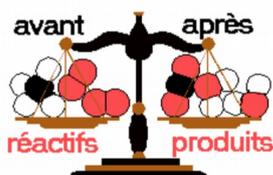


C4 : transformations chimiques

"Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme."



Né à Paris, le 26 août 1743, Antoine de Lavoisier est souvent considéré comme le père de la chimie moderne. Ses travaux ont notamment porté sur le phénomène de combustion ainsi que sur le rôle de l'oxygène ou sur les systèmes de nomenclatures chimiques. On lui doit notamment les termes "oxygène" (pour "formeur d'acide" en grec), "hydrogène" (pour "formeur d'eau" en grec) et "azote" (pour "sans vie" en grec). L'une de ses plus grandes réussites est de prouver que même si la matière change d'état au cours d'une réaction chimique, la quantité de matière reste la même au début et à la fin de l'expérience. **C'est la loi de Lavoisier.** En 1775, Antoine de Lavoisier devient régisseur des poudres de Louis XVI. Ce poste lui permet d'avoir son propre laboratoire où il expérimente en agrochimie à partir du salpêtre à sa disposition. Il est guillotiné le 8 mai 1794 à Paris, comme l'ensemble de ses collègues, à cause de son emploi de percepteur d'impôt à la Ferme Générale.

La transformation de la matière	
Transformations physique, chimique, nucléaire. Transformations physiques. États de la matière : gaz, liquide, solide cristallin, solide amorphe et solide semi-cristallin. Notion de phase.	Identifier la nature d'une transformation. Identifier la nature d'une transformation physique.
Système physico-chimique Espèces physico-chimiques.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.

<p>Corps purs et mélanges : concentrations en quantité de matière et en masse, fractions molaire et massique, pression partielle. Composition d'un système physico-chimique.</p>	<p>Décrire la composition d'un système à l'aide de grandeurs physiques pertinentes.</p>
<p>Transformation chimique d'un système</p> <p>Modélisation d'une transformation par une réaction chimique.</p> <p>Équation de réaction, constante thermodynamique d'équilibre.</p> <p>Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une réaction chimique unique : avancement, activité, quotient de réaction, critère d'évolution.</p> <p>Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.</p> <p><i>Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une réaction chimique unique à partir des conditions initiales et de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre.</i></p>	<p>Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.</p> <p>Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre.</p> <p>Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient de réaction. Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique. Déterminer la composition chimique 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.</p>

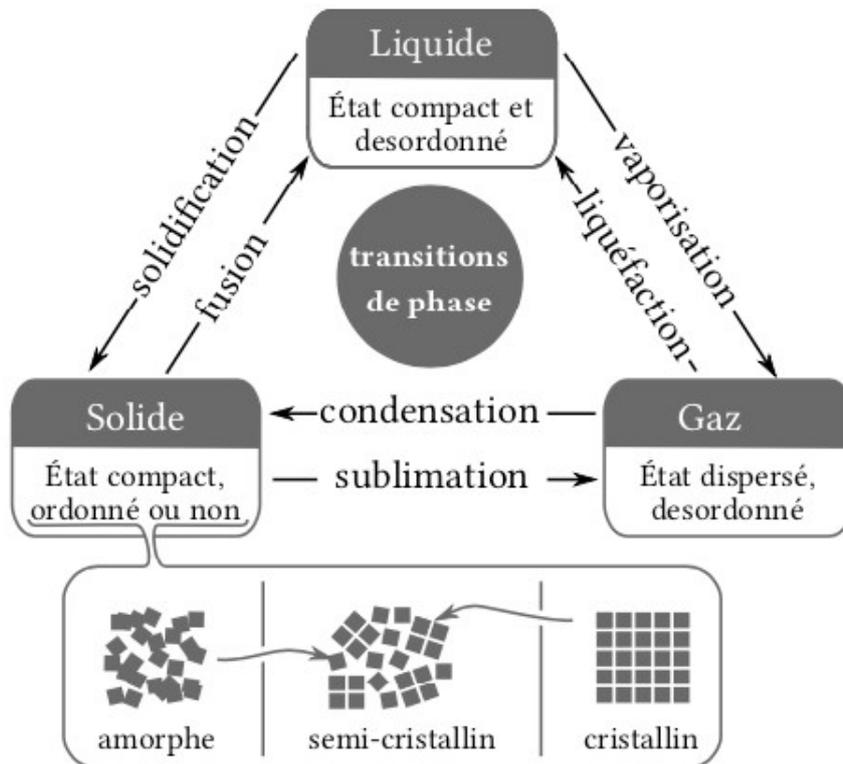


I. TRANSFORMATION DE LA MATIERE

I-1. Transformation physique.

Une transformation physique modifie les propriétés physiques **macroscopiques** de la matière : pression , température , état (solide, liquide, gaz).

Ce qui correspond le plus souvent à un changement de phase ou d'état.



