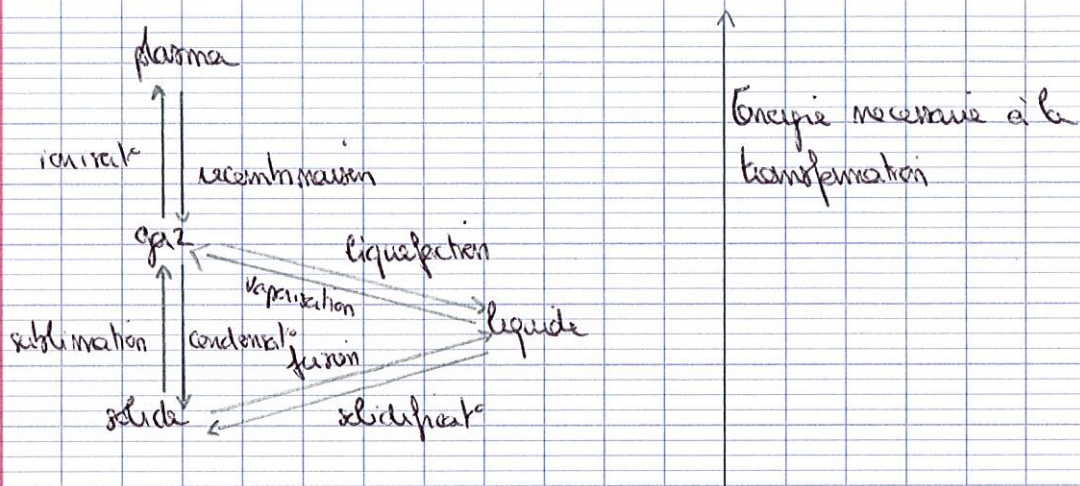


Equilibres chimiques : les fondements

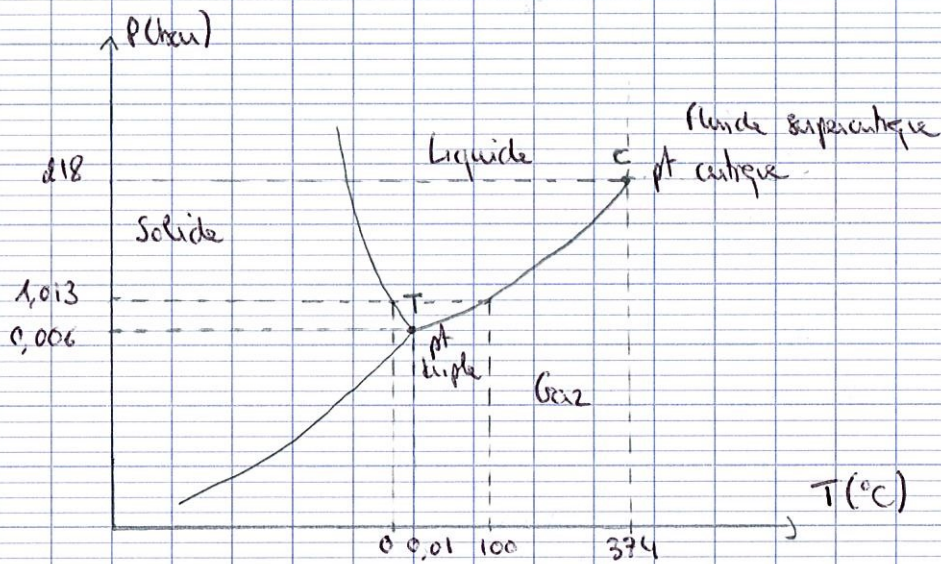
Etats physiques et transitions de la matière

- L'état solide est caractérisé par le fait que les constituants microscopiques (atomes, ions, molécules...) demeurent à une place bien déterminée avec des oscillations de faibles amplitudes autour de leur position à cause de l'agitation thermique.
 - ↳ cristallins : les éléments sont ordonnés périodiquement
 - amorphes : une telle structure ordonnée n'existe pas.
- Dans le cas des corps purs, on parle d'allotropie : ainsi le carbone existe sous \neq variétés allotropiques comme le graphite, le diamant, les nanotubes.
- Dans l'état fluide, l'agitation thermique se manifeste tel que différemment les particules peuvent se déplacer librement par diffusion, il n'y a pas d'agencement à grande distance.
 - ↳ on distingue l'état liquide (particules assez proches) de l'état gazeux (particules plus espacées).
- Le plasma est formé d'atomes excités, d'ions et d'électrons, il s'agit de l'état ionisé de la matière. Il constitue 99% de la matière visible de l'univers.
- Les états mésomorphes (ou cristaux liquides) combinent certaines propriétés des liquides et certaines prop. des solides cristallins. Ce sont des liquides constitués de molécules organiques de formes particulières (disques, bâtonnets ou bâtonnets) qui peuvent adopter une orientation bien précise.
- Une phase est une région de l'espace où toutes les grandeurs intensives sont des fct^{ns} continues des coordonnées de l'espace.
 - ↳ (T, P, μ)



