandeur

- Volume molaire d'un gaz parfait : $V_m = \frac{RT}{P} = 24{,}8\,\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$ sous $1\,\mathrm{bar}$.
- Eau pure : $[\mathrm{H_2O}] = \frac{1000}{18} = 55{,}5\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Une solution est dite diluée pour $c \lesssim 0{,}1\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.
- Air sec : $x_{\mathrm{N_2}} \approx 0{,}78$, $x_{\mathrm{O_2}} \approx 0{,}21$, $x_{\mathrm{Ar}} \approx 0{,}01$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 Mélanges gazeux ✦✧✧✧✧

On donne $R = 8{,}314\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Q-1) Une bouteille de plongée de $12\,\mathrm{L}$ contient de l'air sous $200\,\mathrm{bar}$ à $20\,^\circ\mathrm{C}$. Calculer la quantité de matière et la masse d'air ($M = 29\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$).

Q-2) On introduit $2\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{H_2}$ et $32\,\mathrm{g}$ de $\mathrm{O_2}$ dans un récipient de $10\,\mathrm{L}$ à $300\,\mathrm{K}$. Calculer la pression totale, les fractions molaires et les pressions partielles.

Q-3) Calculer la pression partielle du dioxygène au niveau de la mer ($P = 1{,}0\,\mathrm{bar}$) puis au sommet du Toubkal ($P \approx 0{,}61\,\mathrm{bar}$). Commenter.

Correction

Q-1) $n = \dfrac{PV}{RT} = \dfrac{200 \times 10^5 \times 12 \times 10^{-3}}{8{,}314 \times 293} = 98{,}5\,\text{mol}$, soit $m = nM = 2{,}9\,\text{kg}$.

Q-2) $n_{H_2} = n_{O_2} = 1\,\text{mol}$: $P = \dfrac{2 \times 8{,}314 \times 300}{10 \times 10^{-3}} = 5{,}0\,\text{bar}$; $x_{H_2} = x_{O_2} = 0{,}5$; $P_{H_2} = P_{O_2} = 2{,}5\,\text{bar}$.

Q-3) $P_{O_2} = 0{,}21P$: $0{,}21\,\text{bar}$ puis $0{,}13\,\text{bar}$. La quantité de dioxygène inspirée à chaque respiration est réduite de près de 40 % en altitude.

II Modélisation d'une transformation par une réaction

II.1 Équation de réaction et avancement

Définition — Nombres stœchiométriques algébriques R

Une transformation chimique est modélisée par une **réaction** d'équation

$$0 = \sum_i \nu_i \, A_i$$

où les **nombres stœchiométriques algébriques** ν_i sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. Par exemple, pour $N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$: $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$, $\nu_{NH_3} = +2$.

Définition — Avancement R

L'**avancement** ξ (en mol) est défini par

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \, \xi(t)$$

Il est le même pour toutes les espèces. En solution de volume V constant, on utilise l'**avancement volumique** $x = \xi/V$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $[A_i] = [A_i]_0 + \nu_i \, x$.

☞ Méthode — Tableau d'avancement M

	$a\,A$	+	$b\,B$	=	$c\,C$
état initial	n_A^0		n_B^0		0
en cours	$n_A^0 - a\xi$		$n_B^0 - b\xi$		$c\xi$
état final	$n_A^0 - a\xi_f$		$n_B^0 - b\xi_f$		$c\xi_f$

L'**avancement maximal** ξ_{max} est la plus petite des valeurs $n_i^0/|\nu_i|$ parmi les réactifs : il correspond à la disparition du **réactif limitant**. Le **taux d'avancement** est $\tau = \xi_f/\xi_{max} \in [0, 1]$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- L'avancement n'est pas une quantité de matière d'une espèce : il faut multiplier par $|\nu_i|$.
- Les proportions initiales sont **stœchiométriques** si $n_A^0/a = n_B^0/b$: les deux réactifs sont alors limitants simultanément.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 Réactif limitant ✦✧✧✧✧

Q-1) Ajuster les équations : $C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$; $Fe^{2+} + MnO_4^- + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$.

Q-2) On mélange $2\,\text{mol}$ de N_2 et $3\,\text{mol}$ de H_2. La réaction $N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$ étant supposée totale, déterminer le réactif limitant, l'avancement maximal et la composition finale.

Correction

Q-1) $C_3H_8 + 5\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$; $5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \longrightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$ (conservation des éléments puis de la charge : $10 + (-1) + 8 = 17 = 15 + 2$).

Q-2) $n^0_{N_2}/1 = 2$ et $n^0_{H_2}/3 = 1$: H_2 est limitant, $\xi_{\max} = 1\,\text{mol}$. État final : $1\,\text{mol}$ de N_2, $0\,\text{mol}$ de H_2, $2\,\text{mol}$ de NH_3.

