

Description d'un système et évolution vers un état final

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

jeudi 16 octobre 2017

Description d'un système et évolution vers un état final

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

jeudi 16 octobre 2017

- ▶ Lavoisier (1777) principe de conservation de la masse.

- ▶ Lavoisier (1777) principe de conservation de la masse.
- ▶ Proust (1794) loi des proportions définies.

- ▶ Lavoisier (1777) principe de conservation de la masse.
- ▶ Proust (1794) loi des proportions définies.
- ▶ Écriture moderne :



coefficients stœchiométriques caractéristiques de la réaction.

- ▶ Lavoisier (1777) **principe de conservation de la masse.**
- ▶ Proust (1794) **loi des proportions définies.**
- ▶ Écriture moderne :



coefficients stœchiométriques caractéristiques de la réaction.

- ▶ Berthollet propose en 1803 que pour toute réaction la réaction inverse peut également se produire :



jusqu'à un **équilibre** où A, B, C, D sont présents, en quantités stationnaires.

- ▶ Lavoisier (1777) **principe de conservation de la masse.**
- ▶ Proust (1794) **loi des proportions définies.**
- ▶ Écriture moderne :



coefficients stœchiométriques caractéristiques de la réaction.

- ▶ Berthollet propose en 1803 que pour toute réaction la réaction inverse peut également se produire :



jusqu'à un **équilibre** où A, B, C, D sont présents, en quantités stationnaires.

- ▶ Guldberg et Wage énoncent en 1865 la **loi d'action des masses** qui détermine les quantités de A, B, C, D à l'équilibre.

- ▶ Lavoisier (1777) **principe de conservation de la masse.**
- ▶ Proust (1794) **loi des proportions définies.**
- ▶ Écriture moderne :



coefficients stœchiométriques caractéristiques de la réaction.

- ▶ Berthollet propose en 1803 que pour toute réaction la réaction inverse peut également se produire :



jusqu'à un **équilibre** où A, B, C, D sont présents, en quantités stationnaires.

- ▶ Guldberg et Wage énoncent en 1865 la **loi d'action des masses** qui détermine les quantités de A, B, C, D à l'équilibre.
- ▶ Résultat thermodynamique, indépendant de la cinétique des réactions directes et indirectes.

1. États physiques et transformations de la matière
2. Évolution d'un système physico-chimique
3. Équilibres chimiques

1. États physiques et transformations de la matière

1.1 États physiques

1.2 Phases

1.3 Transformations physico-chimiques

2. Évolution d'un système physico-chimique

3. Équilibres chimiques

Différentes propriétés

La matière peut présenter des propriétés physiques très différentes.
Principaux états :

Définition (Solide liquide gaz)

- ▶ un **solide** possède une **forme** et un **volume** propre
- ▶ un **liquide** possède un **volume** propre
- ▶ un gaz remplit tout le volume qui lui est accessible

Liquides et solides sont des **phases condensées**, liquide et gaz sont des **fluides**.

Caractéristiques

- ▶ pour une espèce chimique donnée (Fe par exemple) : un seul gaz (au delà de 2800 °C sous 1 bar), un seul liquide (au delà de 1500 °C sous 1 bar)
- ▶ plus grande variété à l'état solide

Caractéristiques

- ▶ pour une espèce chimique donnée (Fe par exemple) : un seul gaz (au delà de 2800 °C sous 1 bar), un seul liquide (au delà de 1500 °C sous 1 bar)
- ▶ plus grande variété à l'état solide

Définition (États solides)

Il existe des solides :

cristallin présentant un ordre à grande distance (taille macroscopique)

amorphe ne présentant qu'un ordre à courte distance (interatomique)

semi-cristallin cristallisation partielle de polymères

Caractéristiques

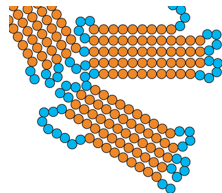
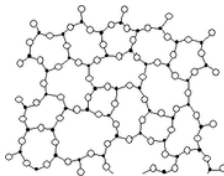
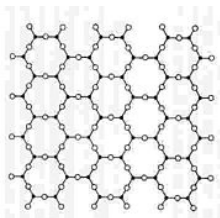
Définition (États solides)

Il existe des solides :

cristallin présentant un ordre à grande distance (taille macroscopique)

amorphe ne présentant qu'un ordre à courte distance (interatomique)

semi-cristallin cristallisation partielle de polymères



Caractéristiques

Exemples :

cristallin les métaux, gemmes, sels, sucres, neige

amorphe verres, de nombreux polymères (grandes macromolécules : fibres animales/végétales, plastiques élastiques ou non) ...

semi-cristallin pour certains polymères (polyéthylène), une fraction du solide est cristallisée, le reste est amorphe

Caractéristiques

Définition (Variétés allotropiques)

Un même élément chimique pourra cristalliser dans plusieurs **variétés allotropiques** dans lesquelles l'agencement spatial des atomes est différent.

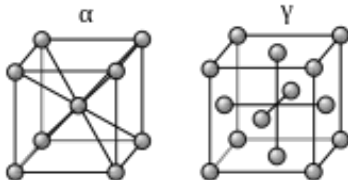
Caractéristiques

Définition (Variétés allotropiques)

Un même élément chimique pourra cristalliser dans plusieurs **variétés allotropiques** dans lesquelles l'agencement spatial des atomes est différent.

Exemples :

- ▶ le graphite et le diamant sont deux variétés allotropiques du carbone
- ▶ deux variétés allotropiques du fer solide (Fe_α et Fe_γ)



À l'échelle microscopique

pour un solide

- ▶ forces d'interaction relativement intenses car les constituants sont proches ($\simeq 1 \text{ \AA}$)
- ▶ le solide est rigide et cohérent, compact et ordonné
- ▶ périodicité spatiale à grande échelle pour un solide cristallin
- ▶ périodicité uniquement à petite échelle pour un solide amorphe ou un polycristal

À l'échelle microscopique

pour un **liquide**

- ▶ forces d'interaction aussi intenses car les constituants sont aussi proches ($\simeq 1 \text{ \AA}$)
- ▶ davantage d'agitation thermique : le liquide n'est plus **rigide** mais toujours **cohérent**
- ▶ le liquide est **compact** et **désordonné**

À l'échelle microscopique

pour un gaz

- ▶ les distances intermoléculaires dépendent beaucoup de P et T , supérieures au cas des phases condensées : les forces d'interaction seront beaucoup plus faibles : le gaz ne présente **ni cohésion, ni rigidité**
- ▶ pour un gaz parfait sous 1 bar à 300 K : 30 Å
- ▶ le gaz est **dispersé** et **désordonné**

Autres états

il existe d'autres états ; par exemple :

- ▶ plasma (noyaux et électrons séparés)
- ▶ cristaux liquides : orientation des molécules à grande distance mais pas de rigidité intermoléculaire
- ▶ dégénérescence quantique quand la longueur d'onde de de Broglie devient comparable à la distance interparticulaire
 - ▶ à très basse température : gaz ($\leq \mu\text{K}$) et liquides (^4He sous 2 K)
 - ▶ dans des systèmes très denses (naines blanches et étoiles à neutrons $1 \text{ tonne}/\text{cm}^3$ $1 \cdot 10^9 \text{ tonne}/\text{cm}^3$)

1. États physiques et transformations de la matière

1.1 États physiques

1.2 Phases

1.3 Transformations physico-chimiques

2. Évolution d'un système physico-chimique

3. Équilibres chimiques

pour une même espèce chimique, ces différents états sont nommés **phase** : ils diffèrent par les valeurs de certains paramètres physiques qu'on nomme **intensifs**

Grandeurs intensives et extensives

Définition (Système uniforme)

Un système \mathcal{S} est dit **uniforme** si sa description à l'échelle macroscopique est identique en tout point M .

