

R3. Chimie. Système et transformation.

I Etat d'un système :

1.) Système physico-chimique :

Un système physico-chimique est un ensemble de constituants physico-chimiques.

Un constituant physico-chimique est caractérisé par sa nature, sa quantité de matière et son état physique (solide, liquide, vapeur).

2.) Modèle du gaz parfait :

A l'état gazeux, pour des pressions inférieures à 1 bar, on utilise le modèle du gaz parfait :

Le gaz est supposé parfait si les dimensions des atomes sont faibles devant les distances qui les séparent. Les atomes sont considérés comme ponctuels. Il n'y a pas d'interaction à distance, uniquement des chocs contre les parois du récipient. Ceci est vérifié si la pression est très faible.

Equation d'état du gaz parfait : $PV = nRT$

R est la constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, n est la quantité de matière (en mol).

La pression P (en Pascal) traduit les chocs des particules sur les parois.

La température T (en Kelvin) traduit l'agitation microscopique des particules.

Le volume V (en m^3) est le volume du récipient.

A plus forte pression, le modèle du gaz parfait n'est plus vérifié : les interactions ne sont plus négligeables. On parle de gaz réel. L'équation d'état est modifiée.

3.) Caractérisation d'une solution

Une solution est constituée de solutés (espèces chimiques minoritaires) dissous dans un solvant (espèce chimique majoritaire). Une solution aqueuse est une solution dont le solvant est l'eau.

La concentration molaire d'une espèce en solution est le rapport entre la quantité de matière de cette espèce et le volume du solvant. Elle est notée entre crochets.

$$[\text{espèce en solution}] = \frac{n(\text{espèce en solution})}{V}$$

Exemple : $[Na^+] = \frac{n(Na^+)}{V}$

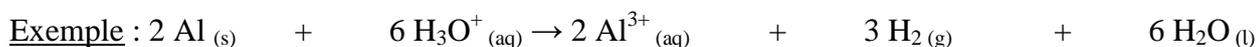
II Transformation chimique d'un système :

1.) Réaction chimique

Le système subit une transformation chimique s'il y a modification de la structure des entités microscopiques (atomes, molécules, ions).

Une transformation chimique est modélisée par une réaction chimique, traduite par son équation-bilan.

Le nombre placé devant chaque espèce est le coefficient stœchiométrique. Ces coefficients doivent être ajustés de façon à respecter la conservation des éléments et la conservation des charges électriques.



aq = aqueux = entouré de molécules d'eau

2.) Réactions acido-basiques

Un acide est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de libérer un proton H^+ .
 Une base est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton H^+ .
 A tout acide est associée une base conjuguée et réciproquement.

On parlera de couple acide-base Acide / Base. Acide = Base + H^+

Exemples : Acide chlorhydrique HCl

Soude NaOH

Une espèce qui joue à la fois le rôle d'acide et de base dans deux couples différents est un ampholyte. On dit qu'elle est amphotère.

L'eau est un ampholyte : c'est la base conjuguée de l'ion oxonium H_3O^+ : $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$

c'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde OH^- . $H_2O_{(l)} / OH^-_{(aq)}$

Les protons H^+ n'existant pas à l'état libre en solution aqueuse, un acide ne pourra libérer un proton que s'il existe une base susceptible de le capter.

Une réaction acido-basique correspond à l'échange d'un proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

Acide 1 / Base 1

Acide 1 + Base 2 = Base 1 + Acide 2

Acide 2 / Base 2

3.) Réactions d'oxydo-réduction

a) Les couples oxydant-réducteur

Un réducteur est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Une demi-équation redox caractérise un couple oxydant-réducteur.

Une oxydation est une perte d'électrons. Une réduction est un gain d'électrons.

On parle de couple redox Ox/Red : $Ox + ne^- \xrightarrow{\text{réduction}} Red$

b) La réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction au cours de laquelle il y a échange d'électrons entre deux couples.

Remarque : Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution. Les demi-équations ne correspondent donc pas à un réel équilibre chimique. Ce ne sont que des intermédiaires d'écriture. Pour trouver l'équation bilan, on combine donc les demi-équations redox de façon à ce que les électrons disparaissent.

4.) Réactions de dissolution

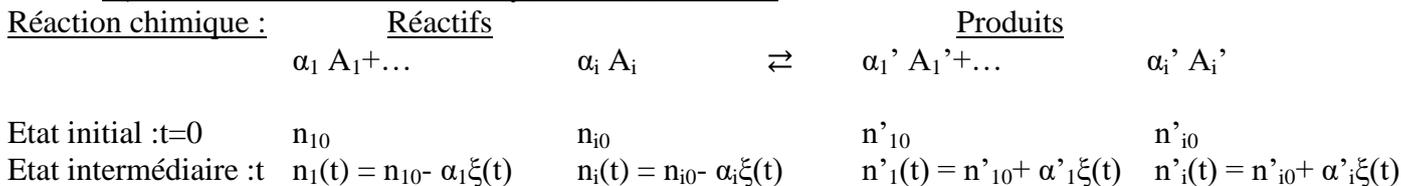
On étudie la dissolution d'un solide ionique dans l'eau.

L'équation de dissolution s'écrit : solide ionique \rightarrow ions solvatés

Exemple : Dissolution du chlorure de sodium dans l'eau : $NaCl_{(s)} \xrightarrow{\text{eau}} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

III Quotient de réaction :

1.) Avancement d'une réaction ξ (« ksi ») (en moles)

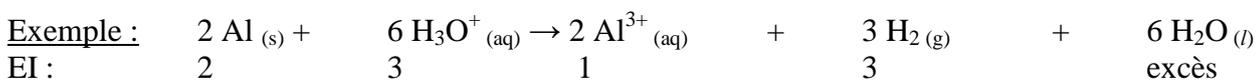


$$\xi = \frac{n'_i - n'_{i0}}{\alpha'_i} = - \frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$$

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.



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

- Pour les solutions diluées $a_i = 1$ pour le solvant (eau, en général).

$a_i = 1$ pour tout précipité (=solide).

$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ pour les solutés (mis en faible quantité dans le solvant).

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

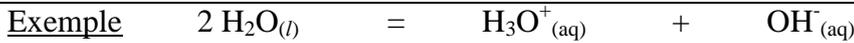
$c^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ est la concentration standard de référence.

3.) 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. Elle dépend de l'équation de la réaction et de l'avancement de la réaction.



4) 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)

$Q_{\text{eq}} = K^\circ(T)$ 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 $Q_{\text{EI}} < K^\circ$, le système tend à évoluer sens direct $\xrightarrow{1}$.
- Si $Q_{\text{EI}} > K^\circ$, le système tend à évoluer inverse $\xleftarrow{2}$.
- Si $Q_{\text{EI}} = K^\circ$, le système initial est dans un état d'équilibre : il n'y a pas d'évolution.

K°

$Q_{\text{EI}} \xrightarrow{1}$

$\xleftarrow{2} Q_{\text{EI}}$

Q

