

Transformation de la matière

TM1 Système et transformations

I Les états de la matière	2
1.) L'état gazeux	2
2.) L'état liquide	3
3.) L'état solide	3
4.) Transformations de la matière	4
II Transformations physiques.....	6
1) Changements d'état d'un corps pur, ou transitions de phase	6
2) Diagramme (P,T).....	7
III Transformations chimiques.....	8
1.) Système physico-chimique	8
2) Degré d'avancement de la réaction ξ	9
3.) Activité de différents corps.....	10
4.) Définition du quotient de réaction	11
5.) Evolution d'un système	11
IV Résolution numérique. Méthode de dichotomie.	12
1. Exemple	12
2. Méthode de dichotomie.....	13
3. Mise en oeuvre.....	13
V Applications	16
1) Ecriture d'un quotient de réaction en phase gazeuse	16
2) Ecriture d'un quotient de réaction avec différentes phases.....	16



I Les états de la matière

1.) L'état gazeux

Fluide : Ensemble de particules (atomes, molécules) occupant un volume dont la forme géométrique s'adapte aux contraintes extérieures : Le fluide prend la forme du récipient.

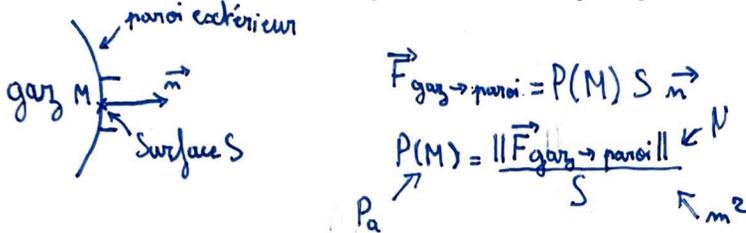
Exemples : liquides et gaz

Un gaz est une substance fluide occupant uniformément tout contenant.

Mouvement d'agitation thermique : Dans un gaz, les molécules se déplacent presque librement entre deux chocs. L'agitation augmente avec la température.

Plus d'agitation qd $T = 0$ Kelvin

Définition : La pression d'un gaz est la force par unité de surface que le gaz exerce sur une paroi suivant sa normale.



Interprétation microscopique : La pression est due au choc des particules de gaz sur les parois. La pression est supposée la même en tout point du gaz.

Unités : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ $1 \text{ torr} = 133,32 \text{ Pa}$)
Les pressions habituelles sont de l'ordre du bar.

Equation d'état : Relation liant les variables d'état d'un système (grandeurs physiques dont la donnée définit l'état du système au niveau macroscopique).

Exemple : Système = {volume V de gaz, comportant N molécules à température T}

Variables d'État : P pression, V volume, T température, m qte matière

Equation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$ où R est la constante molaire des gaz parfaits : ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

prop : tout gaz à faible pression se comporte comme un gaz parfait ($P \rightarrow 0$)

Volume molaire : $V_m = \frac{V}{n}$ $\leftarrow m^3$
 $\leftarrow \text{mol}$

Echelle Celsius : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

2.) L'état liquide

Phase condensée : Solide ou liquide.

Phase condensée indilatable

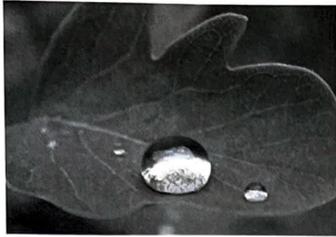
=> V indépendant de T

Phase condensée incompressible

=> V indépendant de P

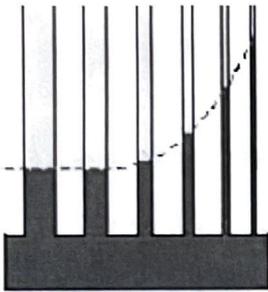
L'équation d'état d'une phase condensée indilatable et incompressible est $V = \text{Constante}$.

Tension superficielle : Résistance qu'oppose un liquide à l'augmentation de sa surface.



cf Spé : La goutte d'eau adopte une forme sphérique de façon à minimiser sa surface
 ex : permet aux araignées de marcher sur les étangs

Capillarité : Ascension spontanée d'un liquide dans un tube capillaire dans le champ de pesanteur.



principe du baromètre à mercure : Sur une cure à Mercure, la hauteur dans le tube est proportionnelle à la pression atm (\Rightarrow def du Torr)

cure à eau : ϕ tube 0,5 mm \Rightarrow hauteur supplémentaire de 3cm
 Sève dans les arbres remonte grâce à ce phénomène
 (ϕ cheveau : 0,1 mm)

Viscosité : Mesure de la résistance du liquide à l'écoulement.



Viscosité \nearrow vitesse d'écoulement \searrow
 (miel, glycérine)

Remarque : Cristaux liquides : état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide. Les cristaux liquides présentent une disposition ordonnée qui est sensible au champ électrique (affichage LCD).

3.) L'état solide

Un solide est un assemblage de molécules, atomes ou ions ne pouvant pas se déplacer les uns par rapport aux autres.

Si l'assemblage est désordonné, le solide est dit amorphe. ex : verre

Si l'assemblage est ordonné, le solide est dit cristallisé. ex : sel, fer, graphite, diamant, glace $H_2O_{(s)}$, ...

