

# Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation.



## **C.2 Transformations chimiques : évolution d'un système vers un état final**

L'objectif de cette partie est d'amener les étudiants à mobiliser de manière autonome les notions et modèles pour décrire, au niveau macroscopique, un système physico-chimique et son évolution. Il convient que les problématiques abordées, les illustrations et les applications prennent largement appui sur des transformations chimiques rencontrées dans la vie courante, au laboratoire, en milieu industriel ou dans le monde du vivant. À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- décrire un système physico-chimique en utilisant un vocabulaire scientifique précis;
- effectuer une distinction entre le monde des objets et des phénomènes (systèmes physico-chimiques, transformations chimiques) et celui des modèles (réaction chimique comme modèle d'une transformation au niveau macroscopique);
- proposer des approximations simplifiant l'exploitation quantitative de données expérimentales et en vérifier la pertinence;
- confronter les prévisions d'un modèle avec des résultats expérimentaux;
- traduire, en langage de programmation, les démarches mises en œuvre pour déterminer l'état final d'un système.

### C.2.1 Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique

L'étude quantitative de l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique, est réalisée dans un premier temps à partir d'une modélisation par une seule réaction chimique, symbolisée par une équation de réaction à laquelle est associée une constante thermodynamique d'équilibre. Il s'agit de prévoir le sens d'évolution de systèmes homogènes ou hétérogènes, et de déterminer leur composition dans l'état final.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Système physico-chimique</b> Espèce physico-chimique.  Mélange : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.  Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.
<b>Bilan de matière d'une transformation</b> Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques. Équation de réaction; avancement, taux d'avancement, caractère total ou non d'une transformation.	Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique à partir d'informations fournies.  Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans l'état final à partir de données expérimentales.
<b>Évolution d'un système</b> Activité, quotient de réaction.	Exprimer le quotient de réaction.

Constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$ .

Associer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre au caractère thermodynamiquement favorable ou non d'une réaction.

Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues.

Critère d'évolution.

Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système physico-chimique.

**Composition à l'état final**

État d'équilibre chimique d'un système, transformation totale.

Déterminer la composition du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

**Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre et tester l'influence de différents paramètres sur la composition finale d'un système.**

## Pour faire simple, à répondre aux questions suivantes:

- Si on met en présence plusieurs réactifs, une réaction entre eux va-t-elle se produire ?
- Si une réaction peut se produire, conduit-elle à un état d'équilibre où coexistent réactifs et produits ou à une consommation totale d'un ou plusieurs réactifs?

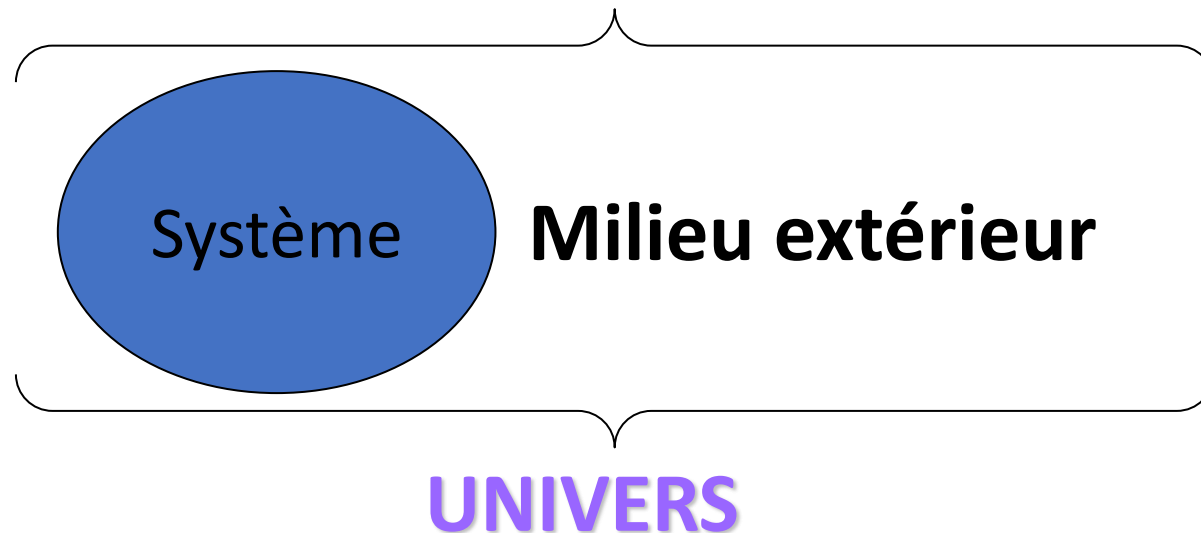


# Définitions à maîtriser

**Systeme** : ensemble de substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Il faut définir si l'enveloppe fait partie ou non du système.

**Milieu extérieur** : ce qui n'est pas le système.

**Univers** : ensemble du système et du milieu extérieur.



La description du système peut être microscopique ou macroscopique :

- **Description Microscopique** : cette étude est du ressort de la thermodynamique statistique (HP).
- **Description Macroscopique** : l'étude se fait au moyen de grandeurs macroscopiques (paramètres de description, variables) telles que volume, température, pression, quantité de matière, fractions molaires...

**Modélisation** : Pour la description complète du système, il faut un nombre de paramètres considérables.

*C'est pourquoi, on choisit ceux dont on pense que l'influence est non négligeable.*

On choisit ensuite **un modèle** qui relie les paramètres entre eux par exemple le modèle des gaz parfaits ( $PV = nRT$  cf cours à venir).

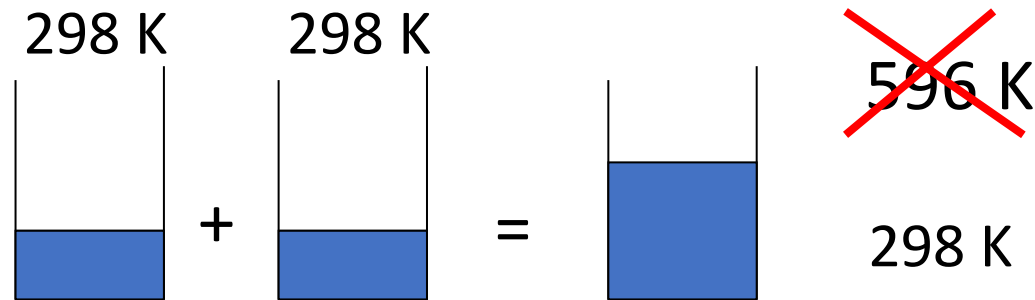
**Grandeur extensive** = grandeur proportionnelle à la quantité de matière.

Une grandeur extensive est une grandeur additive. Volume, masse...



**Grandeur intensive** = grandeur indépendante de la quantité de matière et définie en tout point.

Pression, température, masse volumique, fraction molaire...

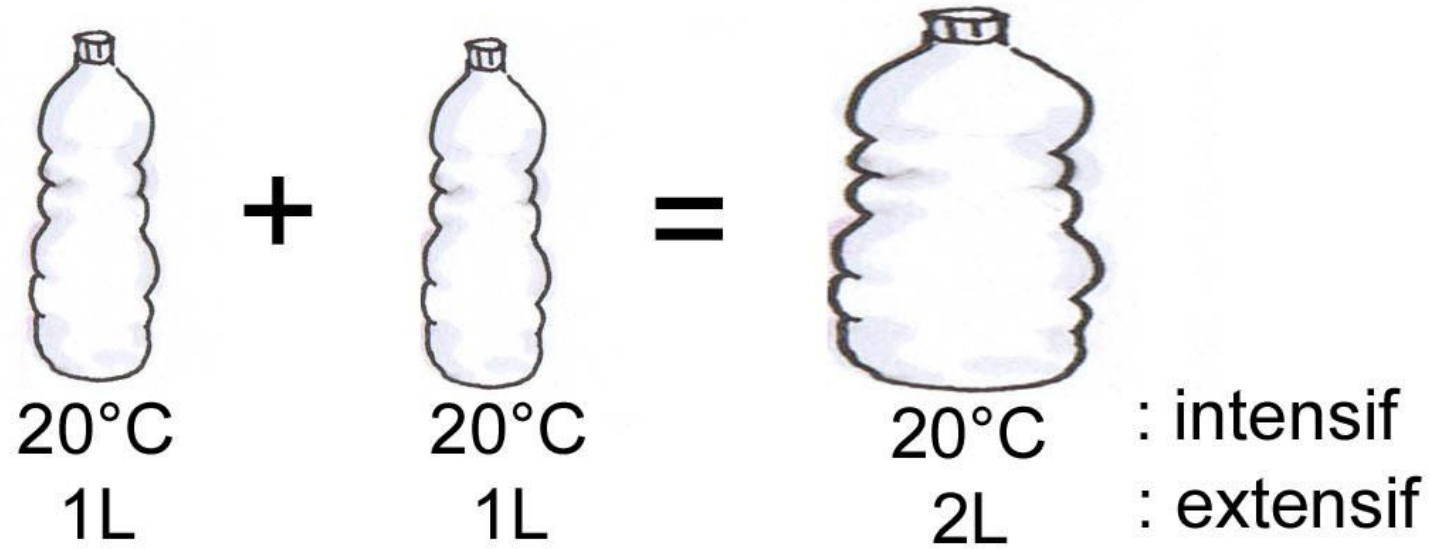


**"La partie garde toujours en elle quelque chose de la nature du tout. »**

**Léonard de Vinci**



- Système caractérisé par les grandeurs intensives et extensives:



Une grandeur intensive définie en tout point d'un domaine élémentaire s'exprime comme le quotient de deux grandeurs extensives attachées à ce domaine.