Grandeurs intensives et extensives

Définition (Système uniforme)

Un système \mathcal{S} est dit **uniforme** si sa description à l'échelle macroscopique est identique en tout point M .

Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit \mathcal{S} un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur $X_{\mathcal{S}}$ est proportionnelle à la « taille » de \mathcal{S} .
- ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la « taille » de \mathcal{S} .

Grandeurs intensives et extensives

Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit \mathcal{S} un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur $X_{\mathcal{S}}$ est proportionnelle à la « taille » de \mathcal{S} .
- ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la « taille » de \mathcal{S} .

Grandeurs intensives et extensives

Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit \mathcal{S} un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur $X_{\mathcal{S}}$ est proportionnelle à la « taille » de \mathcal{S} .
- ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la « taille » de \mathcal{S} .

- ▶ on accroît la « taille » d'un système d'un facteur λ en multipliant son nombre de constituants (identiques pour un système uniforme) par λ , donc en multipliant son volume par λ

Grandeurs intensives et extensives

Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit \mathcal{S} un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur $X_{\mathcal{S}}$ est proportionnelle à la « taille » de \mathcal{S} .
 - ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la « taille » de \mathcal{S} .
-
- ▶ on accroît la « taille » d'un système d'un facteur λ en multipliant son nombre de constituants (identiques pour un système uniforme) par λ , donc en multipliant son volume par λ
 - ▶ longueur, masse, charge, volume, quantité de mouvement sont des grandeurs **extensives**

Grandeurs intensives et extensives

Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit \mathcal{S} un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur $X_{\mathcal{S}}$ est proportionnelle à la « taille » de \mathcal{S} .
 - ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la « taille » de \mathcal{S} .
-
- ▶ on accroît la « taille » d'un système d'un facteur λ en multipliant son nombre de constituants (identiques pour un système uniforme) par λ , donc en multipliant son volume par λ
 - ▶ longueur, masse, charge, volume, quantité de mouvement sont des grandeurs **extensives**
 - ▶ pression, masse volumique ρ , température T , vitesse sont des grandeurs **intensives**

Grandeurs intensives et extensives

Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit \mathcal{S} un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur $X_{\mathcal{S}}$ est proportionnelle à la « taille » de \mathcal{S} .
 - ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la « taille » de \mathcal{S} .
-
- ▶ on accroît la « taille » d'un système d'un facteur λ en multipliant son nombre de constituants (identiques pour un système uniforme) par λ , donc en multipliant son volume par λ
 - ▶ longueur, masse, charge, volume, quantité de mouvement sont des grandeurs **extensives**
 - ▶ pression, masse volumique ρ , température T , vitesse sont des grandeurs **intensives**
 - ▶ masse² n'est ni l'une ni l'autre

Produit et quotient

Produit et quotient

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

Produit et quotient

Produit et quotient

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

▶ $P = F/S$

Produit et quotient

Produit et quotient

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

- ▶ $P = F/S$
- ▶ $\rho = m/V$

Phase

Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

Phase

Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

Phase

Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme

Phase

Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme
- ▶ océan = une phase non uniforme (pression variable)

Phase

Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme
- ▶ océan = une phase non uniforme (pression variable)
- ▶ eau liquide dans un verre + glaçon = 2 phases uniformes

Phase

Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme
- ▶ océan = une phase non uniforme (pression variable)
- ▶ eau liquide dans un verre + glaçon = 2 phases uniformes
- ▶ eau liquide + huile dans un verre = 2 phases uniformes

Phase

Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme
- ▶ océan = une phase non uniforme (pression variable)
- ▶ eau liquide dans un verre + glaçon = 2 phases uniformes
- ▶ eau liquide + huile dans un verre = 2 phases uniformes
- ▶ eau gazeuse = une phase liquide homogène et une phase gazeuse par bulle

Phase

Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme
- ▶ océan = une phase non uniforme (pression variable)
- ▶ eau liquide dans un verre + glaçon = 2 phases uniformes
- ▶ eau liquide + huile dans un verre = 2 phases uniformes
- ▶ eau gazeuse = une phase liquide homogène et une phase gazeuse par bulle
- ▶ on ne considérera que des phases **uniformes** (P et T ont la même valeur en tout point)

Corps pur

Définition (Espèce chimique)

Une **espèce chimique** est un assemblage d'atomes liés au niveau microscopique et désigné par une formule chimique.

Un **corps pur** est constitué d'une seule espèce chimique.

Un **corps pur simple** (resp. **composé**) est constitué d'un seul (resp. de plusieurs) élément.

Une espèce chimique est la plus petite entité d'un corps pur présentant les mêmes propriétés chimiques.

Corps pur

- ▶ He est une espèce **atomique**
- ▶ H_2O est une espèce **moléculaire**
- ▶ Na^+ et Cl^- sont des espèces **ioniques** (cation et anion respectivement)
- ▶ $\text{NaCl}_{(s)}$ est un solide ionique
- ▶ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est un complexe
- ▶ NO^\bullet est une espèce **radicalaire**
- ▶ le cristal Cu_s : un corps pur simple.
- ▶ le cristal CuOH_2 d'hydroxyde de cuivre : un corps pur composé.
- ▶ l'ion Cu^{2+} en solution : une association de molécules de H_2O et d'ions Cu^{2+} .
- ▶ on notera $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (solide); $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (liquide); $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (gazeux), on ne précisera pas pour les ions : Na^+ sera toujours en solution aqueuse

Systèmes formés de plusieurs constituants chimiques

Systèmes polyphasés : cas général

- ▶ Différents constituants gazeux sont **miscibles** forment **une seule phase**.
- ▶ Des constituants liquides différents formeront une seule ou plusieurs phases selon qu'ils seront **miscibles** ou non.
- ▶ Les solides qu'on rencontrera ne seront pas **miscibles**.