Un solide cristallisé est la juxtaposition de domaines dans lesquels l'ordre est parfait. Un tel domaine s'appelle un cristal.

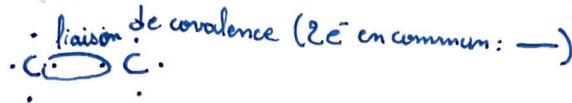
Variété allotropique : Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs formes cristallines, on dit qu'il présente le phénomène d'allotropie.

Par exemple, le carbone peut cristalliser sous forme de diamant ou de graphite. Les deux formes sont dites variétés allotropiques.
 carbone pur

La liaison entre les motifs du cristal est d'origine électrostatique.

On classe les cristaux suivant l'intensité de cette liaison :

- liaison forte : des électrons peuvent quitter leur noyau d'origine :
 - pour être partagés entre deux ou plusieurs noyaux : cristal covalent : C(s).



- pour aller sur un autre noyau :

cristal ionique : NaCl(s).

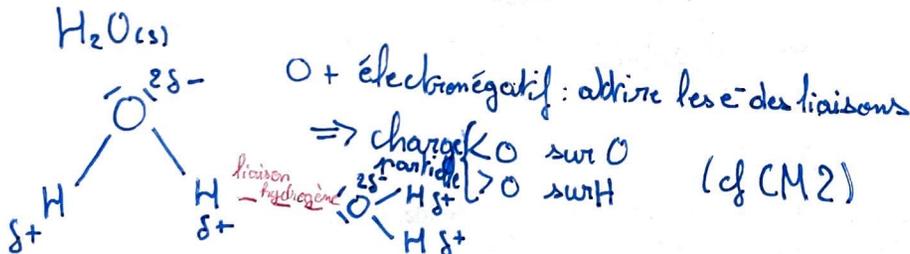
formé d'ions Na⁺ et Cl⁻
 Na a perdu un e⁻ pour acquérir la structure électronique du gaz noble (ou rare)
 Cl a gagné un e⁻ le plus proche

- pour être délocalisés sur l'ensemble du cristal :

cristal métallique : Fe(s).

Fe(s) : cristal formé d'ions Fe⁺. L'ensemble des e⁻ se déplace sur le cristal.
 Ce sont des e⁻ de conduction, permettent le passage du courant

- liaison faible : les électrons restent autour de leur noyau d'origine. On a alors un cristal moléculaire : H₂O(s).



4.) Transformations de la matière

Physiques : La structure des entités microscopiques (atomes, molécules, ions) n'est pas modifiée.

solide, liquide, gaz

Chimiques : Modification de la structure électronique des atomes, molécules ou ions.

rupture et formation de liaisons de covalence = réaction chimique

Nucléaires : Modification de la structure des noyaux atomiques.

Définition : Radioactivité : Des noyaux spontanément instables, se désintègrent en émettant des particules subatomiques et des radiations de haute énergie.

L'atome est noté ${}^A_Z X$ où X est le symbole de l'élément chimique.

Le noyau comporte **A nucléons = Z protons + N neutrons**. A est le nombre de masse du noyau, Z est le numéro atomique du noyau (entier positif) ou nombre de charges.

L'atome (neutre) possède également Z électrons.

Isotopes : Noyaux de même Z mais de A différent.

Au cours des réactions nucléaires, il y a conservation de A et Z.

Radioactivité α : Emission d'un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$ appelé "particule α ". Ce type de radioactivité se produit pour les noyaux trop riches en nucléons.

Les lois de conservations donnent : ${}^A_Z X \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{A-4}_{Z-2} Y$

Ex : Désintégration alpha de l'uranium 238 en thorium ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{234}_{90}\text{Th}$

Radioactivité β^- : Emission d'un électron ${}^0_{-1}e$ appelé "particule β^- " (et d'antineutrinos ${}^0_{\bar{\nu}_e}$). Ce type de radioactivité se produit pour les noyaux trop riches en neutrons.

Les lois de conservations donnent : ${}^A_Z X \rightarrow {}^0_{-1}e + {}^A_{Z+1} Y$

Ex : Désintégration du carbone 14 ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^0_{-1}e + {}^{14}_7\text{N}$

conservation de l'énergie
et de la qte de mvtr
 $\vec{p} = m\vec{v}$

Radioactivité β^+ : Emission d'un positon ${}^0_1\bar{e}$ appelé "particule β^+ " (et de neutrinos ${}^0_{\nu_e}$). Cette radioactivité est qualifiée de radioactivité artificielle car elle se produit avec des noyaux obtenus en laboratoire. Elle est caractéristique des noyaux contenant trop de protons.

Les lois de conservations donnent : ${}^A_Z X \rightarrow {}^0_1\bar{e} + {}^A_{Z-1} Y$

Ex : Désintégration du phosphore ${}^{30}_{15}\text{P} \rightarrow {}^0_1\bar{e} + {}^{30}_{14}\text{Si}$

Réactions nucléaires provoquées : On bombarde certains noyaux par des neutrons. Cela entraîne une fission, qui est utilisée comme réaction en chaîne dans les réacteurs de centrales nucléaires.

Ex : ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n = {}^{92}_{36}\text{Kr} + {}^{141}_{56}\text{Ba} + 3{}^1_0n$

II Transformations physiques

1) Changements d'état d'un corps pur, ou transitions de phase

Phase : Toute partie homogène d'un système au niveau de la composition chimique et de l'état physique.

