

Chapitre 1 : Transformation d'un système physico-chimique

1. Système physico-chimique

1.1. Définition

On définit un système physico-chimique comme une substance (ou un ensemble de substances) située dans un domaine de l'espace délimité par une frontière réelle (réacteur, paroi) ou fictive (surface externe de la substance). On appelle milieu extérieur tout ce qui n'appartient pas au système.

On distinguera trois types de systèmes :

- système fermé : échange de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur
- système ouvert : échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur
- système isolé : n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur

1.2. Description d'un système physico-chimique

Décrire un système consiste à recenser les constituants physico-chimique présents et donner la composition du système à l'aide de grandeurs physiques adaptées.

Remarque : un constituant physico-chimique est une espèce décrite par sa formule chimique et son état physique.

exemple : $CO_{2(g)}$, $Na_{(s)}$, $H_2O_{(l)}$

On distingue ainsi deux types de systèmes physico-chimique : le corps pur et les mélanges.

Un système peut contenir une ou plusieurs phases.

1.3. Cas d'un système gazeux

✓ Modèle du gaz parfait

Il est presque toujours utilisé en chimie. On considère alors que le volume propre des molécules de gaz est faible devant le volume disponible (celui de l'enceinte). Ceci signifie que les dimensions des molécules sont négligeables par rapport aux distances qui les séparent, ce qui suppose des pressions peu élevées. Les molécules n'interagissent donc pas entre elles.

Le gaz obéit alors à l'équation d'état :

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

avec

- P : pression du gaz en Pascal (Pa)
- V : volume occupé par le gaz en m^3
- $R = 8,314$: constante des gaz parfait en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
- n : quantité de matière de gaz en mol
- T : température absolue en Kelvin (K)
- m : masse du gaz en kg
- M : masse molaire du gaz en $kg.mol^{-1}$

Remarque : attention aux unités pour la pression et le volume. En chimie, on utilise souvent le bar pour les pressions et le litre pour les volumes ; il faudra donc convertir.

✓ Mélange idéal de gaz parfaits

On parle de mélange idéal lorsque ce dernier ne fait pas apparaître de nouvelles interactions entre les gaz mis en présence.

Soit un mélange comportant N constituants A_1, \dots, A_N de quantités de matière respectives n_1, \dots, n_N , de masses molaires respectives M_1, \dots, M_N . Pour un système de volume V et de pression totale P , on définit alors différentes grandeurs permettant la description du système :

- ▶ la fraction molaire : il s'agit de la proportion en quantité de matière du gaz A_i dans le mélange

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n_{total}}$$

on peut remarquer alors que l'on a

$$\sum_i x_i = 1$$

- ▶ la pression partielle (loi de Dalton) : elle peut s'interpréter comme la pression qu'aurait le gaz A_i s'il était seul dans l'enceinte

$$P_i = x_i \times P$$

on retrouve ainsi

$$\sum_i P_i = P$$

Qu'il s'agisse d'un gaz pur ou d'un mélange gazeux, le système peut être également décrit par :

- ▶ la masse volumique :

$$\rho = \frac{MP}{RT}$$

avec $M = \sum_i x_i M_i$

- ▶ la densité par rapport à l'air

$$d = \frac{M}{M_{air}} = \frac{M(g \cdot mol^{-1})}{29}$$

1.4. Cas d'un système homogène liquide

Un liquide homogène peut être :

- un mélange quelconque de liquides parfaitement miscibles ; on utilise alors le modèle du mélange idéal
- une solution pour laquelle l'un des constituants (le solvant) est en quantité très supérieure à tous les autres constituants (solutés) ; ceux-ci ne peuvent alors interagir qu'avec les molécules de solvant. On parle alors du modèle de solution infiniment diluée

Les grandeurs utilisées dépendront du modèle retenu. Ainsi, pour le modèle du mélange idéal, on utilisera les fractions molaires ou massiques.

- ▶ la fraction molaire : il s'agit de la proportion en quantité de matière du constituant A_i dans le mélange

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

- ▶ la fraction massique : il s'agit de la proportion en masse du constituant A_i dans le mélange

$$y_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

Pour une solution infiniment diluée de volume V , on préférera les concentrations molaires ou massiques.

- ▶ la concentration molaire (en mol.L^{-1})

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

- ▶ la concentration massique (en g.L^{-1})

$$c_i = \frac{m_i}{V}$$

1.5. Activités chimiques

On appelle activité chimique a_i d'un constituant A_i d'un système physico-chimique, une grandeur sans dimension traduisant le comportement de ce constituant dans le système.

