

## - Les systèmes physico-chimiques : description et évolution -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Système physico-chimique</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Espèce physico-chimique.</li> <li>- Mélange : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.</li> <li>- Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.</li> </ul>
<b>Bilan de matière d'une transformation</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.</li> <li>- Équation de réaction ; avancement, taux d'avancement, caractère total ou non d'une transformation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique à partir d'informations fournies.</li> <li>- Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans l'état final à partir de données expérimentales.</li> </ul>
<b>Évolution d'un système</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Activité, quotient de réaction.</li> <li>- Constante thermodynamique d'équilibre <math>K^\circ</math>.</li> </ul> <p>- Critère d'évolution.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exprimer le quotient de réaction.</li> <li>- Associer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre au caractère thermodynamiquement favorable ou non d'une réaction.</li> <li>- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues.</li> <li>- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système physico-chimique.</li> </ul>
<b>Composition à l'état final</b> État d'équilibre chimique d'un système, transformation totale.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Déterminer la composition du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</li> <li>- (TP) Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre et tester l'influence de différents paramètres sur la composition finale d'un système.</li> </ul>

## I- Description des systèmes physico-chimiques

### 1) Les espèces physico-chimiques :

Une **espèce physico-chimique** est une espèce chimique présente dans une phase donnée. On la note en général par la formule de l'espèce chimique suivie d'un indice précisant la phase à laquelle elle appartient. L'ensemble des espèces physico-chimiques étudiées constitue le **système physico-chimique**.



On appelle « **phase** » un domaine du milieu qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique : un mélange de gaz constitue une phase, une solution constitue une phase, un mélange de deux liquides constitue une phase s'ils sont miscibles, deux s'ils ne sont pas miscibles, un solide constitue une phase ...

⇒ Exemples de constituants physico-chimiques : Zn<sub>(l)</sub> ; Zn<sub>(s)</sub> ; H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> ; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH<sub>(aq)</sub> (pour désigner de l'éthanol dissous dans une phase aqueuse) ; C<sub>(graphite)</sub> ; C<sub>(diamant)</sub> ; etc...

### 2) Les grandeurs physico-chimiques :

#### Quantité de matière d'une espèce i :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{\cancel{g}}{\cancel{mol} \cdot mol^{-1}} = \frac{\cancel{N_i}}{N_A}$$

Nombre d'entités  $\emptyset$

Constante d'Avogadro  
6,02.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>

#### Masse volumique d'une espèce i :

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i}$$

ρ<sub>eaupour les liquides</sub> 1000 g.L<sup>-1</sup>

#### Concentration molaire d'un soluté i :

(aussi appelée « Concentration en quantité de matière »)

$$C_i = \frac{n_i}{V_{solution}}$$

mol

mol.L<sup>-1</sup>

#### Concentration massique d'un soluté i :

(aussi appelée « Concentration en masse »)

$$C_{mi} = \frac{m_i}{V_{solution}}$$

g

g.L<sup>-1</sup>

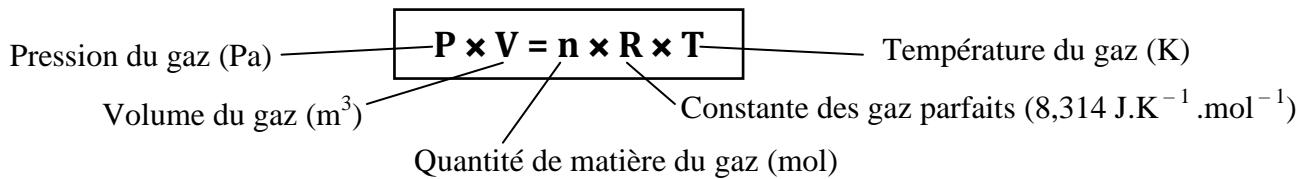
#### Fraction molaire d'une espèce i :

#### Fraction massique d'une espèce i :

**Application 1 :** On dissout sans variation de volume  $m_{\text{glu}} = 1,80 \text{ g}$  de glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) dans  $V_{\text{eau}} = 100 \text{ mL}$  d'eau. Calculer la concentration en masse, la concentration en quantité de matière, la fraction massique et la fraction molaire en glucose en solution.

#### ► Grandeur spécifique aux gaz : la PRESSION (voir cours de Physique 04)

► **Equation d'Etat des Gaz Parfaits :** Dans la plupart des cas, les gaz vérifient l'Equation d'Etat des Gaz Parfaits (EEGP) qui est une équation reliant la **pression P** du gaz, son **volume V**, sa **quantité de matière n** et sa **température T**.



