

Dans ce chapitre, nous allons apprendre à décrire un système physico-chimique, décrire une transformation chimique et déterminer l'état d'équilibre final.

I - Système physico-chimique

I.1 - Décrire un corps pur

Un **corps pur** est un corps composé d'une seule espèce chimique.

Exemples : Fe, H₂O, Na⁺Cl⁻.

Un corps pur peut être à l'état solide (*s*), liquide (*l*) ou gazeux (*g*).

Un corps pur est caractérisé par des **grandeurs intensives** (qui ne dépendent pas de la taille de l'échantillon) qui le caractérise. Ces grandeurs sont toujours égales au rapport de deux **grandeurs extensives** (proportionnelle à la taille du système).

Exemples :

- Masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$
- Masse molaire $M = \frac{m}{n}$

On appelle **paramètre d'état** un paramètre qui permet de décrire l'état du système.

Exemple :

- Température T en K (intensif) $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$
- Pression P en Pa (intensif) $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Volume V en m³ (extensif) $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$
- Quantité de matière n en mol (extensif) Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Cas particulier du gaz :

En chimie, on traitera toujours un gaz comme un **gaz parfait**. Les variables d'états sont reliées par **l'équation d'état des gaz parfaits** (= équation reliant les différents paramètres d'état) :

$$PV = nRT$$

Avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

ATTENTION aux unités !

I.2 - Décrire un mélange

Un **mélange** est constitué de plusieurs corps purs, ou d'un même corps pur sous plusieurs états physiques.

Définition :

Lorsque l'une des espèces est largement majoritaire, on parle de **solution**. L'espèce majoritaire est le **solvant**, et les autres espèces les **solutés**. Une solution dont l'eau est le solvant est une **solution aqueuse**.

Soit un mélange de constituants notés *i*.

Paramètres :

- Concentration molaire $C_i = [i] = \frac{n_i}{V}$
- Concentration massique $C_{m,i} = \frac{m_i}{V}$

- Fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$ avec : $n_{tot} = \sum n_i$
- Fraction massique $w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$ avec : $m_{tot} = \sum m_i$
- Pression partielle (pour un gaz) $P_i = x_i P_{tot} = n_i \cdot \frac{P_{tot}}{n_{tot}}$

Dans le cas d'un mélange de gaz parfait, l'équation d'état est valable pour chaque constituant et pour le mélange :

$$\boxed{P_i V = n_i R T} \quad \text{et} \quad \boxed{P_{tot} V = n_{tot} R T}$$

I.3 - Activité d'un constituant

L'**activité** d'un constituant est une grandeur sans dimension dont l'expression dépend de l'état physique du composé. Cette grandeur nous permettra de déterminer l'état d'équilibre final d'un mélange.

- Pour un **corps pur** en **phase condensée** (= phase liquide ou solide) : $\boxed{a_{CPPC} = 1}$
- Pour un **solvant** : $\boxed{a_{solvant} = 1}$
- Pour un **soluté** en solution : $\boxed{a_{soluté} = \frac{c_i}{c^\circ}}$
avec : $\boxed{c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$ la **concentration standard**.
- Pour un **gaz parfait** seul ou dans un mélange : $\boxed{a_{GP} = \frac{P_i}{P^\circ}}$
avec : $\boxed{P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}}$ la **pression standard**.

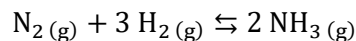
II - Décrire une transformation chimique

II.1 - Écriture schématique

Propriété :

Une réaction chimique conserve toujours les éléments chimiques et la charge électrique.

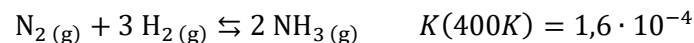
Exemple : synthèse de l'ammoniac



Le type de flèche renseigne sur la nature de la transformation.

- « = » : aucune information ;
- « \rightleftharpoons » : réaction équilibrée, elle peut avoir lieu dans les deux sens ;
- « \rightarrow » : réaction totale dans le sens direct.

