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. → tous les liquides et gaz

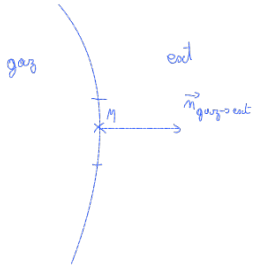
Exemples :

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.

T → 0 Kelvin.
Plus d'agitation thermique

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



surface élémentaire

$$\boxed{d\vec{F}_{gaz \to paroi} = P(M)\, dS\, \vec{n}_{gaz \to eat}}$$

$$P(M) = \frac{\|d\vec{F}\|}{dS}$$

N, Pascal, m^2

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 bar = 10^5 Pa (1 atm = 101 325 Pa) (1 torr = 133,32 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}

P pression, V volume, T température nb de molécules N, masse du système m, quantité de matière n

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

Tout gaz se comporte comme un GP quand P → 0

Volume molaire : $\boxed{V_m = \frac{V}{n}}$

Echelle Celsius : $\boxed{T(K) = \theta(°C) + 273{,}15}$

2.) L'état liquide

Phase condensée : Solide ou liquide.

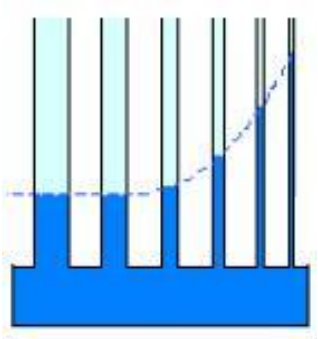
Phase condensée indilatable => V indépendant de T
Phase condensée incompressible => V indépendant de P

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

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

Remarque : La goutte d'eau va adopter une forme sphérique (forme qui minimise sa surface)

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



Rq : Ø 0,5 mm => h = 3 cm

Ex : Sève ds les arbres

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

Rq : viscosité ↗ vitesse d'écoulement ↘

Ex : 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 : glace, diamant, graphite, sel ($NaCl$)

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

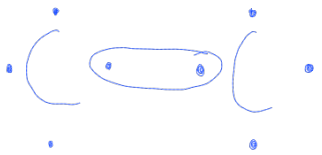
Variété allotropique : Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs formes cristallines, on dit qu'il présente le phénomène d'allotropie.

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

La liaison entre les motifs du cristal est d'origine électrostatique.
On classe les cristaux suivant l'intensité de cette liaison :

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

Liaison de covalence : mise en commun de 2 électrons



=> macro molécule ex : diamant

  - pour aller sur un autre noyau : <u>cristal ionique</u> : NaCl(s).

$NaCl_{(s)}$ Chlorure de sodium

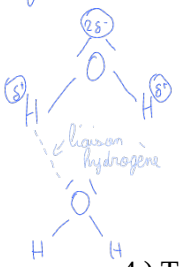
$Na^{\oplus}Cl^{\ominus}$ | Na a perdu 1 e^-
| Cl a gagné 1 e^-

  - pour être délocalisés sur l'ensemble du cristal : <u>cristal métallique</u> : Fe(s).

Chaque Fe a perdu 1 e^-
Réseau de $Fe^{\oplus}$ → les électrons perdus permettent la conduction électrique

- <u>liaison faible</u> : les électrons restent autour de leur noyau d'origine. On a alors un <u>cristal moléculaire</u> : $H_2O(s)$.

glace



forme coudée
O + électronégatif que H
δ : H

4.) Transformations de la matière

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

Transformations physique = changement d'état
Solide Liquide Gaz

<u>Chimiques :</u> Modification de la structure électronique des atomes, molécules ou ions.

Transformations chimiques = formation / rupture de liaisons covalentes au cours de réaction chimiques

<u>Nucléaires :</u> 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 ${}^{4}_{2}He$ appelé "particule α ". Ce type de radioactivité se produit pour les noyaux trop riches en nucléons.

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

V Exemple : Désintégration alpha de l'uranium 238 en thorium ${}^{238}_{92}U \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{234}_{90}\cancel{He}$ Th

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

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

Exemple : Désintégration du carbone 14 ${}^{14}_{6}C \rightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{14}_{7}N$

Radioactivité β⁺ : Emission d'un positon ${}^{0}_{+1}\overline{e}$ appelé "particule β⁺ " (et de neutrinos ${}^{0}_{0}\nu_e$). 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 : ${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{+1}\overline{e} + {}^{A}_{Z-1}Y$

Exemple : Désintégration du phosphore ${}^{30}_{15}P \rightarrow {}^{0}_{+1}\overline{e} + {}^{30}_{14}Si$

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

Exemple : ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n = {}^{92}_{36}Kr + {}^{141}_{56}Ba + 3{}^{1}_{0}n$

Si cela n'est pas contrôlé, cela crée une bombe atomique...