Système monophasé : Système ne comportant qu'une seule phase.

ex: eau / alcool

≠ Système polyphasé : Système comportant plusieurs phases.

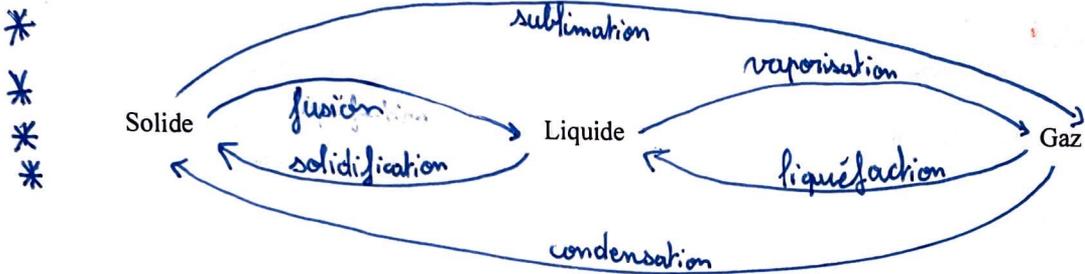
ex: eau / huile
⇒ émulsion

Corps pur : constitué d'un seul type de molécules (≠ mélange).

ex: $\{H_2O(g)\}$

≠ mélange ex $\{N_2(g), O_2(g), H_2O(g)\}$

Un corps pur peut exister sous des états physiques différents :



Pour décrire une phase, on utilise deux paramètres : Pression et Température.

P et T sont indépendantes lorsque le corps pur est présent sous une seule phase.

ex $\{H_2O\}$ sous P_{atm} $0 \leq T \leq 100^\circ$

$\{H_2O(l), H_2O(s)\}$ sous P_{atm} $T = 0^\circ C$

$\rho_\phi = \frac{m_\phi}{V_\phi}$
 g · L⁻¹ (en X)
 kg · m⁻³
 kg
 L (en X)
 m³

Masse volumique du corps pur dans la phase homogène φ :

φ est la phase (solide, liquide, gaz (g), vapeur (v))

Propriété : La masse volumique présente une discontinuité lors de la transition de phase.

ex $\rho_{H_2O(s)} < \rho_{H_2O(l)}$

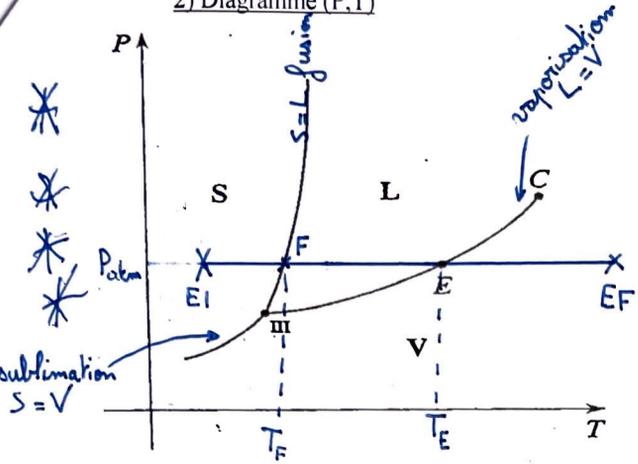
on met une bouteille d'eau au congélateur → explosion

$m = cte \Rightarrow V_{H_2O(s)} > V_{H_2O(l)}$

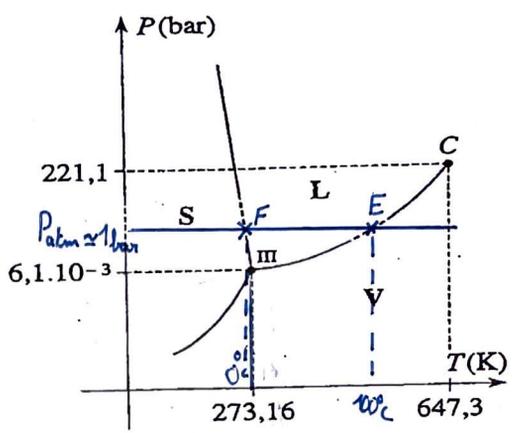
poussée d'archimède (méca)

Les glaçons flottent à la surface de l'eau

2) Diagramme (P,T)



Doc. 4. Diagramme (P, T) du corps pur.



Doc. 5 Diagramme (P, T) de l'eau: la pente de l'équilibre liquide \rightleftharpoons solide est négative.