#### Conversions « Pression » :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \text{ et } 1 \text{ hPa} = 10^2 \text{ Pa}$$

#### Conversion « Volume » :

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

#### Conversion « Température » :

$$T(\text{K}) = T(\text{°C}) + 273,15$$

► **Cas d'un mélange de gaz :** Considérons un volume  $V$  de gaz, contenant différentes quantités de matière  $n_i$  de differentes espèces chimiques, à la température  $T$ . Si la pression totale de ce mélange vaut  $P_{\text{TOT}}$ , on peut calculer la **pression partielle**  $P_i$  du gaz «  $i$  » (c'est-à-dire la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le même volume  $V$  et à la même température  $T$ ) par l'une des deux relations suivantes :



ou

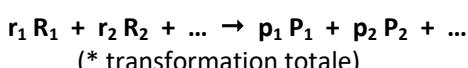


**Application 2 :** Estimer la pression partielle en dioxygène puis le nombre de molécules de dioxygène dans la salle de classe.

## II- Comment décrire l'évolution d'un système physico-chimique ?

### 1) L'équation chimique, modélisation de la transformation

Au cours d'une transformation chimique, il y a réorganisation des atomes d'une ou de plusieurs espèces chimiques (les réactifs  $\mathbf{R}_i$ ) avec rupture et/ou création de liaisons chimiques, ce qui conduit à la formation d'une ou de plusieurs nouvelles espèces chimiques (les produits  $\mathbf{P}_i$ ). Cette réorganisation des atomes est traduite par une **équation chimique**. On place généralement les espèces chimiques dont les quantités de matière diminuent (les réactifs) à gauche et les espèces chimiques dont les quantités de matière augmentent (les produits) à droite. Réactifs  $\mathbf{R}_i$  et produits  $\mathbf{P}_i$  sont séparés d'une flèche simple si la transformation est totale\* ou d'une flèche double si la transformation étudiée est non totale\*\* :



Les coefficients stœchiométriques  $r_i$  et  $p_i$  (positifs) indiquent dans quelles proportions les réactifs  $\mathbf{R}_i$  et les produits  $\mathbf{P}_i$  sont respectivement consommés et formés.

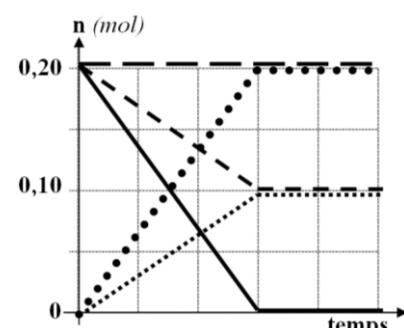
### 2) Avancement d'une réaction

#### a/ Etats initial, intermédiaire et final

On réalise un mélange contenant  $n_1 = 0,20 \text{ mol}$  de  $\text{Cu}_{(s)}$ ,  $n_2 = 0,20 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$  accompagnés de  $n_3 = 0,20 \text{ mol}$  d'ions  $\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ .



Le graphique ci-contre indique comment évoluent les quantités de matière de  $\text{Cu}_{(s)}$ ,  $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Ag}_{(s)}$  au cours du temps.



— — — —		
— — — —		
.....		
• • • • • •		
— — — —		

Le graphique précédent montre que le système physico-chimique évolue :

- ➔ d'un **état INITIAL** : la transformation chimique n'a pas encore commencé ;
- ➔ vers un **état FINAL** : les quantités de matière des espèces physico-chimiques intervenant dans l'équation chimique ont atteint une valeur constante ; la transformation chimique est terminée ;
- ➔ en passant par des **états INTERMEDIAIRES** : les quantités de matière des espèces physico-chimiques intervenant dans l'équation chimique varient.

### b/ Avancement et tableau d'avancement :

**L'AVANCEMENT d'une réaction** est une grandeur notée  $\xi$ , **homogène à une quantité de matière** (donc exprimée en mol). Il permet de déterminer la quantité de matière  $n_i$  de n'importe quelle espèce chimique du système dans un état INTERMEDIAIRE à partir de la quantité de matière  $n_i^0$  de cette espèce dans l'état INITIAL grâce aux relations suivantes :

Pour des réactions de type :



• Pour un REACTIF :

• Pour un PRODUIT :

#

#

#

On peut ainsi résumer l'évolution d'une transformation chimique entre l'état initial et l'état final via un **TABLEAU d'avancement** : dans celui-ci, chaque **case** indiquera la **quantité de matière** d'un réactif ou d'un produit dans l'état initial, dans un état intermédiaire ou dans l'état final.

☞ **Application 3** : Compléter le tableau d'avancement ci-dessous, relatif à la réaction étudiée au I-2.a) du cours.