III Activité, quotient de réaction et constante d'équilibre

III.1 Activité d'une espèce

Définition — Activité (résultats admis) R

L'activité a_i est une grandeur sans dimension qui mesure la « disponibilité » d'une espèce pour réagir.

Espèce	Activité a_i
Solvant (l'eau en solution aqueuse diluée)	$a = 1$
Solide ou liquide seul dans sa phase	$a = 1$
Constituant d'un mélange liquide idéal	$a = x_i$ (fraction molaire)
Soluté en solution diluée	$a = \dfrac{[A_i]}{c^\circ}$, $\quad c^\circ = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Gaz (mélange idéal de gaz parfaits)	$a = \dfrac{P_i}{P^\circ}$, $\quad P^\circ = 1\,\text{bar}$

Remarque

Ces expressions sont des modèles idéaux. Pour une solution concentrée ($c \gtrsim 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ou un gaz sous forte pression, les interactions entre particules ne sont plus négligeables : on écrit $a_i = \gamma_i \frac{[A_i]}{c^\circ}$ (ou $a_i = \varphi_i \frac{P_i}{P^\circ}$), où le **coefficient d'activité** γ_i (de fugacité φ_i) tend vers 1 à dilution infinie. En MPSI, on prend toujours $\gamma_i = 1$. Attention : la pression standard vaut $1\,\text{bar} = 10^5\,\text{Pa}$, pas $1\,\text{Pa}$!

III.2 Quotient de réaction

Définition — Quotient de réaction R

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Exemple : pour $CH_3COOH(aq) + H_2O(l) = CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$,

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]\,c^\circ}.$$

L'eau, solvant, n'apparaît pas car son activité vaut 1.

III.3 Constante d'équilibre et critère d'évolution

Loi d'action de masse (Guldberg et Waage) R

À toute réaction est associée une **constante thermodynamique d'équilibre** $K^\circ(T)$, sans dimension, qui ne dépend que de la **température**. Lorsque le système est à l'équilibre chimique :

$$Q_{r,\text{éq}} = K^\circ(T)$$

Critère d'évolution R

- Si $Q_r < K^\circ$: le système évolue dans le **sens direct** (ξ augmente).
- Si $Q_r > K^\circ$: il évolue dans le **sens inverse** (ξ diminue).
- Si $Q_r = K^\circ$: il est à l'équilibre, aucune évolution macroscopique.

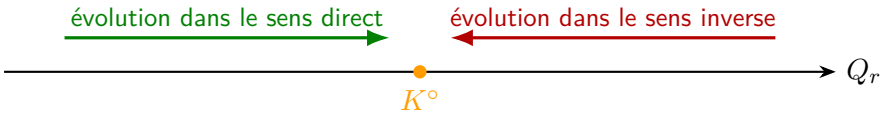


Fig. 2 : Le quotient de réaction évolue toujours vers la constante d'équilibre.

Remarque

Un équilibre dynamique. À l'échelle moléculaire, les deux sens de la réaction se produisent simultanément. Pour $N_2O_4 = 2\,NO_2$, la vitesse de dissociation est proportionnelle à $[N_2O_4]$ et celle de recombinaison à $[NO_2]^2$; l'équilibre est atteint lorsque ces deux vitesses sont égales : la composition n'évolue plus, mais les molécules continuent de réagir. Par ailleurs, K° ne renseigne pas sur la **vitesse** : une réaction très favorisée peut être bloquée cinétiquement (combustion du bois à l'air ambiant, chapitre CI1).

Ordres de grandeur

Les constantes d'équilibre s'étalent de 10^{-50} à 10^{50} environ : si $K^\circ \gg 1$, les produits sont majoritaires à l'équilibre ; si $K^\circ \ll 1$, ce sont les réactifs ; pour K° voisin de 1, réactifs et produits sont en quantités comparables.

Combinaison de réactions R D

Si l'équation (3) est la combinaison linéaire $(3) = \alpha\,(1) + \beta\,(2)$, alors

$$K_3^\circ = (K_1^\circ)^\alpha\,(K_2^\circ)^\beta$$

En particulier, la réaction inverse a pour constante $1/K^\circ$.

Démonstration. Les nombres stœchiométriques s'ajoutent avec les mêmes coefficients, donc $Q_3 = Q_1^\alpha Q_2^\beta$ pour toute composition ; à l'équilibre de (1) et (2), on obtient la relation entre constantes.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 Écrire une constante d'équilibre

Exprimer la constante d'équilibre des réactions suivantes en fonction des activités :

Q-1) $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$;

Q-2) $NH_3(aq) + H_2O(l) = NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$;

Q-3) $N_2(g) + 3\,H_2(g) = 2\,NH_3(g)$, d'abord avec les pressions partielles, puis avec les quantités de matière et la pression totale P.

Correction

Q-1) $K^\circ = \dfrac{P_{CO_2}}{P^\circ}$ (les solides ont une activité égale à 1).

