

I Description d'un système chimique

Un système chimique comporte une ou plusieurs **phases**, chaque phase étant constituée d'un **corps pur** ou d'un **mélange homogène**. Pour décrire la composition d'un système, il faut donc donner la quantité de chaque espèce chimique dans chaque phase.

1 Concentration en quantité de matière

La concentration en quantité de matière de l'espèce E dans un mélange de volume V est : $[E] = \frac{n_E}{V}$

Attention, la notation $[]$ est réservée aux espèces chimiques effectivement présentes dans le mélange.

On note $c_E = \frac{n_E}{V}$ la **concentration en espèce E apportée**, l'espèce E ayant pu ensuite réagir.

Exemple : on introduit 0,5 mol de chlorure de calcium CaCl_2 dans 100 mL d'eau. La dissolution est totale.

La concentration en chlorure de calcium apporté est $c_{\text{CaCl}_2} = 5 \text{ mol/L}$.

L'équation de dissolution du chlorure de calcium est : $\text{CaCl}_{2(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^{-}_{(aq)}$.

A l'état final, $[\text{Ca}^{2+}] = c_{\text{CaCl}_2}$, $[\text{Cl}^{-}] = 2c_{\text{CaCl}_2}$ et $[\text{CaCl}_2] = 0$.

2 Fraction molaire

La fraction molaire de l'espèce E_i dans un mélange de quantité de matière totale n_{tot} est : $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$

$$\sum_i n_i = n_{\text{tot}}, \text{ donc } \sum_i x_i = 1$$

La masse molaire moyenne du mélange est $M = \sum_i x_i M_i$

3 Description d'un mélange de gaz parfaits

La **pression partielle** P_i du gaz E_i est la pression qu'aurait ce gaz si il était seul dans le même volume V et à la même température T que le mélange, donc $P_i V = n_i R T$, où $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

La pression totale est la somme des pressions partielles : $P = \sum_i P_i$ (loi de Dalton).

On en déduit $PV = \underbrace{\sum_i n_i}_{n_{\text{tot}}} RT$ et $\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = x_i$

II Réaction chimique

Une transformation chimique peut être modélisée par une plusieurs réactions chimiques.

1 Équation de réaction

L'équation d'une réaction chimique s'écrit : $\lambda_1 E_1 + \lambda_2 E_2 = \lambda_3 E_3 + \lambda_4 E_4$

E_1, E_2 sont les réactifs, E_3, E_4 sont les produits, λ_k est le nombre stœchiométrique de l'espèce chimique E_k .

On définit les nombres stœchiométriques algébriques : $\nu_k = \begin{cases} \lambda_k & \text{pour les produits} \\ -\lambda_k & \text{pour les réactifs} \end{cases}$

L'équation de la réaction se réécrit alors : $0 = \sum_k \nu_k E_k$

2 Avancement

L'avancement ξ désigne la quantité de matière (en mol) qui a réagi pour un nombre stœchiométrique de 1.

Ainsi, la quantité de matière de l'espèce chimique E_k s'écrit : $n_k = n_{k0} + \nu_k \xi$.

On peut regrouper les quantités de matière de toutes les espèces chimiques dans un tableau d'avancement.

État	$\lambda_1 E_1$	+	$\lambda_2 E_2$	=	$\lambda_3 E_3$	+	$\lambda_4 E_4$
initial	n_{10}		n_{20}		n_{30}		n_{40}
quelconque	$n_{10} - \lambda_1 \xi$		$n_{20} - \lambda_2 \xi$		$n_{30} + \lambda_3 \xi$		$n_{40} + \lambda_4 \xi$

Lorsque le système est constitué d'une seule phase de volume constant (solution aqueuse, par exemple), on utilise plutôt l'avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$. La concentration de l'espèce chimique E_k s'écrit alors $[E_k] = [E_k]_0 + \nu_k x$

III Évolution d'un système chimique

1 Activité d'une espèce chimique

L'activité a_k d'une espèce chimique E_k mesure sa propension à réagir dans un système chimique.

— Pour un **corps pur**, à l'état liquide ou solide : $a_k = 1$

— Pour le **solvant** d'une solution très diluée : $a_k = 1$

— Pour un **soluté** en solution très diluée : $a_k = \frac{[E_k]}{c^\circ}$, où $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ est la concentration standard

— Pour un **gaz** dans un mélange de gaz parfaits : $a_k = \frac{P_k}{P^\circ}$, où $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ est la pression standard

2 Quotient réactionnel

$$Q_r = \prod_k a_k^{\nu_k} = \frac{\prod_{\text{produits } i} a_i^{\lambda_i}}{\prod_{\text{réactifs } j} a_j^{\lambda_j}}$$

Lorsque l'avancement ξ augmente, les activités des produits augmentent et/ou les activités des réactifs diminuent, donc Q_r est une fonction croissante de ξ .