Point triple de l'eau (noté III ou T): $P_{III} = 6,1 \cdot 10^{-3}$ bar. $T_{III} = 273,16$ K

Sous P_{atm} : on chauffe un solide à partir de EI

sa $T \nearrow$ jusqu'au point F

En F, changement d'état à température de la solide fond jusqu'à disparition complète à T_F (fusion)

de F à E, $T \nearrow$ pour le liquide jusqu'en E où on a vaporisation complète à T_E

de E à EF $T \nearrow$ pour le gaz

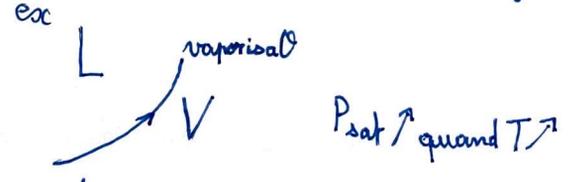
Au point E, $P_E = P_{sat}$ pression de vapeur saturante pression max que peut atteindre le gaz à cette température

Pour triple III: point où coexistent les trois phases solide, liquide, vapeur

Point critique C: Au delà de ce point, il n'y a plus de changement d'état liquide vapeur. C'est l'état fluide (hypercritique)

Phénomène de surfusion: l'eau (s) peut être refroidi sous P_{atm} à T très au dessous de 0°C, en l'absence de choc ou d'impureté. Un choc provoque la solidification instantanée (brouillard givrant)
ex: CO_2 | $T_{III} = -56^\circ C$
 $P_{III} \approx 5 \text{ bar} > P_{atm}$

Si on ouvre un extincteur à neige carbonique CO_2 (s) à P_{atm} , sublimation: CO_2 (s) \rightarrow CO_2 (g)



En altitude, $P_{atm} \downarrow$ $T_{vaporisation} \downarrow$ (93°C à 2000m, au lieu 100°C à 0m)

Chgmt d'état de l'eau avant que les pâtes soient cuites \Rightarrow utiliser une cocotte minute (118°C sous 1,8 bar max)

III Transformations chimiques

1.) Système physico-chimique

a) Définitions

Système physico-chimique : Il est défini par la donnée des constituants physico-chimiques qui le constituent. Ce sont les espèces caractérisées par leur formule chimique, et leur état physique.

ex: $\{H_2O_{(s)}, H_2O_{(l)}, H_3PO_4(aq), CO_2(g)\}$ = coca-cola avec des glaçons

Corps simple : Constitué d'un seul type d'atomes. ex: H_2

Corps composé : Constitué de plusieurs atomes différents. ex: H_2O

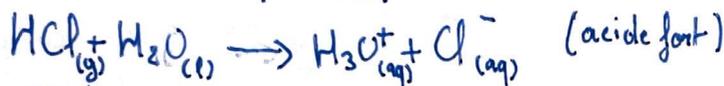
b) Dans un liquide

Une solution liquide s'obtient en dissolvant un ou plusieurs solutés dans un solvant.

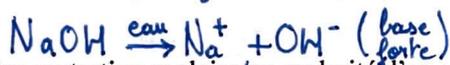
Si le solvant est l'eau, on parle de solution aqueuse.

Dans une solution, les solutés sont présents en faible quantité, le solvant est l'espèce très largement majoritaire.

Ex: Acide chlorhydrique HCl



NaOH hydroxyde de sodium, soude



Concentration molaire (ou molarité) d'un soluté A dans une solution de volume V :

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3.$$

$$C_A \text{ en mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1000 C_A \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_A = [A] = \frac{n_A}{V}$$

qté matière (mol)

volume
m³ (SI) ou L (X)

Concentration massique ou titre massique d'un soluté A dans une solution de volume V :

$$t_A = \frac{m_A}{V}$$

$$R_A: t_A = \frac{m_A}{V} = \frac{m_A \times M_A}{V} \Rightarrow t_A = M_A \times C_A$$

t_A en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (SI) ou $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (X)

c) Pour un mélange de gaz

Mélange Idéal de Gaz Parfaits : On supposera que chaque gaz est parfait et que le mélange se comporte comme un gaz parfait.

L'équation d'état d'un mélange de gaz parfaits est $PV = n_{Tg}RT$ où P est la pression totale.

$n_{Tg} = \sum_{\text{gaz}, i} n_i$ est le **nombre total de moles gazeuses**.

Pression partielle P_i : Pression qu'exercerait le gaz s'il occupait seul le volume total.

$$P_i = \frac{n_i}{n_{Tg}} P \quad P_i = x_i P \quad \text{où } x_i = \frac{n_i}{n_{Tg}} \text{ est la fraction molaire de l'espèce étudiée. } P = \sum_i P_i$$

démo: $P_i V = n_i R T_i$ (1)

$$P = \sum_i \left(\frac{n_i R T}{V} \right)$$

$$P = \sum_i P_i$$

mélange: $P V = n_{Tg} R T$ (2)

(1) $P_i = \frac{n_i R T}{V}$ (2) $P = \frac{n_{Tg} R T}{V}$

(1) $\Rightarrow \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_{Tg}} \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{n_{Tg}} P$

$x_i = \frac{n_i}{n_{Tg}}$ fraction molaire du gaz $i \Rightarrow P_i = x_i P$

(2) $P = n_{Tg} \frac{R T}{V} = \left(\sum_i n_i \right) \frac{R T}{V}$

2) Degré d'avancement de la réaction ξ

Un système physico-chimique peut subir une transformation chimique, qui se traduit par un bilan du type :

Réaction chimique

Réactifs		(1) =	Produits	
$\alpha_1 A_1 + \dots$	$\alpha_i A_i$		$\alpha'_1 A'_1 + \dots$	$\alpha'_i A'_i$
Etat initial : initiales) ou apportées	n_{i0}		n'_{i0}	n'_{i0} (quantités de matière
Etat intermédiaire (après réaction)	$n_i = n_{i0} - \alpha_i \xi$		$n'_i = n'_{i0} + \alpha'_i \xi$	$n'_i = n'_{i0} + \alpha'_i \xi$

réactifs α_i coeff stoechiométrique > 0

$$\xi = \frac{n'_i - n'_{i0}}{\alpha'_i} = - \frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$$

produits

Alors $\xi = \xi_{max}$ totale sens (1)
 $\xi = \xi_{min}$ totale sens (2)