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

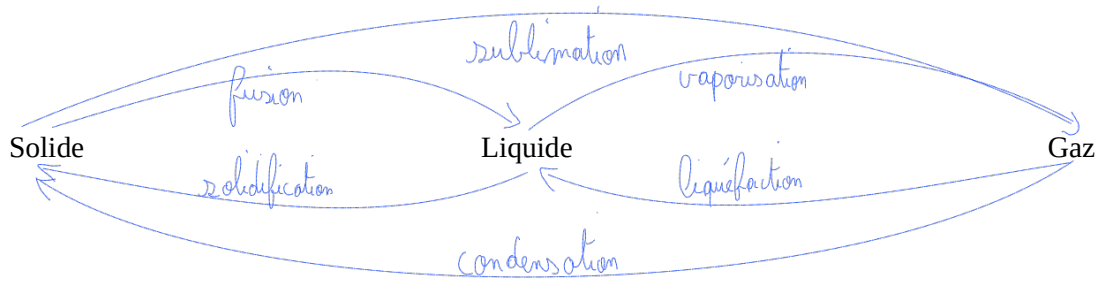
≠ Système polyphasé : Système comportant plusieurs phases. Ex : mélange eau/huile

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

↳ ex : $[H_2O_{(g)}]$ vapeur d'eau

↳ ex : $[N_{2(g)}, O_{2(g)}, CO_{2(g)}]$ = air

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.

$H_2O(l)$ sous P = 1 atm
pour 0°C < T < 100°C

$[H_2O(l), H_2O_{(s)}]$ sous P_{atm} T = 0°C

Masse volumique du corps pur dans la phase homogène φ : $\boxed{\rho_\varphi = \frac{m_\varphi}{V_\varphi}}$

kg

kg.m^{-3} (ou g.L^{-1} ou X) m^3

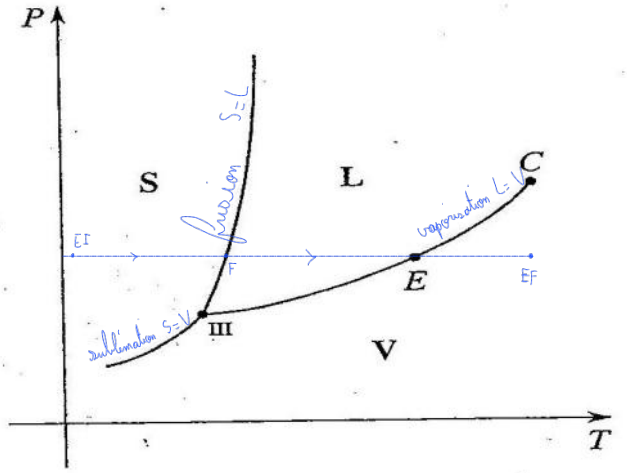
Propriété : La masse volumique présente une discontinuité lors de la transition de phase.

ex : on peut faire exploser une bouteille d'eau au congélateur

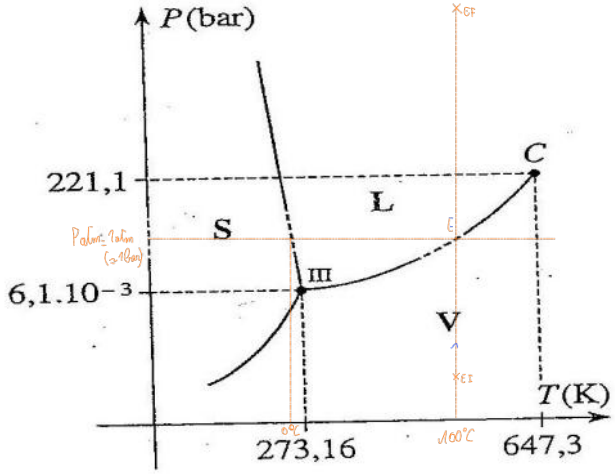
m = 1 kg $V_{H_2O(s)} > V_{H_2O(l)}$

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

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 ⇌ solide est négative.*

Point triple de l'eau (noté III ou T) : $P_{III} = 6{,}1.10^{-3}$ bar. $T_{III} = 273{,}16$ K

III en T : Point triple Les 3 phases S, L, V coexistent

(point critique : au-delà de ce point, on n'a plus de changement d'état

EI -> EF On chauffe un solide sous P_{atm} cste T↗ jusqu'à F, où on a fusion du solide à P et T cstes.
Une fois le solide disparu, T↗ puis le liquide jusqu'à E

En E : Vaporisation du liquide à P et T cste.