(mol)	$Cu_{(s)}$	+	$2 Ag^{+}_{(aq)}$	→	$Cu^{2+}_{(aq)}$	+	$2 Ag_{(s)}$
Etat INITIAL							
Etat INTERMEDIAIRE							
Etat FINAL							

### c/ Avancement VOLUMIQUE et tableau d'avancement VOLUMIQUE :

Dans le cas de systèmes ne contenant que des **espèces dissoutes dans un volume de solution V constant**, il peut être plus pratique d'utiliser **l'AVANCEMENT VOLUMIQUE x (ou  $\xi_v$ ) de la réaction**, homogène à une concentration molaire (donc exprimée en mol.L<sup>-1</sup>) :

☞ **Définition :**

☞ **Relation avec les concentrations molaires :**

- $C_i^0$  = Concentration molaire initiale des réactifs  $R_i$  ou des produits  $P_i$  dans l'état INITIAL ;
- $C_i$  = Concentration molaire des réactifs  $R_i$  ou des produits  $P_i$  dans un état INTERMEDIAIRE ;

• Pour un REACTIF :

• Pour un PRODUIT :

Dans ce cas, on construira un **TABLEAU D'AVANCEMENT VOLUMIQUE** où chaque **case** indiquera la **concentration molaire** d'un réactif ou d'un produit au cours de la transformation chimique.

☞ **Application 4** : On réalise un mélange avec les concentrations initiales suivantes :

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = C_1 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}; [I^-]_0 = C_2 = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}; [SO_4^{2-}]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}; [I_2]_0 = C_3 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

(mol.L <sup>-1</sup> )	$S_2O_8^{2-}_{(aq)}$	+	$2 I^-_{(aq)}$	→	$2 SO_4^{2-}_{(aq)}$	+	$I_2_{(aq)}$
Etat INITIAL							
Etat INTERMEDIAIRE							
Etat FINAL							

### **3) Avancement FINAL d'une réaction**

L'avancement  $\xi$  peut prendre toutes les valeurs possibles depuis  $\xi = 0$  (état initial) jusqu'à une valeur finale  $\xi_F$  (état final). La valeur de  $\xi_F$  dépend de la nature de la transformation chimique étudiée :

#### **Cas des transformations TOTALES**

☞ **Application 5** : La réaction  $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$  est supposée TOTALE. Retrouver la composition finale d'un système physico-chimique initialement constitué de  $n_1 = 0,20 \text{ mol}$  de  $\text{Cu}_{(s)}$  et de  $n_2 = 0,20 \text{ mol}$  de  $\text{Ag}^{+}_{(aq)}$ .

Il arrive parfois que **les 2 réactifs soient limitants**, ce qui se traduit par une disparition totale de chacun d'eux dans l'état FINAL. Cela se produit si les deux réactifs en question ont été initialement introduits dans les mêmes proportions que les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique. On parle alors d'un **mélange STOECHIOMETRIQUE**.

☞ **Application 6** : On étudie toujours la réaction  $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$ . Quelle quantité de matière  $n_1'$  de  $\text{Cu}_{(s)}$  doit-on introduire initialement si le mélange contient initialement  $n_2' = 0,34 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ag}^{+}_{(aq)}$  et si l'on veut que le mélange initial soit stœchiométrique ?

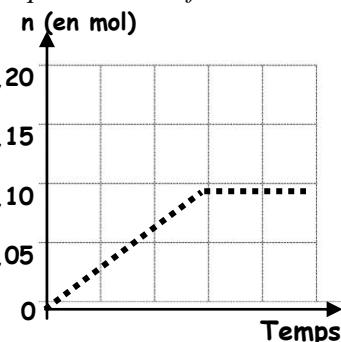
#### **Cas des transformations NON TOTALES**

Pour de telles transformations chimiques, l'état final est appelé « **état d'équilibre dynamique** » :

- **Macroscopiquement**, il semble ne plus y avoir d'évolution car les quantités de matière des différents constituants physico-chimiques sont constantes : c'est pourquoi on parle d'EQUILIBRE. L'avancement final  $\xi_F$  peut alors être noté  $\xi_{EQ}$  et sa valeur ne peut s'obtenir qu'expérimentalement ou grâce à la constante d'équilibre (voir III-1)).
- **Microscopiquement**, il y a en réalité une transformation permanente des réactifs en produits et des produits en réactifs, mais ces deux transformations ont lieu à la même vitesse, justifiant que les quantités de matière des réactifs et des produits restent constantes. C'est pourquoi on utilise le mot DYNAMIQUE.