3 Équilibre chimique

Un équilibre chimique est un état d'équilibre, où les réactifs et les produits d'une réaction chimique coexistent. La vitesse de la réaction directe est alors égale à celle de la réaction inverse.

4 Loi d'action de masse (ou loi de Guldberg et Waage)

A l'équilibre chimique, le quotient réactionnel est égal à une constante K , appelée **constante d'équilibre** de la réaction :

$$Q_{r\text{éq}} = K$$

On note $\xi_{\text{éq}}$, l'avancement à l'équilibre chimique, c'est-à-dire la solution de la loi d'action de masse :

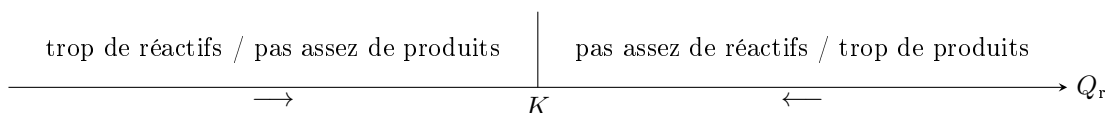
$$\prod_k a_k(\xi_{\text{éq}})^{\nu_k} = K$$

La constante d'équilibre d'une réaction donnée ne dépend que de la température : $K(T)$.

5 Sens d'évolution

Si $Q_r < K$, le système évolue dans le sens direct de la réaction, de sorte que Q_r augmente.

Si $Q_r > K$, le système évolue dans le sens indirect de la réaction, de sorte que Q_r diminue.



IV État final d'un système chimique

On considère une réaction qui a lieu dans le sens direct : $Q_{r_i} < K$

1 Réactif limitant

Le réactif limitant d'une réaction est le réactif qui s'épuise en premier.

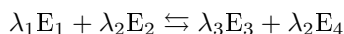
Si E_k est le réactif limitant, alors $n_{k0} - \lambda_k \xi_{\max} = 0$, c'est-à-dire $\xi_{\max} = \frac{n_{k0}}{\lambda_k}$.

Le réactif limitant est donc le réactif E_j tel que $\frac{n_{j0}}{\lambda_j} = \min_k \left(\frac{n_{k0}}{\lambda_k} \right) = \xi_{\max}$

2 Équilibre chimique / réaction totale

Si $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\max}$, alors

— la réaction conduit à un **équilibre chimique**,



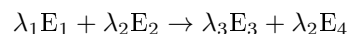
— il reste de tous les réactifs à l'état final

— l'avancement final vaut $\xi = \xi_{\text{éq}}$,

— $Q_r = K$ à l'état final.

Si $\xi_{\max} < \xi_{\text{éq}}$, alors

— **la réaction est totale**,



— le réactif limitant est entièrement consommé,

— l'avancement final vaut $\xi = \xi_{\max}$,

— $Q_r < K$ à l'état final.

3 Approximations dans le cas d'un équilibre chimique

a Réaction limitée

Lorsque $K \ll 1$, on peut supposer que la réaction est limitée, c'est-à-dire que $\xi = \xi_{\text{éq}} \ll \xi_{\max}$.

Dans cette approximation, les quantités finales des réactifs sont pratiquement égales aux quantités initiales.

On calcule ξ en utilisant la loi d'action de masse, dans le cadre de l'approximation :

$$\frac{\prod_{\text{produits } i} a_i(\xi)^{\lambda_i}}{\prod_{\text{réactifs } j} a_j(0)^{\lambda_j}} \approx K$$

Si $\xi \ll \xi_{\max}$, alors l'hypothèse de réaction limitée est validée.

Sinon, l'hypothèse est invalidée; il faut calculer ξ en résolvant exactement la loi d'action de masse.

b Réaction quasi-totale (ou réaction quantitative)

Lorsque $K \gg 1$, on peut supposer que la réaction est quasi-totale, c'est-à-dire que $\xi = \xi_{\text{éq}} \approx \xi_{\max}$.

Dans cette approximation, on peut calculer les quantités finales de toutes les espèces chimiques, à l'exception du réactif limitant.

On calcule ε la quantité finale de réactif limitant en utilisant la loi d'action de masse, dans le cadre de l'approximation.

Si ε est négligeable devant la quantité initiale de réactif limitant, alors l'hypothèse de réaction quasi-totale est validée. Sinon, l'hypothèse est invalidée; il faut calculer ξ en résolvant exactement la loi d'action de masse.