Systèmes formés de plusieurs constituants chimiques

Systèmes polyphasés : cas général

- ▶ Différents constituants gazeux sont **miscibles** forment **une seule phase**.
 - ▶ Des constituants liquides différents formeront une seule ou plusieurs phases selon qu'ils seront **miscibles** ou non.
 - ▶ Les solides qu'on rencontrera ne seront pas **miscibles**.
- ▶ eau alcool sont infiniment miscibles

Systèmes formés de plusieurs constituants chimiques

Systèmes polyphasés : cas général

- ▶ Différents constituants gazeux sont **miscibles** forment **une seule phase**.
 - ▶ Des constituants liquides différents formeront une seule ou plusieurs phases selon qu'ils seront **miscibles** ou non.
 - ▶ Les solides qu'on rencontrera ne seront pas **miscibles**.
-
- ▶ eau alcool sont infiniment miscibles
 - ▶ eau et huile ne sont pas miscibles : ils peuvent former une **émulsion** (mélanges de très petites gouttes)

Systèmes formés de plusieurs constituants chimiques

Systèmes polyphasés : cas général

- ▶ Différents constituants gazeux sont **miscibles** forment **une seule phase**.
 - ▶ Des constituants liquides différents formeront une seule ou plusieurs phases selon qu'ils seront **miscibles** ou non.
 - ▶ Les solides qu'on rencontrera ne seront pas **miscibles**.
-
- ▶ eau alcool sont infiniment miscibles
 - ▶ eau et huile ne sont pas miscibles : ils peuvent former une **émulsion** (mélanges de très petites gouttes)
 - ▶ des alliages (bronze : Cu et Sn par exemple) peuvent être considérés comme une **solution solide**

1. États physiques et transformations de la matière

1.1 États physiques

1.2 Phases

1.3 Transformations physico-chimiques

2. Évolution d'un système physico-chimique

3. Équilibres chimiques

Transformations physiques : diagramme P, T

L'état physique d'un corps pur dépend de deux paramètres **intensifs** : sa pression et sa température.

Transformations physiques : diagramme P, T

L'état physique d'un corps pur dépend de deux paramètres **intensifs** : sa pression et sa température.

Plan P, T

Le diagramme (P, T) d'un corps pur représente le régionnement du plan P, T en :

- ▶ zones **d'existence exclusive** des phases : solide, liquide, vapeur,
- ▶ délimitées par les **courbes de coexistence** : courbe de sublimation $s \leftrightarrow v$, fusion $s \leftrightarrow l$ et vaporisation $l \leftrightarrow v$.

On nomme :

Point triple le point d'intersection des trois courbes de coexistence. La température et la pression y sont fixées, caractéristiques du corps pur.

Point critique le point limitant la courbe de vaporisation aux grandes pressions, grandes températures. La température et la pression y sont fixées, caractéristiques du corps pur.

Transformations physiques : diagramme P, T

- ▶ il s'agit de changements physiques, l'espèce chimique reste la même
- ▶ les changements d'état inverse sont nommés **condensation**, **solidification**, **liquéfaction**
- ▶ le diagramme permet de lire :
 - ▶ la température de changement d'état à une pression donnée
 - ▶ la pression de changement d'état à une température donnée

Transformations chimiques

Définition (Réaction chimique)

Une **réaction chimique** consiste en une modification des structures de plusieurs espèces chimiques nommées **réactifs** pour former d'autres espèces chimiques nommées **produits**.

- ▶ formations et ruptures de liaisons chimiques à l'échelle microscopique
- ▶ $C + O_2 \longrightarrow CO_2$
- ▶ $2O_3 \longrightarrow 3O_2$
- ▶ $Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$

Transformations nucléaires

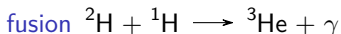
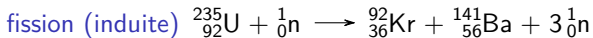
Réaction nucléaire

Une **réaction nucléaire** consiste en une modification des noyaux des atomes y participant.

Transformations nucléaires

Réaction nucléaire

Une **réaction nucléaire** consiste en une modification des noyaux des atomes y participant.



Transformations nucléaires

Échelles d'énergie :

physique vaporisation de l'eau consomme $44,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

chimique $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ libère $780 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

nucléaire ${}^2\text{H} + {}^1\text{H} \longrightarrow {}^3\text{He} + \gamma$ libère $5,3 \cdot 10^8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. États physiques et transformations de la matière
2. Évolution d'un système physico-chimique
3. Équilibres chimiques

- ▶ on étudie les changements de composition chimique dus à des réactions chimiques : il faut décrire la composition du système
- ▶ on choisira des grandeurs différentes selon la nature physique de l'espèce chimique

1. États physiques et transformations de la matière

2. Évolution d'un système physico-chimique

2.1 Description physique d'un système

2.2 Équation bilan

2.3 Avancements

3. Équilibres chimiques

Phases condensées (liquides/solides)

Nombre de moles

On mesure la quantité d'une espèce chimique en **phase condensée** par son nombre de moles

$$m = n_s M \quad V_l = n_l V_m$$

avec M la masse molaire et V_m le volume molaire.

- ▶ rappel : 1 mol = $6,02 \cdot 10^{23}$ entités
- ▶ volume molaire de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$: $18 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ mais masse volumique $1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$
- ▶ volume molaire de Pb : $18 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ mais masse volumique $11 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

Phases condensées (liquides/solides)

Nombre de moles

On mesure la quantité d'une espèce chimique en **phase condensée** par son nombre de moles

$$m = n_s M \quad V_l = n_l V_m$$

avec M la masse molaire et V_m le volume molaire.

- ▶ rappel : $1 \text{ mol} = 6,02 \cdot 10^{23}$ entités
- ▶ volume molaire de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$: $18 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ mais masse volumique $1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$
- ▶ volume molaire de Pb : $18 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ mais masse volumique $11 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

Solution

Définition (Solvant et soluté)

On obtient une **solution aqueuse** en **dissolvant** des **solutés** dans l'eau, qui joue le rôle de **solvant**.

La **dissolution** se compose de différentes étapes :

solvatation séparation, par les molécules du solvant, des molécules du soluté. Celles-ci se retrouvent entourées de molécules de solvant (hydratées) puis dispersées.

dissociation éventuelle réaction chimique entre le solvant et les molécules du soluté.

Définition (Concentration d'un soluté)

On mesure la quantité d'un soluté i à l'aide de sa **concentration** dans le solvant :

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

avec n_i le nombre de moles de i et V le volume du solvant.

Solution

Définition (Concentration d'un soluté)

On mesure la quantité d'un soluté i à l'aide de sa **concentration** dans le solvant :

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

avec n_i le nombre de moles de i et V le volume du solvant.

- ▶ on aura $n_i \ll n_{\text{solvant}}$
- ▶ $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ contient $55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Gaz

Définition (Concentration d'un gaz)

On mesure la quantité d'une espèce gazeuse i à l'aide de sa **concentration** dans le volume total accessible V :

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

avec n_i le nombre de moles de i et V le volume.

Gaz

Modèle du gaz parfait

Un gaz est dit **parfait** si ses **paramètres d'état** vérifient l'équation dite **d'état** :

$$PV = nRT,$$

avec :

- ▶ P la **pression** en Pa (1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa, 1 atm = $1,013 \cdot 10^5$ Pa)
- ▶ V le **volume** en m^3 ,
- ▶ T la **température** en K,
- ▶ n la **quantité de matière** en mol,
- ▶ $R = 8,314\,462(7) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la **constante des gaz parfaits**.

