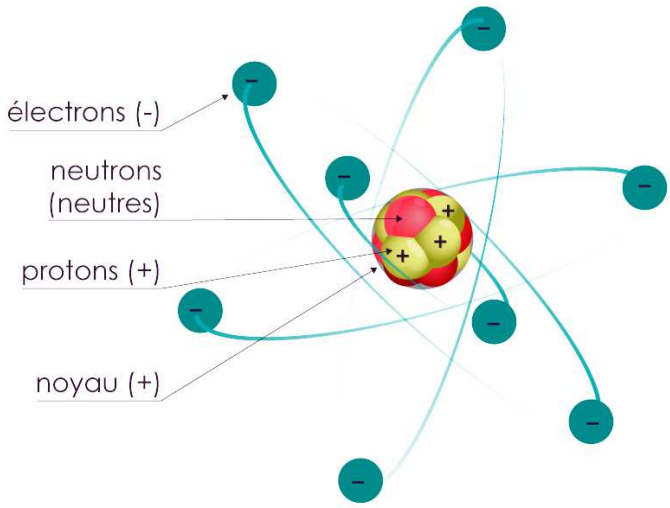
TRANSFORMATIONS CHIMIQUES D'UN SYSTÈME

I. ESPÈCES PHYSICO-CHIMIQUES

1. Constitution d'un atome

L'atome est le constituant de base de la matière.
Dans le noyau de l'atome (~ 10^{-15} m) se trouvent les protons (chargés positivement avec la charge +e = $1{,}6.10^{-19}$ C appelée charge élémentaire) et les neutrons (non chargés). L'ensemble des protons et des neutrons constitue les nucléons.
Les électrons (chargés négativement avec la charge -e) sont « localisés » autour du noyau. La zone dans laquelle on est quasiment sûr de trouver les électrons définit le rayon de l'atome (~ 10^{-10} m).
L'atome est neutre : il comporte autant d'électrons que de protons.



La masse de l'atome correspond à la masse de son noyau car les nucléons sont beaucoup plus massifs que les électrons : $m_P = m_N = 1{,}7.10^{-27}$ kg et $m_e = 9{,}1.10^{-31}$ kg (facteur 10^3)

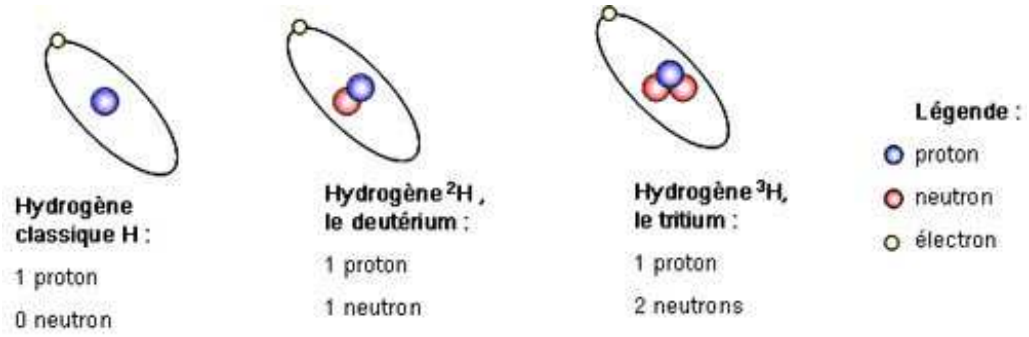
Le nombre de protons de l'atome appelé numéro atomique est noté Z.
A chaque valeur de Z correspond un élément chimique auquel on associe un nom et un symbole.
Exemples :
Z = 1 correspond à l'hydrogène (symbole $_1$H ou H) dont le noyau possède 1 proton
Z = 6 correspond au carbone (symbole $_6$C ou C) dont le noyau possède 6 protons.

Le nombre de neutrons au sein du noyau est noté N.
On appelle nombre de masse, noté A, la somme Z+N. Le nombre de masse correspond au nombre de nucléons (protons et neutrons).

Pour un élément de numéro atomique Z donné, on peut dénombrer des isotopes : ils ont en commun un nombre Z de protons identique (c'est le nombre Z qui définit l'élément) mais un nombre de neutrons N différent donc un nombre de masse A différent.

Exemple 1 : Les isotopes de l'uranium : ^{235}U et ^{238}U diffèrent par leur nombre de neutrons. ^{238}U est l'isotope le plus abondant sur Terre et ^{235}U est un isotope fissile utilisé pour les réactions de fission nucléaire dans les centrales électriques.