On a ainsi :

- pour un gaz pur dans les conditions (T, P) , on a :

$$a_i = \frac{P}{P^\circ}$$

avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (pression standard)

- dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfait dans les conditions (T, P) , l'activité a_i du gaz A_i dans le mélange est donnée par :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$$

- pour un corps pur liquide ou un solide seul dans sa phase :

$$a_i = 1$$

- pour un mélange idéal liquide, l'activité a_i du constituant A_i dans le mélange est donnée par :

$$a_i = x_i$$

- pour une solution (aqueuse ou non) :

$$a_{\text{solvant}} = 1 \quad \text{et} \quad a_{\text{soluté } i} = \frac{C_i}{C^\circ}$$

avec $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration standard)

2. Réaction chimique

2.1. Définition

La transformation chimique d'un système, c'est-à-dire son évolution d'un état initial (E.I pour $t=0$) à un état final (E.F pour $t \rightarrow \infty$), peut être modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques. Celles-ci traduisent la réorganisation des atomes observée entre les différents constituants.

On définit alors :

- les réactifs : constituants présents dans l'E.I et dont la quantité a diminué dans l'E.F
- les produits : constituants présents dans l'E.F en quantité plus importante que dans l'E.I

On distingue :

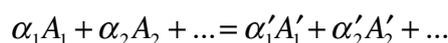
- les réactions totales : on a disparition totale de l'un des constituants de l'état initial (on parle de réactif limitant)
- les réactions partielles : tous les constituants coexistent dans l'état final (équilibre)

2.2. Equation bilan d'une réaction

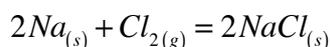
L'équation bilan associée à une réaction chimique apporte plusieurs types d'informations :

- nature des réactifs (formules chimiques et état physique)
- nature des produits (formules chimiques et états physiques)
- les proportions de formation des produits et de disparition des réactifs traduisant le bilan de matière observé

D'une manière générale, l'équation bilan d'une réaction chimique sera de la forme :



Exemple : formation du chlorure de sodium (sel)



Les termes α_i , tous positifs, sont appelés nombres stoechiométriques. Lorsqu'on écrit une équation bilan, ceux-ci sont ajustés afin que, pour tout élément, on ait conservation des éléments de chaque côté de l'équation bilan.

On définit les coefficients stoechiométriques de manière algébrique afin de distinguer réactifs et produits. On a :

- pour un produit : $v_j = \alpha'_j (> 0)$
- pour un réactif : $v_i = -\alpha_i (< 0)$

L'équation bilan peut alors être écrite :

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

Exemple : dans le cas de la formation du chlorure de sodium, on a :

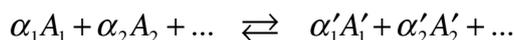
$$\alpha(\text{NaCl}_{(s)}) = 2 ; \quad \alpha(\text{Na}_{(s)}) = 2 ; \quad \alpha(\text{Cl}_{2(g)}) = 1$$

$$\nu(\text{NaCl}_{(s)}) = 2 ; \quad \nu(\text{Na}_{(s)}) = -2 ; \quad \nu(\text{Cl}_{2(g)}) = -1$$

3. Décrire l'évolution d'une transformation chimique

3.1. Avancement de réaction

Soit une réaction chimique



d'équation bilan

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

On définit l'avancement à l'instant t de la réaction comme la grandeur donnée par :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

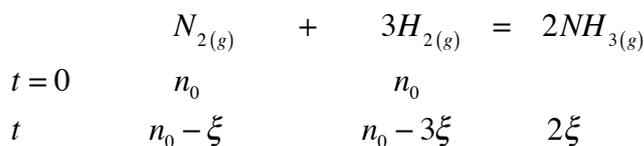
ξ est donc homogène à une quantité de matière. Son signe indique le sens d'évolution :

- si $\xi > 0$: évolution dans le sens $\xrightarrow{1}$
- si $\xi < 0$: évolution dans le sens $\xleftarrow{2}$

On peut dresser le tableau d'avancement suivant :

$$\begin{array}{ccccccc} & \alpha_1 A_1 & + & \alpha_2 A_2 & + \dots = & \alpha'_1 A'_1 & + & \alpha'_2 A'_2 + \dots \\ t = 0 & n_1(0) & & n_2(0) & & n'_1(0) & & n'_2(0) \\ t & n_1(0) - \alpha_1 \xi & & n_2(0) - \alpha_2 \xi & & n'_1(0) + \alpha'_1 \xi & & n'_2(0) + \alpha'_2 \xi \end{array}$$

Exemple : on part d'un mélange équimolaire de diazote et de dihydrogène afin de former de l'ammoniac



Dans le cas d'une réaction totale, l'évolution prend fin quand un des réactifs a totalement disparu. Ce dernier est appelé réactif limitant. L'avancement a alors atteint son maximum ξ_{\max} .