Après E, on chauffe la vapeur. T↗ jusqu'à EF

Sur l'isotherme T = cste = 100°C

On comprime V jusqu'à E où on a un équilibre L=V

P_{sat} = Pression de vapeur saturante (= P_E)

Pression max que peut atteindre la vapeur, à T fixée

ex : quand on monte en altitude

P↘ sur la courbe de vaporisation

T↘ (T = 93°C pour z = 2000 m au lieu de 100°C pour z = 0)

=> On a du mal à faire cuire les pâtes

-> cocotte minute (118° sous 1,5 bar)

A pression constante -> isobare

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 : [$H_2O_{(s)}$, $H_2O_{(e)}$, $(O_{2(g)}$, $H_3PO_{4\,(aq)}$ ...]

(aq) = aqueux (= entourée de molécules d'eau)

= 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.
Exemple :

Solutés

Acide Chlorhydrique HCl

$HCl_{(g)} + H_2O_{(e)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Soude (ou hydroxyde de sodium)

$NaOH_{(s)} \xrightarrow{eau} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

Concentration molaire ou molarité d'un soluté A dans une solution de volume V : $\boxed{c_A = [A] = \frac{n_A}{V}}$ mol / L

$mol.L^{-1}$ (ou X) (ou $mol.m^{-3}$ en USI)

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

Concentration massique ou titre massique d'un soluté A dans une solution de volume V : $\boxed{t_A = \frac{m_A}{V}}$ g / L

$g.L^{-1}$ ou X (ou $kg.m^{-3}$ en USI)

$t_a = \frac{m_a}{V} = \frac{n_a \times M_a}{V} = M_a c_a \Rightarrow \boxed{t_a = M_a c_a}$

V où M_a = masse molaire de A (en $g.mol^{-1}$)

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

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

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

Démonstrations :

Mélange idéal de gaz parfaits (MIGP)

• Chaque gaz se comporte comme un gaz parfait

$P_i V = n_i RT \Rightarrow \boxed{P_i = \frac{n_i RT}{V}}$ ① pression partielle

volume total

• Le mélange se comporte comme un gp

$\boxed{PV = n_{Tg} \times RT}$ où $n_{Tg} = \sum_{gaz} n_i$

$\Rightarrow \boxed{P = \frac{n_{Tg} RT}{V}}$ ②

⑥ ② $\frac{P_i}{P} = \frac{n_i RT}{V} \times \frac{V}{n_{Tg} RT} = \frac{n_i}{n_{Tg}}$

$x_i = \frac{n_i}{n_{Tg}} \Rightarrow \boxed{\frac{P_i}{P} = x_i} \Rightarrow P_i = x_i P$

② $P = \frac{n_{Tg} RT}{V} = \frac{(\sum n_i) RT}{V} = \sum \left(\frac{n_i RT}{V}\right)$

$\boxed{P = \sum_i P_i}$ d'après ①

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			Produits		
	$\alpha_1 A_1 + \ldots$	$\alpha_i A_i$	$\rightleftarrows$	$\alpha_1' A_1' + \ldots$	$\alpha_i' A_i'$	
Etat initial :	n_{10}	n_{i0}		n'_{10}	n'_{i0}	(quantités de matière initiales) avant réaction = apportées
V Etat intermédiaire :	$n_1 = n_{10} - \alpha_1 \xi$	$n_i = n_{i0} - \alpha_i \xi$		$n'_1 = n'_{10} + \alpha'_1 \xi$	$n'_i = n'_{i0} + \alpha'_i \xi$	

Def

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

produits réactifs

Avancement

Coefficients stoechiométriques > 0 peuvent être entiers ou fractionnaires

Rq : Si on prend $\xi = 0$ à l'EI

$\xi > 0$ pour une réaction évoluant $\xrightarrow{(1)}$ sens direct

$\xi < 0$ pour réaction évoluant $\xleftarrow{(2)}$ sens indirect

ξ augmente quand la réaction se déroule sens direct $\overset{1}{\rightarrow}$, diminue sens inverse $\overset{2}{\leftarrow}$.

