

Équilibre chimique

- **Transformation équilibrée :**

- Tous les réactifs et tous les produits restent présents dans l'état final \neq transformation totale ;
- Transformation renversible = peut aller en sens direct et en sens inverse ;
- Interprétation : la transformation directe et la transformation inverse ont lieu à la même vitesse.

I - Évolution d'un système chimique

- **Fraction molaire** d'une espèce A_i dans une phase φ

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j \in \varphi} n_j} \quad \left(\sim \sum_i x_i = 1 \right)$$

- **Pression partielle d'un gaz** : $p_i = x_i P$ (P pression totale)

- pression qui règnerait si le gaz A_i était seul : $p_i = n_i RT/V$;
- contribution du gaz A_i à la pression totale : $P = \sum_i p_i$.

- **Activité chimique** :

- Solide ou liquide pur, solvant : $a = 1$;
- Gaz parfait pur : $a = P/p^\circ$ avec $p^\circ = 1 \text{ bar}$ (pression standard de référence) ;
- Mélange de gaz : $a_i = p_i/p^\circ$;
- Soluté : $a_i = [A_i]/c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (concentration standard de référence).

- **Quotient réactionnel** : dépend de l'avancement, et donc des conditions initiales.

$$Q_r(\xi) = \frac{\prod_{\text{produits } p} a_p^{v_p}}{\prod_{\text{réactifs } r} a_r^{v_r}}$$

- **Loi d'action des masses** : lorsque l'équilibre est atteint, le quotient réactionnel prend toujours la même valeur, appelée constante d'équilibre, quelles que soient les conditions initiales :

$$Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^\circ.$$

☞☞☞ **Attention !** Pas de LAM si l'équilibre n'est pas atteint (en particulier rupture d'équilibre).

☞☞☞ **Attention !** K° ne dépend pas des concentrations, ce sont les concentrations qui dépendent de K° !

☞☞☞ **Attention !** La constante d'équilibre n'a rien à voir avec la constante de vitesse.

- **Sens d'évolution** :

$$Q_r < K^\circ \implies \text{sens direct} \qquad Q_r > K^\circ \implies \text{sens inverse}$$

II - État final d'une transformation chimique

- **Réactif limitant** : rapport n_I/ν le plus petit (ν nombre stoéchiométrique).
- **Transformation équilibrée ou totale** : $\xi_F = \min(\xi_{\text{éq}}, \xi_{\text{max}})$.
 - ▷ calculer $\xi_{\text{éq}}$ par la LAM et comparer à ξ_{max} pour conclure ;
 - ▷ Réactif limitant = soluté ou gaz \leadsto la transformation ne peut pas être totale ;
 - ▷ Réactif limitant = solide \leadsto attention, tout est possible !
- **Algorithme de dichotomie** :
 - ▷ objectif : résoudre numériquement l'équation $f(x) = 0$ dans un intervalle $[a, b]$ avec une précision ε ;
 - ▷ principe :
 - diviser l'intervalle en deux : $m = (a + b)/2$;
 - déterminer dans quel demi-intervalle se trouve le zéro : $f(a) \times f(m) \geq 0$;
 - répéter récursivement dans l'intervalle $[a, m]$ ou $[m, b]$.
 - ▷ squelette de code :


```

1  while b-a > eps :
2      m=(a+b)/2
3      if f(a)*f(m) <=0 :
4          b=m
5      else :
6          a=m
7  print(m)
```
- **Approximation quasi-totale** : valable si $K^\circ \gg 1$ (en pratique $\gtrsim 10^3 - 10^4$).
 - ❶ Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_{\text{éq}} \simeq \xi_{\text{max}}$, sauf celle du réactif limitant ;
 - ❷ Utiliser la LAM pour calculer la quantité de matière finale du réactif limitant dans le cadre de l'approximation ;
 - ❸ Valider l'hypothèse quasi-totale : vérifier qu'elle est très inférieure à toutes les autres.

⚠⚠⚠ **Attention !** Ne pas oublier de vérifier a posteriori la cohérence de l'hypothèse.
- **Approximation peu déplacée** : valable si $K^\circ \ll 1$ (en pratique $\lesssim 10^{-3} - 10^{-4}$).
 - ❶ Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_{\text{éq}} \simeq 0$, sauf celles des espèces absentes dans l'état initial ;
 - ❷ Utiliser la LAM pour calculer $\xi_{\text{éq}}$ et donc les quantités de matière finales de ces espèces dans le cadre de l'approximation ;
 - ❸ Valider l'hypothèse peu déplacée : vérifier qu'elles sont très inférieures à toutes les autres.

⚠⚠⚠ **Attention !** Ne pas oublier de vérifier a posteriori la cohérence de l'hypothèse.