Exemple : si on reprend le cas de la formation de l'ammoniac, le réactif limitant est le dihydrogène soit

$$n(H_{2(g)}, t \rightarrow \infty) = n_0 - 3\xi_{\max} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \xi_{\max} = \frac{n_0}{3}$$

Dans le cas d'une réaction partielle, lorsque l'équilibre est atteint, on a

$$\xi(t \rightarrow \infty) = \xi_{eq}$$

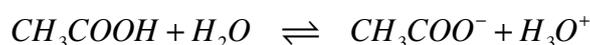
Il sera déterminé à partir de la constante d'équilibre.

Lorsqu'on travaille à volume constant (ce qui exclut tous les titrages), on peut également utiliser l'avancement volumique défini par :

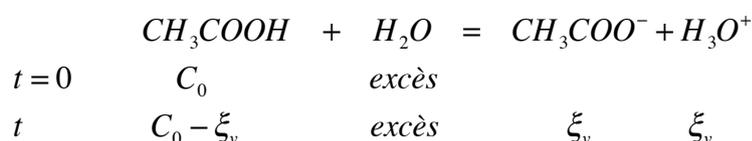
$$\xi_v = \frac{\xi}{V}$$

Celui-ci est donc homogène à une concentration en $mol.L^{-1}$. Le tableau d'avancement fera alors figurer les concentrations des constituants à la place des quantités de matière.

Exemple : on étudie la réaction de l'acide éthanoïque en solution aqueuse de concentration C_0 .

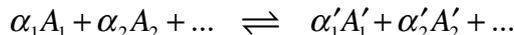


Le tableau d'avancement sera



3.2. Taux de conversion - Taux de dissociation

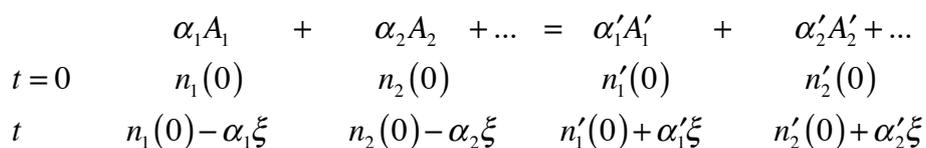
Considérons la réaction



On définit le taux de conversion τ_i du réactif A_i comme la proportion ayant réagi par rapport à la quantité initiale.

$$\tau_i = \frac{\text{quantité de } A_i \text{ ayant réagi}}{\text{quantité de } A_i \text{ initiale}}$$

Si on reprend le tableau d'avancement



on obtient pour expression

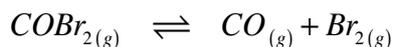
$$\tau_i = \frac{\alpha_i \xi}{n_i(0)}$$

Exemple : dans le cas de la formation de l'ammoniac, on obtient à l'instant t

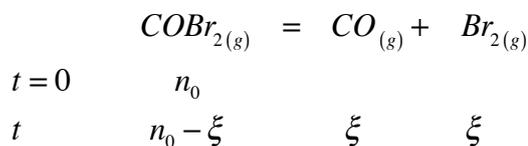
$$\tau(H_{2(g)}, t) = \frac{3\xi}{n_0} ; \tau(N_{2(g)}, t) = \frac{\xi}{n_0}$$

Lorsqu'on a un réactif unique ou en présence d'un autre réactif en grand excès, on parle de taux de dissociation noté α .

Exemple : on considère la dissociation de $COBr_{2(g)}$ en dibrome et monoxyde de carbone gazeux suivant la réaction.

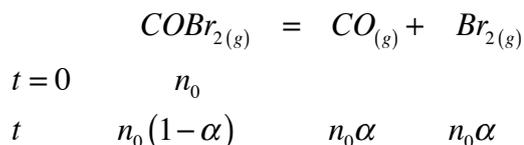


On a alors le tableau d'avancement suivant



soit $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$

On peut écrire le tableau d'avancement à l'aide du taux de dissociation



3.3. Rendement

Cette grandeur n'a d'utilité que pour des réactions partielles. Il s'agit d'examiner l'efficacité d'une réaction en comparant son avancement à l'avancement maximal que l'on obtiendrait dans le cas où la réaction serait totale.

$$\rho = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

4. Prédire l'évolution d'un système chimique

4.1. Quotient réactionnel

Soit une réaction chimique d'équation bilan

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

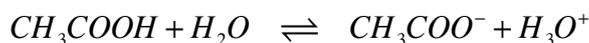
On définit le quotient réactionnel comme la grandeur d'expression :

$$Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

où a_i est l'activité du constituant A_i .

Q_r est une grandeur sans dimension dépendant a priori de T , P , ξ et t . C'est donc une grandeur instantanée.