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

Réaction totale $\xrightarrow{(1)}$ $\xi \rightarrow \xi_{max}$

totale $\xleftarrow{(2)}$ $\xi \rightarrow \xi_{min}$

Si la réaction n'est pas totale

$\xi \rightarrow \xi_f$ où $\xi_{min} < \xi_f < \xi_{max}$

Taux d'avancement final $\tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{max}}$

Il indique quelle fraction du réactif limitant a effectivement réagi (pour une réaction sens direct $\xrightarrow{1}$.).
- Réaction totale sens direct (ou réaction quantitative) : $\tau_f = 1 = 100\%$
- Réaction nulle : $\tau_f = 0$

Exemple :

		Réactifs		Produits
	$N_{2(g)}$ +	$3\ H_{2(g)}$	$\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}$	$2\ NH_{3(g)}$
EI (Quantités de matières à l'état initial)	2	8		6 (en moles)
Pour un état quelconque (Eq) après réaction	$2-\xi$	$8-3\xi$		$6+2\xi$

Rq : Réactifs en proportions stœchiométriques

$N_2 + 3H_2(g) = 2\ NH_3(g)$
1 3 0

• Réaction sens direct $\xrightarrow{(1)}$
N_2 limitant : $2-\xi=0 \Rightarrow \xi=2$ mol
H_2 limitant : $8-3\xi=0 \Rightarrow \xi=\frac{8}{3}=2{,}7$ mol
$\Rightarrow N_2$ disparaît en premier, c'est le réactif limitant
$\xi_{max}=2$ mol

• Réaction sens indirect $\xleftarrow{(2)}$
NH_3 limitant pour $6+2\xi=0$
$\rightarrow \xi_{min}=-3$ mol

⚠ Pas de quantité de matière <0 !!!

Donc, à l'état d'équilibre final
$\xi_{min} < \xi_f < \xi_{max}$

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 : $\boxed{a_i = \frac{P_i}{P°}}$ (P_i : bar ; $P°$: bar ; a_i : sans dimension)

P_i est la pression partielle, exprimée en bar : $\boxed{P_i = x_i P}$ où $\boxed{x_i = \frac{n_i}{n_{Tg}}}$ est la fraction molaire de l'espèce étudiée. $n_{Tg} = \sum_i n_i$ est le **nombre total de moles gazeuses**

P°= 1,00 bar est la pression standard de référence (1bar = 10^5 Pa)

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

- Pour les équilibres en phase liquide :

Solutions diluées $\boxed{a_i = 1}$.pour le solvant
$\boxed{a_i = 1}$.pour tout précipité (= solide)
$\boxed{a_i = \frac{c_i}{c°}}$ pour les solutés (c_i : $mol.L^{-1}$; $c°$: $mol.L^{-1}$; a_i : sans dimension)

c_i est la concentration molaire, supposée faible, de l'espèce en solution, exprimée en $mol.L^{-1}$.
c°= 1,00 $mol.L^{-1}$ est la concentration standard de référence

Rq : Solutions non diluées $\boxed{a_i = x_i}$ où $\boxed{x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}}$ est la fraction molaire de l'espèce

On ne peut pas différencier des solutés/solvants)