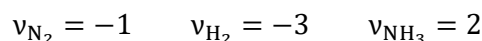
Toute réaction chimie est caractérisée par sa **constante thermodynamique d'équilibre**, notée $K(T)$, qui ne dépend que de la température.



II.2 - Nombre stœchiométrique algébrique

On appelle **nombre stœchiométrique algébrique** (noté ν) le coefficient devant chaque constituant accompagné d'un signe \oplus pour les produit et d'un signe \ominus pour les réactifs.

Exemple :



II.3 - Composition de réactions chimiques

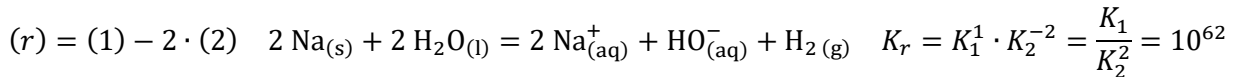
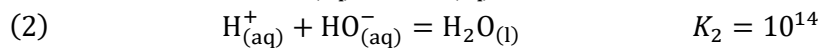
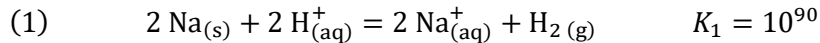
On considère plusieurs réactions chimiques (r_1), (r_2), etc. de constante d'équilibre K_1 , K_2 , etc. On considère une nouvelle réaction, combinaison linéaire des réactions précédentes :

$$(r) = \sum_i \alpha_i (r_i)$$

La constante d'équilibre de (r) s'écrit :

$$K_r = \prod_i K_{r_i}^{\alpha_i}$$

Application :



III - Évolution vers un nouvel état d'équilibre

III.1 - Avancement

Soit la réaction de formation de l'ammoniac. On introduit initialement dans le réacteur :

$$n_{\text{N}_2}(0) = 2 \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2}(0) = 4,5 \text{ mol} \quad n_{\text{NH}_3}(0) = 1 \text{ mol}$$

On indique les quantités de matières dans un tableau d'avancement :

	$\text{N}_2 (g)$	+	$3 \text{H}_2 (g)$	=	$2 \text{NH}_3 (g)$	Notation générale
État initial	2		4,5		1	$n_i(0)$
État quelconque	$2 - \xi$		$4,5 - 3 \xi$		$1 + 2 \xi$	$n_i(0) + \nu_i \xi$
État final	$2 - \xi_f$		$4,5 - 3 \xi_f$		$1 + 2 \xi_f$	$n_i(0) + \nu_i \xi_f$
État maximal	0,5		0		4	$n_i(0) + \nu_i \xi_{max}$

Propriétés :

- Lorsque le tableau d'avancement est écrit en quantité de matière, l'**avancement** se note « ξ » (xi). Lorsqu'il est écrit en concentration, l'**avancement molaire** se note « x ».
- Lorsque l'une des espèces est le solvant, on ne note pas sa quantité de matière car il est en large excès.
- L'**état final** correspond à l'état d'équilibre atteint au bout d'un temps infini.
- L'**état maximal** correspond à la plus grande valeur possible de ξ , atteinte lorsque le **réactif limitant** a été entièrement consommé. Pour déterminer le réactif limitant, on cherche, parmi l'ensemble des réactifs, celui dont la quantité $n_i(0)/|\nu_i|$ est la plus petite.

Ici,

$$\frac{n_{\text{N}_2}(0)}{1} = 2 \quad \text{et} \quad \frac{n_{\text{H}_2}(0)}{4,5} = 1,5$$

Donc $\text{H}_2 (g)$ est le réactif limitant. Ainsi, l'avancement maximal vaut :

$$4,5 - 3 \xi_{max} = 0 \Rightarrow \boxed{\xi_{max} = 1,5}$$

Définition :

On définit le **taux d'avancement** le rapport :

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

- Si $\tau \simeq 0$ la réaction est dite **peu avancée** ;
- Si $\tau \simeq 1$ la réaction est dite **quantitative** ;
- Si $\tau = 1$ la réaction est dite **totale**.