Par exemple la masse volumique:  $\rho = \frac{m}{v}$

Une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions mathématiques continues des coordonnées de l'espace.

- Tout mélange de gaz = une seule phase gaz
- Liquides miscibles = une seule phase
- Liquides non miscibles = plusieurs phases
- Solides = Autant de phases qu'il y a d'espèces chimiques sauf dans le cas rare des solutions solides (solides miscibles).

*Lorsqu'une substance solide est présente en plusieurs fragments, on considère que ceux-ci constituent la même phase solide, dans la mesure où les propriétés intensives suivent les mêmes lois au sein de chaque fragment.*



- **Une phase uniforme** est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs *intensives* ont des valeurs indépendantes du point considéré.

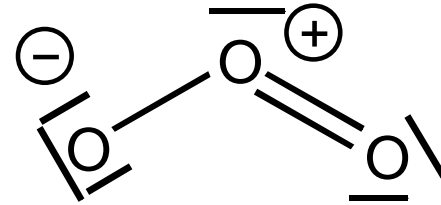
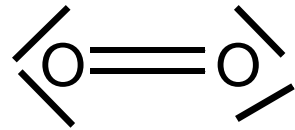
- **Un système homogène** est constitué d'une seule phase uniforme.

- **Un système hétérogène** est constitué de plusieurs phases quelconques.



**Une espèce chimique**, ou constituant, est toute entité représentée par une formule chimique définie (molécule, atome, ion,...).

Ex :  $O_2$ ,  $O_3$ , Zn, le radical méthyle  $^\circ CH_3$ , l'électron.....



•  $O_2$  (gaz) et  $O_2$  (liq) sont deux états physiques différents de la même espèce chimique.

• Par extension, **c'est encore toute entité identifiable** (deux stéréoisomères de configuration). Même sans masse, dont la formation s'accompagne d'une variation d'énergie par exemple, un site cristallographique vacant (lacune) dans les cristaux, un électron manquant (trou positif) dans un métal.

**Une espèce physicochimique, ou constituant physicochimique est une espèce chimique donnée dans une phase donnée.**

Zn (g) et Zn (liq), Br<sub>2</sub>(aq) et Br<sub>2</sub>(g), sont des couples de constituants physicochimiques différents.

**Un système physicochimique** est déterminé par la liste des espèces chimiques qu'il renferme et des phases dans lesquelles elles se trouvent i.e. par la liste des espèces physicochimiques présentes. L'état du système est décrit par ses grandeurs intensives.



# Modélisation de la constitution de la matière

## ECHELLE MACROSCOPIQUE

### ■ Espèces chimiques

- Ecriture symbolique :
  - Fer solide Fe(s)
  - Eau liquide H<sub>2</sub>O(l)
  - Ion sodium dissous Na<sup>+</sup>(aq)
  - Chlorure de sodium solide : NaCl(s)
- Propriétés physiques : températures de changement d'état, solubilité, miscibilité, tensioactivité, absorption...

### ■ Espèces chimiques organiques ( composés organiques)

### ■ Mélanges versus corps purs

### ■ Éléments et familles chimiques

## ECHELLE (SUB)MICROSCOPIQUE

### ■ Entités chimiques : atomes, molécules, ions

- Formule chimique :
  - Atome de fer Fe
  - Molécule d'eau H<sub>2</sub>O
  - Ion sodium Na<sup>+</sup>
  - Ion Chlorure Cl<sup>-</sup>
- Configuration électronique; électrons de valence, électrons de coeur
- Liaison de valence : modèle de Lewis, modèle quantique
- Géométrie : Modèle VSEPR
- Électronégativité, caractère polaire d'une liaison , polarité d'une entité
- Interactions par pont hydrogène, de Van der Waals

### ■ Entités chimiques organiques : sites nucléophiles et électrophiles, orbitales frontalières, réactivité,

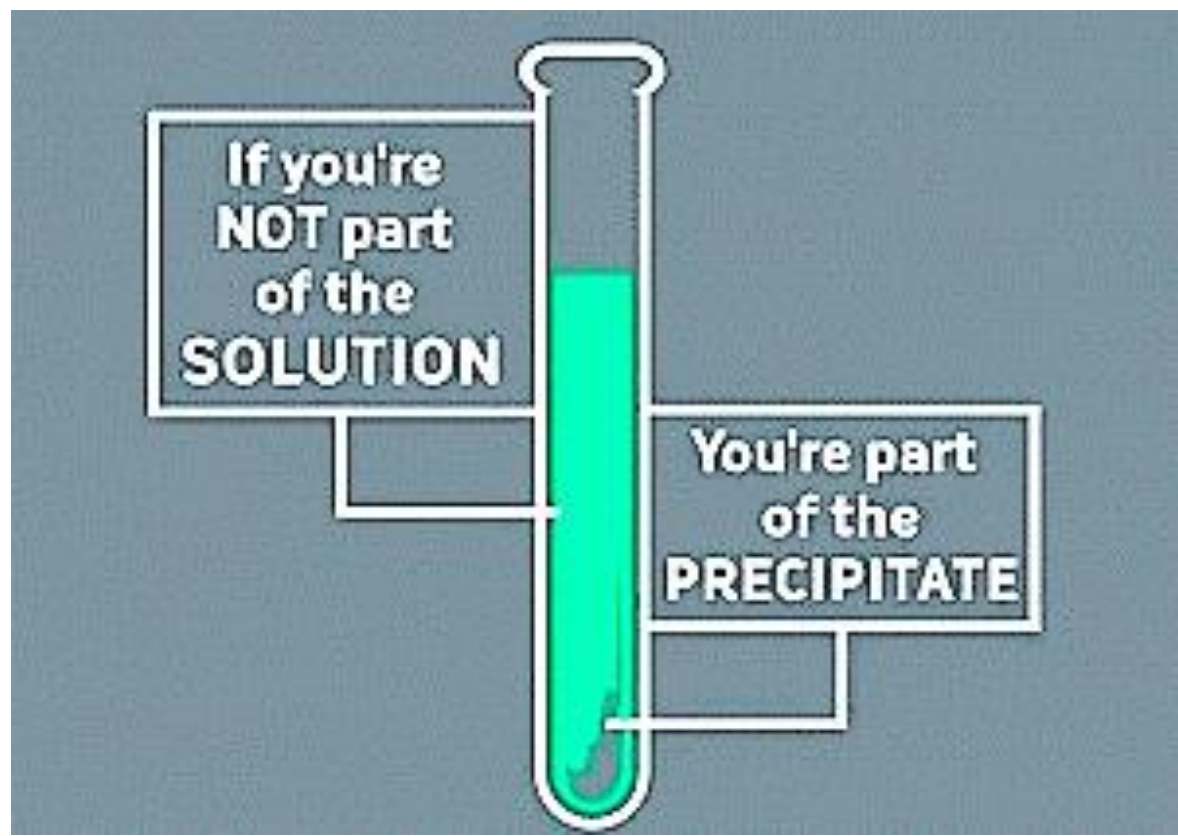
### ■ Particules : électrons, neutrons, protons, positrons, neutrinos, ...



**Mélange, solution** : Il est commode, conformément aux recommandations de l'UICPA, de distinguer mélange et solution.

- **Le terme mélange** est utilisé pour décrire une phase gazeuse, liquide ou solide contenant plus d'une substance lorsque toutes les substances sont considérées de la même façon.

**Le terme solution** est utilisé pour décrire une phase solide ou liquide contenant plus d'une substance lorsque par commodité une (ou plusieurs) substance(s) appelé(es) solvant est (sont) traité(es) différemment des autres substances appelées solutés. **Très souvent, le solvant est ultra majoritaire.** Si la somme des fractions molaires des solutés est petite devant l'unité la solution est appelée solution diluée.