4.) Définition du quotient de réaction

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

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

Sans dimension

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

$2H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

Rq : $H_2O_{(l)} = \frac{1}{2} H_3O^+ + \frac{1}{2} OH^-$

$Q' = [H_3O^+]^{\frac{1}{2}} [OH^-]^{\frac{1}{2}}$

$Q' = Q^{\frac{1}{2}}$

$Q = \dfrac{a_{H_3O^+} \times a_{OH^-}}{(a_{H_2O})^2}$

$H_2O_{(l)}$ solvant $\rightarrow a_{(H_2O)} = 1$

H_3O^+, OH^- solutés $a_{(H_3O^+)} = \dfrac{[H_3O^+]}{c^\circ}$

$a_{(OH^-)} = \dfrac{[OH^-]}{c^\circ}$

$Q = \dfrac{[H_3O^+][OH^-]}{(c^\circ)^2 \times 1}$

$Q = [H_3O^+] \times [OH^-]$

même en tout point

indépendant de t

5.) Evolution d'un système

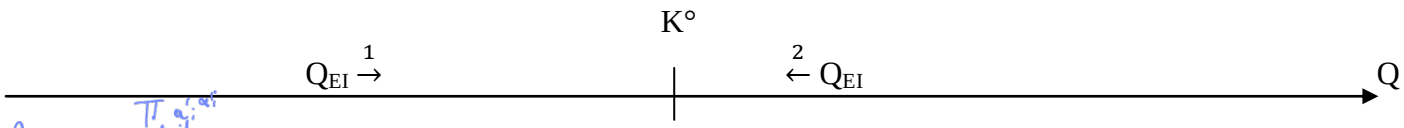
Lorsque l'équilibre est atteint (composition uniforme et invariante dans chaque phase), et si tous les constituants de la réaction sont présents, le quotient de la réaction prend une valeur qui ne dépend que de la température (et pas de l'état initial).

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



Rq : $Q = \dfrac{\prod_{produits} a_i'^{\alpha_i'}}{\prod_{réactif} a_i^{\alpha_i}}$ $Q_{EI} \nearrow$ si $a_i' \nearrow$ et $a_i \searrow$

ex : $2H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ $K°(25°C) = K_e = 10^{-14}$

EI	excès	0	0
EF	excès	x_f	x_f

Produit ionique de l'eau

bilan en concentration

$Q = x_f^2 = K_e \Rightarrow x_f = \sqrt{K_e} = 10^{-7}\ mol.L^{-1}$

$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ mol.L^{-1}$

$pH = -\log[H_3O^+] = 7$

Si $K° \geq 10^4$ (en pratique pour $K° \geq 10^3$), on considère que la réaction est totale sens (1) : $\xi_f \rightarrow \xi_{max}$
Si $K° \leq 10^{-4}$ (en pratique pour $K° \leq 10^{-3}$), 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 : $Ag(NH_3)_2^+{}_{(aq)} = Ag^+{}_{(aq)} + 2\ NH_{3(aq)}$
A 25°C, la constante de cet équilibre vaut $K° = 10^{-7,2}$.
On suppose qu'à l'état initial, on a les concentrations suivantes :
$[Ag(NH_3)_2^+]_0 = [Ag^+]_0 = C_0$ et $[NH_3]_0 = \frac{C_0}{10}$.

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

	$Ag(NH_3)_2^+{}_{(aq)}$ $\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}$	$Ag^+{}_{(aq)}$ +	$2\ NH_{3(aq)}$
Etat initial	C_0	C_0	$\frac{C_0}{10}$
Equilibre final	$C_0(1-x)$	$C_0(1+x)$	$C_0(2x+\frac{1}{10})$
	$= C_0 - C_0 x$	$= C_0 + C_0 x$	$= \frac{C_0}{10} + 2C_0 x$
	$\boxed{= C_0 - y}$	$\boxed{= C_0 + y}$	$\boxed{= \frac{C_0}{10} + 2y}$

Bilan en concentration

On pose $y = C_0 x \Rightarrow \boxed{x = \frac{y}{C_0}}$ x sans dimension

$C_0 = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

$x = 0$: $Q_{EI} = C_0^2 \times 10^{-2} = 10^{-4} \times 10^{-2}$

$Q_{EI} = 10^{-6}$

$Q_{EI} > K°$ Réaction sens inverse $\Rightarrow x_f < 0$

· Trouver x_{max} / x_{min}

Réaction totale sens 1 : $Ag(NH_3)_2^+$ limitant

$C_0(1-x) = 0 \Rightarrow \boxed{x_{max} = 1}$

Réaction totale sens 2 NH_3 limitant

$C_0(2x + \frac{1}{10}) = 0 \Rightarrow 2x = -\frac{1}{10}$ | $x = -\frac{1}{20}$

$\boxed{x_{min} = -0,05}$

A l'équilibre final $\boxed{-0,05 \leq x_f \leq +1}$

b.) Quotient de réaction

$$Q = \frac{(a_{(NH_3)})^2 \times a_{(Ag^+)}}{a_{(Ag(NH_3)_2^+)}}$$

$$Q = \frac{[NH_3]^2 [Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+](c°)^2}$$

où $c° = 1\ mol.L^{-1}$

$$Q = \frac{C_0^2(2x + \frac{1}{10})^2 C_0(1+x)}{C_0(1-x)}$$

$$\boxed{Q = \frac{C_0^2(2x+0,1)^2(1+x)}{(1-x)}}$$

A l'équilibre, on aura $Q = K° \Rightarrow x_f$ par résolution numérique

Toutes les concentrations étant positives, il apparaît que -0,05 ≤ 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, $Q_r = K°$. On prendra $C_0 = 0{,}01$ mol.L^{-1}.

