LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

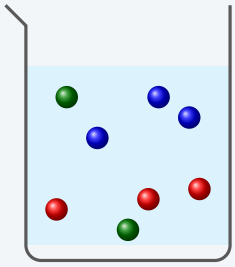
FICHE RÉSUMÉ

SA1

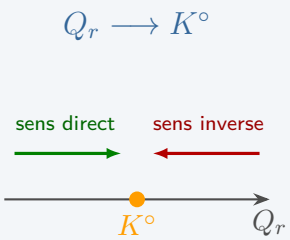
CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Système fermé siège d'une transformation chimique

Système physico-chimique — Composition — Avancement — Activité et quotient de réaction — Constante d'équilibre — État final — L'eau solvant



système fermé



> *Je suis de ceux qui pensent que la science a une grande beauté.*
>
> — Marie Curie, conférence « L'avenir de la culture », Madrid (1933)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Avancement et quotient de réaction »

SA1 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Un système fermé est décrit par sa composition (concentrations, fractions molaires, pressions partielles) ; sa transformation est modélisée par une **réaction** dont l'**avancement** ξ suit toutes les quantités de matière. Le **quotient de réaction** Q_r, construit avec les activités, évolue toujours vers la **constante d'équilibre** $K^\circ(T)$: la comparaison de Q_r et K° donne le sens d'évolution. L'état final est soit un **équilibre** ($Q_r = K^\circ$), soit une transformation **totale** (réactif épuisé ou solide disparu : rupture d'équilibre).

I Description d'un système physico-chimique

Définition — Système, espèce, phase, transformation R

- Système **ouvert** (échange matière et énergie), **fermé** (énergie seulement, cas de ce chapitre), **isolé** (aucun échange).
- **Espèce physico-chimique** : formule + état physique ($H_2O(l)$, $H_2O(g)$, $NaCl(s)$, $Na^+(aq)$). **Phase** : région où les grandeurs intensives varient continûment ; système homogène (une phase) ou hétérogène.
- Transformation **physique** (changement d'état, sans changement de nature), **chimique** (nouvelles espèces ; éléments et charge conservés), **nucléaire** (les noyaux, donc les éléments, changent).

Grandeurs de composition R

- Concentration d'un soluté : $c_i = [A_i] = \dfrac{n_i}{V}$ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$.
- Fraction molaire dans une phase : $x_i = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot}}}$, $\sum_i x_i = 1$.
- Gaz parfaits en mélange idéal : $P_i = x_i P = \dfrac{n_i RT}{V}$;

$$P = \sum_i P_i \quad \text{(loi de Dalton)}$$

Grandeurs **intensives** : T, P, c_i, x_i ; **extensives** : n, m, V. Le quotient de deux grandeurs extensives est intensif.

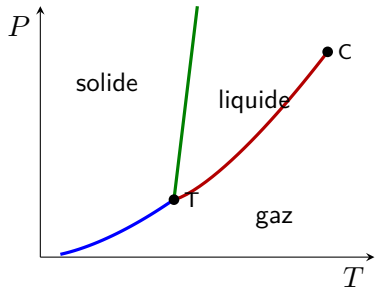


Diagramme (P,T) d'un corps pur : point triple T, point critique C.

II Modéliser une transformation : réaction et avancement

Définition — Nombres stœchiométriques et avancement R

Équation de réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$, avec $\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs ($N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$: $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$, $\nu_{NH_3} = +2$). L'avancement ξ (en mol) est le même pour toutes

les espèces :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i\,\xi(t) \qquad [A_i] = [A_i]_0 + \nu_i\,x \quad \text{avec} \quad x = \frac{\xi}{V}$$

☞ Méthode — Tableau d'avancement M

	$a\,\mathrm{A}$	+	$b\,\mathrm{B}$	=	$c\,\mathrm{C}$
état initial	n_A^0		n_B^0		0
en cours	$n_A^0 - a\xi$		$n_B^0 - b\xi$		$c\xi$
état final	$n_A^0 - a\xi_f$		$n_B^0 - b\xi_f$		$c\xi_f$

L'avancement maximal, atteint à l'épuisement du **réactif limitant**, est $\xi_{\max} = \min\left(n_A^0/a,\, n_B^0/b\right)$. Les proportions sont **stœchiométriques** si $n_A^0/a = n_B^0/b$. Taux d'avancement : $\tau = \xi_f/\xi_{\max} \in [0,1]$.

