

I. Les solutions chimiques :

Une **solution** est un mélange homogène (constitué d'une seule phase) obtenu par dissolution d'une ou plusieurs substances dans un liquide.

Solvant : substance qui dissout (majoritaire).

Soluté(s) : substance(s) dissoute(s) (minoritaire(s)).

Solution aqueuse : solvant = eau.

Exemple : eau salée → solvant = eau, soluté = chlorure de sodium (NaCl).

I.1. Concentration d'une solution : La concentration d'une solution mesure la quantité de soluté dissoute dans un solvant (volume total). Une solution est saturée lorsque la concentration maximale est atteinte, au-delà de laquelle le soluté ne se dissout plus. Elle s'exprime principalement en :

I.1.1. Concentration massique C_m (ou titre massique) : notée C_m , mesure la masse de soluté (**m**) dissoute par unité de volume de solution (**V**), généralement en grammes par litre (**g/L**). Elle se calcule par la formule :

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad (\text{en g/L ou mg/L})$$

I.1.2. Concentration molaire C (molarité) : La concentration molaire (ou molarité) mesure la quantité de matière d'un soluté (en moles) dissoute dans un volume total de solution (en litres). Elle s'exprime en **mol/L** ou en molaire (**M**) et se calcule par la formule :

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad (\text{en mol/L ou M})$$

Relation entre les deux (Concentration massique et Concentration molaire)

$$C = \frac{C_m}{M} \quad (M = \text{masse molaire du soluté en g/mol})$$

I.1.3. La molalité M : La molalité notée **M** est une mesure de concentration exprimant le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant. Contrairement à la molarité, elle est indépendante de la température, car elle se base sur la masse. Sa formule est :

$$M = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}} (Kg)} \quad (\text{en mol.Kg}^{-1} \text{ ou molal})$$

I.1.4. Pourcentage massique, volumique : Les pourcentages massiques et volumiques sont des unités de concentration exprimant la proportion d'un constituant dans un mélange. Le

pourcentage massique **m/m** est le rapport $\frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse totale}} \times 100$, tandis que le

pourcentage volumique (v/v) $\frac{\text{volume du soluté}}{\text{volume total}} \times 100$

I.1.5. La fraction molaire : X_i est une grandeur sans dimension représentant le rapport entre la quantité de matière (nombre de moles n_i) d'un constituant et la quantité de matière totale (n_{tot}) d'un mélange. Elle définit la proportion de chaque substance, varie de 0 à 1, et la somme des fractions molaires de tous les composants est toujours égale à 1

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad \text{où} \quad n_{\text{tot}} = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i$$

I.1.6. La densité : La densité est une grandeur physique sans unité, notée **d**, qui compare la masse volumique **d'un corps** à celle d'un **corps de référence (l'eau pour les liquides/solides ou solutions, l'air pour les gaz)**. Elle s'obtient en divisant la masse volumique du corps par celle de la référence **l'eau**, permettant de prédire la flottaison.

$$\text{Formule (liquides/solides) : } \mathbf{d} = \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

L'eau pure à 4°C ($\rho_{\text{eau}} \approx 1\text{g/cm}^3$ ou 1000Kg/m^3)

I.1.7. Concentration normale (Normalité N) : est une mesure de concentration chimique, exprimée en équivalents-grammes de soluté par litre de solution (**Eq/L** ou **N**). Elle représente le nombre de moles d'espèces réactives (protons ou électrons) échangées par litre. La normalité est liée à la molarité (**M**) par la relation : $\mathbf{N} = \mathbf{z} \cdot \mathbf{M}$, où **z** est un entier stœchiométrique dépendant de la réaction.

$$\mathbf{N} = \frac{\text{Nombre d'équivalents de soluté}}{\text{Volume de la solution en litres}}$$

Relation avec la molarité (M) $\mathbf{N} = \mathbf{z} \cdot \mathbf{M}$ signification de **z**

A- Acide-Base : Nombre de protons (**H⁺ ou ions OH⁻**) échangés par mole de soluté

Exemple: HCl (z=1), H₂SO₄ (z= 2), H₃PO₄ (z= 3), NaOH (z=1), Ca(OH)₂ (z=2).

B- Oxydo-réduction : Nombre d'électrons échangés par mole de soluté.

Exemple: KMnO₄ (z= 5) $\text{KMnO}_4 + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{+2}$



II. La constante d'équilibre :

Réactions chimiques : totales ou limitées : Une réaction chimique est totale si le réactif limitant est entièrement consommé ($x_f = x_{\max}$) se traduisant par une flèche simple (\longrightarrow) Représentation :

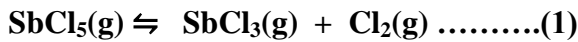
$A+B \longrightarrow C+D$ et souvent une constante d'équilibre $K > 10^4$. Elle est limitée (ou non totale) si tous les réactifs coexistent à l'état final ($x_f < x_{\max}$), caractérisée par un équilibre chimique et une double flèche (\rightleftharpoons).