Q-2) $K^\circ = \dfrac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]\,c^\circ}$ (l'eau, solvant, a une activité égale à 1).

Q-3) $K^\circ = \dfrac{P_{NH_3}^2\,P^{\circ 2}}{P_{N_2}\,P_{H_2}^3} = \dfrac{n_{NH_3}^2\,n_{tot}^2}{n_{N_2}\,n_{H_2}^3}\left(\dfrac{P^\circ}{P}\right)^2$ car $P_i = \dfrac{n_i}{n_{tot}}P$.

EXERCICE 4 Sens d'évolution

Pour $2\,SO_2(g) + O_2(g) = 2\,SO_3(g)$, $K^\circ = 3 \times 10^2$ à une certaine température. Un mélange contient les pressions partielles $P_{SO_2} = P_{O_2} = 0{,}2\,\text{bar}$ et $P_{SO_3} = 0{,}6\,\text{bar}$.

Q-1) Dans quel sens le système évolue-t-il ?

Q-2) Même question si l'on double toutes les pressions partielles (compression isotherme).

Correction

Q-1) $Q_r = \dfrac{0{,}6^2}{0{,}2^2 \times 0{,}2} = 45 < K^\circ$: évolution dans le sens direct.

Q-2) $Q'_r = \dfrac{1{,}2^2}{0{,}4^2 \times 0{,}4} = 22{,}5$: Q_r a été divisé par 2, l'évolution dans le sens direct est encore plus marquée. La compression favorise le sens qui diminue la quantité de gaz.

EXERCICE 5 Le solide va-t-il se dissoudre ?

Le chlorure de plomb se dissout selon $PbCl_2(s) = Pb^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$, $K^\circ = 1{,}6 \times 10^{-5}$. On place un peu de $PbCl_2(s)$ dans une solution contenant des ions Pb^{2+} à la concentration c et des ions Cl^- à la concentration $2c$.

Q-1) Exprimer le quotient de réaction initial. La masse de solide intervient-elle ?

Q-2) À quelle condition sur c le solide commence-t-il à se dissoudre ? Application : $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis $c = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Correction

Q-1) $Q_{r,i} = \dfrac{c\,(2c)^2}{c^{\circ 3}} = \dfrac{4c^3}{c^{\circ 3}}$: le solide (activité 1) n'intervient pas, quelle que soit sa masse.

Q-2) Dissolution (sens direct) si $Q_{r,i} < K^\circ$, soit $c < (K^\circ/4)^{1/3}\,c^\circ = 1{,}6 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le solide se dissout ; pour $c = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} > K^\circ$: il ne peut pas se dissoudre, c'est au contraire du $PbCl_2$ qui précipite (chapitre SA4).

IV Détermination de l'état final

IV.1 Méthode générale

Avancement final R

On note $\xi_{\max}$ l'avancement maximal (épuisement du réactif limitant) et $\xi_{\text{éq}}$ la solution de $Q_r(\xi) = K^\circ$. L'avancement final est

$$\xi_f = \min\left(\xi_{\max},\, \xi_{\text{éq}}\right)$$

Si $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\max}$, la transformation est **équilibrée** ; sinon elle est **totale** et la loi d'action de masse ne s'applique pas dans l'état final. Lorsque le réactif limitant est un soluté ou un gaz, son activité ne peut s'annuler : la transformation ne peut alors pas être rigoureusement totale.

☞ Méthode — Déterminer l'état final M

1. Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ et le comparer à K° : sens d'évolution.
2. Écrire le tableau d'avancement.
3. Si toutes les espèces peuvent coexister, résoudre $Q_r(\xi_f) = K^\circ$: l'état final est un **état d'équilibre**.
4. Si cette équation n'a pas de solution physique (un réactif s'épuise, un solide disparaît), l'évolution s'arrête à $\xi_f = \xi_{\max}$: la transformation est **totale** (cas de la **rupture d'équilibre**).

Réactions quasi totales et très peu avancées R

- Si $K^\circ \gg 1$ (en pratique $K^\circ > 10^4$), on suppose la réaction **quasi totale** : on calcule l'état final avec $\xi_f \approx \xi_{\max}$, on note ε la trace du réactif limitant, on la calcule grâce à K°, et on **vérifie** qu'elle est négligeable.
- Si $K^\circ \ll 1$ (en pratique $K^\circ < 10^{-4}$), la réaction est **très peu avancée** : on suppose $\xi_f \ll n_i^0$ pour simplifier l'équation, puis on vérifie.