- Un même corps peut, selon sa température, se présenter à l'état solide, à l'état liquide ou à l'état gazeux. Par exemple, la glace n'est que de l'eau solide, et l'eau liquide provenant de la fusion de la glace peut être vaporisée si on la chauffe suffisamment (jusqu'à 100°C en moyenne au niveau de la mer) : elle devient alors de la vapeur d'eau, mais reste de l'eau.

- Le sel de cuisine peut se présenter sous forme de minuscules grains solides, ou sous forme dissoute dans l'eau des pâtes que l'on désire saler. Dans les deux cas, la nature du sel de cuisine est identique : sa nature chimique n'a pas changée.

Dans le cas d'une **solution**, la substance dissoute est le **soluté**, qui se trouve dissout dans le **solvant**.

Lorsqu'une boisson gazeuse laisse échapper des bulles de gaz carbonique, le gaz préalablement dissout sous une forte pression est brutalement libéré sous forme de bulles qui, en remontant vers la surface, font mousser la boisson. Ainsi, les gaz peuvent, comme les solides et les liquides, se comporter en solutés.

I-2. Les transformations chimiques.

Une transformation chimique modifie la composition et l'agencement de la molécule.

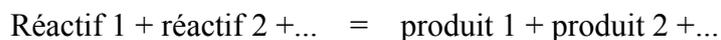
Au cours d'une transformation chimique, il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances. On assiste à la rupture et à la formation de nouvelles liaisons entre atomes. Les atomes ne sont ni créés ni détruits mais simplement réarrangés.

Au cours d'un **phénomène chimique**, les corps deviennent d'autres corps, et changent généralement d'aspect.

Les exemples montrent qu'une réaction chimique s'accompagne souvent de changements de couleur ou d'état (par exemple **précipitation** = formation au sein d'une solution d'un solide insoluble, **dégagement** d'un gaz produit par la formation de bulles ...etc.).

Par ailleurs, de nombreuses réactions dégagent de l'énergie (exothermique), souvent sous forme de chaleur (avec élévation consécutive de la température de l'ensemble), ou, au contraire, en demandent (endothermique) (certaines réactions abaissent la température de l'ensemble). Cette énergie peut apparaître sous forme de lumière (certaines réactions produisent une lumière violente, comme celle utilisée par les soudeurs), d'électricité (la production de courant électrique par une pile est le résultat d'une réaction chimique interne à la pile). Une réaction qui ni n'absorbe ni ne dégage de la chaleur est athermique.

De façon générale, les substances présentes avant réaction (c'est-à-dire celles qui vont réagir ensemble) sont les **réactifs**, et celles produites par la réaction, présentes après réaction, sont les **produits**.



I-3. Les transformations nucléaires.

Une réaction nucléaire se produit lorsqu'il y a des modifications du noyau atomique d'une substance et apparition de nouveaux noyaux.

Les transformations nucléaires modifient les noyaux des atomes. Elles peuvent être spontanées (radioactivité naturelle) ou provoquées artificiellement (en bombardant certains noyaux avec des neutrons), dans le but d'exploiter l'énergie libérée comme dans les centrales nucléaires par exemple.

Lors d'une réaction nucléaire, le nombre total de protons et le nombre total de neutrons sont conservés.

Lors d'une transformation nucléaire, de l'énergie est libérée.

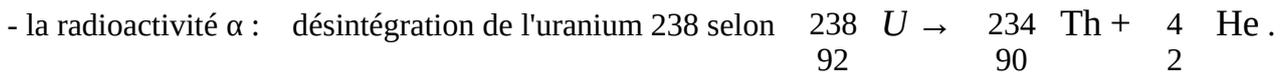
La masse et l'énergie ne se conservent pas.

Il y a donc une perte de masse : $\Delta m = m_{\text{après}} - m_{\text{avant}}$ (en kg).

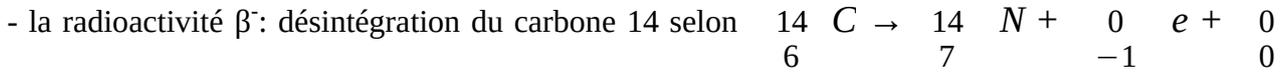
La perte d'énergie correspondante est : $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$.

Les réactions nucléaires mettent en jeu une énergie 1 milliard de fois plus importante que les réactions chimiques. Lors d'une réaction nucléaire, le nombre total de protons et le nombre total de neutrons sont conservés.

Quelques exemples :



La particule α est un noyau d'hélium de vitesse élevée.



La particule β^- est un électron extrêmement rapide. $\bar{\nu}_e$ est un antineutrino (particule émise pour respecter les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement).



La particule β^+ est un positon (ou positron) ; c'est l'antiparticule de l'électron (même masse mais charge opposée). ν_e est un neutrino (particule émise pour respecter les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement).

