

Différentes propriétés

Définition : Solide liquide gaz

- un *solide* possède une *forme* et un *volume* propre
 - un *liquide* possède un *volume* propre
 - un gaz remplit tout le volume qui lui est accessible
- Liquides et solides sont des *phases condensées*, liquide et gaz sont des *fluides*.

Caractéristiques

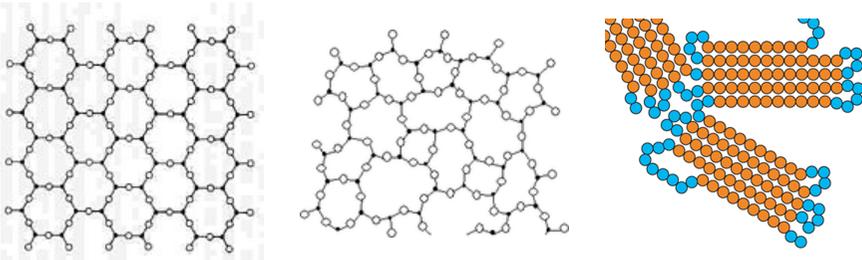
Définition : États solides

Il existe des solides :

cristallin présentant un ordre à grande distance (taille macroscopique)

amorphe ne présentant qu'un ordre à courte distance (interatomique)

semi-cristallin cristallisation partielle de polymères

**Définition : Variétés allotropiques**

Un même élément chimique pourra cristalliser dans plusieurs *variétés allotropiques* dans lesquelles l'agencement spatial des atomes est différent.

Grandeurs intensives et extensives

Définition : Système uniforme

Un système \mathcal{S} est dit *uniforme* si sa description à l'échelle macroscopique est identique en tout point M .

Définition : Grandeur intensive/extensive

Soit \mathcal{S} un système *uniforme*.

- Une grandeur est dite *extensive* si sa valeur $X_{\mathcal{S}}$ est proportionnelle à la « taille » de \mathcal{S} .
- Une grandeur est dite *intensive* si sa valeur est indépendante de la « taille » de \mathcal{S} .

Produit et quotient

Produit et quotient

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

Phase

Définition : Phase

Une *phase* est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase *uniforme*, chaque grandeur intensive est *uniforme*, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système *homogène* est constitué d'une seule phase. Un système *hétérogène* comporte plusieurs phases. On nomme *interface* la surface séparant deux phases.

Corps pur

Définition : Espèce chimique

Une *espèce chimique* est un assemblage d'atomes liés au niveau microscopique et désigné par une formule chimique.

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

Un *corps pur simple* (resp. *composé*) est constitué d'un seul (resp. de plusieurs) élément.

Une espèce chimique est la plus petite entité d'un corps pur présentant les mêmes propriétés chimiques.

Plan P, T

Le diagramme (P, T) d'un corps pur représente le répartitionnement du plan P, T en :

- zones *d'existence exclusive* des phases : solide, liquide, vapeur,
- délimitées par les *courbes de coexistence* : courbe de sublimation $s \leftrightarrow v$, fusion $s \leftrightarrow l$ et vaporisation $l \leftrightarrow v$.

On nomme :

Point triple le point d'intersection des trois courbes de coexistence. La température et la pression y sont fixées, caractéristiques du corps pur.

Point critique le point limitant la courbe de vaporisation aux grandes pressions, grandes températures. La température et la pression y sont fixées, caractéristiques du corps pur.

Systèmes formés de plusieurs constituants chimiques**Systèmes polyphasés : cas général**

- Différents constituants gazeux sont *miscibles* forment *une seule phase*.
- Des constituants liquides différents formeront une seule ou plusieurs phases selon qu'ils seront *miscibles* ou non.
- Les solides qu'on rencontrera ne seront pas *miscibles*.

Transformations chimiques**Définition : Réaction chimique**

Une *réaction chimique* consiste en une modification des structures de plusieurs espèces chimiques nommées *réactifs* pour former d'autres espèces chimiques nommées *produits*.