II.1.Réaction Limitée (équilibre) :

Une réaction est équilibrée (incomplète, réversible), si elle se poursuit jusqu'à l'état d'équilibre où tous les réactifs et les produits sont présents.

$A \rightleftharpoons B$ deux flèches bidirectionnelle signale que la réaction est équilibrée

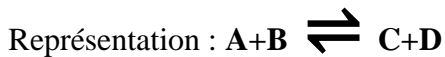
Exemple



| | | | |
|----------------|------------------------|----------|----------|
| t= 0 | n₀ | 0 | 0 |
| t _∞ | n₀-x | x | x |

Au bout d'un certain temps la réaction n'évolue plus, et quand on analyse les réactifs et les produits on trouve qu'il reste (**n₀-x**)mol de **SbCl₅(g)** et qu'il se forme **x** mol de **SbCl₃(g)** et **x** mol de **Cl₂**,

Elle atteint un état d'équilibre caractérisé par une constante **K_C**.



Pour une réaction générique : $a A+ bB \rightleftharpoons c C+ d D$

Constante d'équilibre K_c (en concentrations)
$$K_c = \frac{[C]_{\text{équi}}^c [D]_{\text{équi}}^d}{[A]_{\text{équi}}^a [B]_{\text{équi}}^b}$$

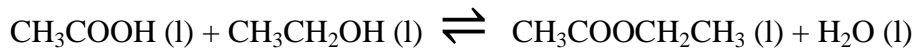
[A]_{équi} , **[B]_{équi}** , **[C]_{équi}** et **[D]_{équi}** sont les concentrations molaires à l'équilibre (**mol/L**) des réactifs et produits, a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques.

Chapitre 2

Les Equilibres chimiques

Exemple : Estérification, faible dissociation des acides.

Une estérification classique est la réaction entre un acide carboxylique et un alcool, produisant un ester et de l'eau, souvent catalysée par un acide fort à chaud. L'exemple type est la formation d'éthanoate d'éthyle à partir d'acide éthanoïque et d'éthanol :



$t=0$ n_0 n_0 0 **en excès**

$t \rightleftharpoons$ $n_0 - x$ $n_0 - x$ x **en excès**

Remarque : 1- $\text{H}_2\text{O} (l)$ en excès c'est le milieu réactionnel

$$2- [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\text{équi}} = [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\rightleftharpoons} = \frac{\text{nombre de moles de } \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \text{ à l'équilibre}}{\text{le Volume total}} = \frac{x}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{équi}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\rightleftharpoons} = \frac{\text{nombre de moles de } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ à l'équilibre}}{\text{le Volume total}} = \frac{n_0 - x}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{équi}} = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\rightleftharpoons} = \frac{\text{nombre de moles de } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{ à l'équilibre}}{\text{le Volume total}} = \frac{n_0 - x}{V}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\text{équi}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{équi}} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{équi}}} = \frac{\frac{x}{V}}{\frac{n_0 - x}{V} \cdot \frac{n_0 - x}{V}}$$

II.2. Équilibre chimique homogène et hétérogène :

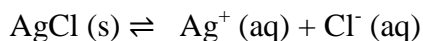
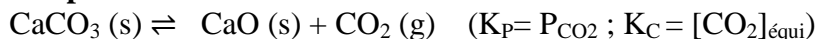
L'équilibre chimique est **homogène** lorsque tous les réactifs et produits sont dans la même phase gazeuse ou liquide (tous en solution aqueuse). Il est **hétérogène** lorsque les constituants sont dans des phases différentes (ex: solide/gaz, liquide/solide). Les solides purs sont généralement exclus de l'expression de la constante d'équilibre hétérogène (les concentrations des solides purs sont considérées comme constantes (activité = 1) et n'apparaissent pas dans l'expression de la constante d'équilibre).

Exemple :

1- L'équilibre chimique est **homogène**



2- L'équilibre chimique est **hétérogène**.



II.3. Etat gazeux

Soit l'équilibre homogène gazeux suivant : $a \text{A}(\text{g}) + b \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c \text{C}(\text{g}) + d \text{D}(\text{g})$

En phase gazeuse, la constante d'équilibre est exprimée en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits :

$$K_C = \frac{[\text{C}]_{\text{équi}}^c [\text{D}]_{\text{équi}}^d}{[\text{A}]_{\text{équi}}^a [\text{B}]_{\text{équi}}^b} \dots\dots\dots(1)$$

En se basant sur la loi des gaz parfaits : $PV = n RT \Rightarrow \frac{P}{RT} = \frac{n}{V} = [\text{concentration}]$