Exemple 2 : Isotopes de l'hydrogène



2. Molécules

Une molécule est l'association de plusieurs atomes. C'est un édifice polyatomique neutre.

Elle est caractérisée par sa formule brute qui renseigne sur sa composition atomique : elle permet de savoir de quels atomes est constituée la molécule et en quelle quantité (indice noté à droite du symbole de l'élément).

Exemple : La molécule d'eau H_2O est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène.

3. Ions

Un atome ou un groupement d'atomes peut perdre ou gagner des électrons pour gagner en stabilité.

Un atome ou un groupement d'atomes qui a gagné un ou plusieurs électrons sur sa couche externe est un ion chargé négativement, appelé anion.
Un atome ou un groupement d'atomes qui a perdu un ou plusieurs électrons est un ion chargé positivement appelé cation.

Exemples : Ion monoatomique sodium Na^+, ion polyatomique sulfate SO_4^{2-}

4. Corps purs

Un corps pur est un corps constitué d'une seule espèce chimique (atome ou molécule).

Ce corps pur est dit corps pur simple s'il n'est constitué que d'un seul élément chimique.

Exemples : $Fe_{(s)}$, $H_{2(g)}$

Dans le cas contraire c'est un corps pur composé.

Exemples : H_2O

5. Solutions aqueuses

La dissolution d'un solide dans l'eau conduit à une solution aqueuse.
Les constituants de cette solution sont des espèces dissoutes appelées solutés.
L'eau constitue le solvant.

La concentration molaire $[A_i]$ d'une espèce dissoute A*i* s'exprime en $mol.L^{-1}$ et s'écrit :

$$[A_i] = \frac{n_{Ai}}{V}$$

où n_{Ai} est la quantité de matière du soluté A_i (en mol) et V est le volume de la solution (en L).

Rappel : 1 mole = $6{,}02.10^{23}$ entités
Constante d'Avogadro $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$: elle représente le nombre d'entités dans une mole.

On note C° = 1 $mol.L^{-1}$ la concentration standard.

6. Systèmes gazeux

On considère que les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

Les grandeurs pression, volume, température et quantité de matière totale d'un système gazeux sont reliées par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = n_{tot,gaz}RT\ .$$

P s'exprime en pascals (Pa), *V* en m^3, $n_{tot,gaz}$ en moles (mol), *T* en kelvins (K), et $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

La pression partielle P_i d'un constituant gazeux A_i du système est définie comme la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume total *V* du système à la température *T* considérée.
Dans le modèle du gaz parfait :

$$Pi\ V = n_{Ai}\ RT\ .$$

La pression totale d'un mélange de gaz est la somme des pressions partielles de chacun des gaz le constituant.

$$P = \sum P_i$$

On définit la fraction molaire x_i d'un constituant gazeux A*i* dans un mélange gazeux par la relation :

$$x_i = \frac{n_{Ai}}{n_{tot,gaz}}$$

On peut alors écrire la pression partielle du constituant A_i sous la forme :

$$P_i = x_i P$$

On note P° = 1 bar = 10^5 Pa la pression standard.

7. Systèmes solides

Les solides seront toujours purs dans leur phase.
On ne définit donc pas de concentration pour les solides.

II. LA RÉACTION CHIMIQUE

1. Définition

A chaque transformation chimique est associée une réaction chimique qui modélise cette transformation à l'échelle macroscopique.
On fait un bilan thermodynamique macroscopique du système entre l'état initial et l'état final sans prendre en compte les interactions entre les atomes à l'échelle microscopique.

2. Modélisation de la transformation chimique par une réaction chimique

Lors d'une réaction chimique, il y a conservation :
- de la matière : c'est-à-dire conservation de la nature et du nombre des atomes mis en jeu (et donc conservation de la masse)
- des charges mises en jeu.

Ceci conduit à écrire l'équation de la réaction.

Cette écriture se fait en 2 étapes :

1) On place de part et d'autre d'un signe égal :

A gauche : Les formules brutes des réactifs en précisant en indice leur état physique ((s), (l) ou (g) ou (aq) pour les solutés en solution aqueuse) ;
A droite les formules brutes des produits obtenus en précisant en indice leur état physique.

Remarque : Les espèces spectatrices sont des espèces présentes dans le milieu réactionnel mais qui ne réagissent pas. Il est inutile de les faire figurer dans l'équation de la réaction. Ces espèces garantissent l'électro-neutralité du milieu réactionnel. Les ions potassium K^+, sodium Na^+, sulfate SO_4^{2-} sont très souvent des ions spectateurs.