Phases condensées (liquides/solides)**Nombre de moles**

On mesure la quantité d'une espèce chimique en *phase condensée* par son nombre de moles

$$m = n_s M \quad V_l = n_l V_m$$

avec M la masse molaire et V_m le volume molaire.

Transformations physiques : diagramme P, T **Solution**

Définition : Solvant et soluté

On obtient une *solution aqueuse* en *dissolvant* des *solutés* dans l'eau, qui joue le rôle de *solvant*.

La *dissolution* se compose de différentes étapes :

solvatation séparation, par les molécules du solvant, des molécules du soluté. Celles-ci se retrouvent entourées de molécules de solvant (hydratées) puis dispersées.

dissociation éventuelle réaction chimique entre le solvant et les molécules du soluté.

Définition : Concentration d'un soluté

On mesure la quantité d'un soluté i à l'aide de sa *concentration* dans le solvant :

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

avec n_i le nombre de moles de i et V le volume du solvant.

Gaz**Définition : Concentration d'un gaz**

On mesure la quantité d'une espèce gazeuse i à l'aide de sa *concentration* dans le volume total accessible V :

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

avec n_i le nombre de moles de i et V le volume.

Modèle du gaz parfait

Un gaz est dit *parfait* si ses *paramètres d'état* vérifient l'*équation dite d'état* :

$$PV = nRT,$$

avec :

- P la *pression* en Pa (1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa, 1 atm = $1,013 \cdot 10^5$ Pa)
- V le *volume* en m^3 ,
- T la *température* en K,
- n la *quantité de matière* en mol,
- $R = 8,31446261815324 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ la *constante des gaz parfaits*.

Le volume molaire d'un gaz parfait à la pression $P = 1$ atm est :

$$22,4L \text{ à } 0^\circ C \quad 24L \text{ à } 20^\circ C$$

Définition : Pression partielle

On considère un mélange de gaz i de quantités de matière $\{n_i\}$. Le nombre total de moles de gaz est $n_g = \sum_i n_i$ et la pression totale $P = n_g RT / V$ pour un mélange de gaz parfaits (notés GP) à la température T (en kelvin K). On définit :

fraction molaire de i $x_i = \frac{n_i}{n_g}$.

pression partielle de i $P_i = \frac{n_i}{n_g} P$.

Pour un mélange de GP : $P = \sum_i P_i$ et $P_i = \frac{n_i RT}{V}$.

Évolution en réacteur fermé**Définition : Propriétés des systèmes**

On distingue les systèmes :

fermés qui ne peuvent *ni fournir ni recevoir* de *matière* avec l'extérieur,

ouverts qui peuvent *fournir ou recevoir* de la *matière* avec l'extérieur,

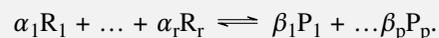
isolés qui ne peuvent *rien fournir ni recevoir* de l'extérieur.

Réacteur fermé

On étudiera des évolutions purement physico-chimiques, en réacteur *fermé*. La *masse* totale et la quantité de matière d'atomes de chaque espèce seront donc conservées.

Coefficients stœchiométriques**Définition : Équation bilan et coefficients stœchiométriques**

Une réaction chimique s'effectue dans des proportions déterminées, caractérisées par une *équation bilan* traduisant la transformation des *réactifs* en *produits*.



Les $\{\alpha_i, \beta_j\}$ sont des constantes, nommées les *coefficients stœchiométriques*.

On définit également les *coefficients stœchiométriques algébriques* :

$v_i = -\alpha_i$: réactif
 $v_i = \beta_i$: produit et l'*équation bilan algébrique* $\sum_i v_i A_i = 0$.

Grandeurs conservées

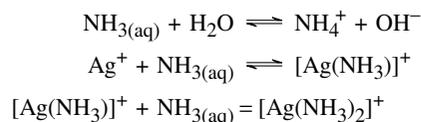
Une équation bilan impose la conservation de :

- la quantité de matière totale des atomes de chaque espèce
- la masse totale,
- la charge totale.

