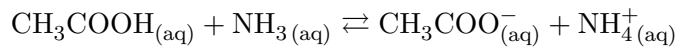


## Ex I Transformation quasi-totale

On considère la réaction suivante :



de constante d'équilibre  $K = 10^{4,4}$ . A l'état initial, on introduit l'acide éthanóïque de concentration  $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L et de l'ammoniaque de concentration  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

1. Faire un tableau d'avancement et écrire la constante d'équilibre. En déduire l'avancement à l'équilibre  $x_{\text{eq}}$ .
  2. Commenter ce résultat.
- Le calcul étant fastidieux, on cherche maintenant à l'établir  $x_{\text{eq}}$  plus simplement et plus rapidement à partir d'hypothèses et d'approximations.
3. Exprimer l'avancement maximal et identifier le réactif limitant.
  4. Déterminer toutes les concentrations à l'exception de celle du réactif limitant en supposant la réaction totale.
  5. A partir de la constante d'équilibre et des résultats établis à la question précédente, établir la concentration du réactif limitant. Conclure sur la validité de cette méthode.

①		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$
	EI	$C_1$	$C_2$	—
	EF	$C_1 - x_{\text{eq}}$	$C_2 - x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$
③	Réaction supposée totale	$C_1 - x_{\text{max}}$ $C_1 - C_2$	0 $\text{NH}_3$ réactif limitant	$x_{\text{max}} = C_2$

A l'équilibre :

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times a_{\text{NH}_4^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times a_{\text{NH}_3}} = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{c_0} \times \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{c_0}}{\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}{c_0} \times \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{c_0}}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}$$

$$K = \frac{x_{\text{eq}}^2}{(C_1 - x_{\text{eq}})(C_2 - x_{\text{eq}})}$$

Rq = 1 équation et 1 inconnue ( $x_{\text{eq}}$ )  
on peut déterminer  $x_{\text{eq}}$ .

$$x_{\text{eq}}^2 = K (C_1 - x_{\text{eq}})(C_2 - x_{\text{eq}})$$

$$x_{\text{eq}}^2 (1 - K) + K (C_1 + C_2) x_{\text{eq}} - K C_1 C_2 = 0$$

$$\Delta = K^2(C_1 + C_2)^2 + 4KC_1C_2(1-K) > 0 \quad (\text{ici, on a forcément } \Delta > 0 \text{ car l'équation a une solution réelle, de parité correspondant à l'éq. chimique).}$$

$$\alpha_{eq} = \frac{-K(C_1 + C_2) \pm \sqrt{K^2(C_1 + C_2)^2 + 4KC_1C_2(1-K)}}{2(1-K)}$$

On doit avoir  $\alpha_{eq} < \alpha_{max}$  (et  $\alpha_{max} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ )

$$\alpha_{eq} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (AN = \alpha_{eq} = 9,9992 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})$$

③ NH<sub>3</sub> est le réactif limitant si on considère la réaction totale

$$\alpha_{max} = C_2$$

④  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_1 - C_2$

NH<sub>3</sub> est présent en quantité infinitésimale.

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_2$$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

inconnue

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_2^2}{K \times (C_1 - C_2)}$$

$$[\text{NH}_3] = 8,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] \ll [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

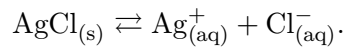
$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{et } \alpha_{max} = \alpha_{eq} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

On retrouve les résultats de la 1<sup>ère</sup> partie sans les calculs fastidieux.

## Ex 2 Rupture d'équilibre

On considère la réaction de dissolution du chlorure d'argent :



Sa constante d'équilibre vaut  $K_s = 10^{-10}$ . On se place dans  $V = 100 \text{ mL}$  de solution.

1. Pourquoi est-il impossible ici de raisonner uniquement en concentrations ?
2. Déterminer l'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$ .
3. Proposer un exemple de condition initiale (quantité de matière en chlorure d'argent  $\text{AgCl}$ ) pour laquelle l'équilibre est atteint. Déterminer les quantités de matière finales dans ce cas.
4. Proposer un exemple de condition initiale pour laquelle il n'est pas possible d'atteindre l'équilibre. Déterminer les quantités de matière à l'état final dans ce cas.

① Ici  $\text{AgCl}$  étant solide, on ne peut pas définir sa concentration. On va travailler en quantité de matière.

② Avancement à l'équilibre :



$$K_0 = \frac{a_{\text{Ag}^{+}} \times a_{\text{Cl}^{-}}}{a_{\text{AgCl}}} \quad K = \frac{\xi_{eq}/V \times \xi_{eq}/V}{1}$$

$a_{\text{AgCl}} = 1$  car solide

$$K = \left( \frac{\xi_{eq}}{V} \right)^2$$

si le solide  $\text{AgCl}$  est présent sinon il n'y a pas équilibre chimique.

$$\xi_{eq} = \sqrt{K} \times V \quad \xi_{eq} = 10^{-5} \times 0,1 \quad \underline{\xi_{eq} = 10^{-6} \text{ mol}}$$

### ③ Equilibre chimique

On introduit  $m_0 > \xi_{eq}$ .

Par exemple  $m_0 = 10^{-4} \text{ mol}$

Ainsi à l'équilibre :

$$m_{\text{Ag}^+} = m_{\text{Cl}^-} = \xi_{eq}$$

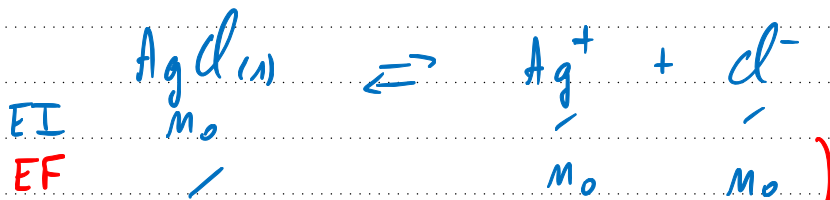
$$m_{\text{AgCl}} = m_0 - \xi_{eq} = m_0$$

### ④ Dissolution sans équilibre chimique

On introduit  $m_0 < \xi_{eq}$ . par exemple :  $m_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ .

Le solide disparaît avant que l'on puisse atteindre l'équilibre chimique.

L'état final n'est pas un état d'équilibre puisqu'il y a disparition totale de l'un des réactifs.



Ce n'est pas un état d'équilibre.

$$Q_{\text{af}} = m_0^2 < K$$