Le volume molaire d'un gaz parfait à la pression $P = 1 \text{ atm}$ est :

$$22,4 \text{ L à } 0^\circ\text{C} \quad 24 \text{ L à } 20^\circ\text{C}$$

Gaz

- ▶ ce modèle considère les constituants **ponctuels**, sans interaction en dehors des chocs, considérés **instantanés**
- ▶ tout gaz tend vers le modèle du GP quand P tend vers 0 à $T = \text{cste}$
- ▶ on l'étudiera plus en détail en thermodynamique

Gaz

Définition (Pression partielle)

On considère un mélange de gaz i de quantités de matière $\{n_i\}$. Le nombre total de moles de gaz est $n_g = \sum_i n_i$ et la pression totale $P = n_g RT/V$ pour un mélange de gaz parfaits (notés GP) à la température T (en kelvin K). On définit :

fraction molaire de i $x_i = \frac{n_i}{n_g}$.

pression partielle de i $P_i = \frac{n_i}{n_g} P$.

Pour un mélange de GP : $P = \sum_i P_i$ et $P_i = \frac{n_i RT}{V}$.

Gaz

Définition (Pression partielle)

On considère un mélange de gaz i de quantités de matière $\{n_i\}$. Le nombre total de moles de gaz est $n_g = \sum_i n_i$ et la pression totale $P = n_g RT/V$ pour un mélange de gaz parfaits (notés GP) à la température T (en kelvin K). On définit :

fraction molaire de i $x_i = \frac{n_i}{n_g}$.

pression partielle de i $P_i = \frac{n_i}{n_g} P$.

Pour un mélange de GP : $P = \sum_i P_i$ et $P_i = \frac{n_i RT}{V}$.

- ▶ P en Pa (1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa) et V en m^3 pour avoir n en mol
- ▶ P_i est la pression qu'il aurait s'il était seul, à la même température, dans le même volume, sans interaction
- ▶ P_i représente la contribution du gaz i à la pression totale

Évolution en réacteur fermé

Définition (Propriétés des systèmes)

On distingue les systèmes :

fermés qui ne peuvent **ni fournir ni recevoir** de **matière** avec l'extérieur,

ouverts qui peuvent **fournir ou recevoir** de la **matière** avec l'extérieur,

isolés qui ne peuvent **rien fournir ni recevoir** de l'extérieur.

Évolution en réacteur fermé

Définition (Propriétés des systèmes)

On distingue les systèmes :

fermés qui ne peuvent **ni fournir ni recevoir** de **matière** avec l'extérieur,

ouverts qui peuvent **fournir ou recevoir** de la **matière** avec l'extérieur,

isolés qui ne peuvent **rien fournir ni recevoir** de l'extérieur.

- ▶ l'énergie et le volume d'un système isolé seront conservées (en négligeant l'expansion de l'univers...)
- ▶ la masse d'un système fermé sera conservé en l'absence de réactions nucléaires
- ▶ en présence de réactions chimiques et en l'absence de réactions nucléaires, la composition d'un système **fermé** évolue mais la quantité d'atomes de chaque sorte (^{12}C , H) est conservée.

Évolution en réacteur fermé

Définition (Propriétés des systèmes)

On distingue les systèmes :

fermés qui ne peuvent **ni fournir ni recevoir** de **matière** avec l'extérieur,

ouverts qui peuvent **fournir ou recevoir** de la **matière** avec l'extérieur,

isolés qui ne peuvent **rien fournir ni recevoir** de l'extérieur.

Réacteur fermé

On étudiera des évolutions purement physico-chimiques, en réacteur **fermé**. La **masse** totale et la quantité de matière d'atomes de chaque espèce seront donc conservées.

Évolution en réacteur fermé

Définition (Propriétés des systèmes)

On distingue les systèmes :

fermés qui ne peuvent **ni fournir ni recevoir** de **matière** avec l'extérieur,

ouverts qui peuvent **fournir ou recevoir** de la **matière** avec l'extérieur,

isolés qui ne peuvent **rien fournir ni recevoir** de l'extérieur.

Réacteur fermé

On étudiera des évolutions purement physico-chimiques, en réacteur **fermé**. La **masse** totale et la quantité de matière d'atomes de chaque espèce seront donc conservées.

le volume sera le plus souvent constant : la conservation de la matière se traduira par une équation sur les concentrations (cf. exercice)

1. États physiques et transformations de la matière

2. Évolution d'un système physico-chimique

2.1 Description physique d'un système

2.2 Équation bilan

2.3 Avancements

3. Équilibres chimiques

Coefficients stœchiométriques

Définition (Équation bilan et coefficients stœchiométriques)

Une réaction chimique s'effectue dans des proportions déterminées, caractérisées par une **équation bilan** traduisant la transformation des **réactifs** en **produits**.



Les $\{\alpha_i, \beta_j\}$ sont des constantes, nommées les **coefficients stœchiométriques**.

On définit également les **coefficients stœchiométriques algébriques** :

$$\begin{aligned} \nu_i &= -\alpha_i : \text{réactif} \\ \nu_i &= \beta_i : \text{produit} \end{aligned} \quad \text{et l'équation bilan algébrique } \sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Coefficients stœchiométriques

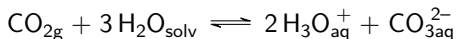
Grandeurs conservées

Une équation bilan impose la conservation de :

- ▶ la quantité de matière totale des atomes de chaque espèce
- ▶ la masse totale,
- ▶ la charge totale.

Un bilan macroscopique

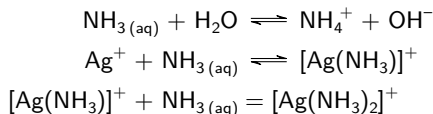
- ▶ il s'agit d'un bilan macroscopique qui ne décrit pas la réalité microscopique : la transformation peut s'effectuer en plusieurs étapes microscopiques
- ▶ on peut utiliser les symboles :
 - ▶ \rightleftharpoons pour souligner que l'évolution peut se faire dans les deux sens
 - ▶ $=$ pour souligner que c'est un bilan « comptable »
- ▶ les équations doivent être **équilibrées** :



Exercice

On verse un volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ d'ammoniaque NH_3 dans le même volume V_0 d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 à la concentration $c_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note c_1 la concentration de la solution d'ammoniaque. Le volume total reste constant.

Les réactions qu'on peut observer dans ces conditions sont :



- Exprimer la conservation des quantités d'argent et des groupements NH_3 et NO_3 .
 - Exprimer la conservation de la charge.
- On mesure $\text{pH} = 9,7$ et pour cette valeur $[\text{NH}_3] = 3 [\text{NH}_4^+]$. Déterminer la valeur de c_1 pour que les proportions en Ag^+ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ de l'argent soient respectivement : 56%, 22%, 22%.