Exercice

On verse un volume $V_0 = 20\text{ mL}$ d'ammoniaque NH_3 dans le même volume V_0 d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 à la concentration $c_0 = 0,001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On note c_1 la concentration de la solution d'ammoniaque. Le volume total reste constant.

Les réactions qu'on peut observer dans ces conditions sont :



- (a) Exprimer la conservation des quantités d'argent et des groupements NH_3 et NO_3 .
 - (b) Exprimer la conservation de la charge.
2. On mesure $\text{pH} = 9,7$ et pour cette valeur $[\text{NH}_3] = 3[\text{NH}_4^+]$. Déterminer la valeur de c_1 pour que les proportions en Ag^+ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ de l'argent soient respectivement : 56%, 22%, 22%.

Définition

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$			
État initial	n_{10}	n_{r0}	m_{10}	m_{p0}
État ultérieur	n_1	n_r	m_1	m_p

Définition : Avancements

Pour un système fermé, on définit :

l'avancement ξ tel que $\xi = 0$ à l'instant initial et pour toute espèce chimique i : $d\xi = \frac{dn_i}{v_i}$,

l'avancement volumique $x_v = \frac{\xi}{V}$

le taux d'avancement $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$ (pour $\xi \geq 0$), où l'avancement maximal $\xi_{\max} \geq 0$ est la plus petite valeur positive de ξ annulant la quantité de l'un des réactifs.

Tableau d'avancement

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$			
initial	n_{10}	n_{r0}	m_{10}	m_{p0}
ultérieur mol	$n_{10} - \alpha_1 \xi$	$n_{r0} - \alpha_r \xi$	$m_{10} + \beta_1 \xi$	$m_{p0} + \beta_p \xi$
ultérieur ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_{10} - \alpha_1 x_v$	$C_{r0} - \alpha_r x_v$	$D_{10} + \beta_1 x_v$	$D_{p0} + \beta_p x_v$

Excès et défaut

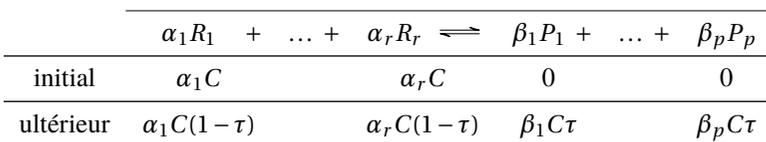
Définition : Conditions stœchiométriques

Un mélange réactionnel est préparé dans les conditions *stœchiométriques* si les quantités initiales de chacun des réactifs vérifient :

$$\frac{n_{10}}{\alpha_1} = \dots = \frac{n_{r0}}{\alpha_r}$$

Dans le cas contraire, le réactif pour lequel n_{i0}/α_i est minimale est dit *en défaut* ou *limitant*. Les autres réactifs sont dits *en excès*.

En proportions stœchiométriques, on peut écrire, avec $\tau = x_\nu/C$ le *taux d'avancement* :

**Exercice**

Le dihydrogène et le diazote peuvent réagir pour former de l'ammoniac selon : $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \longrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{g})}$

1. On met en présence la même quantité de matière de $\text{N}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{2(\text{g})}$. Quelle est l'espèce en défaut ? Quelle sera la composition du système à l'issue de la réaction si on la suppose totale ?
2. Quels volumes doit-on préparer pour consommer entièrement $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{N}_{2(\text{g})}$ si N_2 et H_2 sont initialement à la même pression et à la même température ?
3. On considère qu'on est dans les conditions stœchiométriques et que la pression initiale était 1 bar. Si la température reste constante, quelle est la pression totale quand le taux d'avancement est $\tau = 1/2$?