Rq: en général, $\xi = 0$ à E1
 $\xi > 0$ réac \emptyset sens (1) direct
 $\xi < 0$ " sens (2) indirect
 $\xi \rightarrow \xi_{max} > 0$ réac \emptyset sens (1)
 $\xi \rightarrow \xi_{min} < 0$ réac \emptyset sens (2)

$\xi_{min} < \xi < \xi_{max}$ si réac \emptyset non totale, on aboutit à un équilibre

ξ augmente quand la réaction se déroule sens direct $\xrightarrow{1}$, diminue sens inverse $\xleftarrow{2}$.

ξ_{max} est la plus petite valeur positive de ξ annulant la quantité de matière de l'un des réactifs appelé réactif limitant.
 ξ_{min} est la plus grande valeur négative de ξ annulant la quantité de matière de l'un des produits.

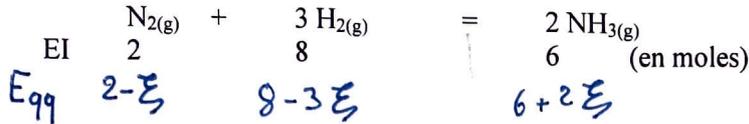
Taux d'avancement final $\tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}} \quad (\times 100 \text{ (en \%)})$
pour réac^o sens(1)

Il indique quelle fraction du réactif limitant a effectivement réagi.

- Réaction totale sens 1 (ou réaction quantitative) : $\tau_f = 1 = 100\%$

- Réaction nulle : $\tau_f = 0$

Exemple :



gré de matières apportées

Totale sens (1):

$$\text{N}_2 \text{ limitant: } n(\text{N}_2) = 2 - \xi = 0 \Rightarrow \xi = 2 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2 \text{ limitant: } n(\text{H}_2) = 8 - 3\xi = 0 \Rightarrow \xi = \frac{8}{3} = 2,7 \text{ mol}$$

\Leftrightarrow N₂ est limitant, il disparaît en 1^{er}: $\xi_{\max} = 2 \text{ mol}$

Totale sens (2):

$$\text{NH}_3(g) \quad n(\text{NH}_3) = 6 + 2\xi = 0 \Rightarrow \xi = -3 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \xi_{\min} = -3 \text{ mol}$$

$$\text{Equilibre: } \xi_{\min} < \xi < \xi_{\max}$$

3.) Activité de différents corps

Activité : **grandeur sans dimension**, dont l'expression dépend de la nature et de l'état de l'espèce considérée.

- Pour un gaz supposé parfait : $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ — bar

P_i est la pression partielle, exprimée en bar : $P_i = x_i P$ où $x_i = \frac{n_i}{n_{Tg}}$ est la fraction molaire de l'espèce

étudiée. $n_{Tg} = \sum_i n_i$ est le **nombre total de moles gazeuses**

$P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ est la pression standard de référence ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)

- Pour un corps pur condensé, (solide ou liquide), seul dans sa phase, $a_i = 1$.

- Pour les équilibres en phase liquide :

Solutions diluées $a_i = 1$ pour le solvant. ($\text{H}_2\text{O}(l)$)
 $a_i = 1$ pour tout précipité. (solide)
sans unité $\rightarrow a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ pour les solutés — mol.L⁻¹

c_i est la concentration molaire, supposée faible, de l'espèce en solution, exprimée en mol.L⁻¹.

$c^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ est la concentration standard de référence

(Solutions non diluées $a_i = x_i$ où $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ est la fraction molaire de l'espèce)

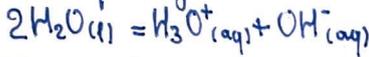
4.) Définition du quotient de réaction

Soit un système constitué entre autres des espèces chimiques A_i entre lesquelles se déroule une réaction chimique : $\alpha_1 A_1 + \dots + \alpha_i A_i = \alpha_1' A_1' + \dots + \alpha_i' A_i'$

Pour ce système le quotient de réaction Q associé à cette équation est défini par : $Q = \frac{\prod_{\text{produits}} a_i^{\alpha_i'}}{\prod_{\text{réactifs}} a_i^{\alpha_i}}$

- Propriétés
- Q est une grandeur sans dimension.
 - Q dépend de l'équation de la réaction.
 - Q dépend de l'avancement de la réaction

ex: autoprotolyse de l'eau



$$H_2O(l) \text{ solvant } \propto H_2O = 1$$

H_3O^+, OH^- soluté

$$a_{H_3O^+} = \frac{[H_3O^+]}{C^\circ} \quad \text{ou} \quad a_{OH^-} = \frac{[OH^-]}{C^\circ} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$Q = \frac{(a_{H_3O^+}) \times (a_{OH^-})}{(a_{H_2O})^2} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{(C^\circ)^2 \times 1^2}$$

↑ sans dim

↑ mol · L⁻¹ ↑ mélange en continu ↑ indépendamment du temps

5.) Evolution d'un système

Lorsque l'équilibre est atteint (composition uniforme et invariante dans chaque phase), et si tous les constituants de la réaction sont présents, le quotient de la réaction prend une valeur qui ne dépend que de la température (et pas de l'état initial)

$Q_{eq} = K^\circ(T)$ K° est appelée constante d'équilibre thermodynamique.