Fission et Fusion

La **fission** est une réaction nucléaire au cours de laquelle un noyau lourd instable donne naissance à deux noyaux plus légers sous l'impact d'un neutron. La **fusion** est une réaction nucléaire au cours de laquelle deux noyaux légers s'unissent, lors d'un choc, pour former un noyau plus lourd.

fission de l'uranium 235 : lorsque l'uranium est bombardé de neutrons, il se fragmente en noyaux plus légers selon
$${}_{92}^{235}U + {}_0^1n \rightarrow {}_{92}^{236}U \text{ et } {}_{92}^{236}U \rightarrow {}_{36}^{92}Kr + {}_{56}^{141}Ba + 3 {}_0^1n .$$

fusion nucléaire, des noyaux légers se groupent et fusionnent pour donner un noyau plus lourd.



<https://www.iter.org/fr/accueil>
<https://youtu.be/Emja17eH0VU>

I-4. Les états de la matière.

La matière est, sur Terre, présente naturellement sous différentes phases (ou états de la matière), c'est-à-dire des formes de la matière uniformes en tout point par leur composition chimique et leur état physique. On distingue :

a) l'état gazeux :

un gaz est une substance fluide qui occupe uniformément tout contenant.

C'est un état **désordonné** et **peu dense** (masse volumique faible).

Un gaz **se comprime facilement et se mélange complètement avec tout autre gaz**. Il est caractérisé par la pression qu'il exerce sur son environnement, telle que $P = \frac{F}{S}$, rapport de la force exercée par le gaz à la surface sur laquelle elle s'exerce. L'unité de pression du système international est le pascal : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2} = 1 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$ mais il existe de nombreuses unités usuelles de pression comme le bar, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

b) l'état liquide :

un liquide est une substance fluide condensée, qui épouse en partie la forme de son contenant.

C'est un état **désordonné à grande distance** (plusieurs distances intermoléculaires), **peu compressible** et **peu dense** (masse volumique supérieure à celle d'un gaz).

Dans le cas de l'eau liquide, le passage d'une pression de 1 bar à une pression de 2 bar ne réduit que faiblement le volume d'eau (environ 0,01% contre 50% dans le cas de la vapeur d'eau).

c) l'état solide :

un solide est une substance qui n'épouse pas le volume de son contenant.

Il s'agit d'un état **dense** (masse volumique en général supérieure à celle d'un liquide).

On distingue :

- les solides cristallins : la matière présente un ordre à courte distance . Exemples : cristaux de cuivre, de chlorure de sodium, de diamant,... Lorsqu'un solide existe sous plusieurs formes cristallines, on parle de **variétés allotropiques** de ce solide. Exemples: carbone graphite et carbone diamant; fer α et fer γ ,...
- les solides amorphes ou solides vitreux : ils ne présentent aucune organisation de la matière à l'échelle microscopique. Exemple : le verre (obtenu par refroidissement rapide de silice fondue).
- les solides semi-cristallins : état intermédiaire entre les deux précédents. Il existe dans ces solides des zones cristallines (qui peuvent s'organiser en petits domaines appelés cristallites ou en lamelles) et des zones amorphes.

II LE SYSTEME CHIMIQUE

II.1 Définition

Un système physico-chimique peut être composé d'une seule espèce chimique ; on parle alors de **corps pur** (exemples : eau pure, dioxygène pur, carbone graphite pur). Au contraire, s'il contient plusieurs espèces chimiques, on parlera de **mélange**.

Chaque espèce chimique peut être :

- un corps simple si elle est constituée d'un seul élément chimique (ex : O_2 , Ne, N_2) ;
- un corps composé si elle constituée de plusieurs éléments chimiques (ex : H_2O , CO_2 , NH_3 , ...).

Un système chimique est le plus souvent, un ensemble d'espèces chimiques susceptibles de réagir entre elles.

Son état sera décrit en précisant :

- la nature et la quantité de matière** des espèces chimiques présentes ;
- l'état physique** : solide (s), liquide (l), gazeux (g), en solution aqueuse (aq)
- la température **T** et la pression **P** du système

Un système chimique peut donc évoluer et subir une transformation chimique qui modifie son état.

II.2. Quantité de matière et masse molaire

A l'échelle des échantillons macroscopiques qu'on manipule, on utilise une unité adaptée pour le décompte de la **quantité de matière n** de l'échantillon : le **mole**.

Quelle que soit l'entité considérée (atome, ion, molécule,...), 1 mole contient $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ entités
 $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (N_A est le nombre d'Avogadro).

La **masse molaire M** d'une espèce chimique est alors la masse d'une mole de cette espèce chimique, exprimée usuellement en **g.mol⁻¹**.

Par convention, on choisit $^{12}_6\text{C}$ et on a $M(\text{C}) = 12,0000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M(\text{C}) = N_A \times \text{masse d'un atome de carbone } 12 .$$

La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires (atomes, ions ou molécules) qu'il y a d'atomes de carbone dans 12 g de carbone 12 ; c'est-à-dire $6,02 \times 10^{23}$ atomes de carbone.