## Définition d'une transformation du système:

Le système subit une transformation s'il passe d'un état A à un état B

Transformations particulières	Qualificatif
A pression constante A température constante A volume constant	<b>Isobare</b> <b>Isotherme</b> <b>Isochore</b>
Système soumis à pression extérieure constante Système en relation avec une seule source de chaleur à température constante.	<b>Monobare</b> <b>Monotherme</b>

Si la transformation modifie infiniment peu les valeurs des variables du système, la transformation est dite **élémentaire ou infinitésimale**.

# Transfert entre le système et le milieu extérieur

## Grandeur de transfert




**Le travail  $W$  et la chaleur  $Q$**  sont caractéristiques d'une transformation envisagée entre l'état A et l'état B.

Leur valeur dépend non seulement des états A et B mais aussi de la nature de la transformation. On dit que ce sont des grandeurs de transfert.

## Convention

Les quantités (énergie, matière) reçues par le système sont comptées positivement. Les quantités cédées au milieu extérieur sont comptées négativement.

# Qualification du système

Système qualifié de	description	Avec le milieu extérieur : possibilité d'échange de :			Exemples
		matière	énergie		
			travail	chaleur	
<b>Isolé</b> 	Aucun échange de matière ni d'énergie avec l'extérieur	<b>Non</b>	<b>Non</b>	<b>Non</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ « univers »</li> <li>▪ ampoule scellée et isolée thermiquement.</li> </ul>
<b>Fermé</b> 	Échanges d'énergie possible. Aucun échange de matière ; Remarque : variations internes possibles : réaction chimique !	<b>Non</b>	<b>Oui</b>	<b>Oui</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Solution aqueuse dans un récipient fermé, sous agitation magnétique, et/ou plongeant dans un bain thermostaté.</li> </ul>
<b>Ouvert</b> 	Échanges de matière et d'énergie possibles avec le milieu extérieur	<b>Oui</b>	<b>Oui</b>	<b>Oui</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Contenu du ballon lors d'une distillation.</li> <li>▪ Tout système vivant.</li> </ul>
<b>Adiabatique</b>	Pas d'échange de chaleur avec l'extérieur.		<b>Oui</b>	<b>Non</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Système dans un vase Dewar</li> </ul>
<b>Système ouvert en régime stationnaire</b>	Toutes les variables intensives restent constantes au cours du temps, en présence de transferts (matière, énergie) avec l'extérieur ; ces variables intensives peuvent prendre des valeurs différentes d'un point à l'autre du système.	<b>Oui</b>	<b>Oui</b>	<b>Oui</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ cas fréquent en chimie industrielle lourde.</li> </ul>
		Débit massiques d'entrée et de sortie égaux : pas de variation globale de masse (pas d'accumulation).			

## Système stationnaire

Un système est stationnaire si toutes les variables intensives restent constantes en chaque point au cours du temps en présence de transferts (matière, énergie) avec le monde extérieur.

Les variables intensives peuvent prendre des valeurs différentes d'un point à un autre du système (par exemple un gradient (variation spatiale) de concentration mais indépendant du temps).

## Système en équilibre

Un système est en équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps lorsque les actions extérieures ne varient pas et qu'il n'y a aucun transfert (matière, énergie) entre le système et le milieu extérieur.

**Tant que dure l'équilibre, le système peut être considéré comme isolé.**

On peut montrer qu'il n'existe alors aucun gradient dans le système et que les valeurs des variables de réponses intensives sont les mêmes en tous points.





**L'équilibre** implique en particulier quatre conditions pour des domaines de faible extension :

- **Equilibre thermique** d'où une température identique en tout point
- **Equilibre mécanique** d'où une pression identique en tout point
- **Equilibre chimique** d'où une composition identique en tout point
- **Equilibre électrique** donc un potentiel électrique identique en tout point..

Dans le cas d'un système fermé, l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur impliquent que la température et la pression soient respectivement égales aux température et pression extérieures.

## Transformation physicochimique

- Une transformation est appelée physique lorsqu'elle ne présente que des changements de phase des espèces chimiques.
- Elle est chimique lorsqu'il y a des changements d'espèces chimiques par réaction chimique.
- Une transformation physicochimique recouvre l'un des deux types précédents ou les deux simultanément.

## Déplacement d'équilibre

Le passage d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre du même système physicochimique est appelé déplacement d'équilibre.

## Rupture d'équilibre

Si le changement d'état d'équilibre s'accompagne d'un changement de système physicochimique, il y a rupture d'équilibre. Il y a alors apparition ou disparition d'un constituant physicochimique.

**Quantité de matière**, symbole  $n$ , unité mol.

La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y d'atomes dans 0,012 kg de carbone 12  
i.e.  $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (constante d'Avogadro).

**Masse molaire**, symbole  $M$ ,  $M=m/n$ , unité SI  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
unité pratique  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



Comte Amédéo Di Quaregna e Ceretto Avogadro né en 1776, mort en 1856

## Paramètres relatifs à une phase du constituant B.

Grandeur	Symbole	Définition	Unité	Remarque
<b>Concentration</b>	$C_B$ ou $[B]$	$C_B = \frac{n_B}{V_{phase}}$	Mol.L <sup>-1</sup>	Le terme de molarité est déconseillé
<b>Fraction molaire</b>	$X_B$ ou $Y_B$	$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i}$	Sans	$Y_B$ en phase gaz
<b>Pression partielle</b>	$P_B$	$P_B = y_B \cdot P_{totale}$	Pa (SI) Bar (pratique)	GP : $P_B \cdot V = n_B \cdot R \cdot T$ $P_B = \frac{n_B}{V} R \cdot T = [B] \cdot R \cdot T$
<b>Molalité</b>	$m_B$	$m_B = \frac{n_B}{m_{solvant}}$	mol.kg <sup>-1</sup>	Indépendant de T et P
<b>Masse volumique</b>	$\rho_B$	$\rho_B = \frac{m_B}{V}$	kg.m <sup>-3</sup> ou g.L <sup>-1</sup>	
<b>Fraction massique</b>	$\omega_B$	$\omega_B = \frac{m_B}{m_{melange}}$	Sans	Usuellement, une solution à x % contient x g de soluté pour 100 g de solution.

**L'équation-bilan** traduit la conservation :

- **Des éléments et par conséquent la masse**
- **De la charge totale du système**

On parle souvent : « conservation de la matière ».

**" Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se conserve\*." La conservation de la masse n'entraîne pas nécessairement celle de la quantité de matière.**



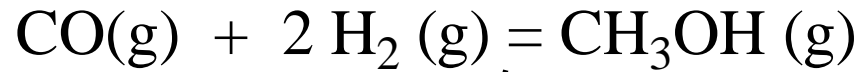
**Lavoisier**  
**1743-1794**

(\*Anaxagore de Clazomènes (-500 avant JC- -428 avant JC),  
« Rien ne naît ni ne périt, mais des choses déjà existantes se combinent, puis se séparent de nouveau. »)

Le mathématicien [Joseph Louis Lagrange](#) (1736-1813) dira le lendemain de l'exécution de Lavoisier :

"il ne leurs a fallu qu'un moment pour faire tomber cette tête et cent années peut-être ne suffiront pas pour en reproduire une semblable."

Constituant formé écrit dans le membre de droite  
**PRODUIT**



Constituants apportés écrits  
dans le membre de gauche =  
**Réactants ou réactifs**

= Symbole traduisant le bilan  
stoechiométrique de la réaction



Réaction se produisant dans ce sens



Réaction pouvant se produire dans les deux sens

**RENVERSABLE** ou **INVERSABLE**

Réversible à proscrire



Equilibre atteint

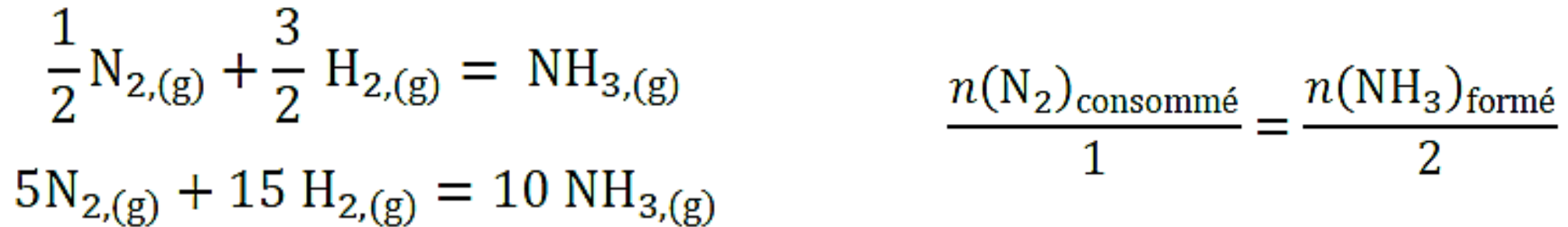


**La stœchiométrie** correspond aux relations de proportionnalité qui existent entre les quantités de matière consommées des réactifs et entre les quantités de matière formées des produits lors d'une transformation chimique.