Correction

1 a

$$\frac{c_0}{2} = [\text{Ag}\equiv] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)\equiv] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\frac{c_1}{2} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\equiv] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)\equiv] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\frac{c_0}{2} = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

b

$$[\text{NH}_4\equiv] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)\equiv] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

$$2 A \equiv [\text{Ag}(\text{NH}_3)\equiv] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$\text{NH}_4^+ = [\text{OH}^-] = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et}$$

$$[\text{NH}_3] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ puis}$$

$$c_1/2 = 0,66 \times (c_0/2) + 4[\text{NH}_3]_3/ = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Fastidieux

souvent, on pourra négliger l'effet de **toutes les réactions sauf une** sur la composition du système, on n'aura alors plus qu'un seul paramètre décrivant cette évolution

1. États physiques et transformations de la matière

2. Évolution d'un système physico-chimique

2.1 Description physique d'un système

2.2 Équation bilan

2.3 Avancements

3. Équilibres chimiques

Définition

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$			
État initial	n_{10}	n_{r0}	m_{10}	m_{p0}
État ultérieur	n_1	n_r	m_1	m_p

Définition (Avancements)

Pour un système fermé, on définit :

Définition

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$			
État initial	n_{10}	n_{r0}	m_{10}	m_{p0}
État ultérieur	n_1	n_r	m_1	m_p

Définition (Avancements)

Pour un système fermé, on définit :

l'**avancement** ξ tel que $\xi = 0$ à l'instant initial et pour toute espèce chimique i : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$,

Définition

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r$	\rightleftharpoons	$\beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$	
État initial	n_{10}		n_{r0}	m_{10}
État ultérieur	n_1		n_r	m_1

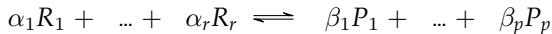
Définition (Avancements)

Pour un système fermé, on définit :

l'avancement ξ tel que $\xi = 0$ à l'instant initial et pour toute espèce chimique i : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$,

l'avancement volumique $x_v = \frac{\xi}{V}$

Définition



État initial	n_{10}	n_{r0}	m_{10}	m_{p0}
État ultérieur	n_1	n_r	m_1	m_p

Définition (Avancements)

Pour un système fermé, on définit :

l'**avancement** ξ tel que $\xi = 0$ à l'instant initial et pour toute espèce chimique i : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$,

l'**avancement volumique** $x_v = \frac{\xi}{V}$

le **taux d'avancement** $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$ (pour $\xi \geq 0$), où l'avancement maximal $\xi_{\max} \geq 0$ est la plus petite valeur positive de ξ annulant la quantité de l'un des réactifs.

Tableau d'avancement

le tableau se simplifie alors en :

	$\alpha_1 R_1$	+	...	+	$\alpha_r R_r$	\rightleftharpoons	$\beta_1 P_1$	+	...	+	$\beta_p P_p$
initial	n_{10}				n_{r0}		m_{10}				m_{p0}
ultérieur mol	$n_{10} - \alpha_1 \xi$				$n_{r0} - \alpha_r \xi$		$m_{10} + \beta_1 \xi$				$m_{p0} + \beta_p \xi$
ultérieur (mol · L ⁻¹)	$C_{10} - \alpha_1 x_v$				$C_{r0} - \alpha_r x_v$		$D_{10} + \beta_1 x_v$				$D_{p0} + \beta_p x_v$

Tableau d'avancement

le tableau se simplifie alors en :

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$			
initial	n_{10}	n_{r0}	m_{10}	m_{p0}
ultérieur mol	$n_{10} - \alpha_1 \xi$	$n_{r0} - \alpha_r \xi$	$m_{10} + \beta_1 \xi$	$m_{p0} + \beta_p \xi$
ultérieur (mol · L ⁻¹)	$C_{10} - \alpha_1 x_v$	$C_{r0} - \alpha_r x_v$	$D_{10} + \beta_1 x_v$	$D_{p0} + \beta_p x_v$

 écriture en concentration valable uniquement si $V = cste$

Excès et défaut

Définition (Conditions stœchiométriques)

Un mélange réactionnel est préparé dans les conditions **stœchiométriques** si les quantités initiales de chacun des réactifs vérifient :

$$\frac{n_{10}}{\alpha_1} = \dots = \frac{n_{r0}}{\alpha_r}$$

Dans le cas contraire, le réactif pour lequel n_{i0}/α_i est minimale est dit **en défaut** ou **limitant**. Les autres réactifs sont dits **en excès**.

En proportions stœchiométriques, on peut écrire, avec $\tau = x_v/C$ le **taux d'avancement** :

	$\alpha_1 R_1$	+	...	+	$\alpha_r R_r$	\rightleftharpoons	$\beta_1 P_1$	+	...	+	$\beta_p P_p$
initial	$\alpha_1 C$				$\alpha_r C$		0				0
ultérieur	$\alpha_1 C(1 - \tau)$				$\alpha_r C(1 - \tau)$		$\beta_1 C\tau$				$\beta_p C\tau$

Exercice

Le dihydrogène et le diazote peuvent réagir pour former de l'ammoniac selon : $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$

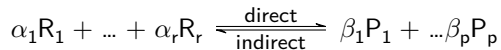
- 1 On met en présence un même volume de $\text{N}_{2(g)}$ et $\text{H}_{2(g)}$. Quelle est l'espèce en défaut ? Quelle sera la composition du système à l'issue de la réaction si on la suppose totale ?
- 2 Quels volumes doit-on préparer pour consommer entièrement $\text{H}_{2(g)}$ et $\text{N}_{2(g)}$?
- 3 On considère qu'on est dans les conditions stœchiométriques et que la pression initiale était 1 bar. Si la température reste constante, quelle est la pression totale quand le taux d'avancement est $\tau = 1/2$?

1. États physiques et transformations de la matière
2. Évolution d'un système physico-chimique
3. Équilibres chimiques

1. États physiques et transformations de la matière
2. Évolution d'un système physico-chimique
3. Équilibres chimiques
 - 3.1 Activité
 - 3.2 Constante de réaction et LAM
 - 3.3 Utilisation
 - 3.4 Détermination de l'état final
 - 3.5 Exemples, techniques de calcul

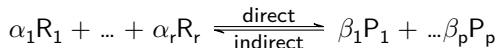
Équilibre macroscopique

la composition peut évoluer dans les deux sens



Équilibre macroscopique

la composition peut évoluer dans les deux sens



Équilibre macroscopique

Si les équilibres :

thermique caractérisé par une température T uniforme,

mécanique caractérisé par une pression P uniforme et un système au repos,

physico-chimique caractérisé par des phases déterminées, uniformes et stationnaires,

sont réalisés, le système se dirige vers un **état stationnaire** où les quantités de réactifs et produits n'évoluent plus.

Si $\xi < \xi_{\max}$ il s'agit d'un **équilibre chimique**.

Équilibre macroscopique

Équilibre macroscopique

Si les équilibres :


thermique caractérisé par une température T uniforme,

mécanique caractérisé par une pression P uniforme et un système au repos,

physico-chimique caractérisé par des phases déterminées, uniformes et stationnaires,

sont réalisés, le système se dirige vers un **état stationnaire** où les quantités de réactifs et produits n'évoluent plus.

Si $\xi < \xi_{\max}$ il s'agit d'un **équilibre chimique**.

- ▶ l'équilibre est dynamique : les réactions directe et indirecte se produisent toujours mais avec un bilan macroscopique nul.
- ▶ à l'équilibre, $\xi < \xi_{\max}$: quantités non nulles de chaque réactif et produit
- ▶  $\xi = \xi_{\max}$: interruption par défaut de réactif avant l'équilibre.

Activité d'une espèce chimique

- ▶ l'équilibre est réalisé quand les réactifs et produits sont présents dans certaines « proportions »
- ▶ comment la quantité d'une espèce influence-t-elle sur l'équilibre ?