III Activité, quotient de réaction et constante d'équilibre

★ À retenir

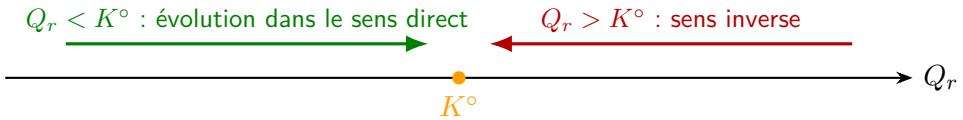
Espèce	Activité a_i (sans dimension, résultats admis)
Solvant (eau en solution diluée)	$a = 1$
Solide ou liquide seul dans sa phase	$a = 1$
Constituant d'un mélange liquide idéal	$a = x_i$
Soluté en solution diluée	$a = \dfrac{[A_i]}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
Gaz (mélange idéal de gaz parfaits)	$a = \dfrac{P_i}{P^\circ}, \quad P^\circ = 1\,\mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{Pa}$

Quotient de réaction, loi d'action de masse, critère d'évolution R

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} \qquad Q_{r,\text{éq}} = K^\circ(T)$$

K° (sans dimension) ne dépend que de T (loi de Guldberg et Waage). Exemple : $\mathrm{CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+}$, $Q_r = \dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}][\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]\,c^\circ}$ (l'eau n'apparaît pas).

- $Q_r < K^\circ$: évolution dans le **sens direct** (ξ croît) ; $Q_r > K^\circ$: **sens inverse** ; $Q_r = K^\circ$: équilibre (dynamique).



Combinaison de réactions R D

Si $(3) = \alpha\,(1) + \beta\,(2)$, alors $Q_3 = Q_1^{\alpha} Q_2^{\beta}$ pour toute composition, d'où

$$K^\circ_3 = (K^\circ_1)^{\alpha}\,(K^\circ_2)^{\beta} \qquad K^\circ_{\text{inverse}} = \frac{1}{K^\circ}$$

IV Déterminer l'état final

Avancement final R

Avec $\xi_{\max}$ (épuisement du réactif limitant) et $\xi_{\text{éq}}$ solution de $Q_r(\xi) = K^\circ$:

$$\xi_f = \min\left(\xi_{\max},\, \xi_{\text{éq}}\right)$$

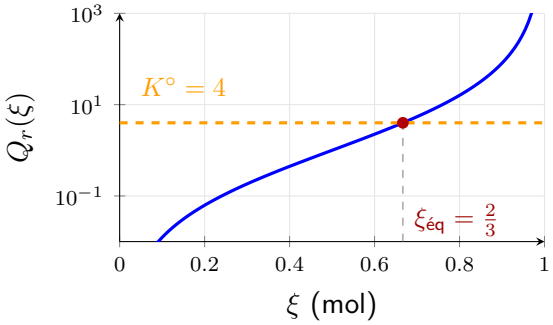
Si $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\max}$: **équilibre** ; sinon transformation **totale**, et la loi d'action de masse n'est pas vérifiée dans l'état final. Un réactif soluté ou gazeux ne peut disparaître rigoureusement (Q_r deviendrait infini) : seul un solide peut disparaître complètement.

☞ Méthode — Déterminer l'état final M

1. Calculer $Q_{r,i}$ et le comparer à K° : sens d'évolution.
2. Écrire le tableau d'avancement (en concentrations si V est constant).
3. Si $K^\circ > 10^4$: supposer la réaction **quasi totale** ($\xi_f \approx \xi_{\max}$), calculer la trace ε du réactif limitant par K°, **vérifier** $\varepsilon \ll$ quantités initiales.
4. Si $K^\circ < 10^{-4}$: réaction **très peu avancée**, supposer $\xi_f \ll n_i^0$ pour simplifier, puis vérifier.
5. Sinon, résoudre $Q_r(\xi_f) = K^\circ$ (second degré, ou dichotomie) et garder la racine telle que toutes les $n_i \geq 0$.
6. Si aucune racine physique n'existe (un solide disparaît) : **rupture d'équilibre**, $\xi_f = \xi_{\max}$ et $Q_{r,f} \neq K^\circ$.

Exemple (estérification, $K^\circ = 4$). Avec $1\,\text{mol}$ d'acide éthanoïque et $1\,\text{mol}$ d'éthanol : $Q_r = \dfrac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = 4$, d'où $\xi_{\text{éq}} = \frac{2}{3}$ mol : rendement de 67 %.

Origine du seuil 10^4 D. Pour A + B = C + D équimolaire, il reste moins de 1 % de réactifs si $K^\circ \geq \frac{0{,}99^2}{0{,}01^2} \approx 10^4$ (10^2 pour 90 %, 10^3 pour 97 %).



Remarque

Rupture d'équilibre. Pour $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$, $K^\circ = P_{CO_2}/P^\circ$ fixe la pression de CO_2 à l'équilibre. Si la quantité de calcaire est trop faible pour atteindre cette pression, tout le solide disparaît : $Q_r < K^\circ$ dans l'état final. Même situation pour un solide que l'on dissout (SA4) ou un métal qui réagit (SA5).