II.3. Mélanges homogènes

On considère un mélange de N espèces dans le même état physique. Pour l'espèce X_i , on définit :

la **fraction molaire** x_i du constituant X_i :

$$x_i = \frac{n(X_i)}{n_{\text{totale}}} = \frac{n(X_i)}{\sum_{i=1}^N n(X_i)}$$

la **fraction massique** w_i du constituant X_i :

$$w_i = \frac{m(X_i)}{m_{\text{totale}}} = \frac{m(X_i)}{\sum_{i=1}^N m(X_i)}$$

II.4. Systèmes gazeux

On travaille habituellement dans le modèle du gaz parfait qui suppose que les molécules de gaz sont sans interaction les unes avec les autres et qu'elles sont ponctuelles. On utilise alors l'équation d'état des gaz parfaits :

Constante des gaz parfaits : $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{array}{ccc} \text{Pression (Pa)} \longrightarrow & PV = nRT & \longleftarrow \text{Température (K)} \\ & \nearrow \quad \nwarrow & \\ \text{Volume (m}^3\text{)} & & \text{Quantité de matière (mol)} \end{array}$$

Dans le cas d'un mélange de N gaz, chaque gaz X_i est caractérisé par sa **pression partielle** P_i , c'est-à-dire la pression qu'exercerait le gaz X_i s'il occupait seul le volume du mélange. Alors $P_i V = n(X_i)RT$ et $P_{\text{tot}} = \sum P_i$ (la pression totale exercée par le mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles des gaz qui le constituent) . On a donc $P_i = x_i P_{\text{tot}}$.

II.5. Espèces dissoutes

La dissolution d'une ou plusieurs espèce(s) chimique(s) (minoritaire(s)) dans le solvant eau (espèce majoritaire) conduit à une solution aqueuse. Les espèces dissoutes sont appelées **solutés** : les constituants physico-chimiques correspondants sont notés $X_{i(\text{aq})}$ et sont caractérisés par leur concentration molaire, $[X_i]$ ou leur concentration massique c_m .

$$[X_i] = \frac{n(X_i)}{V_{\text{solution}}}, \text{ exprimée en mol.L}^{-1};$$

$$c_m(X_i) = \frac{m(X_i)}{V_{\text{solution}}}, \text{ exprimée en g.L}^{-1}.$$

III EVOLUTION D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE EN TRANSFORMATION CHIMIQUE

III.1. Réaction chimique

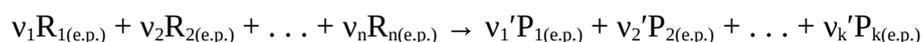
La réorganisation des atomes lors d'une transformation chimique est décrite, à l'échelle macroscopique, par l'**équation de réaction** .

Les proportions dans lesquelles les réactifs sont consommés et les produits formés sont indiquées par des coefficients (entiers ou fractionnaires) appelés **nombre stœchiométriques**.

L'équation de réaction doit être écrite en respectant deux lois de conservation :

- **conservation des éléments** : chaque membre de l'équation doit comporter le même nombre d'éléments chimiques quelles que soient les espèces dans lesquelles ils sont présents.
- **conservation de la charge électrique** : la somme algébrique des charges doit être la même dans chaque membre de l'équation.

on précisera l'état physique (e.p.) de chaque participant (solide (s), gaz (g), liquide (l), soluté aqueux (aq) ou solvant (solv)).

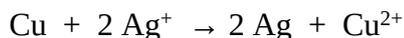
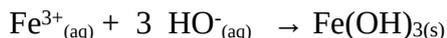


v_i est le nombre stœchiométrique du réactif R_i

v_j' est le nombre stœchiométrique du produit P_j

Les réactifs et les produits y sont représentés par leur formule : les réactifs à gauche du signe « = » ou « → », ou « ↔ », les produits à droite.

Exemples:



A équilibrer



III.2. L'avancement d'une réaction

L'avancement ξ , exprimé en mol, décrit l'évolution du système au cours de la transformation. C'est l'avancement de la réaction.

Il permet de calculer la quantité de matière de chaque participant à un instant quelconque de la réaction.

L'avancement est nul dans l'état initial de la réaction et évolue jusqu'à une valeur finale ξ_f lorsque le système n'évolue plus macroscopiquement.

Le tableau d'avancement permet de faire le bilan de matière au cours d'une réaction

Remarque :

Avec l'introduction des équilibres chimiques, il est nécessaire de distinguer dans les notations l'avancement maximal ξ_{max} (avancement atteint lors d'une transformation totale) et l'avancement à l'état final ξ_f (avancement atteint lors d'une transformation limitée).

On peut également utiliser l'avancement volumique ξ_v exprimé en mol.L^{-1} . ☺ Parfois, on utilise x pour simplifier la notation de l'avancement.

On peut donc établir des tableaux en quantités de matière ou en concentrations.