Origine du seuil 10^4 D. Pour $A + B = C + D$ partant de n_0 de A et de B, on qualifie la réaction de quantitative s'il reste au plus 1 % des réactifs. À l'équilibre, $K^\circ = \frac{n_C\,n_D}{n_A\,n_B} \geq \frac{(0{,}99\,n_0)^2}{(0{,}01\,n_0)^2} \approx 10^4$. Ce critère n'est qu'indicatif : il dépend de la stœchiométrie et des proportions initiales, d'où la nécessité de vérifier *a posteriori*. Le seuil dépend aussi de l'exigence choisie :

Fraction de réactif transformée	90 %	97 %	99 %	100 %
K° minimal ($A + B = C + D$, mélange équimolaire)	$\approx 10^2$	$\approx 10^3$	$\approx 10^4$	$\to \infty$

☞ Méthode — Utiliser l'approximation quasi totale M

Exemple. Dans $1\,\mathrm{L}$, on mélange $0{,}20\,\mathrm{mol}$ d'acide éthanoïque et $0{,}10\,\mathrm{mol}$ d'ions HO^- : $CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$, $K^\circ = 10^{9{,}2}$.

1. Réactif limitant HO^- : $x_f \approx 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, il reste $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ d'acide et il se forme $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ d'ions éthanoate.
2. La trace $\varepsilon = [HO^-]$ vérifie $K^\circ = \dfrac{0{,}10\,c^\circ}{0{,}10\,\varepsilon}$, soit $\varepsilon = c^\circ/K^\circ = 6\times10^{-10}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.
3. $\varepsilon \ll 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: l'hypothèse est validée.

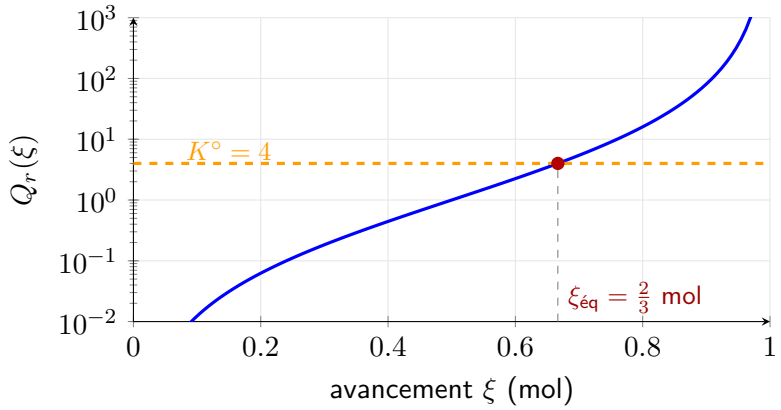


Fig. 3 : Estérification de 1 mol d'acide éthanoïque par 1 mol d'éthanol : $Q_r = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2}$ croît avec ξ et atteint $K^\circ = 4$ pour $\xi = \frac{2}{3}$ mol, soit un rendement de 67 %.

IV.2 Rupture d'équilibre

Remarque

Pour $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$, $K^\circ = P_{CO_2}/P^\circ$: à température fixée, l'équilibre impose la pression de CO_2. Si la quantité de calcaire est trop faible pour atteindre cette pression, tout le solide disparaît avant : l'état final n'est pas un équilibre, on a $Q_r < K^\circ$. C'est une **rupture d'équilibre**. Elle se rencontre dès qu'un solide peut disparaître (dissolution, chapitre SA4 ; réactions des métaux, chapitre SA5).

IV.3 Résolution numérique : la dichotomie

☞ Méthode — Résoudre une équation par dichotomie M

Lorsque l'équation $Q_r(\xi) = K^\circ$ n'est pas du second degré, on la résout numériquement. On l'écrit sous une forme **sans dénominateur**, $f(\xi) = 0$, et l'on part d'un intervalle $[a, b]$ (par exemple $[0, \xi_{\max}]$) aux bornes duquel f change de signe. On calcule f au milieu m, on garde la moitié de l'intervalle où le changement de signe subsiste, et on recommence jusqu'à une largeur inférieure à la précision ε voulue.

```
def dichotomie(f, a, b, eps):
    while b - a > eps:
        m = (a + b) / 2
        if f(a) * f(m) <= 0:
            b = m
        else:
            a = m
```

```
    return (a + b) / 2
```

Exemple : pour $H_2 + I_2 = 2\,HI$ ($K^\circ = 50$, $1\,\text{mol}$ de chaque réactif), on pose $f(\xi) = 4\xi^2 - 50(1-\xi)^2$ sur $[0,1]$; l'algorithme renvoie $\xi = 0{,}78\,\text{mol}$. Si f s'annule plusieurs fois sur $[a,b]$, on n'obtient qu'une des racines : l'intervalle doit être choisi avec soin.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 — Dissociation du tétraoxyde de diazote

Dans un récipient de $1{,}0\,\text{L}$ à $298\,\text{K}$, on introduit $0{,}10\,\text{mol}$ de $N_2O_4(g)$. La réaction $N_2O_4(g) = 2\,NO_2(g)$ a pour constante $K^\circ = 0{,}15$. Déterminer la composition à l'équilibre et la pression totale.