La stœchiométrie d'une réaction est modélisée par les **nombre stœchiométriques**.

**Plusieurs équations de réaction peuvent modéliser une même transformation chimique.**

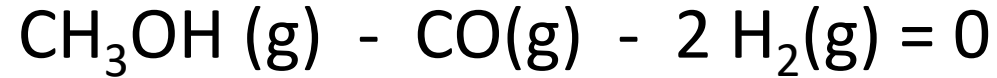
*L'usage courant utilise les entiers naturels les plus petits possibles.*



**Les nombres stœchiométriques sont totalement indépendants de la quantité de matière introduite initialement dans le système.**

La stœchiométrie d'une réaction peut être de 1 pour 2, mais la quantité introduite peut très bien donner une proportion différente : un réactif sera ainsi en excès par rapport à l'autre (en défaut).

## GENERALISATION :



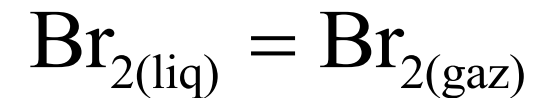
$$a_1 R_1 + a_2 R_2 + \dots = b_1 P_1 + b_2 P_2 + \dots$$

$$b_1 P_1 + b_2 P_2 + \dots - a_1 R_1 - a_2 R_2 - \dots = 0$$

$$0 = \sum_i \nu_i \cdot B_i \quad \nu_i \text{ coefficient stoechiometrique algebrique}$$

$\nu_i > 0$  produit et  $\nu_i < 0$  reactant

On utilise le même formalisme pour une transformation purement physique de changement d'état :



Pour l'équation-bilan  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$   $\nu(\text{N}_2) = -1$ ,  $\nu(\text{H}_2) = -3$ ,  $\nu(\text{NH}_3) = +2$

**Les réactants sont en proportions stœchiométriques si les quantités apportés de ces réactants sont dans les proportions des nombres stœchiométriques.**

Dans le cas contraire, l'évolution la plus complète de la réaction (parfois hypothétique) fait disparaître l'un des réactants.

**Ce réactant est dit en défaut ou limite par rapport aux autres.**

# Avancement d'une réaction $\xi$

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \text{ indépendant du constituant, en mol.}$$

$$\text{Avancement fini: } n_i = n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi(t)$$

**Attention  $\xi_{\text{final}}$  dépend de :**

- L'écriture de l'équation bilan.
- Des quantités initiales apportées.
- Une réaction est considérée comme totale si  $\xi$  est voisin de  $\xi_{\text{max}}$ .

Par ex si  $\xi_{\text{max}} = 0,50$  mol et  $\xi = 0,49$  mol la réaction est totale à

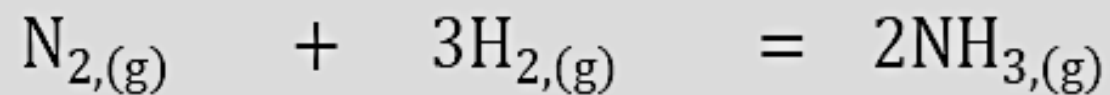
$$\frac{\xi_{\text{max}} - \xi}{\xi_f} = 2 \%$$

**Réacteur fermé :** la réaction est la seule cause des variations  $dn_i$

**Réacteur ouvert :**  $dn_i = dn_{i(\text{entrant})} + dn_{i(\text{par réaction})} + dn_{i(\text{sortant})}$ .

Si  $\frac{dn_{i(\text{total})}}{dt} = 0$ , le régime est qualifié de permanent.

Équation



État

Avanc.

Quantités de matière (mol)

initial

$$\xi_0 = 0$$

$$n_{\text{N}_2,0}$$

$$n_{\text{H}_2,0}$$

$$n_{\text{NH}_3,0}$$

quelconque

$$\xi$$

$$n_{\text{N}_2,0} - \xi$$

$$n_{\text{H}_2,0} - 3\xi$$

$$n_{\text{NH}_3,0} + 2\xi$$

final

$$\xi_f$$

$$n_{\text{N}_2,0} - \xi_f$$

$$n_{\text{H}_2,0} - 3\xi_f$$

$$n_{\text{NH}_3,0} + 2\xi_f$$

# $\xi$ dépend du choix d'écriture de l'équation de réaction

Équation		$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\ell) \quad (1)$		
État	Avanc.	Quantités de matière (mol)		
initial	$\xi_0 = 0$	$n_{\text{H}_2,0}$	$n_{\text{O}_2,0}$	$n_{\text{H}_2\text{O},0}$
quelconque	$\xi_1$	$n_{\text{H}_2,0} - \xi_1$	$n_{\text{O}_2,0} - \frac{1}{2}\xi_1$	$n_{\text{H}_2\text{O},0} + \xi_1$

Équation		$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \quad (2)$		
État	Avanc.	Quantités de matière (mol)		
initial	$\xi_0 = 0$	$n_{\text{H}_2,0}$	$n_{\text{O}_2,0}$	$n_{\text{H}_2\text{O},0}$
quelconque	$\xi_2$	$n_{\text{H}_2,0} - 2\xi_2$	$n_{\text{O}_2,0} - \xi_2$	$n_{\text{H}_2\text{O},0} + 2\xi_2$

**Les quantités de matière ne dépendent pas du choix de la modélisation. On en déduit donc que  $\xi_1 = 2 \xi_2$ .**



# Avancement maximal et réactif limitant

Une réaction est **totale** si à l'état final au moins l'un des réactifs est entièrement consommé. L'avancement final atteint est alors appelé **avancement maximal** noté  $\xi_{\max}$ .

Lorsqu'au moins un des réactifs est entièrement consommé, ce réactif est appelé **réactif limitant (en défaut)**.

**L'autre (les autres) est dit en excès.**

Pour déterminer l'avancement maximal, on cherche la valeur la plus basse de  $\xi$  pour qu'une des quantités de matière des réactifs soit nulle, les autres restant positives ou nulles. On en déduit le réactif limitant.

Si on travaille à **volume constant (transformation isochore)**, on peut introduire **l'avancement volumique** de la réaction:

$$x = \frac{\xi}{V}, \text{ V volume de la solution.}$$

**Bilan en concentration:**

$$C_i = C_{i,0} + \nu_i \cdot x(t)$$

- Taux d'avancement d'une réaction  $\tau$ ,

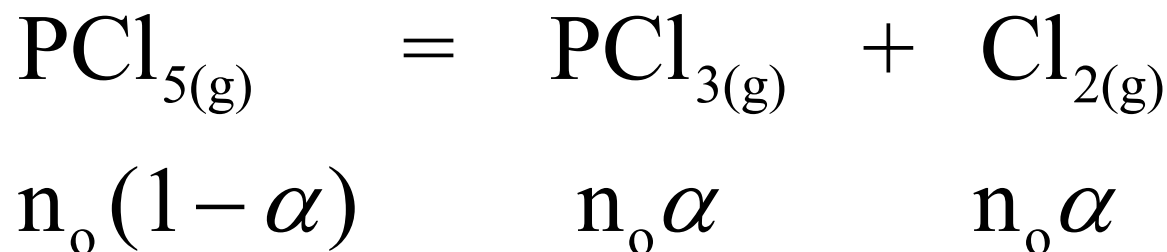
rapporté à la quantité du réactant j en défaut

$$\tau = \frac{n_{j,o} - n_j}{n_{j,o}} \quad 0 \leq \tau \leq 1$$

- Facteur ou coefficient de dissociation  $\alpha$

$\alpha = \tau$  rapporté à un seul réactif qui se dissocie.

$$\alpha = \frac{\text{Quantite dissociée}}{\text{Quantite apportée}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$



- Rendement R d'une réaction, rapporté à un produit

$$R = \frac{n_{i(\text{équilibre})}}{n_{i(\text{en cas de disparition totale du réactant en défaut})}} = \frac{n_{i(\text{eq})}}{n_{i(\text{idem})}}$$

On constate que  $R = \tau$ .