Equation chimique		$\alpha \text{ A} + \beta \text{ B} = \gamma \text{ C} + \delta \text{ D}$			
Etat	Avancement				
Initial	$\xi=0$	$n(\text{A})_i$	$n(\text{B})_i$	$n(\text{C})_i$	$n(\text{D})_i$
En cours	ξ	$n(\text{A})_i - \alpha \cdot \xi$	$n(\text{B})_i - \beta \cdot \xi$	$\gamma \cdot \xi + n(\text{C})_i$	$\delta \cdot \xi + n(\text{D})_i$
Final	ξ_f	$n(\text{A})_i - \alpha \cdot \xi_f$	$n(\text{B})_i - \beta \cdot \xi_f$	$\gamma \cdot \xi_f + n(\text{C})_i$	$\delta \cdot \xi_f + n(\text{D})_i$

Remarque: souvent $n(C)_i = 0$ et $n(D)_i = 0$.

Avancement (en mol)

$$\xi = (n_i(t) - n_i(0)) / \nu_i$$

$$\xi = \Delta n_i / \nu_i$$



E.I.	n_1	n_2	n_3	n_4
En cours	$n_1 - \xi$	$n_2 - 2 \xi$	$n_3 + \xi$	$n_4 + 2 \xi$

Les quantités de matière initiales sont connues (énoncé) et complètement indépendantes des nombres stœchiométriques.

Par contre, les quantités de matière consommées ou produites dépendent des proportions de la réaction.

III.3 Le taux d'avancement final d'une réaction

Remplaçant la notion de rendement, le taux d'avancement final de la réaction permet de déterminer si la transformation est totale ou limitée.

$$\tau = \xi_f / \xi_{\max}$$

Le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre associée à la réaction et de l'état initial du système.

Rendement de la synthèse : $\eta = (\xi_f / \xi_{\max}) \times 100$

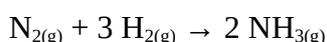
III.4 Etat final d'un système physico-chimique

L'état final de la réaction est atteint lorsque le système n'évolue plus macroscopiquement.

Si un des réactifs a disparu à la fin de la réaction, la réaction est **totale** et le réactif totalement consommé est appelé **réactif limitant**. L'avancement final ξ_f atteint alors sa valeur maximale ξ_{\max} telle que **n_f (réactif limitant) = 0 mol**. L'équation de réaction d'une réaction totale s'écrit avec une simple flèche (\rightarrow).

Une réaction est **limitée** si $\xi_f < \xi_{\max}$ (ξ_{\max} est toujours calculable mais est dans ce cas une valeur théorique) : tous les réactifs sont encore présents à la fin de la réaction. L'équation de réaction d'une réaction limitée s'écrit avec une flèche double (\rightleftharpoons). L'état final est appelé état d'**équilibre chimique** et $\xi_f = \xi_{e.q.}$

Considérons la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :



Si la synthèse de l'ammoniac était une réaction totale et les réactifs introduits en proportions stœchiométriques alors on aurait $n_1 / \nu_1 = n_2 / \nu_2 \Leftrightarrow n_1 / 1 = n_2 / 3$.

Prenons $n_1 = n_2 = n_3 = 12 \text{ mol}$.

- 1) Quel est le réactif limitant ?
- 2) Expérimentalement, on obtient $\xi_f = 3 \text{ mol}$. Commenter.
- 3) Déterminer le rendement de la réaction.
- 4) Déterminer la composition finale du système chimique.

On fait réagir 13,95 g de fer avec un volume $V = 7,2 \text{ L}$ de dichlore (Cl_2) et on obtient du chlorure de fer (III) solide. Il s'agit d'une réaction totale.

Données : volume molaire $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, masses molaires : $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Établir le tableau d'avancement de la réaction, déterminer le réactif limitant puis l'avancement maximal de la réaction.
2. Quelles sont les espèces chimiques présentes à la fin de la réaction ?
3. Calculer la masse des solides formés et éventuellement restant à la fin de la réaction.

IV L'EQUILIBRE CHIMIQUE

IV.1 L'activité chimique

L'activité chimique est une grandeur qui caractérise le comportement d'une espèce chimique dans un système physico-chimique.

Son expression dépend de l'état de l'espèce considérée et nous retiendrons le résultat suivant :

-pour un solvant : $a_i = 1$

-pour un soluté :

$$a_i = \frac{[A_i]}{C_o}$$

avec $C_o = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

-pour un solide ou un liquide pur $a_i=1$

-pour un gaz ou un mélange de gaz :

$$a_i = \frac{P_i}{P_o}$$

avec $P_o = 10^5 \text{ Pa}$ et P_i : pression partielle.

IV.2 Le quotient de réaction

Il s'agit d'une grandeur sans dimension qui nous renseigne sur le sens d'évolution d'une réaction chimique.