Équilibre macroscopique**Équilibre macroscopique**

Si les équilibres :

thermique caractérisé par une température T uniforme,

mécanique caractérisé par une pression P uniforme et un système au repos,

physico-chimique caractérisé par des phases déterminées, uniformes et stationnaires,

sont réalisés, le système se dirige vers un *état stationnaire* où les quantités de réactifs et produits n'évoluent plus.

Si $\xi < \xi_{\max}$ il s'agit d'un *équilibre chimique*.

Activité d'une espèce chimique**Définition : Activité**

On définit l'*activité* d'une espèce chimique \mathcal{A} , sans dimension selon son état physico-chimique.

Phase condensée pour un solide ou un liquide purs et pour le solvant : $\mathcal{A} = 1$.

Soluté en solution diluée $\mathcal{A} = \frac{c_i}{c^\circ}$.

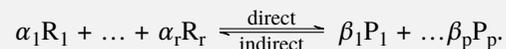
Gaz dans un mélange de gaz parfaits $\mathcal{A} = \frac{P_i}{P^\circ}$.

Dans ces expressions, c° (resp. P°) est la concentration (resp. pression) de référence, égale à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (resp. $P^\circ = 1 \text{ bar}$).

Quotient de réaction

Définition : Quotient de réaction

Soit une réaction chimique, d'équation bilan :

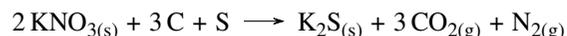
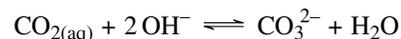
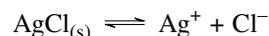


On définit son **quotient de réaction**, sans dimension, par :

$$Q = \frac{\prod_j \mathcal{A}^{\beta_j} (P_j)^{\text{produits}}}{\prod_i \mathcal{A}^{\alpha_i} (R_i)^{\text{réactifs}}}.$$

Exercice : Expressions de quotients de réaction

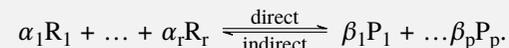
1. Exprimer les quotients des réactions suivantes :



2. Commenter son expression pour la réaction $2 \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_{2(aq)}$
3. On dissout à l'instant initial du dioxyde de carbone et de la soude ($\text{NaOH}_{(s)}$) en proportions stœchiométriques. Exprimer à un instant ultérieur le quotient de leur réaction en fonction de la concentration initiale c de soude et de l'avancement volumique, puis du taux d'avancement.

Loi d'Action des Masses**Loi d'Action des Masses**

Soit un système fermé en équilibre : thermique à T , mécanique et physico-chimique, dans lequel est susceptible de se produire la réaction :



Le système évolue spontanément **vers** un état **d'équilibre chimique**, d'avancement $\xi_e < \xi_{\max}$, dans lequel le quotient de réaction $Q(\xi_e)$ est égal à une grandeur sans dimension nommée **constante de la réaction à T** $K^\circ(T)$.

Si l'équilibre chimique est atteint, $Q(\xi_e)$ vérifie :

$$Q(\xi_e) = K^\circ(T).$$

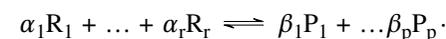
Sens d'évolution**Sens d'évolution**

Le **sens d'évolution** est déterminé par la **valeur initiale** du quotient de réaction :

- Si $Q(\xi_0) < K^\circ(T)$, le système évolue dans le sens direct,
- Si $Q(\xi_0) > K^\circ(T)$, le système évolue dans le sens indirect
- Si $Q(\xi_0) = K^\circ(T)$, le système est en équilibre chimique et n'évolue pas.