Activité d'une espèce chimique

Définition (Activité)

On définit l'**activité** d'une espèce chimique a , sans dimension selon son état physico-chimique.

Phase condensée pour un solide ou un liquide purs et pour le solvant :
$$a = 1.$$

Soluté en solution diluée $a = \frac{c_i}{c^\circ}$.

Gaz dans un mélange de gaz parfaits $a = \frac{P_i}{P^\circ}$.

Dans ces expressions, c° (resp. P°) est la concentration (resp. pression) de référence, égale à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (resp. $P^\circ = 1 \text{ bar}$).

Activité d'une espèce chimique

Définition (Activité)

On définit l'**activité** d'une espèce chimique a , sans dimension selon son état physico-chimique.

Phase condensée pour un solide ou un liquide purs et pour le solvant :

$$a = 1.$$

Soluté en solution diluée $a = \frac{c_i}{c^\circ}$.

Gaz dans un mélange de gaz parfaits $a = \frac{P_i}{P^\circ}$.

Dans ces expressions, c° (resp. P°) est la concentration (resp. pression) de référence, égale à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (resp. $P^\circ = 1 \text{ bar}$).

Activité d'une espèce chimique

Définition (Activité)

On définit l'**activité** d'une espèce chimique a , sans dimension selon son état physico-chimique.

Phase condensée pour un solide ou un liquide purs et pour le solvant :
$$a = 1.$$

Soluté en solution diluée $a = \frac{c_i}{c^\circ}$.

Gaz dans un mélange de gaz parfaits $a = \frac{P_i}{P^\circ}$.

Dans ces expressions, c° (resp. P°) est la concentration (resp. pression) de référence, égale à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (resp. $P^\circ = 1 \text{ bar}$).

- ▶ plus a d'un réactif (resp. produit) est importante, plus il contribuera à faire évoluer la réaction dans le sens direct (resp. indirect).

Activité d'une espèce chimique

Définition (Activité)

On définit l'**activité** d'une espèce chimique a , sans dimension selon son état physico-chimique.

Phase condensée pour un solide ou un liquide purs et pour le solvant :

$$a = 1.$$

Soluté en solution diluée $a = \frac{c_i}{c^\circ}$.

Gaz dans un mélange de gaz parfaits $a = \frac{P_i}{P^\circ}$.

Dans ces expressions, c° (resp. P°) est la concentration (resp. pression) de référence, égale à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (resp. $P^\circ = 1 \text{ bar}$).

- ▶ plus a d'un réactif (resp. produit) est importante, plus il contribuera à faire évoluer la réaction dans le sens direct (resp. indirect).
- ▶ les conditions **infiniment dilué/gaz parfait** traduisent une limite dans laquelle on néglige les interactions à distance entre les molécules.

Activité d'une espèce chimique

Définition (Activité)

On définit l'**activité** d'une espèce chimique a , sans dimension selon son état physico-chimique.

Phase condensée pour un solide ou un liquide purs et pour le solvant :

$$a = 1.$$

Soluté en solution diluée $a = \frac{c_i}{c^\circ}$.

Gaz dans un mélange de gaz parfaits $a = \frac{P_i}{P^\circ}$.

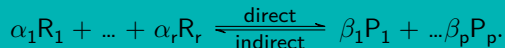
Dans ces expressions, c° (resp. P°) est la concentration (resp. pression) de référence, égale à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (resp. $P^\circ = 1 \text{ bar}$).

- ▶ plus a d'un réactif (resp. produit) est importante, plus il contribuera à faire évoluer la réaction dans le sens direct (resp. indirect).
- ▶ les conditions **infiniment dilué/gaz parfait** traduisent une limite dans laquelle on néglige les interactions à distance entre les molécules.
- ▶ $a = \sum_{i \text{ num}} c_i$ si c_i exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conserver les c° (et P°) permet cependant de vérifier l'homogénéité des expressions.

Quotient de réaction

Définition (Quotient de réaction)

Soit une réaction chimique, d'équation bilan :



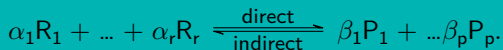
On définit son **quotient de réaction**, sans dimension, par :

$$Q = \frac{\prod_j a^{\beta_j}(P_j) \overset{\text{produits}}{\longleftarrow}}{\prod_i a^{\alpha_i}(R_i) \overset{\text{réactifs}}{\longleftarrow}}.$$

Quotient de réaction

Définition (Quotient de réaction)

Soit une réaction chimique, d'équation bilan :



On définit son **quotient de réaction**, sans dimension, par :

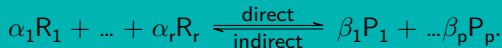
$$Q = \frac{\prod_j a^{\beta_j}(P_j) \xleftarrow{\text{produits}}}{\prod_i a^{\alpha_i}(R_i) \xleftarrow{\text{réactifs}}}.$$

Dans cette expression, le produit au numérateur (resp. dénominateur) porte sur tous les produits P_j (resp. les réactifs R_i), de coefficients stœchiométriques β_j (resp. α_i).

Quotient de réaction

Définition (Quotient de réaction)


Soit une réaction chimique, d'équation bilan :



On définit son **quotient de réaction**, sans dimension, par :

$$Q = \frac{\prod_j a^{\beta_j}(P_j) \xleftarrow{\text{produits}}}{\prod_i a^{\alpha_i}(R_i) \xleftarrow{\text{réactifs}}}.$$

Dans cette expression, le produit au numérateur (resp. dénominateur) porte sur tous les produits P_j (resp. les réactifs R_i), de coefficients stœchiométriques β_j (resp. α_i).

- ▶ Q est une fonction seulement des quantités de matière initiales et de l'avancement pour un système fermé.
- ▶  Q ne peut être défini que si chacun des réactifs et produits est présent.

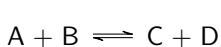
Différentes expressions

L'expression du quotient dépend de l'écriture de la réaction :

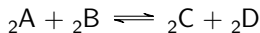


Différentes expressions

L'expression du quotient dépend de l'écriture de la réaction :



$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} \equiv Q_0$$

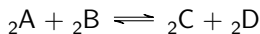


Différentes expressions

L'expression du quotient dépend de l'écriture de la réaction :



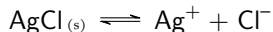
$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} \equiv Q_0$$



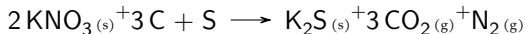
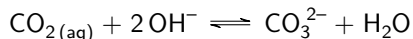
$$Q' = \frac{[C]^2[D]^2}{[A]^2[B]^2} = Q_0^2$$

Exercice : Expressions de quotients de réaction

- 1 Exprimer les quotients des réactions suivantes :



Cl_2



- 2 Commenter son expression pour la réaction $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(aq)}$
- 3 On dissout à l'instant initial du dioxyde de carbone et de la soude ($\text{NaOH}_{(s)}$) en proportions stœchiométriques. Exprimer à un instant ultérieur le quotient de leur réaction en fonction de la concentration initiale c de soude et de l'avancement volumique, puis du taux d'avancement.