☞ **Application 7** : On réalise un mélange contenant  $n_1^0 = 0,10 \text{ mol}$  de  $\text{CO}_2_{(g)}$  et  $n_2^0 = 0,20 \text{ mol}$  de  $\text{C}_{(s)}$ . Le graphique ci-contre indique la quantité de matière de monoxyde de carbone  $\text{CO}_{(g)}$  formé au cours du temps. Montrer que cette transformation est LIMITÉE puis déterminer la composition finale du système

(mol)	$\text{CO}_2_{(g)}$	+	$\text{C}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{CO}_{(g)}$
Etat initial (E.I.)					
Etat intermédiaire (E.int.)					
Etat final (E.F.)					



### **4) Taux d'avancement d'une réaction**

Pour un état initial donné, l'avancement  $\xi$  d'une réaction évolue entre une valeur nulle et une valeur  $\xi_F$ . Mais si on double les quantités de matière initiales du système, alors  $\xi$  évolue entre une valeur nulle et une nouvelle valeur de  $\xi_F$  qui sera le double de la précédente.

Autrement dit, **la valeur de l'avancement  $\xi$  dépend de l'état initial du système** : cette grandeur n'est donc pas adaptée pour comparer au premier coup d'œil deux systèmes de tailles différentes. Pour y remédier, on définit une nouvelle grandeur appelée **taux d'avancement**.

► Définition :

► Expression :

► Application 8 : Calculer le taux d'avancement final dans le système de l'Application 7.

### III- Comment prévoir l'évolution d'un système physico-chimique ?

#### 1) Le quotient réactionnel

##### a/ Définition

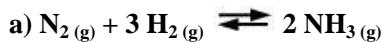
Le quotient réactionnel Q de la réaction  $r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightleftharpoons p_1 P_1 + p_2 P_2$  s'écrit :

(les coefficients  $a_i$  représentent les **activités** des différents constituants physico-chimiques définies dans le tableau ci-dessous)

$$Q = \frac{(a_{P_1})^{p_1} \times (a_{P_2})^{p_2}}{(a_{R_1})^{r_1} \times (a_{R_2})^{r_2}}$$

ESPECE PHYSICO-CHIMIQUE $A_i$		ACTIVITE $a_i$ (grandeur sans dimension)
(s)	Solide pur	
(l)	Liquide pur ou solvant	
(aq)	Soluté à la concentration $C_i$ (en mol.L <sup>-1</sup> ) dans une solution diluée	
(g)	Gaz parfait à la pression partielle $P_i$ (en bar)	

► Application 9 : Exprimer les quotients réactionnels Q associés aux équations chimiques ci-dessous.



##### b/ Valeur du quotient réactionnel dans un état d'EQUILIBRE

Dans le cas courant où la réaction met en jeu des espèces en solution et/ou des gaz, les activités des espèces varient au cours de la réaction, ce qui a pour conséquence que le quotient réactionnel Q varie également au cours de la transformation chimique. La **relation de Guldberg et Waage** indique la valeur particulière que prend le quotient réactionnel quand l'état final est un état d'EQUILIBRE (tous les constituants physico-chimiques de la transformation doivent donc être présents et leur quantité de matière ne doit plus évoluer).

Le quotient réactionnel à l'équilibre  $Q_{éq}$  de la réaction  $r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightleftharpoons p_1 P_1 + p_2 P_2$  s'écrit :

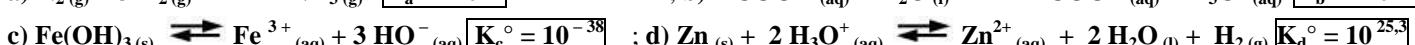
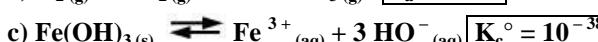
(les coefficients  $a_{i,éq}$  représentent les **activités** des différents constituants physico-chimiques **dans l'état d'EQUILIBRE**)

$$Q_{éq} = \frac{(a_{P_1,éq})^{p_1} \times (a_{P_2,éq})^{p_2}}{(a_{R_1,éq})^{r_1} \times (a_{R_2,éq})^{r_2}}$$

##### ► Relation de Guldberg & Waage :

##### ► Interprétation de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre :

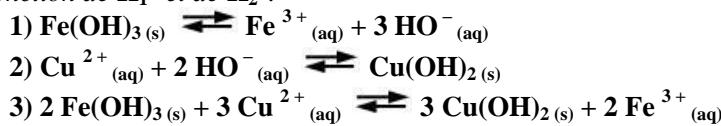
Généralement, les valeurs des constantes d'équilibre sont données dans les tables pour une température de 25 °C. Et selon la réaction envisagée, une constante d'équilibre peut prendre des valeurs très diverses. Par exemple :



Comparaison de $a_{\text{produits,}\text{éq}}$ et $a_{\text{réactifs,}\text{éq}}$ & Caractéristiques de l'état d'équilibre	
Comment interpréter une valeur de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ > 10^3$ ?	
Comment interpréter une valeur de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ << 10^{-3}$ ?	
Comment interpréter une valeur de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ \approx 1$ ?	

