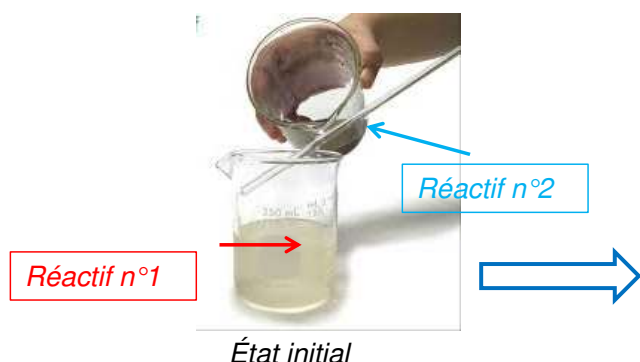


Chimie chap 1 -**DESCRIPTION ET ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME DÉCRIT
PAR UNE RÉACTION**

******Connaitre l'état initial, en déduire l'état final d'un système?******



État final après réaction??

- Aucun réactif restant?
- Il reste un seul réactif ?
- Il reste des deux réactifs?

**A) Stœchiométrie et avancement**

Définitions, tableau d'avancement, avancement volumique, cas du solvant

B) Activité et évolution

Activité d'une espèce chimique : solvant, soluté dilué, solide ou liquide pur

Quotient de réaction, constante d'équilibre

Critère d'évolution

Détermination de l'état final. Intérêt d'une hypothèse simplificatrice

C) Applications

Cadre : on se limite ici à un systeme fermé où se produit une seule réaction chimique

1

A- Stœchiométrie et avancement (**)**1- Petite introduction sur les proportions

- Pour une recette de gâteau au yaourt, il faut un pot de sucre pour 2 pots de farine
Peut-on relier mathématiquement les nombres pots?

Si on dispose de 4 pots de farine et de 3 pots de sucre, quel est l'ingrédient en excès?

- Si on construit maintenant des moutons :

En chimie, les espèces qui réagissent sont des atomes, des molécules ou des ions. On compte les quantités en « paquets » qu'on appelle moles :

1 mol d'objets = $6,02 \cdot 10^{23}$ objets

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

2

2- Définitions et vocabulaire de base pour une réaction chimique

On suppose qu'on connaît les quantités initiales mises en jeu. La réaction consomme les réactifs et forme les produits en **quantités stœchiométriques**. Il suffit alors de connaître la quantité d'une seule espèce (*produit ou réactif*) pour connaître parfaitement la composition chimique du système.

Au cours du temps, quand la réaction avance, la quantité d'une espèce :

- diminue si c'est un réactif
- augmente si c'est un produit

On note par convention ξ **l'avancement (en mol) d'une réaction**. ξ suffit à connaître la composition.

Tableau d'avancement : on reporte dans un tableau sous la réaction les quantités initiales et finales des espèces. Il traduit la **conservation de la matière**.

Exemple : On mélange n_1 mol de N_2 et n_2 mol de H_2 .
Réaction $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2NH_3$ en phase gaz,

- A quelle condition est-on dans les proportions stœchiométriques?
- A quelle condition a-t-on un défaut de diazote?
- A quelle condition a-t-on un défaut de dihydrogène?
- Comment exprimer dans chaque cas la quantité de produit formé?

3

3- Cas habituel du volume constant, avancement volumique

Très souvent, le volume du système est constant. C'est même le cas général des réactions en solution dans un liquide : le volume de liquide ne varie pas, même s'il y a réaction. Dans ce cas, il est pratique d'utiliser les concentrations au lieu des quantités. On définit un avancement volumique x tel que :

$$x = \xi / \text{volume} \quad x \text{ est homogène à une concentration.}$$

Le tableau d'avancement est alors fait en concentration.



Ne pas remplir la colonne du solvant (sa concentration n'a pas de sens !)
Bien préciser si le tableau est en quantité (en mol) ou en concentration (en mol/L)

Exemple en solution aqueuse : faire un tableau d'avancement, préciser les conditions stœchiométriques ou de réactif en défaut



A noter : pour une transformation donnée, on peut **choisir** un des coefficients de la réaction. L'avancement dépend-il de ce choix?

4

B- Activité d'une espèce chimique et évolution d'un système

1- Définition de l'activité

L'**activité** d'une espèce est un nombre sans dimension tel que $0 < a_i \leq 1$

- Pour le **solvant** (ici eau) $a_{\text{solvant}} = 1$
- Pour un **solide ou un liquide pur** : $a_i = 1$
- Pour **un soluté A_i dilué** : $a_i = \frac{[A_i]}{c_0}$ avec $c_0 = 1 \text{ mol/L}$
 c_0 est la **concentration de référence**.

 ➤ Pour **un gaz A_i à faible pression** : $a_i = \frac{\text{pression du gaz } i}{P_0}$
avec $P_0 = 1 \text{ bar}$ P_0 est la **pression standard (= référence)**.

L'usage est d'exprimer les concentrations en mol/L. Alors, les valeurs numériques de l'activité et de la concentration sont identiques et on « oublie » en général d'indiquer c_0 . Ça allège l'écriture mais conduit à une confusion possible : on écrit ainsi

 $a_i = [A_i]$ alors que **les deux termes de cette égalité n'ont pas la même dimension**...

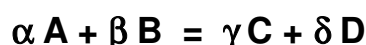
A noter : pour les solutions concentrées, il y a des facteurs correctifs (hors programme).