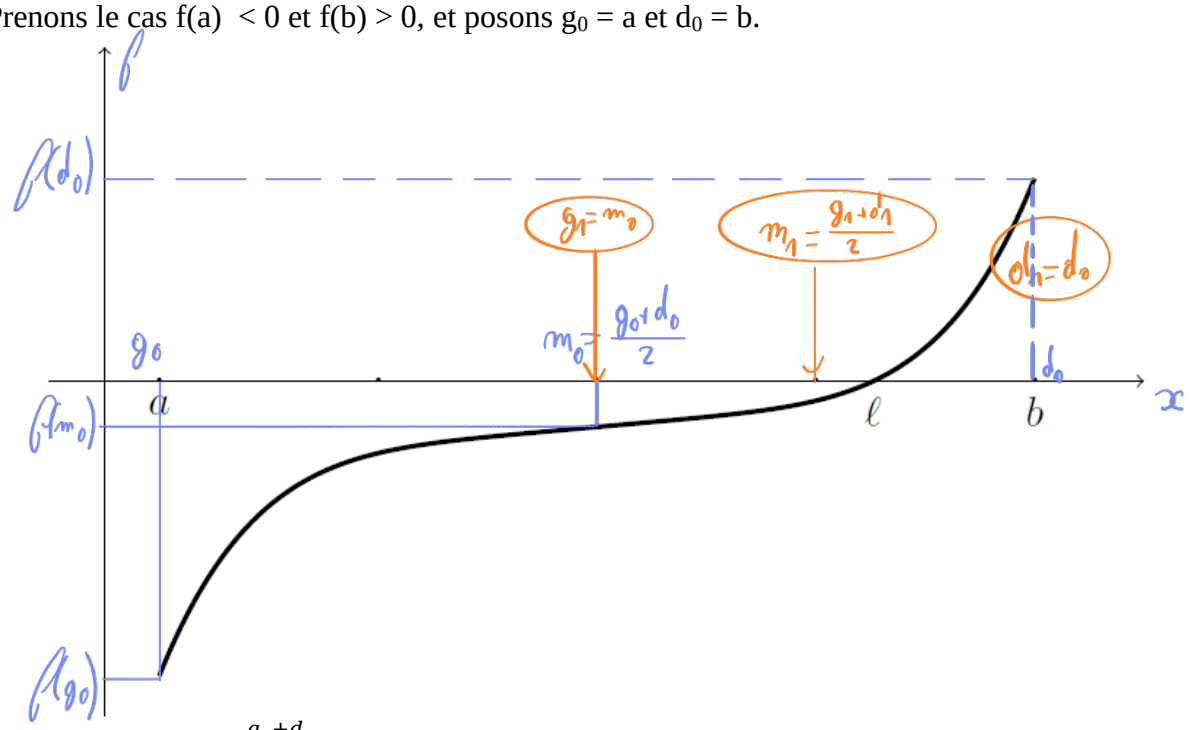
L'équation à résoudre pour déterminer x à l'équilibre apparaît alors comme une équation du troisième degré. Une résolution numérique peut s'avérer utile.

Pour cela, on définit $f(x) = Q_r(x) - K°$ 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 $f(m_0).f(g_0) \geq 0$, on va poursuivre la recherche d'un zéro dans l'intervalle $[m_0,d_0]$. On pose donc $g_1=m_0$ et $d_1=d_0$.
- Sinon, la recherche doit se poursuivre dans l'intervalle $[g_0,m_0]$. On pose donc $g_1=g_0$ et $d_1=m_0$. Si $f(m_0)\cdot f(g_0) < 0$

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

- On continue tant que d-g > 2ε, 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.