Les différentes transitions

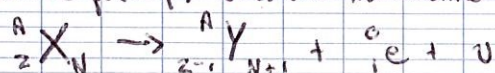
- **physiques** : changements entre états solides, liquides et gazeux. Elles consistent à rompre des liaisons intermoléculaires (énergie $\sim 10 \text{ kJ/mol}$)
- **chimiques** : échanges électroniques comme les convert⁺ ou les ruptures de liaisons covalentes (intramoléculaires) ($\sim 100 \text{ kJ/mol}$)
- **nucléaires** : touchent aux noyaux des atomes dont la cohésion est assurée par les interactions fortes ($\sim 6 \text{ J/mol}$)



• **Radioactifs** : certains noyaux naturels ou créés artificiellement sont instables, leurs nombres de masses A et/ou leurs nombres de charges Z évoluent dans le temps, ils sont dits "radioactifs". Ils se transforment par émission de rayonnements vers un état énergétique plus stable.

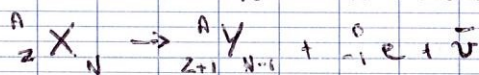
↳ Les noyaux possédant un excès de protons peuvent émettre β^+ , un proton se transforme spontanément en neutron dans le noyau avec émission d'un

positif (électron positif) et d'un neutrino :

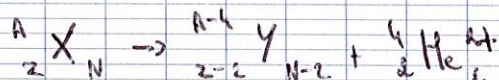


→ ce phénomène ne concerne que les noyaux pauvres en neutrons qui sont instables

↳ Avec un excès de neutrons (exemple le ${}^{14}\text{C}$), les noyaux peuvent être des émetteurs β^- , un neutron se transforme spontanément en proton dans le noyau avec émission d'un e^- et d'un antineutrino



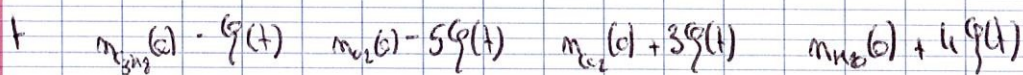
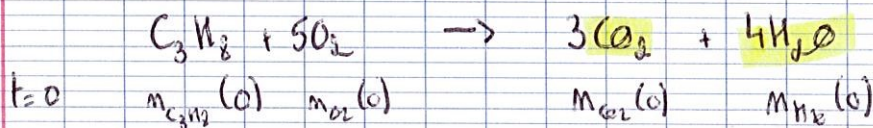
↳ Les noyaux "lourds", de la fin du tableau de Mendeleïev, sont émetteurs α : ils se transforment spontanément en noyaux plus légers en émettant un noyau d'Helium



↳ La radioactivité γ est une émission de rayonnement électromagnétique, moment de la désactivation des noyaux qui ne se produisent généralement pas obtenus dans leur état d'énergie fondamentale.

Système physico-chimique et avancement

o Soit la react° suivante avec $q(t)$ son avancement → combustion du propane



$$\text{selon } q(t=0) = 0 \Rightarrow q(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

avec ν_i le coeff stœchiométrique (-1 pour C_3H_8 ; -5 O_2 ; +3 CO_2 ; +4 H_2O)

↳ q est une grandeur extensive (mole)

→ on introduit grandeur intensives : taux d'avancement par rapport au

reactif limitant :

$$\xi_n = \frac{m_n(t) - m_n(t_0)}{m_n(t_0)} = \frac{|v_n| \xi}{m_n(t_0)}$$

On sup stœchio. $m_{O_2}(t) = 5m_{C_3H_8}(t) = m_0 \rightarrow \xi_{C_3H_8} = \frac{\xi}{5} = \xi_{O_2} = \xi$

Le **reactif limitant** est le reactif qui est totalement transformé dans l'hypothèse où le reactif est total. C'est lui qui "limite" le reactif puisqu'il est responsable de son arrêt.