III.2 - Quotient réactionnel

On appelle **quotient réactionnel** :

$$Q_r(\xi) = \prod_i a_i^{\nu_i}(\xi) = \frac{\prod_{\text{produit}} a_i^{\nu_i}(\xi)}{\prod_{\text{réactif}} a_i^{|\nu_i|}(\xi)}$$

Avec :

- a_i l'activité du constituant i ;
- ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique.

La valeur de $Q_r(\xi)$ dépend de l'avancement de la réaction.

III.3 - Loi d'action de masse

Loi d'action de masse ou loi de Gulberg et Waage

Une réaction chimique a atteint l'**état d'équilibre thermodynamique**, lorsque :

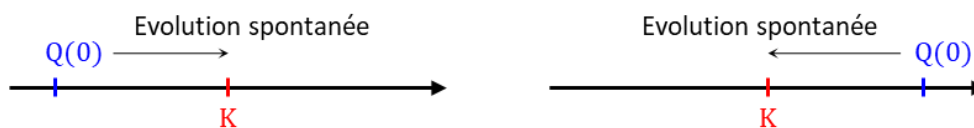
$$K = Q_r(\xi_{eq})$$

Remarque :

Dans l'immense majorité des cas, l'état final (ξ_f) correspond à l'état d'équilibre (ξ_{eq}). On peut donc retenir que, dans l'état final :

$$K = Q_r(\xi_f)$$

À partir d'un état initial, le système va donc évoluer de manière à ce que le quotient réactionnel tende vers la constante d'équilibre thermodynamique.



- Si $Q_r(0) < K$, alors la réaction a lieu dans le sens direct.
- Si $Q_r(0) > K$, alors la réaction a lieu dans le sens indirect.

III.4 - Méthode

Très souvent, dans l'état initial, il n'y a pas de produit. Dans ce cas,

$$Q_r(0) = 0 < K$$

L'évolution a donc lieu dans le sens direct.

Objectif d'un exercice : déterminer l'EF, ie. résoudre $K = Q_r(\xi_f)$.

Plusieurs possibilités :

- [1] L'équation se résout à la main sans difficulté.
 - [2] Résolution à l'aide de la calculatrice / l'ordinateur.
 - [3] On fait des hypothèses pour simplifier l'équation afin de la résoudre à la main.
- Si $K \ll 10^{-3}$, hypothèse d'une **réaction peu avancée** :

$$\xi_f \simeq 0 \Leftrightarrow \xi_f \ll n_{\text{réactif}}(\text{EI})$$

- Si $K \gg 10^3$, hypothèse d'une **réaction quantitative** :

$$\xi_f \simeq \xi_{\max} \Leftrightarrow n_{\text{réactif limitant}}(\text{final}) \ll n_{\text{réactif limitant}}(\text{initial})$$

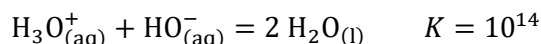
Une fois l'état final trouvé, il faut vérifier qu'il n'y a pas d'incohérence avec l'hypothèse.

IV - Applications

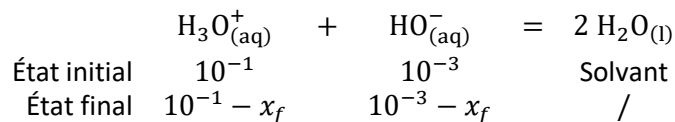
IV.1 - Réaction quantitative

On introduit dans un bécher : $[\text{H}_3\text{O}^+]_i = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_i = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Déterminer l'état final de la réaction :



On fait un tableau d'avancement :



Détermination de l'EF :

$$K = Q_r(x_f) = \frac{1}{\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{C^\circ}\right) \cdot \left(\frac{[\text{HO}^-]_f}{C^\circ}\right)} = \frac{(C^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f [\text{HO}^-]_f} = \frac{(C^\circ)^2}{(10^{-1} - x_f)(10^{-3} - x_f)}$$

→ Pénible à résoudre, faisons une hypothèse.

