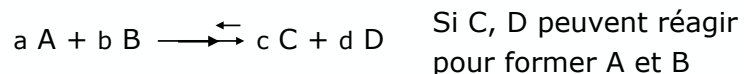


Équilibre chimique dynamique

	Réaction totale	Réaction équilibrée
Définition	Une réaction est dite totale lorsque la totalité du réactif limitant est consommé à l'état final.	Une réaction est dite équilibrée (ou non totale) lorsqu'à l'état final il reste à la fois des réactifs et des produits dans le mélange. Dans ce cas, il n'y a pas de réactif limitant.
Équation	Pour une réaction totale, l'équation de réaction s'écrit avec une flèche simple : $aA + bB \rightarrow cC + dD$	Pour une réaction non totale (réaction équilibrée), l'équation de réaction s'écrit avec une double flèche : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
Avancement	L'avancement atteint sa valeur maximale, notée $x_{\max}$, lorsque tout le réactif limitant est consommé.	L'avancement final de la réaction est inférieur à $x_{\max}$ et s'écrit x_f .
Exemple	- Combustion de méthane : $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$ - Acide fort dans l'eau : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$	- Synthèse de l'ammoniac : $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ - Acide faible dans l'eau : $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

Equilibre dynamique d'une réaction



La flèche double indique que les deux transformations (directe et sens inverse) se produisent simultanément.

On atteint ainsi l'état d'**équilibre dynamique** : Les deux transformations continuent d'avoir lieu, mais les quantités de matière de chaque espèce n'évoluent plus ; on est à l'état final d'équilibre.



Analogie de l'**équilibre dynamique** : le niveau d'eau reste constant car la quantité d'eau qui arrive est exactement compensée par la quantité d'eau qui s'écoule.

Application 9 : Avancement d'une réaction équilibrée

Avancement (moles)	a A	+	b B	$\rightleftharpoons$	c C	+	d D
Etat initial	$n_0(A)$		$n_0(B)$		0		0
Etat Intermédiaire	$n_0(A) - ax$		$n_0(B) - bx$		cx		dx
Etat final (équilibre)	$n_0(A) - ax_f$		$n_0(B) - bx_f$		cx_f		dx_f

$$[A]_{eq} = \frac{n_0(A) - ax_f}{V} \quad [B]_{eq} = \frac{n_0(B) - bx_f}{V} \quad [C]_{eq} = \frac{cx_f}{V} \quad [D]_{eq} = \frac{dx_f}{V}$$

Tableau d'avancement d'une réaction totale

Le tableau d'avancement de la réaction $a A + b B \rightarrow c C$ est le suivant.

* Av : avancement				
$a A + b B \rightarrow c C$				
Av.*	Quantité de matière...	...de A	...de B	...de C
0	...apportée	n_A	n_B	n_C
x	...en cours	$n_A - ax$	$n_B - bx$	$n_C + cx$
x_m	...maximale	$n_A - ax_m$	$n_B - bx_m$	$n_C + cx_m$

Si la réaction est totale, on résout les équations :

$$n_A - ax_m = 0 \text{ et } n_B - bx_m = 0$$

$$x_m = n_A / a \text{ ou } x_m = n_B / b$$

La plus faible valeur de x_m donne le réactif limitant

Tableau d'avancement d'une réaction équilibrée

Le tableau d'avancement de la réaction $a A + b B \rightleftharpoons c C$ est le suivant.

* Av : avancement				
$a A + b B \rightleftharpoons c C$				
Av.*	Quantité de matière...	...de A	...de B	...de C
0	...apportée	n_A	n_B	n_C
x	...en cours	$n_A - ax$	$n_B - bx$	$n_C + cx$
x_f	...finale	$n_A - ax_f$	$n_B - bx_f$	$n_C + cx_f$

$$x_f < x_m$$

Pas de réactif limitant

Taux d'avancement d'une réaction

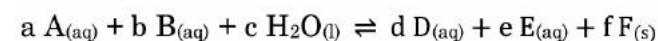
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \quad \tau \text{ est sans unité } \leq 1$$

- x_f est l'avancement final de la réaction
- x_{max} l'avancement maximal, correspondant au cas où la **réaction serait totale**.

Pour une réaction équilibrée, le taux d'avancement final est strictement inférieur à 1 (ou 100 %).

Pour une réaction totale, il est égal à 1 (ou 100 %).

Evolution spontanée d'un système



Le quotient de la réaction

$$Q_r = \frac{[D]^d \times [E]^e}{[A]^a \times [B]^b}$$

Q_r est une grandeur sans unité.

Dans l'expression de Q_r , chaque concentration doit être normalement divisée par la concentration standard $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Comme $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, ces divisions ne changent pas la valeur numérique de Q_r , et pour alléger les notations, nous ne les écrivons pas dans l'expression de Q_r .

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[D]}{C^0}\right)^d \times \left(\frac{[E]}{C^0}\right)^e}{\left(\frac{[A]}{C^0}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{C^0}\right)^b}$$

Pour le bac : écrire clairement dans votre copie : « on considère $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour simplifier les notations. ».

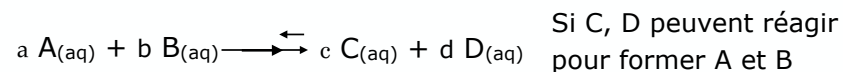
Toutes les concentrations doivent être exprimées en mol.L^{-1} .