Correction

1

$$Q = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{c^{\circ 2}} \underset{\text{num}}{=} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$Q = \frac{[\text{Cl}_{2\text{aq}}]P^{\circ}}{c^{\circ}P_{\text{Cl}_{2\text{aq}}}} \underset{\text{num}}{=} \frac{[\text{Cl}_{2(\text{aq})}]}{P_{\text{Cl}_2}}$$

$$Q = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]c^{\circ 2}}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}][\text{OH}^-]^2}$$

2

	$\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$			
initial	$C/2$	C	0	gd excès
ultérieur	$C/2 - x_V$	$C - 2x_V$	x_V	gd excès
ultérieur	$\frac{C}{2}(1 - \tau)$	$C(1 - \tau)$	$C\tau/2$	gd excès

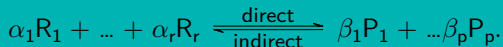
$$Q = \frac{x_V c^{\circ 2}}{(C/2 - x_V)(C - 2x_V)^2} = \frac{c^{\circ 2} \tau}{C^2(1 - \tau)^3}$$

1. États physiques et transformations de la matière
2. Évolution d'un système physico-chimique
3. Équilibres chimiques
 - 3.1 Activité
 - 3.2 Constante de réaction et LAM
 - 3.3 Utilisation
 - 3.4 Détermination de l'état final
 - 3.5 Exemples, techniques de calcul

Loi d'Action des Masses

Loi d'Action des Masses

Soit un système fermé en équilibres : thermique à T , mécanique et physico-chimique, dans lequel est susceptible de se produire la réaction :



Le système évolue spontanément **vers** un état **d'équilibre chimique**, d'avancement $\xi_e < \xi_{\max}$, dans lequel le quotient de réaction $Q(\xi_e)$ est égal à une grandeur sans dimension nommée **constante de la réaction à T** $K^\circ(T)$.

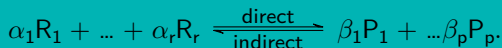
Si l'équilibre chimique est atteint, $Q(\xi_e)$ vérifie :

$$Q(\xi_e) = K^\circ(T).$$

Loi d'Action des Masses

Loi d'Action des Masses

Soit un système fermé en équilibre : thermique à T , mécanique et physico-chimique, dans lequel est susceptible de se produire la réaction :



Le système évolue spontanément **vers** un état **d'équilibre chimique**, d'avancement $\xi_e < \xi_{\max}$, dans lequel le quotient de réaction $Q(\xi_e)$ est égal à une grandeur sans dimension nommée **constante de la réaction à T** $K^\circ(T)$.

Si l'équilibre chimique est atteint, $Q(\xi_e)$ vérifie :

$$Q(\xi_e) = K^\circ(T).$$

- ▶ la « constante » K ne dépend que de T ,
- ▶ $Q(\xi)$ croissant avec ξ , entre 0 et $+\infty$ le plus souvent pour $\xi \in [\xi_{\min}, \xi_{\max}]$.

Sens d'évolution

Sens d'évolution

Le **sens d'évolution** est déterminé par la **valeur initiale** du quotient de réaction :

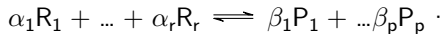
- ▶ Si $Q(\xi_0) < K^\circ(T)$, le système évolue dans le sens direct,
- ▶ Si $Q(\xi_0) > K^\circ(T)$, le système évolue dans le sens indirect
- ▶ Si $Q(\xi_0) = K^\circ(T)$, le système est en équilibre chimique et n'évolue pas.

on évolue vers un équilibre entre les quantités de réactifs et produits

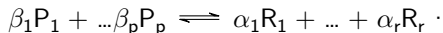
1. États physiques et transformations de la matière
2. Évolution d'un système physico-chimique
- 3. Équilibres chimiques**
 - 3.1 Activité
 - 3.2 Constante de réaction et LAM
 - 3.3 Utilisation**
 - 3.4 Détermination de l'état final
 - 3.5 Exemples, techniques de calcul

Exercice : combinaison de réactions

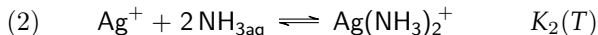
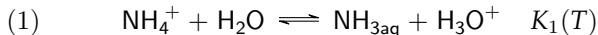
Réaction inverse On désigne par $K_1^\circ(T)$ la constante, à la température T de la réaction :



Déterminer, à la même température, la constante $K_2^\circ(T)$ de la réaction **inverse** :



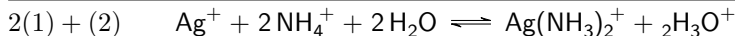
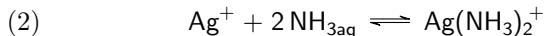
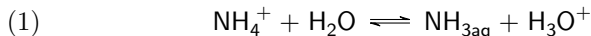
Réactions enchaînées Déterminer la constante, à la température T , de la réaction entre les ions argent(I) Ag^+ et les ions ammonium NH_4^+ connaissant les constantes, à la même température T , des réactions :



Correction

Réaction inverse $K_2^\circ = \frac{1}{K_1^\circ(T)}$

Réactions enchaînées



$$Q_3(\xi_e) = Q_1(\xi_e)^2 Q_2(\xi_e) \rightarrow K_3 = K_1^2 \times K_2$$

1. États physiques et transformations de la matière
2. Évolution d'un système physico-chimique
3. Équilibres chimiques
 - 3.1 Activité
 - 3.2 Constante de réaction et LAM
 - 3.3 Utilisation
 - 3.4 Détermination de l'état final
 - 3.5 Exemples, techniques de calcul

État final

Avancement à l'état final

Pour déterminer l'état stationnaire final, d'avancement ξ_f d'un système chimique, on doit rechercher l'avancement ξ_e tel que $Q(\xi_e) = K^\circ(T)$.
Pour une évolution dans le sens direct :

- Si $\xi_e \leq \xi_{\max}$ on atteint l'**équilibre chimique**, dans lequel $\xi_f = \xi_e$.
- Si $Q(\xi_{\max}) < K^\circ$ on atteint un état **stationnaire** dans lequel $\xi_f = \xi_{\max}$ mais il ne s'agit pas d'un équilibre chimique.

On dira que la réaction est :

- totale (ou quantitative)** si $\xi_f \simeq \xi_{\max}$ (plus précisément :
 $\xi_{\max} - \xi_f \ll \xi_{\max}$),
- nulle** si $\xi_f \ll \xi_{\max}$.

Critères quantitatifs ?

La réaction sera :

Critères quantitatifs ?

La réaction sera :

- totale ► si K° est « grand ». On ne peut pas donner de valeur universelle : elle dépend de la stœchiométrie et des quantités initiales,

Critères quantitatifs ?

La réaction sera :

- totale** ▶ si K° est « grand ». On ne peut pas donner de valeur universelle : elle dépend de la stœchiométrie et des quantités initiales,
- ▶ ou si un réactif solide ou liquide (donc dont l'activité ne varie pas avec la quantité) disparaît avant d'avoir atteint $Q(\xi) = K$: on aura alors **rupture d'équilibre chimique** (souvent avec les équilibres de précipitation)

Critères quantitatifs ?