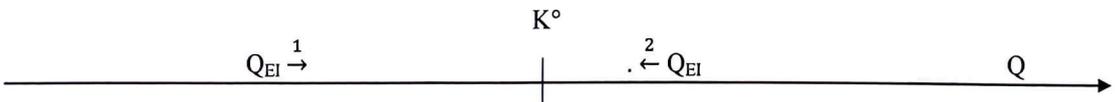
Comme Q , c'est une grandeur sans dimension.

Pour le système considéré, on calcule Q_{EI} à l'état initial.

- Si $Q_{EI} < K^\circ$, le système tend à évoluer sens direct $\xrightarrow{1}$.
- Si $Q_{EI} > K^\circ$, le système tend à évoluer inverse $\xleftarrow{2}$.
- Si $Q_{EI} = K^\circ$, le système initial est dans un état d'équilibre : il n'y a pas d'évolution.

$$Q = \frac{\prod a_i^{\alpha_i'}}{\prod a_i^{\alpha_i}}$$

α_i réactifs $\xrightleftharpoons[\alpha_i']{\alpha_i}$ α_i' produits



* Si $K^\circ \geq 10^4$ (en pratique pour $K^\circ \geq 10^3$), on considère que la réaction est totale sens (1) : $\xi_f \rightarrow \xi_{max}$
 * Si $K^\circ \leq 10^{-4}$ (en pratique pour $K^\circ \leq 10^{-3}$), on considère que la réaction est totale sens (2) : $\xi_f \rightarrow \xi_{min}$
 * ou nulle s'il n'y pas de produits à l'état initial : $\xi_f \rightarrow 0$

IV Résolution numérique. Méthode de dichotomie.

1. Exemple

On considère l'équilibre chimique suivant à 25°C : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})} = \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{NH}_3_{(\text{aq})}$

A 25°C, la constante de cet équilibre vaut $K^\circ = 10^{-7.2}$.

On suppose qu'à l'état initial, on a les concentrations suivantes :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_0 = [\text{Ag}^+]_0 = C_0 \text{ et } [\text{NH}_3]_0 = \frac{C_0}{10}.$$

On veut déterminer le taux d'avancement x de la réaction à l'équilibre, pour différentes valeurs de C_0 .

	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})}$	=	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{NH}_3_{(\text{aq})}$
Etat initial	C_0		$C_0 \quad \frac{C_0}{10}$
Equilibre final	$C_0(1-x)$		$C_0(1+x) \quad C_0(2x + \frac{1}{10})$

Toutes les concentrations étant positives, il apparaît que $-0,05 \leq x < 1$ x étant sans unité.

Le quotient de réaction Q_r vaut : $Q_r = \frac{C_0^2(1+x)(2x+\frac{1}{10})^2}{(1-x)}$.

On rappelle que dans l'état d'équilibre final, $Q_r = K^\circ$. On prendra $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

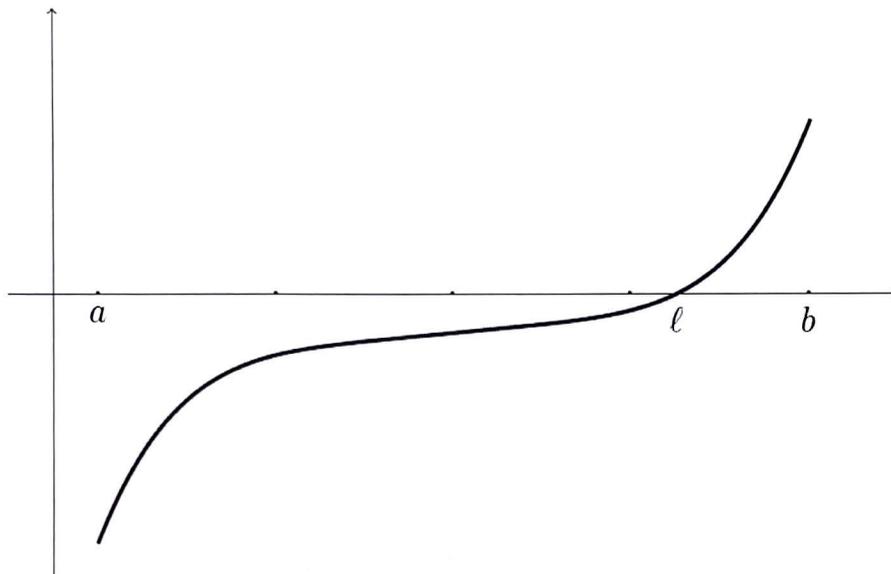
L'équation à résoudre pour déterminer x à l'équilibre apparaît alors comme une équation du troisième degré. Une résolution numérique peut s'avérer utile.

Pour cela, on définit $f(x) = Q_r(x) - K^\circ$ et on cherchera à résoudre $f(x) = 0$.

2. Méthode de dichotomie

On considère une fonction f , continue sur $[a,b]$, où $f(a)$ et $f(b)$ sont de signes opposés. Le théorème mathématique des valeurs intermédiaires assure que f possède au moins un zéro ℓ entre a et b .