Exercice : combinaison de réactions

Réaction inverse On désigne par $K_1^\circ(T)$ la constante, à la température T de la réaction :

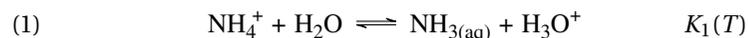


Déterminer, à la même température, la constante $K_2^\circ(T)$ de la réaction **inverse** :



Réactions enchaînées Déterminer la constante, à la température T , de la réaction entre les ions argent(I) Ag^+ et les ions ammonium NH_4^+ connaissant les constantes, à la même

température T , des réactions :



État final

Avancement à l'état final

Pour déterminer l'état stationnaire final, d'avancement ξ_f d'un système chimique, on doit rechercher l'avancement ξ_e tel que $Q(\xi_e) = K^\circ(T)$. Pour une évolution dans le sens direct :

Si $\xi_e \leq \xi_{\max}$ on atteint l'*équilibre chimique*, dans lequel $\xi_f = \xi_e$.

Si $Q(\xi_{\max}) < K^\circ$ on atteint un état *stationnaire* dans lequel $\xi_f = \xi_{\max}$ mais il ne s'agit pas d'un équilibre chimique.

On dira que la réaction est :

totale (ou quantitative) si $\xi_f \approx \xi_{\max}$ (plus précisément : $\xi_{\max} - \xi_f \ll \xi_{\max}$),

nulle si $\xi_f \ll \xi_{\max}$.

Critères quantitatifs ?

La réaction sera :

totale

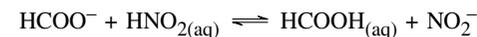
- si K° est « grand ». On ne peut pas donner de valeur universelle : elle dépend de la stœchiométrie et des quantités initiales,
- ou si un réactif solide ou liquide (donc dont l'activité ne varie pas avec la quantité) disparaît avant d'avoir atteint $Q(\xi) = K$: on aura alors *rupture d'équilibre chimique* (souvent avec les équilibres de précipitation)

nulle

- si K° petit (avec les mêmes réserves),
- si les réactifs et produits ont été introduits exactement dans les proportions correspondant aux conditions de l'équilibre.

Résolution algébrique possible

On considère la réaction acido basique entre l'ion méthanoate et l'acide nitreux :



1. Le système est à l'équilibre pour :

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{HNO}_{2(\text{aq})}] = 3,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{HCOOH}_{(\text{aq})}] = [\text{NO}_2^-] = 6,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Déterminer la constante de cette réaction.

2. On introduit les réactifs aux concentrations suivantes :

$$c_{\text{HCOO}^-} = 8,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c_{\text{HNO}_{2(\text{aq})}} = 6,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{HCOOH}_{(\text{aq})}} = 1,13 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c_{\text{NO}_2^-} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Quelle est l'évolution du système ?

3. Même question pour :

$$c_{\text{HCOO}^-} = 4,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c_{\text{HNO}_{2(\text{aq})}} = 6,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

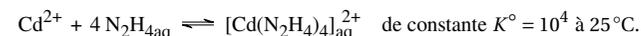
$$c_{\text{HCOOH}_{(\text{aq})}} = 2,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c_{\text{NO}_2^-} = 1,48 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Résolution par approximations

On introduit dans un bécher :

- $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution à $c_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de CdNO_3
- un même volume d'hydrazine (N_2H_4) en solution à la concentration $c'_0 = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ils réagissent selon la réaction :



1. Déterminer la concentration initiale c de Cd^{2+} .
2. Établir le tableau d'avancement et déterminer l'expression du quotient de réaction en fonction de la concentration c et du taux d'avancement τ . La mettre sous la forme :

$$\frac{\tau}{(1-\tau)^n} = A \quad \text{où } A \text{ est une constante réelle et } n \text{ un entier.}$$

3. (a) Calculer numériquement la valeur de A . En déduire qu'on doit avoir $\tau \ll 1$.
(b) En déduire, en simplifiant la fraction rationnelle en τ pour $\tau \ll 1$, une valeur approximative de τ .
(c) Vérifier qu'on a bien $\tau \ll 1$.
4. Reprendre la résolution précédente pour $c_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en restant en proportions stœchiométriques. On supposera cette fois-ci $1 - \tau \ll 1$ pour calculer $1 - \tau$, dont on vérifiera qu'il est bien très petit devant 1.
5. Qu'obtient-on pour $c'_0 \gg c_0$?