Quantité	$4 \text{ HCl (g)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$			
<input type="checkbox"/> initiale	$n_o$	$n_o$	0	0
<input type="checkbox"/> Cas d'une réaction totale				
<input type="checkbox"/> A l'instant t en fonction de $\tau$				
<input type="checkbox"/> A l'instant t en fonction de $\xi$				

# Modélisation des transformations chimiques

## Distinction entre transformation chimique et réaction chimique

Au-delà des mots des **phénomènes** et des **modèles** :

- **Transformation chimique** : **évolution d'un système** d'un état initial vers un état final avec disparition totale ou non d'espèces chimiques et formation de nouvelles espèces chimiques.
- **Réaction chimique** : **modèle** pour rendre compte, **au niveau macroscopique** de la transformation du système
- **Equation de la réaction** : écriture symbolique de la réaction chimique
- **Mécanisme réactionnel** : **modèle** pour rendre compte, **au niveau microscopique**, de la transformation chimique du système

Remarques :

La transformation chimique d'un système peut être modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques : *par exemple la combustion du gaz naturel peut être modélisée par deux, voire trois réactions :  $\text{CH}_4$  réagissant avec  $\text{O}_2$  pour donner  $\text{CO}_2$ , pour donner  $\text{C}$ , pour former  $\text{CO}$*

Une même réaction peut modéliser plusieurs transformations réalisées à des températures, pressions ou compositions initiales différentes; *par exemple réaction d'esterification*

# Activité d'une espèce physico-chimique

Pour chaque espèce physico-chimique présente dans le système étudiée on peut définir une grandeur appelée **activité** de l'espèce. **L'activité traduit en quelque sorte la disponibilité de l'espèce pour une transformation chimique.**

**Les activités sont SANS DIMENSION.**

*Les expressions présentées ci-après seront admises en première année et démontrées l'année prochaine (cours de thermodynamique chimique).*

*Elles sont introduites dans le cas de solutions idéales. Des expressions plus complexes sont nécessaires dans certains cas mais pas au programme.*



## Gaz parfait pur

L'activité  $a$  d'un gaz parfait pur sous la pression  $P$  vaut :

$$a = \frac{P}{P^\circ} \quad P^\circ = 1 \text{ bar (pression standard)}$$

## Gaz parfait en mélange

L'activité  $a_i$  d'un gaz parfait dans un mélange de gaz parfait :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$$

avec :  $P_i$ , pression partielle du gaz parfait  $i$  dans le mélange

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = x_i P$$

# Constituants liquides ou solides

L'activité  $a_i$  d'un **constituant  $i$**  d'un **mélange** liquide ou solide **idéal** s'écrit :

$$a_i = x_i$$

avec  $x_i$ , **fraction molaire** du constituant  $i$  dans le mélange.

L'activité  $a$  d'un **constituant pur en phase condensée** vaut :

$$a = 1$$

car pour un constituant pur,  $x_i = 1$ .

Cas des solides ou liquides seuls dans leur phase, du solvant ultra-majoritaire où  $x_i \approx 1$ .

## Soluté en solution aqueuse

L'**activité d'un soluté  $i$** , molécule ou ion en solution aqueuse très diluée (état standard à dilution infinie), s'écrit :

$$a_i \stackrel{\cdot}{=} \frac{C_i}{C^\circ}$$

**$C_i$  : concentration molaire** du soluté  $i$  en solution  
 **$C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  concentration standard**

Remarque : activité de l'ion  $H_3O^+$  dans la convention standard en biologie

Si (et seulement si) l'on utilise la **convention standard de biologie**, l'**activité de l'ion hydronium** est donnée par :

$$a_{H_3O^+} = \frac{[H_3O^+]}{10^{-7}}$$

Ainsi, dans une solution à **pH = 7**,  $a_{H_3O^+} = 1$

Espèce physico-chimique	Grandeur intensive caractérisant sa quantité dans le système	Activité
$A_{(g)}$ molécule en phase gaz, assimilée à un gaz parfait	Sa pression au sein du système, appelée pression partielle : $p_A$	$a(A) = \frac{p_A}{p^\circ}$ Expression valable dans le cas des gaz parfaits
$A_{(aq)}$ molécule dissoute dans un solvant	Concentration molaire volumique $[A]$	$a(A) = \frac{[A]}{c^\circ}$ Expression valable en solution suffisamment diluée
$A_{(s)}$ , molécule pure en phase solide, parfaitement cristallisée	—	$a(A) = 1$
$A_{(\ell)}$ , molécule pure en phase liquide	—	$a(A) = 1$
$A_{(\ell)}$ , molécule de solvant pour les réactions en solution	—	$a(A) = 1$

$p^\circ$  : pression standard,  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  et  $c^\circ$  : concentration standard,  $c^\circ = 1 \text{ mol. L}^{-1}$

# Equilibre chimique

Soit un système physico-chimique siège d'une réaction chimique à une température  $T$  et sous une pression  $P$ . À partir des conditions initiales, définies par les quantités de réactifs et de produits introduits, le système peut évoluer de deux manières :

- Certaines réactions chimiques évoluent jusqu'à disparition totale d'un ou plusieurs réactifs. Ces réactions sont des **réactions totales**.

**Symbolisés par  $\rightarrow$ . On a alors  $x_f = x_{\max}$ .**

- Certaines réactions conduisent à un état où réactifs et produits coexistent. **Lorsque la composition physico-chimique du système n'évolue plus en fonction du temps, l'état d'équilibre thermodynamique est atteint.** Ces réactions chimiques sont appelées **équilibres chimiques** ou **réactions équilibrées**.

**Les équilibres chimiques sont repérés par le signe  $\rightleftharpoons$  ou  $=$ .**

**On a alors  $x_f = x_{\text{eq}} < x_{\max}$ .**

## Quotient de réaction Q (ou $Q_r$ ou $\pi$ )

Soit un système fermé, siège de la réaction chimique d'équation de réaction :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

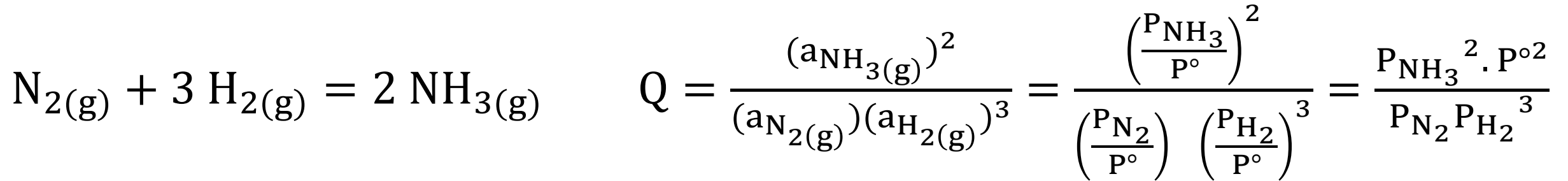
Le **quotient de réaction Q**, grandeur SANS DIMENSION, est défini par :

$$Q = \prod_i (a_{A_i})^{\nu_i}$$

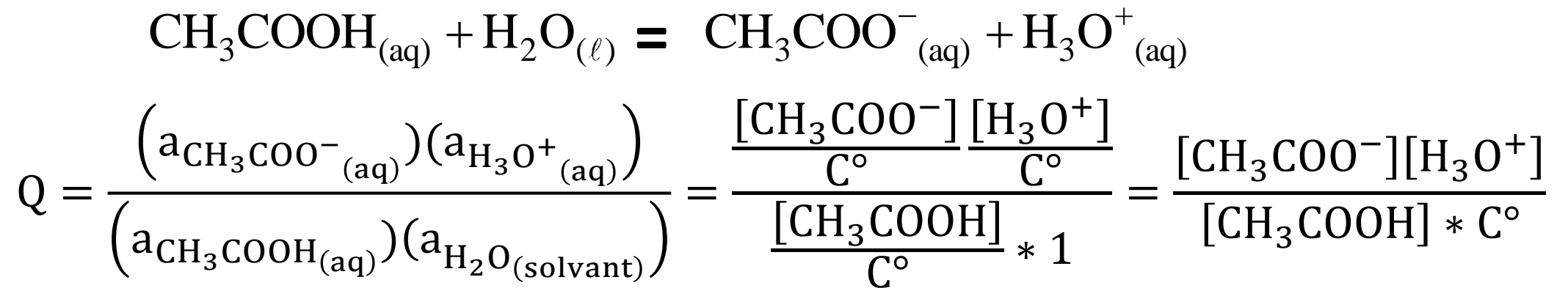
**Q est toujours associé à l'écriture d'une équation-bilan de réaction.**



## Équilibre en phase gazeuse



## Équilibre en phase aqueuse



## Équilibre dans des systèmes hétérogènes



# Constante d'équilibre et critère d'équilibre

## Critère d'équilibre

Lorsque l'équilibre est atteint, et si tous les constituants de la réaction sont présents, le quotient réactionnel à l'équilibre prend une valeur, dite **constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ(T)$ , ne dépendant que de T :**

$$Q_{\text{eq}} = K^\circ(T) = \prod_i (a_{A_i})_{\text{eq}}^{\nu_i}$$

### Relation de **Guldberg et Waage**

Cato Maximilian **Gulberg** (1836-1902 Norvégien) et Peter **Waage** (1833-1900 Norvégien).