2) On respecte la conservation de la matière et de la charge en équilibrant l'équation chimique : pour cela on utilise des coefficients stoechiométriques qui permettent d'ajuster le nombre des atomes et des charges afin de respecter ces lois de conservation.

Exemples : Ecrire les équations-bilan équilibrées des réactions suivantes :

a) Le Fer solide et le dioxygène gazeux réagissent pour former de l'oxyde de fer solide Fe_2O_3

b) : Le méthane CH_4 gazeux brûle dans le dioxygène pour former de l'eau et du dioxyde de carbone gazeux (réaction de combustion complète)

c) Les ions Argent Ag^+ et les ions phosphate PO_4^{3-} précipitent en solution aqueuse pour former un précipité solide de phosphate d'argent.

Remarque : Lors de cette dernière réaction on mélange une solution de chlorure d'argent (Ag^+,Cl^-) et une solution de phosphate de potassium (K^+,PO_4^{3-}). Les ions chlorure et potassium n'interviennent pas dans la réaction. Ils sont présents pour garantir l'électro-neutralité des solutions aqueuses utilisées.

III. ETAT FINAL D'UN SYSTÈME SIÈGE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

1. Deux états finaux possibles

L'état final du système est atteint lorsque le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique.

- La transformation est totale si elle s'achève lorsque l'on a consommation totale d'un des réactifs (appelé réactif limitant).

- La transformation est limitée (non totale ou équilibrée) lorsque l'évolution macroscopique du système s'arrête alors qu'aucun des réactifs n'a totalement disparu. L'état final est un état d'équilibre chimique, où réactifs et produits coexistent.
  Cet état final correspond à un équilibre dynamique dans lequel la réaction dans le sens direct consomme les réactifs aussi vite que la réaction dans le sens indirect les recrée.

2. Constante d'équilibre et activités

Une réaction chimique est caractérisée par sa constante d'équilibre qui relie les activités à l'équilibre des différentes espèces chimiques apparaissant dans l'équation de la réaction.

Dans le cas de l'équilibre ci-dessous :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... = ... + \nu_N A_N$$

La constante d'équilibre K_{eq} de la réaction est donnée par la loi de Guldberg et Waage :

$$K_{eq} = Q_{r,eq} = \prod \left((a_i)_{eq} \right)^{\pm \nu_i}$$

On affecte une puissance positive aux activités des produits et une puissance négative à celles des réactifs.
On l'appelle aussi loi d'action de masse.

Remarque : La constante d'équilibre d'une réaction dépend de la température.
Les constantes d'équilibre sont tabulées à la température T = 298 K.

Les expressions des activités des entités chimiques sont listées dans le tableau ci-dessous :

Etat du constituant	activité
Gaz parfait pur ou en mélange	$a_k(T) = \frac{p_k(T)}{P^\circ}$ avec $p_k(T)$ pression partielle du constituant k dans le mélange gazeux
Liquide ou solide pur à T	$a_k = 1$
Soluté à la concentration C à T	$a_k(T) = \frac{C_k}{C^\circ}$ avec $C_k(T)$ concentration du constituant k dans la solution
Solvant à la température T	$a_k = 1$

Exemples : Ecrire les constantes d'équilibre des réactions de la partie II en fonction des activités des réactifs et des produits.

IV. EVOLUTION D'UN SYSTÈME SIÈGE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

1. Introduction sur un exemple et définition de l'avancement

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac.

Remplissons le tableau d'avancement de cette réaction :

Réaction	$N_{2(g)}$ +	$3\ H_{2(g)}$ =	$2\ NH_{3(g)}$
Etat initial	n_0	n_1	0
Avancement quelconque	$n_0 - \xi$	$n_1 - 3\xi$	2ξ

Les quantités de matière de diazote et de dihydrogène qui réagissent sont liées : $n_{H2reagi} = 3\ n_{N2reagi}$

On note $\xi = n_{N2reagi}$ le nombre de moles de diazote (coefficient stoechiométrique égal à 1) qui ont réagi.

Cette quantité ξ (exprimée en mol) est appelée avancement de la réaction et on peut exprimer les quantités de matière de chacun des réactifs et du produit en fonction de cette même grandeur ξ.

C'est une grandeur positive qui permet de décrire l'état du système au cours de la transformation chimique. Il est nul dans l'état initial et évolue jusqu'à une valeur finale ξ_f (lorsque le système n'évolue plus macroscopiquement).

2. Réaction totale

La transformation est totale si elle s'achève parce que l'on a consommation totale d'un des réactifs (appelé réactif limitant). L'avancement ξ augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale ξ_{max} permise par les quantités introduites.