On calcule $f(m)\times f(g)$

- Si $f(m_0)$ et $f(g_0)$ sont de même signe (cas du dessin pour l'étape 0)

  Le zéro va se trouver sur l'intervalle $[m_0, d_0]$

  $g_1 = m_0$ $d_1 = d_0$

- Si $f(m_0)$ $f(g_0)$ sont de signe opposé

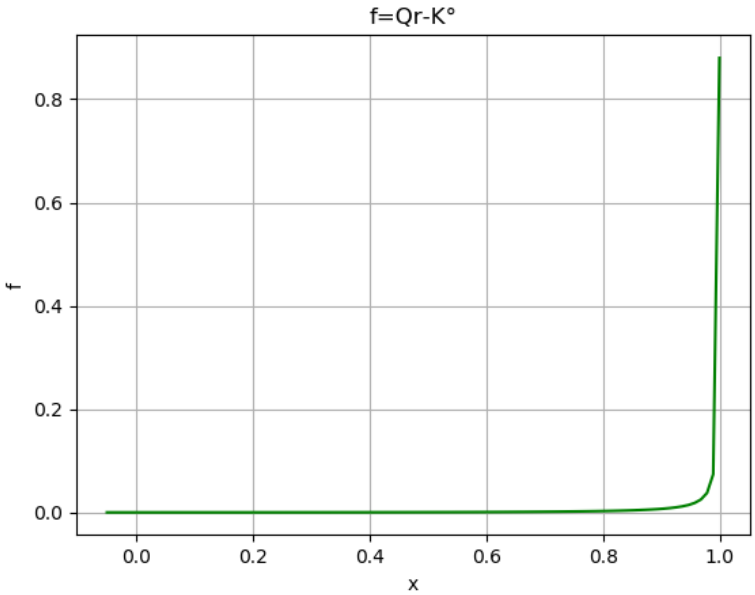
  Le zéro se trouve sur $[g_0, m_0]$

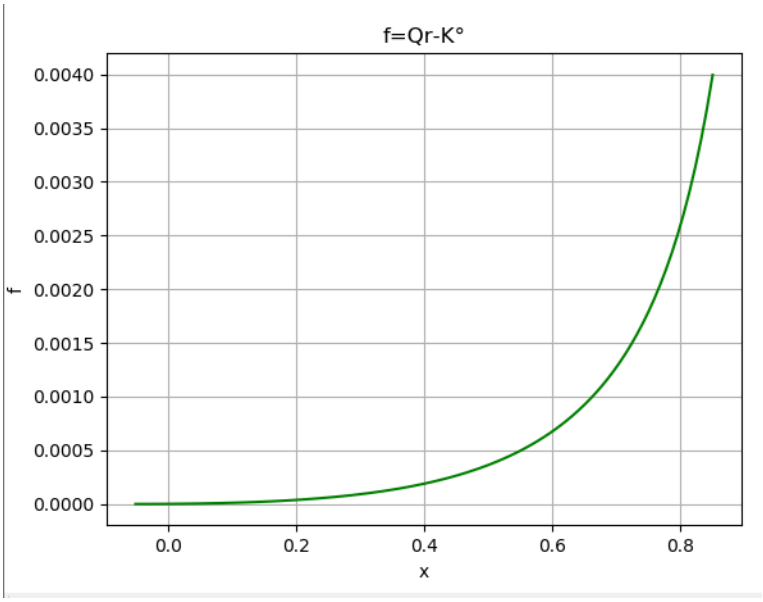
  $g_1 = g_0$ $d_1 = m_0$

```python
# ************************************************************************
# TM1. Obtention d'un état final en chimie
# ************************************************************************

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import scipy.optimize as spo #pour l'utilisation de bisect (partie 3)


##1. approche graphique

C0 = 0.01#concentration initiale
K0 = 10**(-7.2) #valeur de la constante d'équilibre

def f(x):
    """calcule f(x)"""
    f = C0**2*(1+x)*(2*x+0.1)**2/(1-x)-K0
    return(f)


les_f=[]
les_x = np.linspace(-0.05,0.999,100)#la fonction n'est pas définie en x=1

for x in les_x :
    les_f.append(f(x))


plt.plot(les_x,les_f, 'g')
plt.title('f=Qr-K°')
plt.xlabel('x')
plt.ylabel('f')
plt.grid()
plt.figure()

#On réduit l'intervalle d'étude
les_f=[]
les_x = np.linspace(-0.05,0.85,100)

for x in les_x :
    les_f.append(f(x))


plt.plot(les_x,les_f, 'g')
plt.title('f=Qr-K°')
plt.xlabel('x')
plt.ylabel('f')
plt.grid()
plt.show()

#Graphiquement, on voit que -0.05 < x < +0.2
```

```python

##2. Recherche de zéros par dichotomie

a=-0.05
b=0.2

def dichotomie(a, b, epsilon):
    g = a
    d = b
    n = 0
    while d - g > 2 * epsilon:
        m = (g + d)/2
***     if f(m) * f(g) <= 0:
            d = m
        else:
            g = m
        n = n + 1
    return((d + g) / 2, n)


print("zéro obtenu par la méthode de dichotomie, avec le nombre d'itérations :",dichotomie(a,b, 1e-9))

#retourne (-0.03696737084537745, 27)

##3.fonction prédéfinie bisect de scipy. optimize (notée spo).
#spo.bisect(f,a,b) détermine une racine de f dans [a, b].
racine = spo.bisect(f,a,b)
print("zéro obtenu par bisect de scipy.optimize :",racine)
print("")