Hypothèse : Réaction quantitative :

$$x_f \simeq x_{\max} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Leftrightarrow [\text{HO}^-]_f \ll [\text{HO}^-]_i$$

On en déduit :

○ $[\text{H}_3\text{O}^+]_f \simeq 10^{-1} - 10^{-3} \simeq 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

○ $[\text{HO}^-]_f \simeq 10^{-3} - 10^{-3} \simeq 0$

à déterminer précisément à l'aide de la loi d'action de masse

Loi d'action de masse :

$$K = \frac{(C^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f [\text{HO}^-]_f} = \frac{(C^\circ)^2}{10^{-1} \cdot [\text{HO}^-]_f} \Rightarrow [\text{HO}^-]_f = \frac{(C^\circ)^2}{10^{-1} \cdot K} = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll [\text{HO}^-]_i$$

Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse.

Méthode à retenir :

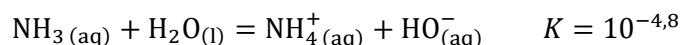
Lors d'une hypothèse de réaction quantitative :

- Poser $x_f \simeq x_{\max}$;
- Déterminer toutes les $[\text{espèces}]_f$ sauf pour le réactif limitant ;
- Déterminer $[\text{réactif limitant}]_f$ à l'aide de la loi d'action de masse ;
- Vérifier la cohérence de l'état final : $[\text{réactif limitant}]_f \ll [\text{réactif limitant}]_i$

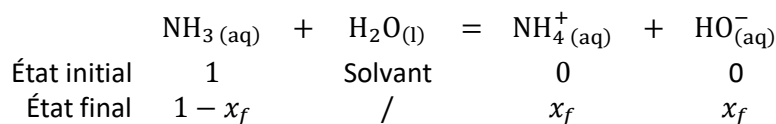
IV.2 - Réaction peu avancée

On considère une solution aqueuse de $[\text{NH}_3]_i = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Déterminer l'état final de la réaction :



On fait un tableau d'avancement :



Loi d'action de masse :

$$K = Q_r(x_f) = \frac{\left(\frac{[\text{NH}_4^+]_f}{C^\circ}\right) \cdot \left(\frac{[\text{HO}^-]_f}{C^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{NH}_3]_f}{C^\circ}\right) \cdot 1} = \frac{\left(\frac{x_f}{C^\circ}\right)^2}{\left(\frac{1-x_f}{C^\circ}\right) \cdot 1} = \frac{x_f^2}{(1-x_f)C^\circ}$$

→ Pénible à résoudre, faisons une hypothèse.

Hypothèse : Réaction peu avancée : $x_f \simeq 0 \Leftrightarrow x_f \ll [\text{NH}_3]_i = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Ainsi :

$$K \simeq \left(\frac{x_f}{C^\circ}\right)^2 \Rightarrow x_f = C^\circ \sqrt{K} = 10^{-2,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll [\text{NH}_3]_i$$

Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse.

On en déduit :

- $[\text{NH}_3]_f \simeq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f \simeq 10^{-2,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

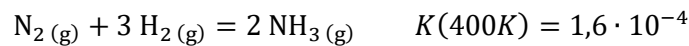
Méthode à retenir :

Lors d'une hypothèse d'une réaction peu avancée :

- Appliquer la loi d'action de masse avec l'approximation $x_f \ll [\text{réactifs}]_i$.
- En déduire x_f .
- Déterminer toutes les $[\text{espèces}]_f = [\text{espèces}]_i + \nu_i x_f$.
- Vérifier la cohérence : $x_f \ll [\text{réactifs}]_i$;

IV.3 - Équilibre homogène

On considère la synthèse de l'ammoniac :



Dans l'état initial, on injecte 1,00 mol d'air (80 % de diazote, 20 % de dioxygène) et 1,00 mol de dihydrogène. On suppose que la réaction se fait à pression constante $P_{tot} = 300 \text{ bar}$ et à température constante $T = 400 \text{ K}$.

Déterminer l'état final.