☞ Méthode — Résolution numérique par dichotomie M

Écrire l'équation sans dénominateur, $f(\xi) = 0$, sur un intervalle $[a, b]$ (par exemple $[0, \xi_{\max}]$) où f change de signe ; prendre le milieu m, garder la moitié où le changement de signe subsiste (`if f(a)*f(m) <= 0: b = m else: a = m`) et recommencer tant que $b - a > \varepsilon$.

V Optimisation d'un procédé

Leviers d'optimisation R

- Agir sur K° : changer la **température** (étude en deuxième année).
- Agir sur Q_r pour le rendre inférieur à K° : **réactif en excès**, **élimination d'un produit** (distillation, précipitation, dégagement gazeux, Dean-Stark qui piège l'eau).

Influence de la pression sur un équilibre gazeux R D

Avec $\Delta\nu_{\text{gaz}} = \sum_{\text{gaz}} \nu_i$ et n_{gaz} la quantité totale de gaz :

$$Q_r = \prod_i \left(\frac{n_i}{n_{\text{gaz}}}\right)^{\nu_i} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta\nu_{\text{gaz}}}$$

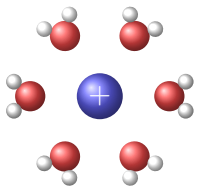
Une compression isotherme favorise le sens qui **diminue la quantité de gaz** (synthèse de NH_3 sous $200\,\text{bar}$). Un gaz inerte ajouté à P constante agit comme une baisse de pression ; à V constant, il est sans effet.

VI L'eau, solvant

Propriétés de l'eau solvant R

- Molécule coudée ($104{,}5°$) et **polaire** ($p = 1{,}85\,\text{D}$) ; liaisons hydrogène.
- **Dissociante** : $\varepsilon_r \approx 78$ divise par 78 les forces entre ions.
- **Ionisante** : rompt une liaison polarisée en paire d'ions ($HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$).
- **Solvatante** : interactions ion-dipôle ($[Fe(H_2O)_6]^{2+}$) ; **dispersante**.

Le proton n'existe pas libre en solution : on le note H_3O^+ (ion oxonium).



cation solvaté : O (charge δ^-) vers l'ion

Ordres de grandeur

- $V_m = RT/P = 24{,}8\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $25\,°\text{C}$ sous $1\,\text{bar}$; eau pure : $[H_2O] = 55{,}5\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; solution « diluée » : $c \lesssim 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Air sec : $x_{N_2} \approx 0{,}78$, $x_{O_2} \approx 0{,}21$. Eau : point triple $273{,}16\,\text{K}$, $611\,\text{Pa}$; point critique $647\,\text{K}$, $22{,}1\,\text{MPa}$.

- Les K° s'étalent de 10^{-50} à 10^{50} : réaction quasi totale si $K^\circ > 10^4$, très peu avancée si $K^\circ < 10^{-4}$.

VII Méthodes et pièges

☞ Méthode — Démarche type pour un état final M

Écrire l'équation et identifier l'état physique de chaque espèce → exprimer Q_r avec les bonnes activités → comparer $Q_{r,i}$ et K° → tableau d'avancement → hypothèse (quasi totale, peu avancée ou équilibre) → calcul → **vérification** (hypothèse, positivité des quantités, présence des solides).

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Les solides, liquides purs et le solvant n'apparaissent pas dans Q_r ; leur **quantité** sert seulement à tester leur disparition.
- $P^\circ = 1\,\text{bar} = 10^5\,\text{Pa}$, pas $1\,\text{Pa}$; $c^\circ = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: penser aux unités dans Q_r.
- L'avancement n'est pas la quantité d'une espèce : multiplier par $|\nu_i|$.
- K° grand ne dit rien de la **vitesse** (blocage cinétique possible).
- Une transformation totale par rupture d'équilibre ne vérifie pas $Q_r = K^\circ$.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais décrire un système (espèces, phases) et calculer c_i, x_i, P_i.
- ☐ Je sais écrire un tableau d'avancement et trouver le réactif limitant.
- ☐ Je sais écrire Q_r et K° avec les bonnes activités, et combiner des constantes.
- ☐ Je prévois le sens d'évolution en comparant $Q_{r,i}$ et K°.
- ☐ Je détermine un état final : équilibre, réaction quasi totale (avec vérification) ou rupture d'équilibre.
- ☐ Je propose des leviers d'optimisation (excès, élimination d'un produit, pression).
- ☐ J'explique le rôle de l'eau solvant (polaire, dissociante, ionisante, solvatante).