# Sens physique de la constante d'équilibre

Quelque soit le choix de l'état initial pour un système homogène (pression, quantités de matière), l'état final vérifie cette constante d'équilibre qui ne dépend que de T et de l'écriture de l'équation bilan :

$Q_{eq} = K^{\circ}(T)$  est indépendant de l'état initial.

**K est sans dimension**



# l'avancement à l'équilibre $\xi_{eq}$ ou $x_{eq}$ dépend lui de l'état initial

**Le système adapte son avancement à la constante  $K^\circ(T)$ .**

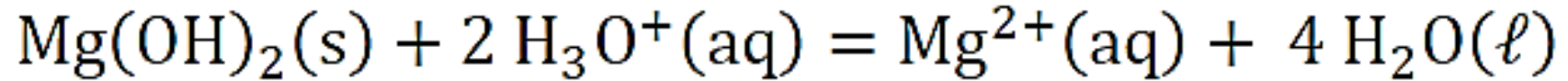
À  $T = 298 \text{ K}$  et sous  $P = 1 \text{ bar}$ , la position de l'équilibre chimique est indépendante des conditions initiales  $\rightarrow K^\circ(T)$



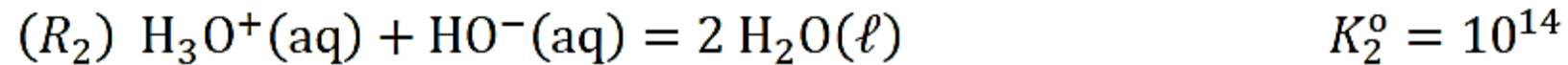
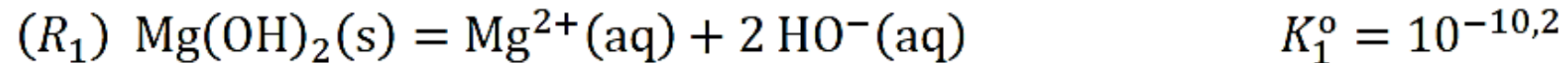
**Bilan en nombre  
de moles**

E.I1	1	1	0	0
E.E.1	0,33	0,33	0,67	0,67
E.I1	0	0	1	1
E.E.2	0,33	0,33	0,67	0,67

- **$K^\circ(T) > 1$  : réaction thermodynamiquement favorisée**
- si  $K^\circ(T) \gg 1$  alors équilibre est en général très en faveur des produits  $\xi_{\text{eq}} \rightarrow \xi_{\text{max}}$ .
  
- **$K^\circ(T) < 1$  : réaction thermodynamiquement défavorisée**
- si  $K^\circ(T) \ll 1$  alors équilibre est en général très en faveur des réactifs  $\xi_{\text{eq}} \rightarrow 0$ .



Dans les tables thermodynamiques on donne les constantes standard des réactions suivantes :



On imagine alors un système à l'équilibre qui contient :  $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ,  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{HO}^-(\text{aq})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$

Les concentrations des différentes espèces vérifient donc les lois de Guldberg et Waage suivantes :

$$K_1^\circ = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{c^\circ{}^3} \quad K_2^\circ = \frac{c^\circ{}^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} \quad K^\circ = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{éq}} c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}$$

$$K^{\circ} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{éq}} c^{\circ}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2} \times \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2} \times \frac{c^{\circ 4}}{c^{\circ 4}}$$

$$K^{\circ} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{c^{\circ 3}} \times \frac{c^{\circ 4}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2 [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}$$

$$K^{\circ} = K_1^{\circ} \times K_2^{\circ 2}$$

---

On constate que la réaction (R) est combinaison linéaire de (R<sub>1</sub>) et (R<sub>2</sub>)

car (R) = (R<sub>1</sub>) + 2(R<sub>2</sub>) et que  $K^{\circ} = K_1^{\circ} \cdot (K_2^{\circ})^2$



# Généralisation: combinaisons linéaires d'équilibres

$$\textcircled{3} = \textcircled{1} + \textcircled{2} \quad \Rightarrow \quad K^\circ_3 = K^\circ_1 \cdot K^\circ_2$$

$$\textcircled{3} = \textcircled{1} - \textcircled{2} \quad \Rightarrow \quad K^\circ_3 = K^\circ_1 / K^\circ_2$$

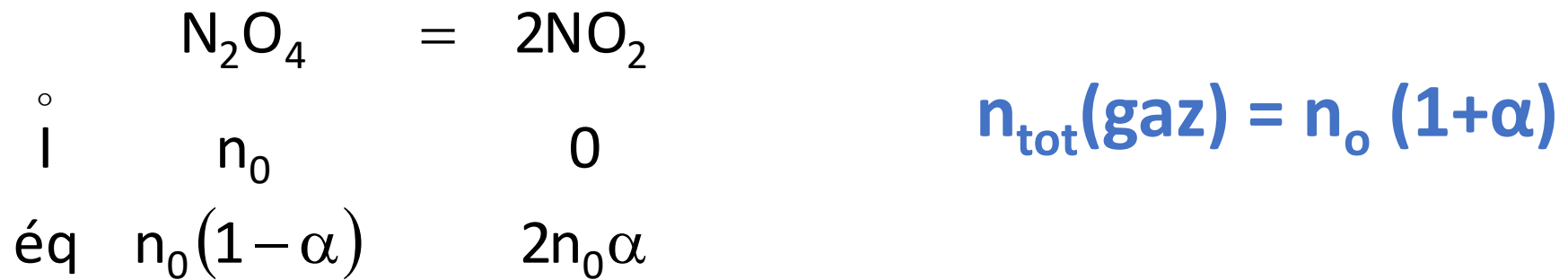
$$\textcircled{3} = n \cdot \textcircled{1} \quad \Rightarrow \quad K^\circ_3 = (K^\circ_1)^n$$

$$\textcircled{3} = n \cdot \textcircled{1} + m \cdot \textcircled{2} \quad \Rightarrow \quad K^\circ_3 = (K^\circ_1)^n \cdot (K^\circ_2)^m$$

# Composition d'un système à l'équilibre chimique

On donne :  $K^\circ = 7,14$  à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P = 1 \text{ bar}$ . PHASE GAZ HOMOGENE.

Exprimer  $K^\circ$  en fonction du taux de dissociation du dimère  $\alpha$ , puis déterminer les pressions partielles en  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  à l'équilibre.



$$K^\circ(T) = \frac{P_{\text{NO}_2, \text{eq}}^2 \cdot P^\circ}{P^{\circ 2} \cdot P_{\text{N}_2\text{O}_4, \text{eq}}} = \frac{X_{\text{NO}_2, \text{eq}}^2 \cdot P^2}{P^{\circ 2}} \cdot \frac{P^\circ}{X_{\text{N}_2\text{O}_4, \text{eq}} \cdot P}$$

$$K^\circ(T) = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{(1-\alpha)(1+\alpha)P^\circ} = \frac{4 \cdot \alpha^2}{1-\alpha^2} \text{ car } P = P^\circ \text{ ici}$$

La résolution de cette équation donne  $\alpha = 0,80$ .