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3 \text{H}_2(\text{g})$	=	$2 \text{NH}_3(\text{g})$		$\text{O}_2(\text{g})$
État initial	0,80		1,00		0		0,20
État final	$0,80 - \xi_f$		$1,00 - 3 \xi_f$		$2 \xi_f$		0,20

Loi d'action de masse :

$$K = Q_r(\xi_f) = \frac{\left(\frac{P_{f,\text{NH}_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{f,\text{H}_2}}{P^\circ}\right)^3 \cdot \left(\frac{P_{f,\text{N}_2}}{P^\circ}\right)} = \frac{P_{f,\text{NH}_3}^2 \cdot (P^\circ)^2}{P_{f,\text{H}_2}^3 \cdot P_{f,\text{N}_2}}$$

On rappelle :

$$P_{\text{gaz}} = x_{\text{gaz}} P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{gaz}}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$$

Avec :

$$n_{\text{tot}}(\xi) = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{O}_2} = (0,80 - \xi) + (1,00 - 3 \xi) + (2 \xi) + (0,20) = 2 - 2 \xi$$

Remarque : attention, dans les réactions avec des gaz, il ne faut pas oublier que les gaz spectateurs (ni réactif, ni produit) contribuent à la pression totale.

Ainsi,

$$K = \frac{\left(P_{\text{tot}} \frac{2\xi_f}{2-2\xi_f}\right)^2 \cdot (P^\circ)^2}{\left(P_{\text{tot}} \frac{1,00-3\xi_f}{2-2\xi_f}\right)^3 \cdot \left(P_{\text{tot}} \frac{0,80-\xi_f}{2-2\xi_f}\right)} = \boxed{\frac{(2\xi_f)^2 \cdot (2-2\xi_f)^2}{(1,00-3\xi_f)^3 \cdot (0,80-\xi_f)} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}}\right)^2}$$

Hypothèse : Réaction peu avancée :

$$\boxed{\xi_f \simeq 0 \Leftrightarrow \xi_f \ll 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Ainsi :

$$K \simeq \frac{4\xi_f^2 \cdot 4}{0,80} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}}\right)^2 \Rightarrow \boxed{\xi_f = 0,84 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Ce résultat est incohérent avec l'hypothèse. Il faut donc résoudre l'équation sans faire d'hypothèse.

→ **Résolution à la calculatrice.**

$$Q_r(\xi_f) = K \Rightarrow \boxed{\xi_f = 0,21 \text{ mol}}$$

Dans l'état final :

$$n_{\text{N}_2} = 0,42 \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2} = 0,37 \text{ mol} \quad n_{\text{NH}_3} = 0,59 \text{ mol} \quad n_{\text{O}_2} = 0,20 \text{ mol}$$

On atteint un **état d'équilibre**. La réaction n'est **ni peu avancée, ni quantitative**.

IV.4 - Résolution numérique

Objectif : déterminer numériquement ξ_f à l'aide de Python.

Méthode : On va chercher le 0 de la fonction $f(\xi) = Q_r(\xi) - K$ par dichotomie

Remarque : on peut montrer que $f(0) = -K$, $f(\xi_{\text{max}}) = +\infty$ et que $f(\xi)$ est strictement croissante.

On cherche $f(\xi) = 0$ dans l'intervalle $I = [0, \xi_{\text{max}}]$ avec une incertitude ε (aussi petite que l'on souhaite).

Code Python :

```
1 # Définition de l'équation dont on cherche la racine : f(x) = 0
2 def f(x):
3     Qr = (2*x)**2 * (2-2*x)**2 / ((1-3*x)**3 * (0,80-x)) * (1/300)**2
4     return Qr - 1.6e-4
5
6 # Algorithme de dichotomie
7 ε = 1e-9
8 I = [0, 1/3]
9 while I[1] - I[0] > ε:
10     m = (I[0] + I[1])/2 # Milieu de l'intervalle
11     if f(m) == 0: # Cas où f(m) = 0
12         I = [m, m]
13     elif f(I[0]) * f(m) > 0: # Cas où f(a) et f(m) sont de même signe
14         I = [m, I[1]]
15     else: # Cas où f(a) et f(m) sont de signe opposé
16         I = [I[0], m]
17
18 print(m)
```