Correction

Avec $P_i = \dfrac{n_i RT}{V}$: $K^\circ = \dfrac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4} P^\circ} = \dfrac{4\xi^2}{0{,}10 - \xi}\,\dfrac{RT}{VP^\circ}$ avec $\dfrac{RT}{VP^\circ} = 24{,}8\,\text{mol}^{-1}$.
On obtient $99{,}1\,\xi^2 + 0{,}15\,\xi - 0{,}015 = 0$, soit $\xi = 0{,}0116\,\text{mol}$. Composition : $n_{N_2O_4} = 0{,}088\,\text{mol}$, $n_{NO_2} = 0{,}023\,\text{mol}$. Pression totale : $P = (n_{N_2O_4} + n_{NO_2})\dfrac{RT}{V} = 2{,}76\,\text{bar}$.

EXERCICE 7 — Réaction quasi totale ou équilibre limité ?

On mélange des volumes égaux de solutions à $2{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: (a) de nitrate d'argent et de chlorure de sodium ; (b) de chlorure de fer(III) et de thiocyanate de potassium. Données : $Ag^+ + Cl^- = AgCl(s)$, $K_a^\circ = 10^{9{,}75}$; $Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+}$, $K_b^\circ = 10^{2{,}1}$.

Q-1) Calculer les concentrations apportées après mélange.

Q-2) Mélange (a) : supposer la réaction totale, calculer les concentrations résiduelles et vérifier l'hypothèse.

Q-3) Mélange (b) : déterminer l'avancement volumique à l'équilibre et le taux de conversion de Fe^{3+}.

Correction

Q-1) Après mélange, chaque réactif est à $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (dilution par 2).

Q-2) Le précipité se forme avec $x \approx c$. À l'équilibre, $[Ag^+][Cl^-] = c^{\circ 2}/K_a^\circ$ et $[Ag^+] = [Cl^-]$: $[Ag^+] = 1{,}3 \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll c$. Hypothèse vérifiée : taux d'avancement $0{,}999$.

Q-3) $\dfrac{x\,c^\circ}{(c-x)^2} = 10^{2{,}1}$: équation du second degré dont la racine physique est $x = 4{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Taux de conversion 42 % : équilibre nettement limité.

EXERCICE 8 — Dissolution de la chaux éteinte

L'hydroxyde de calcium (chaux éteinte) se dissout selon $Ca(OH)_2(s) = Ca^{2+}(aq) + 2\,HO^-(aq)$, de constante $K^\circ = 10^{-5{,}2}$. On introduit une quantité n_0 de solide dans $V = 0{,}50\,\text{L}$ d'eau pure.

Q-1) Pourquoi faut-il raisonner en quantité de matière, et non en concentration, pour le solide ?

Q-2) Déterminer l'état final pour $n_0 = 20\,\text{mmol}$.

Q-3) Même question pour $n_0 = 2{,}0\,\text{mmol}$. La loi d'action de masse est-elle vérifiée dans l'état final ?

Correction

Q-1) Le solide forme une phase à lui seul : son activité vaut 1 et la notion de concentration n'a pas de sens pour lui. Seule sa quantité de matière $n_0 - \xi$ intervient, pour vérifier qu'elle reste positive.

Q-2) Avec $x = \xi/V$: $K^\circ = x\,(2x)^2 = 4x^3$, d'où $x_{\text{éq}} = (K^\circ/4)^{1/3} = 1{,}16 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $\xi_{\text{éq}} = 5{,}8\,\text{mmol} < n_0$: équilibre. Il reste $14{,}2\,\text{mmol}$ de solide ; la solution contient $5{,}8\,\text{mmol}$ de Ca^{2+} et $11{,}6\,\text{mmol}$ de HO^-.

Q-3) $\xi_{\max} = 2{,}0\,\text{mmol} < \xi_{\text{éq}}$: tout le solide se dissout (rupture d'équilibre). $[Ca^{2+}] = 4{,}0\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[HO^-] = 8{,}0\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q_r = 2{,}6\times10^{-7} < K^\circ$: la loi d'action de masse n'est pas vérifiée, il n'y a pas d'équilibre.

V Optimisation d'un procédé

Leviers d'optimisation R

Pour augmenter le rendement d'une synthèse limitée par un équilibre, on peut :

- agir sur K°, en modifiant la **température** (étude quantitative en deuxième année, chapitre TC3) ;
- agir sur Q_r pour le rendre inférieur à K° : introduire un **réactif en excès**, **éliminer un produit** au fur et à mesure (distillation, précipitation, dégagement gazeux, appareil de Dean-Stark qui piège l'eau).

Influence de la pression sur un équilibre gazeux R D

Pour une réaction entre gaz parfaits, en notant $\Delta\nu_{\text{gaz}} = \sum_{\text{gaz}} \nu_i$:

$$Q_r = \prod_i \left(\frac{n_i}{n_{\text{gaz}}}\right)^{\nu_i} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta\nu_{\text{gaz}}}$$

Une augmentation isotherme de P à partir d'un équilibre augmente Q_r si $\Delta\nu_{\text{gaz}} > 0$ (évolution en sens inverse) et le diminue si $\Delta\nu_{\text{gaz}} < 0$ (évolution en sens direct). **Une compression favorise le sens qui diminue la quantité de gaz** (loi de modération).