$\alpha$  permet de déterminer les pressions partielles :

$$P_{\text{NO}_2,\text{eq}} = 0,89 \text{ bar et } P_{\text{N}_2\text{O}_4,\text{eq}} = 0,11 \text{ bar.}$$

**Pour modifier la composition du système à l'équilibre (donc modifier  $\alpha$ ), l'expérimentateur peut changer T (et donc la valeur de  $K^\circ$ ) ou la pression totale P.**

# Prévision du sens d'évolution

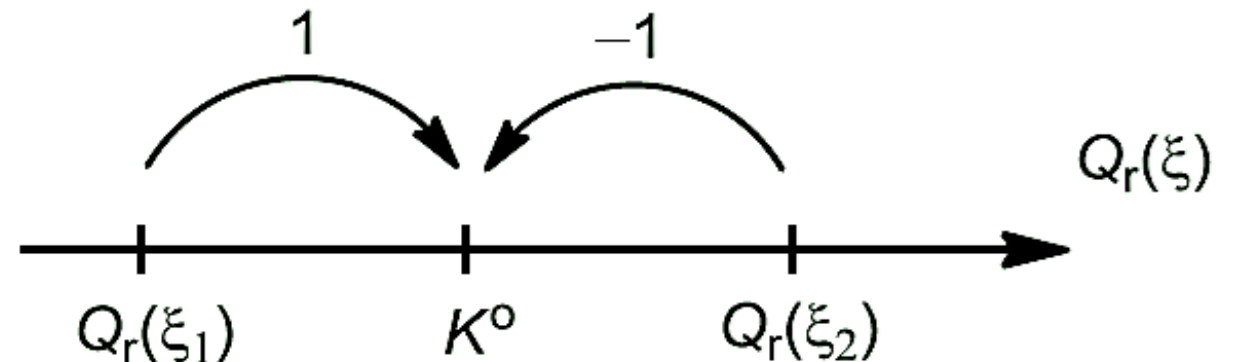
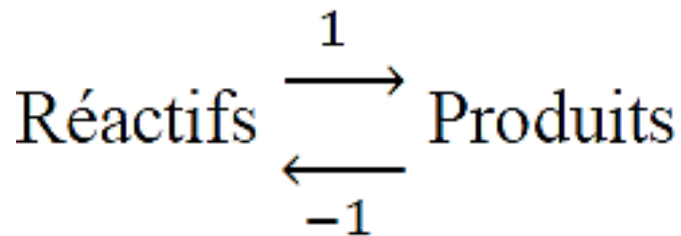
Calculer le quotient réactionnel à l'EI (ou à un instant  $t$  quelconque) :

$Q_0$  permet de repérer l'état du système par rapport à sa position d'équilibre

- Comparer la valeur de  $Q_0$  à  $K^\circ$  : le système doit évoluer de manière à vérifier  $Q_{eq} = K^\circ$  à l'équilibre.

comparaison de $K^\circ(T)$ et $Q_0$	signe de $d\xi$	sens d'évolution
$K^\circ(T) > Q_0$	$d\xi > 0$	$\rightarrow$ sens 1 direct
$Q_0 > K^\circ(T)$	$d\xi < 0$	$\leftarrow$ sens 2 indirect
$Q_0 = Q_{eq} = K^\circ(T)$	—	<b>équilibre</b>

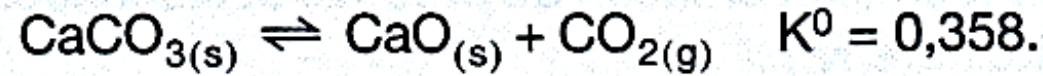
- Si  $Q_r(\xi) < K^\circ$ ,  $\xi$  augmente : le système évolue dans le sens direct  $\xrightarrow{1}$
- Si  $Q_r(\xi) > K^\circ$ ,  $\xi$  diminue : le système évolue dans le sens indirect  $\xleftarrow{-1}$



## Dissociation du calcaire

Dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$  préalablement vide on introduit  $0,10 \text{ mol}$  de  $\text{CaCO}_3$  à  $T = 1100 \text{ K}$  fixée. Déterminer le sens d'évolution et l'état final.

On donne pour l'équilibre de dissociation du carbonate de calcium (calcaire) en oxyde de calcium (chaux) la constante d'équilibre à  $T = 1100 \text{ K}$  :



- Puisque nous partons de calcaire uniquement, l'évolution ne peut se faire que dans le sens  $\rightarrow$ .

$$Q_{\text{EI}} = \frac{(P_{\text{CO}_2})_{\text{EI}}}{P^0} = 0 < K^0, \quad \text{car } a_{\text{solide}} = 1.$$

- Supposons que l'équilibre soit réalisé et calculons la quantité  $\xi_e$  de  $\text{CO}_2$  nécessaire :

$$K^0 = \frac{(P_{\text{CO}_2})_e}{P^0} = \frac{\xi_e R T}{V P^0}.$$

$K^0$  est sans dimension,  $R$  s'exprime dans le S.I., il faut donc prendre  $V$  en  $\text{m}^3$  et  $P^0$  en Pa.

On obtient :  $\xi_e = 39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 39 \text{ mmol}$ .

**Donc état final :  $n(\text{CaCO}_3)_{\text{eq}} = 0,061 \text{ mol}$  ;  $n(\text{CaO})_{\text{eq}} = n(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = 0,039 \text{ mol}$ .**

On introduit dans un bécher d'eau de l'acide éthanoïque  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La réaction de l'acide avec l'eau a pour constante  $K = 1,0 \cdot 10^{-4,8}$ .

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$			
État	Avancement volumique	concentrations (mol. L <sup>-1</sup> )			
initial	0	$c_0$	excès	0	0
quelconque	$x$ ou $\xi_V$	$c_0 - x$	excès	$x$	$x$

$$Q_r = \frac{x^2}{(c_0 - x)c^\circ}$$

$$\text{À } t = 0 : Q_r = 0 < K^\circ \Rightarrow \xrightarrow{+1}$$

$$\text{À l'équilibre : } Q_r(x_{\text{éq}}) = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(c_0 - x_{\text{éq}})c^\circ} = K^\circ$$

$$\text{Polynôme à résoudre : } x_{\text{éq}}^2 = K^\circ(c_0 - x_{\text{éq}})c^\circ$$

$$x_{\text{éq}}^2 + x_{\text{éq}}(K^\circ c^\circ) - K^\circ c_0 c^\circ = 0$$

$$\text{Résolution numérique : } x_{\text{éq}}^2 + 1,0 \cdot 10^{-4,8} \times x_{\text{éq}} - 1,0 \cdot 10^{-6,8} = 0$$

Était-on obligé de résoudre cette équation du second degré?

$$x_{\text{éq},1} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$x_{\text{éq},2} = -4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \notin [x_{\text{min}} ; x_{\text{max}}]$$

# Détermination du système final par calcul approché : méthode par hypothèse

## Hypothèses classiquement posées :

- Si  $K \gg 1$  : on fera l'hypothèse d'une réaction très avancée
- Si  $K \ll 1$  : on fera l'hypothèse d'une réaction très peu avancée

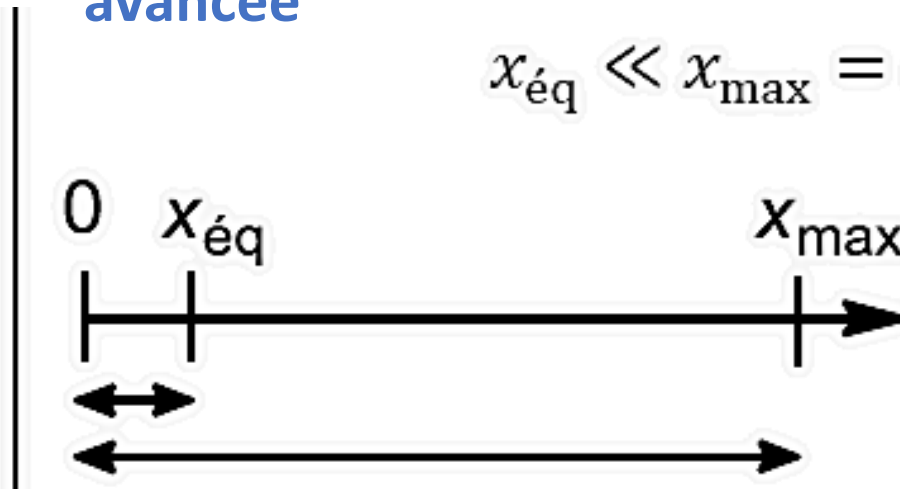
## Cas d'une réaction peu avancée (on reprend l'exemple précédent).

1) On écrit la loi de Guldberg et Waage à résoudre

$$K^o = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(c_0 - x_{\text{éq}})c^o}$$

2) On pose l'hypothèse de la réaction très peu avancée

$$x_{\text{éq}} \ll x_{\text{max}} = c_0 \Leftrightarrow x_{\text{éq}} \ll c_0$$





**3) On résout l'équation avec cette hypothèse:**

La loi de Guldberg et Waage devient :  $K^{\circ} \approx \frac{x_{\text{éq}}^2}{c_0 c^{\circ}} \Rightarrow x_{\text{éq}} = \sqrt{K^{\circ} c_0 c^{\circ}}$

Application numérique :  $x_{\text{éq}} = 3,981 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

**4) Vérification : le résultat du calcul doit vérifier l'hypothèse de départ**

Pour valider le résultat on doit vérifier  $x_{\text{éq}} \ll C_0$

En chimie des solutions un facteur 10 suffira pour pouvoir négliger un terme

devant un autre :  $a \ll b \Leftrightarrow a \leq b/10$

Ici  $3,981 \cdot 10^{-4} \ll 1,0 \cdot 10^{-2}$ .