Sauf indication contraire, on utilisera $a_i = \frac{[A_i]}{c_0}$ si $[A_i] < 1 \text{ mol/L}$

5

2- Quotient réactionnel Q_r

Soit une réaction qui s'écrit formellement :



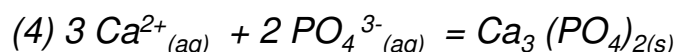
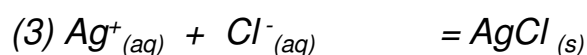
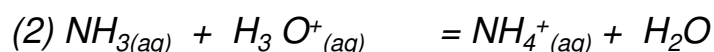
La réaction chimique fait varier au cours du temps la quantité de chaque espèce et donc son activité. A un instant t , on définit le quotient réactionnel Q_r selon :

$$Q_r = \frac{(\text{activité de } C)^\gamma \cdot (\text{activité de } D)^\delta}{(\text{activité de } A)^\alpha \cdot (\text{activité de } B)^\beta}$$

Q_r est sans dimension

Rem : à l'instant initial, s'il n'y a pas encore de produit de réaction, le quotient réactionnel est nul

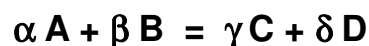
• **Exemples : exprimer le quotient réactionnel des équilibres suivants en solution aqueuse**



6

3- Constante d'équilibre K , relation de Guldberg et Waage (loi d'action de masse)

Soit une réaction équilibrée qui s'écrit :



Quelles que soient les proportions initiales, un état d'équilibre sera atteint (au bout d'un temps infini) caractérisé par une **constante d'équilibre K° ou K** . Cette constante permet de déterminer l'état du système à l'équilibre. Cette **constante est sans dimension**, elle **dépend de la température**. Elle s'exprime en fonction **des activités** a_{eq} des espèces à l'équilibre par :

$$K^\circ = \frac{(a_{C,eq})^\gamma \cdot (a_{D,eq})^\delta}{(a_{A,eq})^\alpha \cdot (a_{B,eq})^\beta} = Q_r \text{ (à l'équilibre)}$$

La constante d'équilibre correspond donc au quotient réactionnel à l'équilibre

L'équilibre est l'état du système au bout d'un temps « infini ». En pratique, il suffit d'attendre suffisamment longtemps.

L'équilibre est ainsi atteint de façon quasi instantané dans le cas d'un équilibre acido-basique mais peut prendre plusieurs jours ou années pour certaines réactions...

Les constantes d'équilibres K° (ou K) sont souvent des **données numériques** fournies à 25°C.

4- Critère d'évolution

Un système évolue toujours spontanément vers l'équilibre. Si à un instant t $Q_r \neq K$, le système est hors équilibre. La réaction va évoluer pour atteindre l'état d'équilibre.

- ☐ Si $Q_r < K$ la réaction se produit dans le **sens direct**, Q_r augmente jusqu'à avoir $Q_r = K$
- ☐ Si $Q_r > K$ la réaction se produit dans le **sens retour**, Q_r diminue jusqu'à avoir $Q_r = K$.

5- Détermination de l'état final à partir de la constante d'équilibre

Problème : connaissant la composition initiale et la constante K , comment en déduire la composition à l'équilibre??

En théorie : facile, il suffit de remplir le tableau d'avancement, de reporter la dernière ligne dans K . On obtient une équation dont l'inconnue est l'avancement à l'équilibre. On résout pour connaître la composition à l'équilibre et le tour est joué!

En pratique : l'équation est facile à poser mais elle peut être de degré élevé et délicate à résoudre. Avant de se lancer dans les calculs, mieux vaut voir si une hypothèse judicieuse ne simplifierait pas les choses. En particulier :

- Si $K \gg 1$ on peut supposer que la réaction est quantitative et qu'elle se poursuit jusqu'à épuisement du réactif en défaut
- Si $K \ll 1$ on peut supposer que la réaction est peu avancée et que l'état final est proche de l'état initial. **ATTENTION : il faut vérifier cette hypothèse a posteriori**

C- Applications

1- Réaction avec grande constante, hypothèse de réaction quantitative

On mélange 50 mL de solution de nitrate d'argent AgNO_3 (contient les ions Ag^+ et NO_3^-) à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L et 50 mL d'une solution d'ammoniac NH_3 de même concentration. Il se forme l'ion complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. L'équilibre mis en jeu en solution aqueuse est :



1. Déterminer simplement l'état final et vérifier les hypothèses.
2. Comment calculer la concentration effective de l'espèce négligeable à la fin?

2- Réaction avec une faible constante

Dans une solution d'ammoniac NH_3 , il se forme l'équilibre acidobasique suivant :



1. Déterminer l'état final et vérifier les hypothèses quand la concentration d'ammoniac initiale est $c = 10^{-2}$ mol/L.
2. Mêmes questions avec $c = 10^{-4}$ mol/L. Conclure

3- Réaction avec un réactif en large excès

Considérons l'équilibre formel suivant :



On note c_A la concentration initiale de **A** et c_B la concentration initiale de **B**

Avec une telle constante, difficile de faire une des hypothèses précédentes... (pourquoi?)

1. Ecrire l'équation qui donne l'état final.
2. Dans le cas où $c_A = 10^{-1} \text{ mol/L}$ et $c_B = 10^{-3} \text{ mol/L}$, comment peut-on simplifier cette équation?

11

4- Réaction avec une espèce solide

Considérons l'équilibre de dissolution suivant :



On mélange 50 mL d'une solution de nitrate d'argent **AgNO₃** de concentration **c** avec 50 mL d'une solution de chlorure de sodium **NaCl** de concentration **c**. (**AgNO_{3(s)}** et **NaCl_(s)** sont des sels qui se dissocient entièrement en solution)

1. Préciser **l'état initial**, c'est-à-dire la nature des espèces présentes en solution ainsi que leur concentration avant toute réaction.
2. Donner **l'état final** si **c** = $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.
3. Même question si **c** = $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Commenter

12