Prenons le cas $f(a) < 0$ et $f(b) > 0$, et posons $g_0 = a$ et $d_0 = b$.



On considère $m_0 = \frac{g_0+d_0}{2}$ et on évalue $f(m_0)$:

- Si $f(m_0) \geq 0$, on va poursuivre la recherche d'un zéro dans l'intervalle $[g_0, m_0]$. On pose donc $g_1 = g_0$ et $d_1 = m_0$.

- Sinon, la recherche doit se poursuivre dans l'intervalle $[m_0, d_0]$. On pose donc $g_1 = m_0$ et $d_1 = d_0$.

- On recommence alors en considérant $m_1 = \frac{g_1+d_1}{2}$

- On continue tant que $d-g > 2\varepsilon$, ε (epsilon) étant la précision voulue sur ℓ .

3. Mise en oeuvre

On programme une fonction dichotomie d'arguments les réels a et b et une précision epsilon.

Cette fonction recherche une valeur approchée d'un passage par zéro de la fonction dans l'intervalle $[a, b]$. Elle renvoie la valeur approchée trouvée du taux d'avancement à l'équilibre, ainsi que le nombre d'itérations nécessaires pour l'atteindre. On prendra epsilon = 10^{-9} que l'on peut noter 1E-9 sous python.

On détermine une nouvelle valeur approchée du taux d'avancement à l'équilibre à l'aide de la fonction bisect de scipy optimize.

 obtention etat final chimie.py

```

1 # *****
2 # TMI. Obtention d'un état final en chimie
3 # *****
4
5 import matplotlib.pyplot as plt
6 import numpy as np
7 import scipy.optimize as spo #pour l'utilisation de bisect (partie 3)
8
9
10 ##1. approche graphique
11
12 C0 = 0.01#concentration initiale
13 K0 = 10**(-7.2) #valeur de la constante d'équilibre
14
15 def f(x):
16     """calculé f(x)"""
17     f = C0**2*(1+x)*(2*x+0.1)**2/(1-x)-K0
18     return(f)
19
20
21 les_f=[]
22 les_x = np.linspace(-0.05,0.999,100)#la fonction n'est pas définie en x=1
23
24 for x in les_x :
25     les_f.append(f(x))
26
27
28 plt.plot(les_x,les_f, 'g')
29 plt.title('f=Qr-KoT')
30 plt.xlabel('x')
31 plt.ylabel('f')
32 plt.grid()
33 plt.figure()
34
35 #On réduit l'intervalle d'étude
36 les_f=[]
37 les_x = np.linspace(-0.05,0.85,100)
38
39 for x in les_x :
40     les_f.append(f(x))
41
42
43 plt.plot(les_x,les_f, 'g')
44 plt.title('f=Qr-KoT')
45 plt.xlabel('x')
46 plt.ylabel('f')
47 plt.grid()
48 plt.show()
49
50 #Graphiquement, on voit que -0.05 < x < +0.2

```

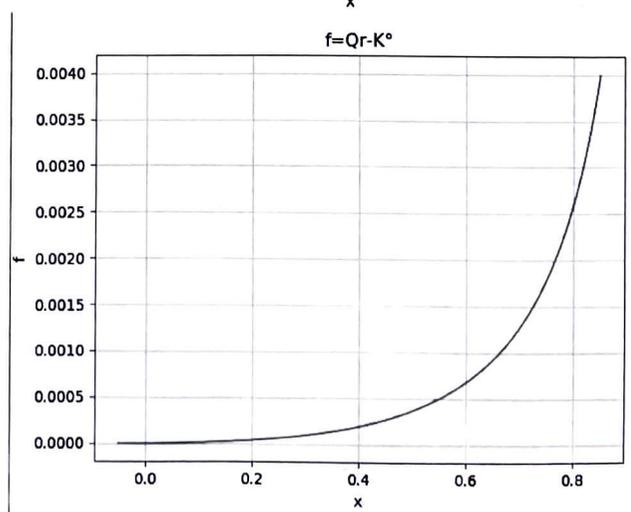
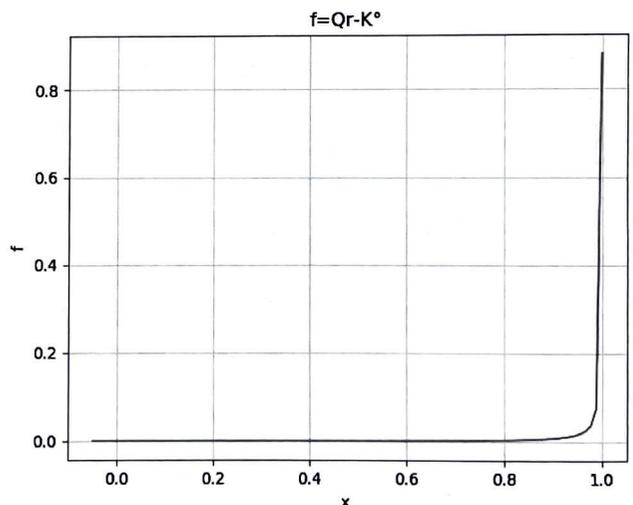
```

51
52 ##2. Recherche de zéros par dichotomie
53
54 a=-0.05
55 b=0.2
56
57 def dichotomie(a, b, epsilon):
58     g = a
59     d = b
60     n = 0
61     while d - g > 2 * epsilon:
62         m = (g + d)/2
63         if f(m) * f(g) <= 0:
64             d = m
65         else:
66             g = m
67     n = n + 1
68     return((d + g) / 2, n)
69
70
71 print("zéro obtenu par la méthode de dichotomie, avec le nombre d'itérations :",dichotomie(a,b, 1e-9))
72
73 #retourne (-0.03696737084537745, 27)
74
75 ##3.fonction prédéfinie bisect de scipy. optimize (notée spo).
76 #spo.bisect(f,a,b) détermine une racine de f dans [a, b].
77 racine = spo.bisect(f,a,b)
78 print("zéro obtenu par bisect de scipy.optimize :",racine)
79 print("")
80