$F_{(s)}$ et $H_2O_{(l)}$ dans une solution aqueuse n'apparaissent pas dans Q_r .

$Q_r(t)$ sert à quoi ?

$Q_r(t)$ associé à une réaction chimique est calculé à partir des concentrations des espèces réactives et produits présentes à un instant.

Il caractérise l'état du système à cet instant et permet de prévoir l'évolution du système en le comparant à la constante d'équilibre K qui caractérise l'état de l'équilibre.



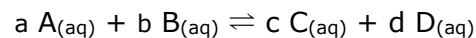
$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \longrightarrow \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b} = K$$

Lorsqu'un système siège d'une transformation non totale atteint un état final d'équilibre, son quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre notée $K(T)$:

$$(Q_r)_{eq} = K(T)$$

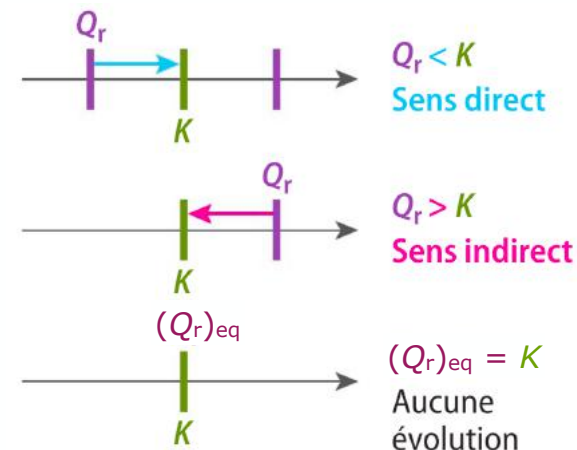
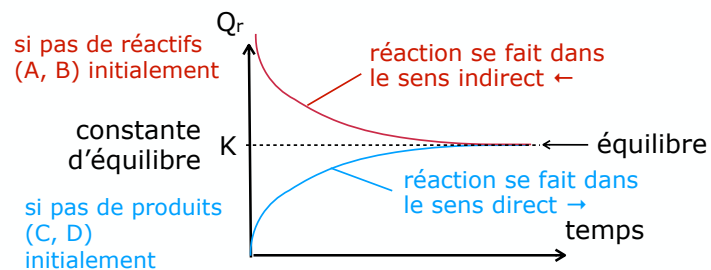
Cette constante sans dimension, ne dépend que de la température et aucunement de la composition du système à l'état initial.

Cette constante est une caractéristique de la réaction équilibrée.



$$Q_r = \frac{[D]^d \times [C]^c}{[A]^a \times [B]^b} \longrightarrow K = \frac{[D]_{eq}^d \times [E]_{eq}^e}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}$$

Q_r varie avec le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.



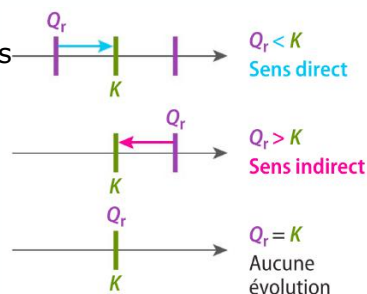
Dans un système hors d'équilibre chimique, le système évolue dans le sens tel que le quotient de réaction Q_r s'approche et éventuellement atteigne la constante d'équilibre de la réaction $K(T)$.

Augmentation du rendement par déplacement de l'équilibre

On déséquilibre la réaction :

1) en introduisant un réactif en excès

2) en éliminant un produit au fur et à mesure de sa formation



1) $\Rightarrow Q_r \searrow$ Q_r s'éloigne de K

→ La réaction se déroule dans le sens direct pour consommer le réactif en excès.

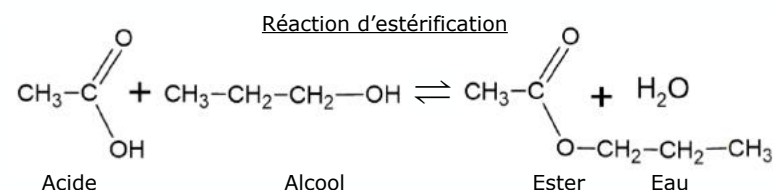
2) $\Rightarrow Q_r \searrow$ Q_r s'éloigne de K

→ La réaction se déroule dans le sens direct pour produire le produit en défaut.

Optimisation du rendement par déplacement de l'équilibre

Le rendement d'une synthèse peut être augmenté en modifiant l'équilibre de la réaction.

- Introduire un réactif en excès favorise la formation des produits : l'équilibre se déplace alors dans le sens direct de la réaction.
- Éliminer un produit au fur et à mesure de sa formation a le même effet : l'équilibre se déplace également vers la formation des produits.



Montage Dean -Stark

Le mélange est chauffé à reflux :

- le solvant (Toluène), l'alcool, l'acide et l'eau s'évaporent
- les vapeurs se condensent dans le réfrigérant
- le liquide arrive dans le piège Dean-Stark

Dans le piège deux phases se forment :

- l'eau (plus dense) s'accumule au fond
- le solvant organique reste au-dessus

Le solvant déborde et retourne dans le ballon de réaction, alors que l'eau reste piégée dans le réservoir gradué.