```

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

Exemple :	$N_{2(g)}$ +	$3\ H_{2(g)}$ =	$2\ NH_{3(g)}$	
Quantités de matières apportées à l'état initial EI	2	8	6	(en moles)
après réaction EQQ	$2-\xi$	$8-3\xi$	$6+2\xi$	

n_{Tg}
16
$16-2\xi$

$Q = f(a_i)$ puis $f(n_i)$ puis $f(\xi)$

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

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

Très souvent, on prend $P = P^0$ (énoncé)

Pour un gaz parfait

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

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

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

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

$H_2O_{(l)}$ solvant

Exemple :	$2\ Al_{(s)}$ +	$6\ H_3O^+_{(aq)}$ =	$2\ Al^{3+}_{(aq)}$ +	$3\ H_{2\ (g)}$ +	$6\ H_2O_{(l)}$
quantité de matière EI :	2	3	1	3	excès
EQQ :	$2-2\xi$	$3-6\xi$	$1+2\xi$	$3+3\xi$	excès

- Réaction totale sens direct : H_3O^+ disparaît en 1er
  $\Rightarrow H_3O^+$ réactif limitant
  $n(H_3O^+) = 3 - 6\xi = 0 \Rightarrow \xi_{max} = \frac{3}{6}$
  $\Rightarrow \xi_{max} = \frac{1}{2}$ mol

- Réaction totale sens inverse :
  Al^{3+} disparaît en premier = produit limitant
  $n(Al^{3+}) = 1 + 2\xi = 0$
  $\Rightarrow \xi_{min} = -\frac{1}{2}$ mol

$$\boxed{\xi_{min} \leq \xi_{\acute{e}q} \leq \xi_{max}}$$

$-0,5 \leq \xi_{\acute{e}q} \leq +0,5$ (mole)

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

$P^0 = 1$ Bar $a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0}$ $a_{H_2O} = 1$ (solvant)

$a_{Al_{(s)}} = 1$ Solide

$a_{Al^{3+}} = \frac{[Al^{3+}]}{c^0}$ $c^0 = 1$ mol.L^{-1}

$a_{H_3O^+} = \frac{[H_3O^+]}{c^0}$

$$Q = \left(\frac{[Al^{3+}]}{c^0}\right)^2 \times \left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3 \times \left(\frac{c^0}{[H_3O^+]}\right)^6$$

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

$c^0 = 1$ mol.L^{-1}

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

Souvent, on prend $P_{H_2} = P^0$

3) Combinaisons d'équations à 25°C

(1) $Cd(OH)_{2(s)} + 4\ NH_{3(aq)} = Cd(NH_3)_4^{2+}{}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)}$

(2) $Cd(OH)_{2(s)} = Cd^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)}$ $K_2^0 = 10^{-14}$

(3) $Cd^{2+}_{(aq)} + 4\ NH_{3(aq)} = Cd(NH_3)_4^{2+}{}_{(aq)}$ $K_3^0 = 10^7$

$$K_1^0 = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}][OH^-]^2}{[NH_3]^4} \quad K_2^0 = [Cd^{2+}][OH^-]^2 \quad K_3^0 = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}][NH_3]^4}$$

$$\boxed{K_1^0 = K_2^0 \times K_3^0 = 10^{-7}}$$ ((1) = (2) + (3))