La relation générale de la concentration de chaque constituant est représentée par:

$$\frac{P_A}{RT} = \frac{n_A}{V} = [\text{A}] ; \frac{P_B}{RT} = \frac{n_B}{V} = [\text{B}] ; \frac{P_C}{RT} = \frac{n_C}{V} = [\text{C}] ; \frac{P_D}{RT} = \frac{n_D}{V} = [\text{D}] ; \dots\dots\dots(2)$$

On remplace la concentration de chaque constituant dans la relation 1 par la relation (2) :

$$K_C = \frac{\frac{(P_C)^c}{(RT)^c} \cdot \frac{(P_D)^d}{(RT)^d}}{\frac{(P_A)^a}{(RT)^a} \cdot \frac{(P_B)^b}{(RT)^b}}$$

$$K_C = \frac{P_C^c \cdot P_D^d (RT)^c \cdot (RT)^d}{P_A^a \cdot P_B^b (RT)^a \cdot (RT)^b} ; K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \Rightarrow K_C = K_P (RT)^{(c+d) - (a+b)}$$

$\Delta = \Sigma$ coefficients stoechiométriques des produits – Σ coefficients stoechiométriques des réactifs
 $\Rightarrow \Delta = (c+d) - (a+b)$

$$K_C = K_P (RT)^\Delta \Rightarrow K_P = K_C (RT)^{-\Delta}$$

II.4. Coefficient de dissociation :

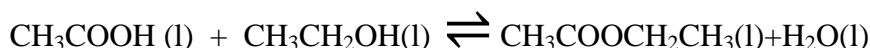
Chapitre 2

Les Equilibres chimiques

Le coefficient de dissociation (souvent noté α) mesure l'étendue de la décomposition ou de l'ionisation d'une espèce chimique (acide faible, base, ou molécule gazeuse) en solution ou en phase gazeuse. Il est défini comme le rapport de la quantité de matière dissociée sur la quantité de matière initiale, compris entre **0 et 1**.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initialement présentes}} ; \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Exemple :



| | | | | | |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------|----------|---|
| t=0 | n_0 | n_0 | 0 | en excès | |
| t \rightleftharpoons | $n_0 - x$ | $n_0 - x$ | x | en excès | $\alpha = \frac{x}{n_0} \Rightarrow x = n_0 \cdot \alpha$ |
| t \rightleftharpoons | $n_0 - n_0\alpha$ | $n_0 - n_0\alpha$ | $n_0\alpha$ | en excès | |
| t \rightleftharpoons | $n_0(1 - \alpha)$ | $n_0(1 - \alpha)$ | $n_0\alpha$ | en excès | |

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\text{équi}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{équi}}[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{équi}}} = \frac{\frac{n_0\alpha}{V}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V} \cdot \frac{n_0(1-\alpha)}{V}} = \frac{\alpha}{n_0(1-\alpha)^2}$$

II.5. Déplacement de l'équilibre (effet de différents facteurs sur l'équilibre).

Selon le principe de Le Chatelier, un système chimique à l'équilibre réagit aux modifications de ses conditions (température, pression, concentration) en évoluant pour s'opposer partiellement à ces changements. Une augmentation de la concentration des réactifs, une hausse de la pression (dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz) ou une modification de la température (favorisant le sens endothermique ou exothermique) déplace l'équilibre, tandis qu'un catalyseur n'a aucun effet sur la position de l'équilibre.

II.5.1. Modification des concentrations : L'ajout de réactifs ou le retrait de produits déplace l'équilibre vers la formation de produits, et inversement.

Ajout d'un réactif : Favorise la réaction directe (vers la droite), augmentant la production de produits.

Retrait d'un réactif : Favorise la réaction inverse (vers la gauche), déplaçant l'équilibre vers la formation de réactifs.

Ajout d'un produit : Favorise la réaction inverse.

Retrait d'un produit : Favorise la réaction directe

II.5.2. Modification de la température : Une **hausse (augmentation)** de température favorise le sens endothermique ($\Delta H > 0$), une **baisse** de température favorise le sens exothermique ($\Delta H < 0$).

II.5.3. Variation de la pression totale: Une augmentation de pression déplace l'équilibre vers le sens diminuant le nombre de moles de gaz.

Augmentation de la pression (diminution du volume) : L'équilibre se déplace dans le sens qui produit moins de molécules de gaz.

Diminution de la pression (augmentation du volume) : L'équilibre se déplace dans le sens qui produit plus de molécules de gaz.

Exemple :



Nombre de moles de gaz des réactifs = $1+3= 4$.

Nombre de moles de gaz des produits = **2**.

Si on augmente la pression totale, l'équilibre de la réaction (A) se déplace vers le sens qui diminue le nombre total de moles de gaz, c'est-à-dire vers le sens direct (vers la droite).

Si on diminue la pression totale, l'équilibre de la réaction (A) se déplace dans le sens qui augmente le nombre total de moles de gaz, c'est-à-dire vers la gauche (sens inverse).