Soit l'équation de réaction : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

Le quotient de réaction, noté Q ou Q_r , s'écrit :

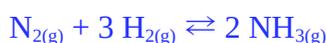
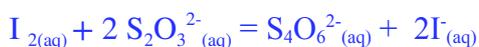
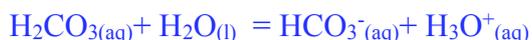
$$Q = \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}$$

Il est, en général, fonction de la température, de la pression (ou du volume) et de la composition du mélange à l'instant considéré.

Le quotient de réaction n'est en aucune façon lié à la constante d'équilibre.

A l'équilibre seulement, on peut écrire $Q_{r,\text{éq}} = Q_{r,f} = K$.

Donner les expressions de Q pour les réactions suivantes :



IV.3 La constante d'équilibre

Lorsqu'une réaction a atteint l'équilibre, la composition du mélange ne varie plus, l'avancement a atteint sa valeur d'équilibre qui n'évolue plus dans le temps.

A l'équilibre, le quotient de réaction prend une valeur particulière que l'on appelle **la constante d'équilibre, notée K**, qui s'écrit :

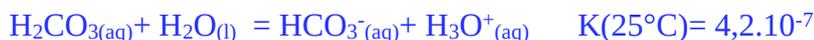
$$K = \frac{a_{Ceq}^{\gamma} a_{Deq}^{\delta}}{a_{Aeq}^{\alpha} a_{Beq}^{\beta}}$$

La constante d'équilibre K est une donnée obtenue à partir des tables thermodynamiques.

Il faut noter que :

- les activités sont exprimées à l'équilibre, c'est la raison de l'indice eq ou f.
- L'expression de K dépend de l'écriture de l'équation de réaction (comme Q)
- La valeur numérique (sans unité) de K dépend, en plus de la réaction étudiée bien sûr, uniquement de la température.
- Cette constante thermodynamique d'équilibre ne dépend que de la température à laquelle se déroule la réaction. Cette relation porte aussi le nom de loi d'action des masses et a été proposée en 1867 par les Norvégiens GULDBERG et WAAGE.

Exemples:



Une valeur élevée de K signifie qu'à l'équilibre les réactifs sont transformés en produits, en grande quantité. La réaction directe est favorisée dans ce cas : \longrightarrow

$K \gg 1$: la réaction directe est favorisée et, à l'équilibre, les concentrations des produits sont nettement supérieures à celles des réactifs.

A l'inverse, une très faible valeur de K, signifie que très peu de réactifs ont été transformés en produits et que la réaction inverse est favorisée. \longleftarrow

$K \ll 1$: la réaction inverse est favorisée et, à l'équilibre, les concentrations des réactifs sont nettement supérieures à celles des produits.

Lorsque la valeur de K est proche de 1, il est difficile de savoir, a priori, laquelle des deux réactions, inverse ou directe, est favorisée. Cela dépend des nombres stœchiométriques, il faut calculer les concentrations à l'équilibre pour déterminer le sens de la transformation.

La valeur de K peut être déterminée expérimentalement en mesurant les concentrations à l'équilibre et en calculant le quotient de réaction à l'équilibre.

Pour les réactions acido-basiques, la constante d'équilibre s'exprime en fonction des constantes d'acidités des deux couples acide/base intervenant dans la réaction.

En général, on choisit comme valeurs limites 10^4 et 10^{-4} .

Pour une réaction n'engageant qu'une seule phase, la valeur de $K_e(T)$ permet de distinguer :

les réactions totales pour lesquelles $K_e(T) > 10^4$

les réactions limitées pour lesquelles $K_e(T) < 10^{-4}$

les réactions nulles pour lesquelles $K_e(T) \ll 1$: $\xi_f = \xi_{eq} = 0$ mol et les espèces A et B ne réagissent quasiment pas entre elles.

V PREVISION DU SENS D'EVOLUTION D'UNE REACTION CHIMIQUE

V.1 Transformation totale ou limitée

Pour déterminer si une transformation est totale ou limitée, il faut calculer le taux d'avancement final.

La transformation « totale »

On considère qu'une transformation est quasi totale quand le taux d'avancement final de la réaction associée est proche de 1.

La transformation limitée

Une transformation est limitée si le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à 1.

Etat d'équilibre

Une transformation limitée conduit à un état d'équilibre, où les concentrations des produits et des réactifs n'évoluent plus. C'est un état dynamique, qui ne se traduit pas par l'absence de réaction mais par la coexistence de deux réactions inverses se produisant à la même vitesse au niveau microscopique. Au niveau macroscopique aucune transformation n'est observée. Tout système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre. Il faut écrire que le système atteint l'état d'équilibre, et non que la réaction est à l'équilibre ou la réaction est équilibrée.