```

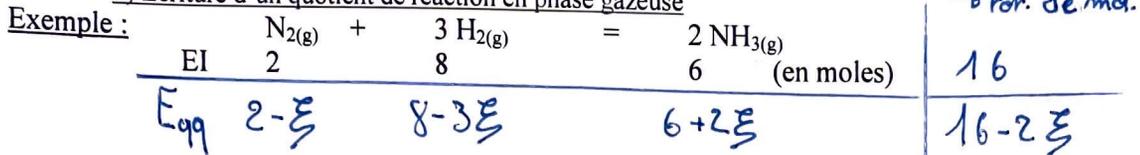
zéro obtenu par la méthode de dichotomie, avec le nombre d'itérations : (-0.03696737084537745, 27)

zéro obtenu par bisect de scipy.optimize : -0.03696737050886441



V Applications

1) Ecriture d'un quotient de réaction en phase gazeuse



$$Q = \frac{(a_{NH_3})^2}{(a_{N_2})(a_{H_2})^3}$$

$$a_{\text{gazi}} = \frac{P_i}{P^0} \text{ où } P_i = x_i P \text{ avec } x_i = \frac{n_i}{n_{Tg}}$$

$$a_i = \frac{n_i P}{n_{Tg} P^0}$$

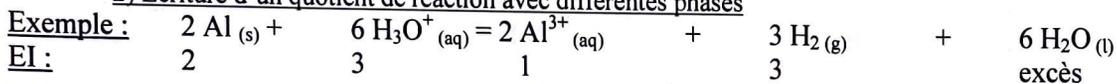
$$Q = \frac{(a_{NH_3})^2 P^2}{(n_{Tg})^2 (P^0)^2} \times \frac{n_{Tg} P^0}{n_{N_2} P^0} \times \frac{(n_{Tg})^3 (P^0)^3}{(n_{H_2})^3 P^3}$$

$$Q = \frac{(n_{NH_3})^2 (n_{Tg})^2 \times (P^0)^2}{(n_{N_2}) \times (n_{H_2})^3 \times P^2}$$

$$Q = \frac{(6 + 2\xi)^2 (16 - 2\xi)^2 \times (P^0)^2}{(2 - \xi) (8 - 3\xi)^3 \times P^2}$$

K^0 est donnée pour T fixée
 \Rightarrow Résoudre $Q_{eq} = K^0$
 En général, $P = P^0$ (énoncé)

2) Ecriture d'un quotient de réaction avec différentes phases



totale sens (1)

$$\text{Si } Al \text{ limitant: } 2 - 2\xi = 0 \Rightarrow \xi = 1 \text{ mol}$$

$$\text{Si } H_3O^+ \text{ limitant: } 3 - 6\xi = 0 \Rightarrow \xi = 0,5 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow H_3O^+ \text{ est limitant, il disparaît en } 1^{er} \xi_{max} = 0,5 \text{ mol}$$

totale sens (2)

$$\text{Si } Al^{3+} \text{ est limitant: } 1 + 2\xi = 0 \Rightarrow \xi = -0,5 \text{ mol}$$

$$\text{Si } H_2 \text{ est limitant: } 3 - 3\xi = 0 \Rightarrow \xi = -1 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow Al^{3+} \text{ est limitant: } \xi_{min} = -0,5 \text{ mol}$$

$$\xi_{min} \leq \xi \leq \xi_{max}$$

$$Q = \frac{(a_{Al^{3+}})^2 \times (a_{H_2})^3 \times (a_{H_2O})^6}{(a_{Al})^2 \times (a_{H_3O^+})^6}$$

$$a_{H_2O} = 1 \text{ solvant}$$

$$a_{Al_{(s)}} = 1 \text{ (solide)}$$

$$a_{H_2(g)} = \frac{P_{H_2}}{P^0}$$

$$\text{solutes: } a_{Al^{3+}} = \frac{[Al^{3+}]}{C^0}$$

$$a_{H_3O^+} = [H_3O^+]$$

$$Q = \frac{[Al^{3+}]^2 (C^0)^4 \times (P_{H_2})^3 \times 1^6}{[H_3O^+]^6 (P^0)^3 \times 1^2}$$

$$Q = \frac{[Al^{3+}]^2 (P_{H_2})^3 (C^0)^4}{[H_3O^+]^6 (P^0)^3}$$

P en bar

$[]$ en mol $\cdot L^{-1}$

$$Q = \frac{[Al^{3+}]^2 (P_{H_2})^3}{[H_3O^+]^6}$$