Exemple : pour la réaction de l'acide éthanoïque en solution aqueuse

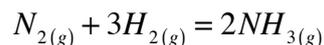


on a

$$Q_r = \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{CH}_3\text{COOH}) \times a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C^\circ}\right) \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{C^\circ}\right) \times 1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times C^\circ}$$

Remarque : il est d'usage de ne pas marquer le C° puisqu'il n'a pas d'incidence sur la valeur numérique ; en revanche, on doit se souvenir qu'il intervient pour l'analyse dimensionnelle.

Exemple : pour la formation de l'ammoniac



on a

$$Q_r = \frac{[a(\text{NH}_{3(g)})]^2}{a(\text{N}_{2(g)}) \times [a(\text{H}_{2(g)})]^3} = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\circ}\right) \times \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}\right)^3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 \times (P^\circ)^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

Remarque : il est d'usage de conserver le P°

4.2. Loi d'action de masse

Lorsque l'équilibre d'un système physico-chimique est atteint, c'est-à-dire que sa composition est uniforme et invariante dans chaque phase et que tous les constituants sont présents, le quotient réactionnel $Q_{r_{eq}}$ prend une valeur $K^\circ(T)$ appelée constante d'équilibre, qui ne dépend que de la température T et de la transformation chimique considérée.

$$Q_{r_{eq}} = K^\circ(T)$$

Contrairement à la composition du système à l'équilibre, cette constante ne dépend pas de l'état initial.

L'évolution de $K^\circ(T)$ avec la température dépend du type de réaction :

- pour une réaction endothermique (le système absorbe de l'énergie thermique), $K^\circ(T)$ croît avec T
- pour une réaction exothermique (le système libère de l'énergie thermique), $K^\circ(T)$ décroît avec T

On définit la température d'inversion comme la température T_i pour laquelle on a :

$$K^\circ(T_i) = 1$$

4.3. Composition à l'équilibre

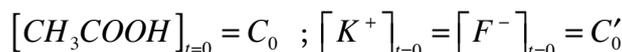
A l'équilibre, nous pouvons écrire :

$$K^\circ(T) = \prod_i (a_i)_{eq}^{v_i}$$

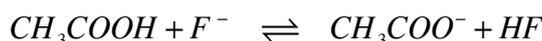
La connaissance des conditions initiales permet d'exprimer les différentes activités en fonction de l'avancement ξ_{eq} . La connaissance de la valeur $K^\circ(T)$ permet d'obtenir une équation dont la seule inconnue est ξ_{eq} . La résolution permet d'obtenir la composition à l'équilibre.

Exemple :

À 298 K et sous une pression de 1 bar, on mélange à l'état initial de l'acide éthanoïque avec du fluorure de potassium.



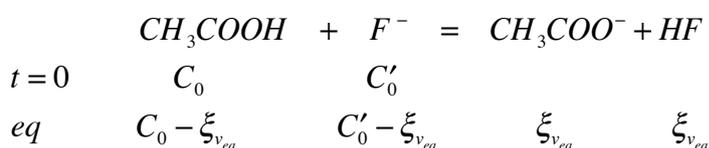
On observe la réaction suivante :



dont on donne la valeur de la constante d'équilibre à 298 K :

$$K^\circ(298) = 10^{-1.6}$$

D'où le tableau d'avancement :



La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K^\circ = \frac{a_{eq}(CH_3COO^-) \times a_{eq}(HF)}{a_{eq}(CH_3COOH) \times a_{eq}(F^-)} = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} \times [HF]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} \times [F^-]_{eq}} = \frac{(\xi_{v,eq})^2}{(C_0 - \xi_{v,eq})(C'_0 - \xi_{v,eq})}$$

Pour $C_0 = C'_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, on obtient :

$$\xi_{v,eq} = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

D'où la composition finale :

$$[CH_3COOH]_{eq} = [F^-]_{eq} = 0,09863 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ et } [CH_3COO^-]_{eq} = [HF]_{eq} = 0,0137 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

4.4. Critère d'évolution spontanée

Pour une transformation chimique \rightleftharpoons , on peut prédire le sens d'évolution spontanée du système de la manière suivante :

- si $K^\circ(T) \gg 1$ alors on a une réaction quasi totale dans le sens \rightleftharpoons
- si $K^\circ(T) \ll 1$ alors on a une réaction quasi totale dans le sens \leftleftharpoons
- dans le cas d'une réaction limitée conduisant à un équilibre final entre tous les constituants, on peut prédire le sens d'évolution en calculant le quotient réactionnel à l'état initial $Q_{r,E.I}$.

On a alors :

- si $Q_{r,E.I} < K^\circ$, évolution dans le sens \rightleftharpoons
- si $Q_{r,E.I} > K^\circ$, évolution dans le sens \leftleftharpoons
- si $Q_{r,E.I} = K^\circ$, pas d'évolution