V.2 Sens d'évolution du système

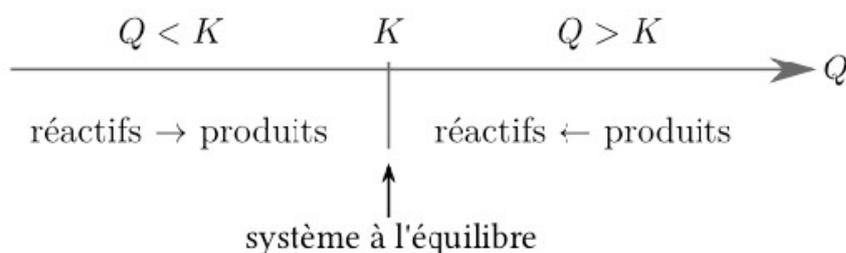
Le système évolue spontanément vers l'état d'équilibre. La comparaison de Q_r et de K permet de prévoir dans quel sens le système va évoluer.

- si $Q_r < K$ le système évolue dans le sens d'écriture de l'équation

- si $Q_r = K$ on est à l'équilibre

- si $Q_r > K$ le système évolue dans le sens contraire d'écriture de l'équation.

Evolution du système chimique

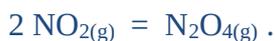


On utilise l'exposant ⁰ pour indiquer qu'il s'agit d'une réaction où les corps sont considérés dans les conditions standards de température et de pression CSTP (1bar et 298 K, les corps gazeux étant considérés comme parfaits)

Il ne faut pas confondre ces conditions avec les **Conditions Normales** de température et de pression ou CNTP utilisées pour les gaz (T = 273,15 K et P = 1 atm).

Exercices:

On mélange NO_{2g} et N₂O_{4g} dans un récipient de 1L à 298 K. Les concentrations initiales sont pour NO₂:0,015 mol.L⁻¹ et pour N₂O₄ 0,025 mol.L⁻¹. A cette température la constante d'équilibre de la réaction ci-dessous vaut 171.



Dans quel sens le système évolue-t-il ?

|

On considère la réaction entre l'acide benzoïque et les ions éthanoates : (en solution aqueuse).
V_{Solution} = 1L.



A l'état initial on a 10.10⁻³ mol d'acide benzoïque et 20.10⁻³ mol d'ions éthanoates.

1/ Dresser un tableau d'avancement de cette réaction.

2/Quelle est l'expression générale du quotient de la réaction.

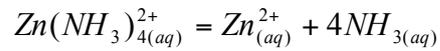
3/ Quelles sont les valeurs de ce quotient de réaction lorsque l'avancement x est x = 2,0.10⁻³ moles et lorsque x = 4,0.10⁻³ moles ? Que peut-on en conclure ?

|

V.3 Calculs des concentrations des espèces chimiques présentes à l'équilibre

Exercice 4:

On considère l'équilibre chimique:



1/ Donner l'expression de sa constante d'équilibre K en fonction des concentrations des espèces en solution.

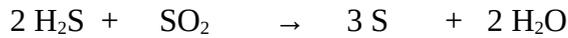
2/ A l'état initial on a: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(aq)}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Zn}^{2+}_{(aq)}] = [\text{NH}_3_{(aq)}] = 0$.

Donner la composition du mélange à l'état final.

Donnée : $K = 3.10^{-10}$

On considère **la réaction totale** entre l'hydrogène sulfureux (H₂S) et le dioxyde de soufre (SO₂) qui produit du soufre et de l'eau et modélisée par l'équation : $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$

On fait réagir 1 mole de H₂S avec 1 mole de SO₂. Le but est de déterminer l'état final à l'aide d'un programme python, et ensuite de tracer l'évolution des quantités de matière des différentes espèces.



E.I.	n ₁ = 1	n ₂ = 1	n ₃ = 0	n ₄ = 0
En cours	n ₁ - 2 ξ	n ₂ - ξ	n ₃ + 3ξ	n ₄ + 2 ξ
Etat final	0	1 - 0,5 = 0,5	3x0,5 = 1,5	2x0,5 = 1

ξ_{max} = 0,5 mol.

Etat final

```
a, b, c, d = 2, 1, 3, 2 # coefficient stoechiométrique de H2S
n_H2S, n_SO2, n_S, n_H2O = 1, 1, 0, 0 # Quantités de matière initiales

x = 0 # Initialisation de l'avancement
dx = 0.01 # Pas de l'avancement

while (n_H2S>0) and (n_SO2>0) :
    x = x + dx # Incrémenter de l'avancement
    n_H2S = n_H2S - a*dx # Nouvelle quantité de matière
    n_SO2 = n_SO2 - b*dx
    n_S = n_S + c*dx
    n_H2O = n_H2O + d*dx

print('Avancement final = ',round(x,2), ' mol')
print('n(H2S) = ', round(n_H2S,2))
print('n(SO2) = ', round(n_SO2,2))
print('n(S) = ', round(n_S,2))
print('n(H2O) = ', round(n_H2O,2))
```

Résultats:

```
Avancement final = 0.5 mol
n(H2S) = -0.0
n(SO2) = 0.5
n(S) = 1.5
n(H2O) = 1.0
```