La réaction sera :

- totale** ▶ si K° est « grand ». On ne peut pas donner de valeur universelle : elle dépend de la stœchiométrie et des quantités initiales,
- ▶ ou si un réactif solide ou liquide (donc dont l'activité ne varie pas avec la quantité) disparaît avant d'avoir atteint $Q(\xi) = K$: on aura alors **rupture d'équilibre chimique** (souvent avec les équilibres de précipitation)

Critères quantitatifs ?

La réaction sera :

- totale** ▶ si K° est « grand ». On ne peut pas donner de valeur universelle : elle dépend de la stœchiométrie et des quantités initiales,
 - ▶ ou si un réactif solide ou liquide (donc dont l'activité ne varie pas avec la quantité) disparaît avant d'avoir atteint $Q(\xi) = K$: on aura alors **rupture d'équilibre chimique** (souvent avec les équilibres de précipitation)
- nulle** ▶ si K° petit (avec les mêmes réserves),

Critères quantitatifs ?

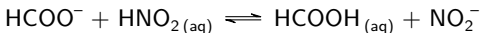
La réaction sera :

- totale**
 - ▶ si K° est « grand ». On ne peut pas donner de valeur universelle : elle dépend de la stœchiométrie et des quantités initiales,
 - ▶ ou si un réactif solide ou liquide (donc dont l'activité ne varie pas avec la quantité) disparaît avant d'avoir atteint $Q(\xi) = K$: on aura alors **rupture d'équilibre chimique** (souvent avec les équilibres de précipitation)
- nulle**
 - ▶ si K° petit (avec les mêmes réserves),
 - ▶ si les réactifs et produits ont été introduits exactement dans les proportions correspondant aux conditions de l'équilibre.

1. États physiques et transformations de la matière
2. Évolution d'un système physico-chimique
3. Équilibres chimiques
 - 3.1 Activité
 - 3.2 Constante de réaction et LAM
 - 3.3 Utilisation
 - 3.4 Détermination de l'état final
 - 3.5 Exemples, techniques de calcul

Résolution algébrique possible

On considère la réaction acido basique entre l'ion méthanoate et l'acide nitreux :



1 Le système est à l'équilibre pour :

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{HNO}_{2(\text{aq})}] = 3,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{HCOOH}_{(\text{aq})}] = [\text{NO}_2^-] = 6,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Déterminer la constante de cette réaction.

2 On introduit les réactifs aux concentrations suivantes :

$$\begin{aligned} c_{\text{HCOO}^-} &= 8,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} & c_{\text{HNO}_{2(\text{aq})}} &= 6,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{HCOOH}_{(\text{aq})}} &= 1,13 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} & c_{\text{NO}_2^-} &= 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Quelle est l'évolution du système ?

3 Même question pour :

$$\begin{aligned} c_{\text{HCOO}^-} &= 4,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} & c_{\text{HNO}_{2(\text{aq})}} &= 6,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{HCOOH}_{(\text{aq})}} &= 2,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} & c_{\text{NO}_2^-} &= 1,48 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Correction I

- 1 $K = Q_{\text{eq}} = 2,53$.
- 2 $Q_{\text{initial}} = Q_{\text{eq}}$: le système est à l'équilibre
- 3 $Q_{\text{initial}} = 1,18 < 2,53$: évolution dans le sens direct.

$$K = \frac{(2,23 \cdot 10^{-2} + x_v)(1,48 \cdot 10^{-1} + x_v)}{(4,03 \cdot 10^{-2} - x_v)(6,96 \cdot 10^{-2} - x_v)}$$

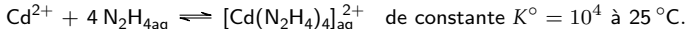
L'unique racine admissible du trinôme est $x_v = 8,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Résolution par approximations I

On introduit dans un bécher :

- ▶ $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution à $c_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de CdNO_3
- ▶ un même volume d'hydrazine (N_2H_4) en solution à la concentration $c'_0 = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ils réagissent selon la réaction :



- 1 Déterminer la concentration initiale c de Cd^{2+} .
- 2 Établir le tableau d'avancement et déterminer l'expression du quotient de réaction en fonction de la concentration c et du taux d'avancement τ . La mettre sous la forme :

$$\frac{\tau}{(1-\tau)^n} = A \quad \text{où } A \text{ est une constante réelle et } n \text{ un entier.}$$

- 3 a Calculer numériquement la valeur de A . En déduire qu'on doit avoir $\tau \ll 1$.

Résolution par approximations II

- b En déduire, en simplifiant la fraction rationnelle en τ pour $\tau \ll 1$, une valeur approximative de τ .
 - c Vérifier qu'on a bien $\tau \ll 1$.
- 4 Reprendre la résolution précédente pour $c_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On supposera cette fois-ci $1 - \tau \ll 1$ pour calculer $1 - \tau$, dont on vérifiera qu'il est bien très petit devant 1.
 - 5 Qu'obtient-on pour $c'_0 \gg c_0$?

Correction I

1 $V_{\text{N}_2\text{H}_4} = V_1$, $C_1 = c/2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

2

$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) \rightarrow [\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$		
c	$4c$	0
$c(1 - \tau)$	$4c(1 - \tau)$	$c\tau$


3 a $Q = \frac{c^{\circ 4}}{4^4 c^4} \frac{\tau}{(1 - \tau)^5} = K^\circ = 10^4$ à l'équilibre

b résolution numérique car degré $\geq 2 \rightarrow \tau_e = 2,28 \cdot 10^{-2} \ll 1$:

$$[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)]^{2+} = 2,28 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{Cd}]^{2+} = [\text{N}_2\text{H}_4]_{\frac{1}{4}} = 9,77 \cdot 10^{-3}$$

c résolution approchée : $\frac{\tau}{(1 - \tau)^5} \ll 1 \rightarrow$ hypothèse

$\tau \ll 1 \rightarrow (1 - \tau)^4 \simeq 1 \rightarrow \tau = 2,56 \cdot 10^{-2}$, correct à 9% près. 
 réaction nulle bien que $K^\circ \gg 1$.

Correction II

- 4 avec $c_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\frac{\tau}{(1-\tau)^4} = 2^4 10^4 \gg 1 \rightarrow$ hypothèse
 $\tau \simeq 1 \rightarrow 1 - \tau = \frac{1}{40} \rightarrow \tau = 9,477 \cdot 10^{-1}$, correct à $5,4 \cdot 10^{-4}$ (vrai résultat 0,9483) près. ☹️ réaction totale avec la même constante, en changeant la concentration (ici car réaction a beaucoup de réactifs et peu de produits).
- 5 « gd excès » d'hydrazine seule : $c'_0 \gg c_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $Q \simeq \frac{\tau}{(c'/2)^4(1-\tau)} = K^\circ \rightarrow \frac{\tau}{1-\tau} \gg 1 \rightarrow \tau \simeq 1$ réaction totale.

Indispensable

- ▶ écriture d'un bilan de matière,
- ▶ tableaux d'avancement,
- ▶ notion d'équilibre chimique,
- ▶ quotient de réaction et prédiction du sens d'évolution,
- ▶ techniques de calcul.