Soit un mélange idéal de N gaz parfaits notés A_i , de press^o partielle P_i , de qtité de matière n_i dans un volume V à la température T . Soit n la qtité totale de matière gazeuse $n_{tot} = \sum n_i$, alors la fraction molaire du constituant A_i est $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$.

$$GP \rightarrow P_i = n_i \frac{RT}{V} \rightarrow P_i = x_i \frac{nRT}{V} = x_i P$$

↳ P press^o totale du mélange. $\sum_{i=1}^N P_i = P \sum_{i=1}^N x_i = P$ car $\sum_{i=1}^N x_i = 1$

Variable extensive : proportionnelle à la qtité de matière ; elle est définie pour l'ensemble du syst. homogène ($V, m, n, \text{charge elec}, E, H, S, \dots$)
Variable intensive : indépendante de la qtité de matière ; elle est définie en chaque pt du syst. ($P, T, \mu, \rho, \text{indice de refraction}, \dots$)

Equilibres chimiques

↳ **L'activité chimique**

- Pour un **mélange idéal de GP** : l'activité du $i^{\text{ème}}$ gaz parfait est $a_i = \frac{P_i}{P_0}$ avec P_i press^o partielle du gaz i et $P_0 = 1 \text{ bar}$ press^o standard.
- Pour un **mélange idéal de liquide** parfaitement miscibles (dont chaque constituant présente la même disponibilité = pas de séchant), l'activité du $i^{\text{ème}}$ constituant est $a_i = x_i$, où x_i est la fraction molaire du composé i dans la phase liquide.
- Pour un composé dans une phase condensée pure, l'activité vaut 1.

- Pour une solution diluée, l'activité du $i^{\text{ème}}$ soluté est $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$, où C_i est la concentration du soluté i ($C_i < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, cas soluté dilué) et C° la concentration de l'état standard : $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'activité du solvant vaut 1 (considérée comme une phase condensée pure).

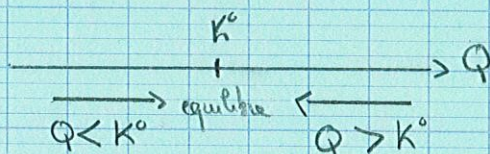
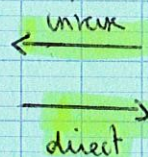
• Soit l'équation $0 = \sum_{i=1}^N \nu_i A_i$ (où les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques)

↳ Le quotient réactionnel est défini par $Q = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$ (où a_i est l'activité du constituant A_i)

Quand tous les constituants sont présents et que la composition du syst. est uniforme et invariante dans chaque phase, alors on est à l'équilibre et $Q = Q_{\text{eq}} = K^\circ(T) = \prod_{i=1}^N a_{i,\text{eq}}^{\nu_i}$, valeur qui ne dépend que de la température.

Si $Q > K^\circ(T)$ le syst. évolue dans le sens inverse

Si $Q < K^\circ(T)$ " " " " " direct



Méthode expérimentale

• Loi de Biot $\alpha = \sum_{i=0}^N [\alpha_0] P c_i$

- α est l'angle de rotation de la direction de polarisation de la lumière ($^\circ$)

- P est la longueur de la cuve (en dm)

- c_i est la concentration molaire de la $i^{\text{ème}}$ substance (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

- $[\alpha_0]$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la $i^{\text{ème}}$ espèce (en $^\circ \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$)

• Loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i^\circ C_i$

- σ conductivité de la solution (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)

- $\lambda_i^0 = \lambda_{eq,i}^0 : |z_i|$ est la conductivité molaire de l'ion i (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$),
 $\lambda_{eq,i}^0$ est la conductivité molaire à l'équivalence de l'ion i donc rapportée
à la charge $|z_i|$ de l'ion. Par exemple : $\lambda_{Ca^{2+}}^0 = 2 \lambda_{1/2 Ca^{2+}}^0 = 12 \text{ ms} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
- C_i est la concentrat° molaire de l'ion i (en $mol \cdot m^{-3}$)

Loi de Beer-Lambert : $A = \sum_{i=1}^N \epsilon_i C_i$

- A est l'absorbance de la solution (sans dimension)
- ϵ est la longueur de la cuve (en cm)
- ϵ_i est le coeff. d'absorp° de la $i^{\text{ème}}$ espèce (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
- C_i est la concentrat° molaire de la $i^{\text{ème}}$ substance (en $mol \cdot L^{-1}$)

Le pH est défini dans l'eau par $pH = -\log(a(H_3O^+)) \approx -\log([H_3O^+])$, car
pour des solut° suffisamment dilués, l'activité est liée à la concentration par
 $a(H_3O^+) = [H_3O^+] / c^0$

de la même façon $pOH = -\log(a(OH^-)) \approx -\log([OH^-])$

↳ pH et pOH liés par le produit ionique de l'eau

$$pH + pOH = pK_E = 14$$

↳ solut° neutre $[H_3O^+] = [OH^-] \rightarrow pH = 1/2 pK_E = 7$

acide $[H_3O^+] > [OH^-] \rightarrow pH < 7$

basique $[H_3O^+] < [OH^-] \rightarrow pH > 7$