Evolution des quantités de matière

```
import matplotlib.pyplot as plt

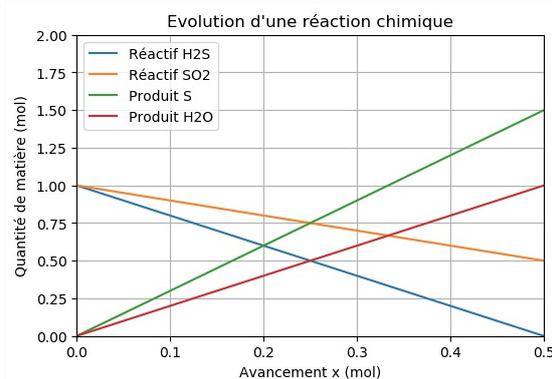
a, b, c, d = 2, 1, 3, 2 # coefficient stoechiométrique
n_H2S, n_SO2, n_S, n_H2O = 1, 1, 0, 0 # Quantités de matière initiales
n_H2S, n_SO2, n_S, n_H2O = [n_H2S], [n_SO2], [n_S], [n_H2O] # Initialisation des tableaux
x = [0]
dx = 0.01

while (n_H2S[-1]>0) and (n_SO2[-1]>0) :
    x.append(x[-1] + dx)
    n_H2S.append(n_H2S[-1] - a*dx)
    n_SO2.append(n_SO2[-1] - b*dx)
    n_S.append(n_S[-1] + c*dx)
    n_H2O.append(n_H2O[-1] + d*dx)

xMax = x[-1]

plt.plot(x,n_H2S, label = "Réactif H2S")
plt.plot(x,n_SO2, label = "Réactif SO2")
plt.plot(x,n_S, label = "Produit S")
plt.plot(x,n_H2O, label = "Produit H2O")
plt.title("Evolution d'une réaction chimique")
plt.xlabel("Avancement x (mol)")
plt.xlim(0,xMax)
plt.ylabel("Quantité de matière (mol)")
plt.ylim(0,2)
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()
```

Résultats:



<https://youtu.be/y1nbEUZJIGM>

Cette fois, on considère une **réaction qui n'est pas totale** : $C_2H_4(g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$

Constante d'équilibre: $K = 4,0 \cdot 10^{-3}$ à 575 K.

Le mélange initial est un mélange équimolaire des trois gaz sous pression constante égale à 70 bar.

Le quotient de réaction prend la forme: $Q = \frac{P(C_2H_5OH)}{P(C_2H_4)(PH_2O)} P^\circ$ soit

$$Q = \frac{n(C_2H_5OH)_{tot}}{n(C_2H_4)n(H_2O)} \times \frac{P^\circ}{P}$$

Programme python

```
# Entrée de l'état initial.
n0 = 1 # Quantité d'éthylène.
n1 = 1 # Quantité d'eau.
n2 = 1 # Quantité d'éthanol.
# Calcul du quotient de réaction initial.

Q = n2 * (n0 + n1 + n2) / (n0 * n1 * 70)
# Comparaison entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre,
# puis augmentation ou diminution de l'avancement.
while Q < 0.004:
    n0 = n0 - 0.001
    n1 = n1 - 0.001
    n2 = n2 + 0.001
    Q = n2 * (n0 + n1 + n2) / (n0 * n1 * 70)
while Q > 0.004:
    n0 = n0 + 0.001
    n1 = n1 + 0.001
    n2 = n2 - 0.001
    Q = n2 * (n0 + n1 + n2) / (n0 * n1 * 70)
print ("le système est à l'équilibre, n(éthylène)=", n0, "n(eau)=", n1,
      "n(éthanol)=", n2)
```

Résultats

le système est à l'équilibre

n(éthylène) = 1,77 mol

n(eau) = 1,77 mol

n(éthanol) = 0,23 mol

La démarche présentée ici se généralise à toute réaction.

Il faut cependant éviter les états initiaux où tous les réactifs sont absents (quotient de réaction alors infini et ce cas n'est pas prévu par ce programme).

PLAN

I. TRANSFORMATION DE LA MATIERE

I-1. Transformation physique.

I-2. Les transformations chimiques .

I-3. Les transformations nucléaires .

I-4. Les états de la matière.

II LE SYSTEME CHIMIQUE

II.1 Définition

II.2. Quantité de matière et masse molaire

II.3. Mélanges homogènes

II.4. Systèmes gazeux

II.5. Espèces dissoutes

III EVOLUTION D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE EN TRANSFORMATION CHIMIQUE

III.1. Réaction chimique

III.2. L'avancement d'une réaction

III.3 Le taux d'avancement final d'une réaction

III.4 Etat final d'un système physico-chimique

IV L'EQUILIBRE CHIMIQUE

IV.1 L'activité chimique

IV.2 Le quotient de réaction

IV.3 La constante d'équilibre

V PREVISION DU SENS D'EVOLUTION D'UNE REACTION CHIMIQUE

V.1 Transformation totale ou limitée

V.2 Sens d'évolution du système