L'hypothèse est vérifiée et on prendra  $x_{\text{éq}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Le résultat n'est pas rigoureusement exact mais  
l'erreur commise est de moins de 10 % (ici 2,6 %).

Si l'hypothèse n'est pas validée, il faut reprendre la résolution sans hypothèse.

Taux d'avancement à l'équilibre  $\tau_{eq} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 4\% < 10\%$

Une réaction est considérée comme très peu avancée si son taux d'avancement à l'équilibre est inférieur ou égal à 10 % .

# Cas d'une réaction très avancée

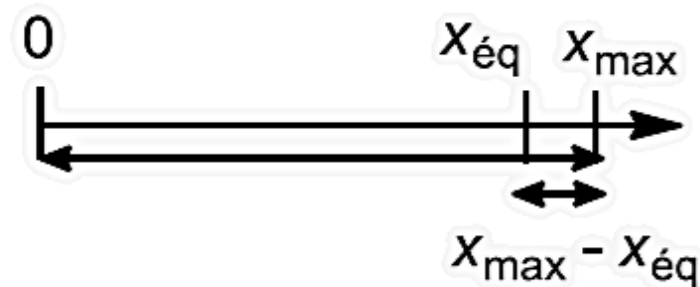
Équation		$\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$			
État	Avancement volumique	concentrations (mol. L <sup>-1</sup> )			
initial	0	$c_0$	excès	0	0
quelconque	$x$ ou $\xi_V$	$c_0 - x$	excès	$x$	$x$

Données :  $K^\circ = K_a = 1,0 \cdot 10^{7,0} \gg 1$  ;  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

- 1) On écrit la loi de Guldberg et Waage à résoudre      2) On pose l'hypothèse de la réaction très avancée :

$$K^\circ = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(c_0 - x_{\text{éq}})c^\circ}$$

$$x_{\text{éq}} \approx x_{\text{max}} \text{ et } x_{\text{max}} - x_{\text{éq}} \ll x_{\text{max}} = c_0$$



On note  $x_{\text{max}} - x_{\text{éq}} = \varepsilon$

### 3) On résout l'équation avec cette hypothèse

On pose :  $x_{\text{eq}} = x_{\text{max}}$ . On calcule grâce à la loi de Guldberg et Waage devient : (attention ne pas remplacer par  $C_0 - x_{\text{eq}}$  par 0)

$$K^{\circ} \approx \frac{c_0^2}{(c_0 - x_{\text{eq}})c^{\circ}} \Rightarrow \varepsilon = \frac{c_0^2}{K^{\circ}c^{\circ}}$$

Application numérique :  $c_0 - x_{\text{eq}} = \varepsilon = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol. L}^{-1}$

## 4) Vérification : le résultat du calcul doit vérifier l'hypothèse de départ

Pour valider le résultat on doit vérifier :  $\varepsilon = x_{\max} - x_{\text{éq}} \ll x_{\max}$

Ici  $1,0 \cdot 10^{-11} \ll 1,0 \cdot 10^{-2}$

L'hypothèse est vérifiée et on prendra :

$$x_{\text{éq}} = x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque :

- Dans cet exemple la réaction est considéré comme quasi-totale car  $x_{\text{éq}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = x_{\max}$ , mais  $c_0 - x_{\text{éq}} \neq 0$ . Le réactif est donc encore présent a une très faible concentration
- Si l'hypothèse n'est pas validée il faut reprendre la résolution sans hypothèse

$$\tau_{\text{éq}} = \frac{c_0 - \varepsilon}{c_0} = 99,99 \dots \% > 90 \%$$

**Une réaction est considérée comme très avancée si son taux d'avancement à l'équilibre est supérieur ou égal à 90 % .**

# Attention aux conclusions hâtives

**Considérer uniquement la valeur de K est insuffisant!**

Le quotient de réaction à l'équilibre fait intervenir dans le cas de réactions en solution les concentrations initiales des réactifs.

**Ainsi l'avancement à l'équilibre dépend de ces concentrations.**



Équation		A	=	B	+	C
État	Avancement volumique	Concentrations				
initial	0	$c_0$		0		0
à l'équilibre	$x_{\text{éq}}$	$c_0 - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

A l'équilibre thermodynamique :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(c_0 - x_{\text{éq}})c^\circ}$$

Après résolution de l'équation l'avancement à l'équilibre est donné par l'expression suivante :

$$x_{\text{éq}} = \frac{1}{2} \left( -K^\circ + \sqrt{K^{\circ 2} + 4K^\circ c_0 / c^\circ} \right) \times c^\circ$$

Avec  $K = 10^{-4}$ .

$c_0$ (mol. L <sup>-1</sup> )	$x_{\text{éq}}$ (mol. L <sup>-1</sup> )	$\tau_{\text{éq}}$ (%)	$x_{\text{éq,approché}}$ (mol. L <sup>-1</sup> )	% d'erreur entre les deux méthodes
$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	3,1 %	$3,2 \cdot 10^{-3}$	3,2
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	9,5 %	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,2
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	27 %	$3,2 \cdot 10^{-4}$	19
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	62 %	$1,0 \cdot 10^{-4}$	62
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	92 %	$3,2 \cdot 10^{-5}$	250

**A constante K fixée, la concentration en réactif joue donc un rôle crucial.**

Lorsque les concentrations deviennent faibles, des réactions avec des  $K \ll 1$ , peuvent être très avancées et avec des  $K \gg 1$ , peu avancées.

**IL FAUT TOUJOURS VERIFIER LES HYPOTHESES DE CALCUL**

# Systemes hétérogènes : possibilité de rupture d'équilibre

dissolution du chlorure d'argent,  $K = 1,0 \cdot 10^{-9,7}$

Équation		$\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$		
État	Avancement	Quantité de matière (mol)		
initial	0	$n_0$	0	0
quelconque	$\xi$	$n_0 - \xi$	$\xi$	$\xi$

$$Q_r(\xi) = \left( \frac{\xi}{Vc^0} \right)^2$$

À  $t = 0$  :  $Q_r(\xi = 0) = 0 < K^0$ , évolution dans le sens direct  $\xrightarrow{+1}$

## Calcul de l'avancement de réaction à l'équilibre

si on suppose que l'équilibre chimique peut avoir lieu (hypothèse à vérifier à la fin):

$$Q_r(\xi_{\text{éq}}) = \left( \frac{\xi_{\text{éq}}}{Vc^0} \right)^2 = K^0 \Rightarrow \xi_{\text{éq}} = \sqrt{K^0} \times Vc^0$$

$\xi_{\text{éq}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$  mol indépendant de  $n_0$ .



$$\xi_{\text{eq}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol indépendant de } n_0.$$

- Si  $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $\xi_{\text{min}} = 0$ ;  $\xi_{\text{max}} = n_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$   
 $\xi_{\text{éq}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \in [\xi_{\text{min}} ; \xi_{\text{max}}]$

Il a donc équilibre chimique et toutes les espèces sont présentes.

On parle de solution saturée en  $\text{AgCl}_{(s)}$

- Si  $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $\xi_{\text{min}} = 0$ ;  $\xi_{\text{max}} = n_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$   
 $\xi_{\text{éq}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \notin [\xi_{\text{min}} ; \xi_{\text{max}}]$

Le système est dit en rupture d'équilibre: La réaction est totale. Il n'y a plus d' $\text{AgCl}_{(s)}$ . On ne peut plus utiliser K.

**Toujours vérifier les hypothèses et si le résultat numérique est physiquement acceptable.**

# Modélisation des transformations chimiques

Système, siège d'une transformation chimique	Transformation chimique	Réaction chimique
Etat initial et état final	Evolution d'un système de l'état initial à l'état final à $T$ et $P$	Équation de la réaction
Composition dans l'état final	Avancement final	Stoechiométrie
Disparition du réactif limitant	Totale	Constante d'équilibre $K$ ne dépendant que de $T$
Système à l'équilibre chimique $Q_{r_{eq}} = K$	Non totale	
Evolution spontanée vers un état d'équilibre $Q_r$ évolue vers $K$	Spontanée	
Evolution forcée vers un état hors équilibre	Forcée	
Evolution temporelle d'un système; vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit.	Lente ou rapide Temps de demi-réaction	
Energie thermique transférée par le système avec l'extérieur : variation d'enthalpie du système au cours de la transformation Variation d'enthalpie libre du système : diminue pour atteindre l'état final de manière spontanée	Exothermique ou endothermique	Enthalpie standard de réaction, Entropie standard de réaction, Enthalpie libre standard de réaction