#### ► Valeur d'une constante d'équilibre d'une réaction (R1) combinaison linéaire de réactions (R2) et (R3) :

Application 10 : Exprimer les constantes d'équilibre  $K_1^\circ$ ,  $K_2^\circ$  et  $K_3^\circ$  associées aux équations chimiques ci-dessous. En déduire l'expression de  $K_3^\circ$  en fonction de  $K_1^\circ$  et de  $K_2^\circ$ .



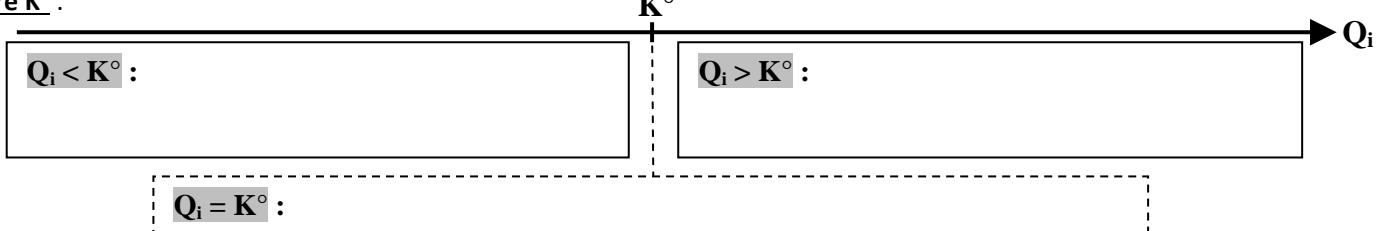
► Généralisation : Une équation de réaction (R3) est combinaison linéaire d'équations de réactions (R1) et (R2) si  $(R3) = a \times (R1) + b \times (R2)$  avec  $a$  et  $b$  deux nombres réels.

Dans ces conditions, la constante d'équilibre  $K_3^\circ$  s'exprime en fonction des constantes d'équilibre  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$  selon la relation suivante :

## 2) Le critère d'évolution spontanée

Lorsqu'un chimiste mélange différentes espèces chimiques, et particulièrement s'il mélange ET les réactifs ET les produits, il peut être intéressant pour lui de prévoir dans quel sens son système va évoluer ; autrement dit, savoir quelles espèces chimiques vont voir leur quantité de matière diminuer et lesquelles vont voir leur quantité de matière augmenter. Pour cela, on utilise le CRITERE D'EVOLUTION SPONTANEE ci-dessous qui compare le quotient réactionnel initial  $Q_i$  d'un système (valeur du quotient réactionnel calculé dans l'état initial) à sa constante d'équilibre  $K^\circ$ .

- Si le peut, tout système évolue spontanément de façon à atteindre un état final caractérisé par sa constante d'équilibre  $K^\circ$  :



- Si le système ne peut pas atteindre un état final caractérisé par sa constante d'équilibre :



Evidemment, si le système initial ne contient que des réactifs, il ne pourra évoluer que dans le sens DIRECT et inversement, si le système initial ne contient que des produits, il ne pourra évoluer que dans le sens INDIRECT.

Application 11 : On étudie la réaction chimique présentée dans le tableau d'avancement ci-contre, dont la constante d'équilibre à 25 °C vaut  $K^\circ = 10^{-10}$ .

(mol)	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^{+}_{(aq)}$	$+$	$\text{Cl}^{-}_{(aq)}$
E.I.	$n_1$		$n_2$		$n_3$
E.F.					

On réalise les différents mélanges initiaux ci-dessous dans  $V = 500 \text{ mL}$  de solution à 25 °C. Pour chaque cas, prévoir le sens d'évolution du système et décrire l'état final en quantités de matière.

a)  $n_1 = 10^{-4} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 10^{-6} \text{ mol}$

b)  $n_1 = 10^{-5} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

c)  $n_1 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 10^{-3} \text{ mol}$  ;  $n_3 = 10^{-3} \text{ mol}$

d)  $n_1 = 10^{-6} \text{ mol}$  ;  $n_2 = 0 \text{ mol}$  ;  $n_3 = 0 \text{ mol}$