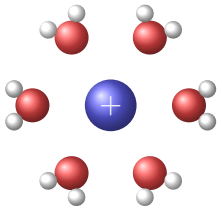
☞ Méthode — Ajout d'un constituant inactif M

À pression totale constante, l'ajout d'un gaz inerte augmente n_{gaz} et diminue toutes les pressions partielles : son effet est le même qu'une diminution de pression. À volume constant, il ne modifie pas les pressions partielles et n'a aucun effet.

VI L'eau, solvant

Propriétés de l'eau solvant R

- La molécule d'eau est coudée ($104{,}5°$, liaisons O–H de $96\,\mathrm{pm}$) et **polaire** (moment dipolaire $p = 1{,}85\,\mathrm{D}$, avec $1\,\mathrm{D} = \frac{1}{3} \times 10^{-29}\,\mathrm{C \cdot m}$) ; elle forme des liaisons hydrogène.
- Sa permittivité relative élevée ($\varepsilon_r \approx 78$) divise par 78 les forces coulombiennes entre ions : l'eau est **dissociante**.
- Elle est **ionisante** : elle peut transformer une liaison covalente polarisée en paire d'ions ($HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$).
- Elle **solvate** les ions : ses molécules s'orientent autour d'eux (interactions ion-dipôle) et les stabilisent ; l'ion Fe^{2+} est ainsi entouré de six molécules d'eau, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.
- Elle est **dispersante** : les particules du soluté diffusent jusqu'à homogénéiser la solution.



cation solvaté

Remarque

Le proton n'existe pas libre en solution : il est hydraté. On le note H_3O^+ (ion oxonium) plutôt que $H^+(aq)$. Autour d'un cation, les molécules d'eau orientent leur atome d'oxygène (porteur d'une charge partielle négative) vers l'ion ; autour d'un anion, ce sont les atomes d'hydrogène.

VII Synthèse

★ À retenir

- Composition : $c_i = \frac{n_i}{V}$, $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$, $P_i = x_i P = \frac{n_i RT}{V}$.
- Avancement : $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$ ($\nu_i > 0$ pour les produits) ; $\xi_{\max}$ fixé par le réactif limitant.
- Activités : 1 (solvant, solide ou liquide pur), $\frac{[A_i]}{c^\circ}$ (soluté), $\frac{P_i}{P^\circ}$ (gaz).
- $Q_r = \prod a_i^{\nu_i}$; à l'équilibre $Q_r = K^\circ(T)$; évolution dans le sens direct si $Q_r < K^\circ$.
- État final : équilibre ($Q_r = K^\circ$) ou transformation totale (réactif épuisé, rupture d'équilibre).
- Optimisation : agir sur K° (température) ou sur Q_r (excès de réactif, élimination d'un produit, pression).

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 9 Décomposition du calcaire : rupture d'équilibre

★★★☆☆

À $1100\,\mathrm{K}$, l'équilibre $\mathrm{CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)}$ a pour constante $K^\circ = 0{,}25$. On introduit n_0 de $\mathrm{CaCO_3}$ dans un récipient initialement vide de volume $V = 10\,\mathrm{L}$ maintenu à $1100\,\mathrm{K}$.

Q-1) Déterminer l'état final pour $n_0 = 0{,}10\,\mathrm{mol}$.

Q-2) Même question pour $n_0 = 0{,}010\,\mathrm{mol}$. Quelle est la pression finale ?

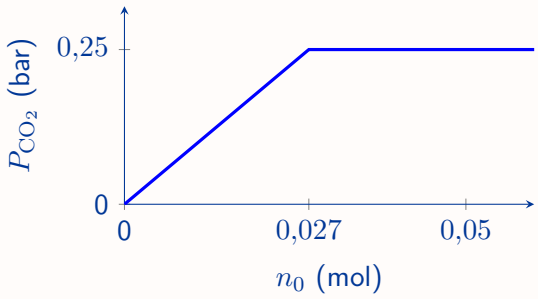
Q-3) Tracer l'allure de $P_{\mathrm{CO_2}}$ en fonction de n_0.

Correction

Q-1) À l'équilibre, $P_{\mathrm{CO_2}} = K^\circ P^\circ = 0{,}25\,\mathrm{bar}$, soit $n = \dfrac{PV}{RT} = \dfrac{0{,}25\times10^5\times1\times10^{-2}}{8{,}314\times1100} = 0{,}027\,\mathrm{mol} < n_0$: l'équilibre est atteint, il reste $0{,}073\,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{CaCO_3}$.

Q-2) $n_0 < 0{,}027\,\mathrm{mol}$: tout le calcaire se décompose avant que l'équilibre soit atteint (rupture d'équilibre). $P = \dfrac{n_0RT}{V} = 0{,}091\,\mathrm{bar} < K^\circ P^\circ$.

Q-3)



P croît linéairement avec n_0 jusqu'à $0{,}027\,\mathrm{mol}$, puis reste égale à $0{,}25\,\mathrm{bar}$.

EXERCICE 10 Dissociation du pentachlorure de phosphore

★★★☆☆

À $523\,\mathrm{K}$, $\mathrm{PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)}$ a pour constante $K^\circ = 1{,}8$. On part de n_0 de $\mathrm{PCl_5}$ pur.

Q-1) Exprimer K° en fonction du coefficient de dissociation $\alpha = \xi/n_0$ et de la pression totale P.

Q-2) Calculer α sous $P = 1\,\mathrm{bar}$ puis sous $10\,\mathrm{bar}$. Interpréter.

Correction

Q-1) Quantités : $n_0(1-\alpha)$, $n_0\alpha$, $n_0\alpha$; $n_{\text{gaz}} = n_0(1+\alpha)$. Donc $K^\circ = \dfrac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\,\dfrac{P}{P^\circ}$.

Q-2) $\alpha = \sqrt{\dfrac{K^\circ}{K^\circ + P/P^\circ}}$: $\alpha = 0{,}80$ sous $1\,\mathrm{bar}$ et $\alpha = 0{,}39$ sous $10\,\mathrm{bar}$. La réaction augmente la quantité de gaz ($\Delta\nu_{\text{gaz}} = +1$) : la compression fait reculer la dissociation.

EXERCICE 11 Améliorer le rendement d'une estérification

La réaction $CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$, tous les constituants étant dans une même phase liquide, a pour constante $K^\circ = 4$.

Q-1) On mélange $1\,\text{mol}$ d'acide et $1\,\text{mol}$ d'alcool. Calculer le rendement.

Q-2) On utilise $2\,\text{mol}$ d'alcool pour $1\,\text{mol}$ d'acide. Calculer le nouveau rendement.

Q-3) Proposer une autre méthode pour améliorer le rendement.

Correction

Q-1) $\dfrac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = 4$ donc $\dfrac{\xi}{1-\xi} = 2$ et $\xi = \frac{2}{3}$ mol : rendement 67 %.

Q-2) $\dfrac{\xi^2}{(1-\xi)(2-\xi)} = 4$, soit $3\xi^2 - 12\xi + 8 = 0$ et $\xi = 0{,}845\,\text{mol}$ (l'autre racine dépasse 1) : rendement 85 %.

Q-3) Éliminer un produit au fur et à mesure (distillation de l'ester, élimination de l'eau avec un appareil de Dean-Stark) : Q_r reste inférieur à K° et la réaction se poursuit.

EXERCICE 12 Conversion du monoxyde de carbone

À $1100\,\text{K}$, $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ a pour constante $K^\circ = 1{,}0$. Un réacteur contient initialement $1{,}0\,\text{mol}$ de CO, $1{,}0\,\text{mol}$ de H_2O, $0{,}5\,\text{mol}$ de CO_2 et $0{,}5\,\text{mol}$ de H_2.

Q-1) Dans quel sens le système évolue-t-il ?

Q-2) Déterminer la composition finale. La pression a-t-elle une influence ?

Correction

Q-1) $Q_{r,i} = \dfrac{0{,}5 \times 0{,}5}{1 \times 1} = 0{,}25 < K^\circ$: évolution dans le sens direct.

Q-2) $\dfrac{(0{,}5+\xi)^2}{(1-\xi)^2} = 1$ donne $\xi = 0{,}25\,\text{mol}$: $0{,}75\,\text{mol}$ de chaque espèce. Comme $\Delta\nu_{\text{gaz}} = 0$, la pression est sans influence.

IX Classiques des concours

EXERCICE 13 Synthèse de l'iodure d'hydrogène

À $700\,\text{K}$, $H_2(g) + I_2(g) = 2\,HI(g)$ a pour constante $K^\circ = 50$. On introduit $1\,\text{mol}$ de H_2 et $1\,\text{mol}$ de I_2.

Q-1) Exprimer K° en fonction de l'avancement ξ. Montrer que la pression ne joue aucun rôle.

Q-2) Calculer $\xi_{\text{éq}}$ et le rendement.

Q-3) On ajoute $1\,\text{mol}$ de H_2 à l'équilibre. Calculer le quotient de réaction juste après l'ajout, prévoir le sens d'évolution et déterminer le nouvel équilibre.

Correction

Q-1) $K^\circ = \dfrac{(2\xi)^2}{(1-\xi)^2}$: la quantité totale de gaz ($2\,\text{mol}$) ne varie pas, P et n_{tot} se simplifient.

Q-2) $\dfrac{2\xi}{1-\xi} = \sqrt{50} = 7{,}07$ donc $\xi = 0{,}78\,\text{mol}$: rendement 78 %.

Q-3) Juste après l'ajout : $Q_r = \dfrac{1{,}56^2}{1{,}22 \times 0{,}22} = 9{,}1 < K^\circ$, évolution dans le sens direct. Le nouvel équilibre vérifie $\dfrac{4\xi^2}{(2-\xi)(1-\xi)} = 50$, soit $46\xi^2 - 150\xi + 100 = 0$ et $\xi = 0{,}93\,\text{mol}$: le diiode, plus coûteux, est mieux converti.

EXERCICE 14 Synthèse de l'ammoniac

On étudie $\text{N}_2(\text{g}) + 3\,\text{H}_2(\text{g}) = 2\,\text{NH}_3(\text{g})$, de constante $K^\circ = 1{,}7 \times 10^{-5}$ à $720\,\text{K}$ (procédé Haber-Bosch).

Q-1) Exprimer Q_r en fonction des quantités de matière, de la quantité totale gazeuse et de la pression totale P.

Q-2) On part d'un mélange stœchiométrique ($1\,\text{mol}$ de N_2, $3\,\text{mol}$ de H_2). Montrer que le taux d'avancement à l'équilibre vérifie

$$\frac{64\,\tau^2(1-\tau/2)^2}{27\,(1-\tau)^4} = K^\circ \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2.$$

Estimer τ pour $P = 200\,\text{bar}$.

Q-3) Comment évolue le rendement si l'on augmente la pression ? Justifier à partir de Q_r.

Q-4) Pourquoi liquéfie-t-on et retire-t-on l'ammoniac formé ?

Correction

Q-1) $Q_r = \dfrac{n_{\text{NH}_3}^2\, n_{\text{tot}}^2}{n_{\text{N}_2}\, n_{\text{H}_2}^3} \left(\dfrac{P^\circ}{P}\right)^2$.

Q-2) $n_{\text{N}_2} = 1-\tau$, $n_{\text{H}_2} = 3(1-\tau)$, $n_{\text{NH}_3} = 2\tau$, $n_{\text{tot}} = 4-2\tau = 4(1-\tau/2)$. En reportant dans $Q_r = K^\circ$, on obtient la relation. Le membre de droite vaut $0{,}68$; une résolution numérique (dichotomie) donne $\tau \approx 0{,}30$.

Q-3) À composition fixée, $Q_r \propto 1/P^2$: une augmentation de P rend $Q_r < K^\circ$, l'équilibre se déplace vers la formation de NH_3, le rendement augmente.

Q-4) Retirer NH_3 diminue Q_r : la réaction progresse dans le sens direct (optimisation par action sur Q_r) ; on recycle ensuite les gaz n'ayant pas réagi.

EXERCICE 15 Le vaporeformage du méthane (problème)

Le dihydrogène industriel est principalement produit par la réaction $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\,\text{H}_2(\text{g})$, dont la constante vaut $0{,}30$ à $900\,\text{K}$, $6{,}1$ à $1000\,\text{K}$ et 71 à $1100\,\text{K}$.

Q-1) La réaction est-elle favorisée par une élévation de température ?

Q-2) À $T = 1100\,\text{K}$, on introduit $1\,\text{mol}$ de CH_4 et $3\,\text{mol}$ de H_2O sous la pression totale P. Exprimer K° en fonction de ξ et de P/P°.

Q-3) Prévoir sans calcul l'influence d'une augmentation de pression.

Q-4) La résolution numérique donne $\xi = 0{,}540$ pour $P = 30\,\text{bar}$. Vérifier cette valeur et calculer la fraction molaire de H_2.

Q-5) À $30\,\text{bar}$, on ajoute $4\,\text{mol}$ de diazote à l'entrée : l'avancement passe à $0{,}667$. Interpréter.

Correction

Q-1) K° croît avec T : la réaction est favorisée à haute température (elle est endothermique, chapitre TC3).

Q-2) Quantités : $1-\xi$, $3-\xi$, ξ, 3ξ et $n_{\text{tot}} = 4+2\xi$: $K^\circ = \dfrac{27\,\xi^4}{(1-\xi)(3-\xi)}\left(\dfrac{P}{P^\circ\,(4+2\xi)}\right)^2$.

Q-3) La réaction augmente la quantité de gaz ($\Delta\nu_{\text{gaz}} = +2$) : une augmentation de pression fait reculer l'équilibre, ξ diminue.

Q-4) $\dfrac{27\times 0{,}54^4}{0{,}46\times 2{,}46}\times\left(\dfrac{30}{5{,}08}\right)^2 \approx 71$: valeur vérifiée. $x_{\text{H}_2} = \dfrac{3\xi}{4+2\xi} = 0{,}32$.

Q-5) À pression totale constante, le gaz inerte diminue les pressions partielles : son effet équivaut à une baisse de pression, ce qui favorise le sens qui augmente la quantité de gaz.