Exemple 1 : Combustion du méthane $CH_{4(g)}$ dans le dioxygène $O_{2(g)}$

Réaction	$CH_{4(g)}$ +	$2\ O_{2(g)}$ =	$CO_{2(g)}$ +	$2\ H_2O_{(g)}$
Etat initial	1 mole	1 mole	0	0
Avancement quelconque	$1 - \zeta$	$1 - 2\zeta$	ζ	2ζ

Le réactif limitant est le dioxygène. L'avancement maximal vaut donc $\xi_{max} = 0{,}5$ mol.

3. Réaction équilibrée

Une réaction est limitée (ou équilibrée) lorsque l'avancement final ξ_f n'atteint pas la valeur maximale ξ_{max}. L'évolution macroscopique du système s'arrête alors qu'aucun des réactifs n'a totalement disparu. L'état final est un état d'équilibre chimique, où réactifs et produits coexistent : $\xi_f = \xi_{éq}$ et peut être calculé à partir de la constante d'équilibre de la réaction.

Exemple : réaction de l'acide acétique CH_3COOH avec l'eau.

Réaction	$CH_3COOH_{(aq)}$ + $H_2O_{(l)}$ =	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$
Etat initial	1 mole excès	0	0
Avancement quelconque	1 - ζ excès	ζ	ζ

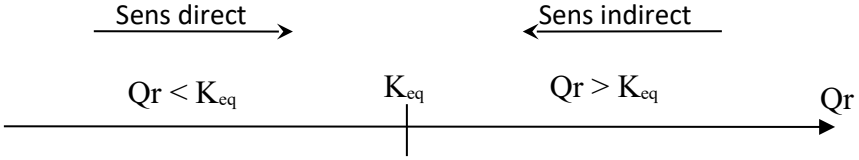
La constante d'équilibre de cette réaction à T = 298 K est $K_{eq} = 10^{-4,8}$ et le volume de la solution est V = 1 L.
Déterminer la valeur maximale ξ_{max} de l'avancement ainsi que la valeur $\xi_{éq}$ de l'avancement à l'équilibre.
Conclure sur le caractère total ou équilibré de cette réaction.

4. Critère d'évolution spontanée

Le quotient de réaction Q_r de la réaction pour un avancement ξ quelconque se calcule comme une constante d'équilibre mais en considérant les activités des constituants à l'avancement considéré.

- Si $Qr < K_{eq}(T)$, le système évolue dans le sens direct de l'équation de réaction (de la gauche vers la droite) ;
- Si $Qr > K_{eq}(T)$, le système évolue dans le sens indirect de l'équation de réaction (de la droite vers la gauche) ;
- Si $Qr = K_{eq}(T)$, le système est à l'équilibre.

Synthèse sur les critères d'évolution spontanée et d'équilibre :



Exercice d'application :

On donne (à 25 °C) la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction suivante :

$$Pb^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} = PbSO_{4(s)} \qquad K_{eq}(25\ °C) = 1{,}6.10^{-3}\ .$$

On souhaite prévoir s'il y a précipitation dans le cas d'une solution aqueuse contenant une masse de 50 mg d'ions plomb Pb^{2+} et une masse de 250 mg d'ions sulfate SO_4^{2-}.
On donne M(Pb) = 207 g.mol^{-1} et M(SO_4^{2-}) = 96,1 g.mol^{-1}.

Extrait du programme relatif à ce chapitre :

7. Transformation de la matière

L'objectif de cette partie est d'amener les étudiants à mobiliser de manière autonome les notions et modèles pour décrire, au niveau macroscopique, un système physico-chimique et son évolution. Il convient que les problématiques abordées, les illustrations et les applications prennent largement appui sur des transformations chimiques rencontrées dans la vie quotidienne, au laboratoire, en milieu industriel ou dans le monde du vivant.

Les concepts développés permettent l'étude quantitative de l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique, à partir d'une modélisation par une seule réaction chimique. Cette réaction est décrite de manière symbolique par une équation de réaction à laquelle est associée une constante thermodynamique d'équilibre. Il s'agit de prévoir le sens d'évolution de systèmes homogènes ou hétérogènes et de déterminer leur composition dans l'état final.

Ces études portent plus spécifiquement sur les transformations chimiques en solution aqueuse notamment sur des transformations modélisées par des réactions acide-base et d'oxydo-réduction. Ces dernières interviennent dans de nombreux développements technologiques et lors d'analyses de qualité et de conformité : générateurs électrochimiques, traitement des eaux, analyses environnementales, lutte contre la corrosion… On évite tout calcul inutile de concentration et de pH, en privilégiant l'utilisation des diagrammes de prédominance ou de distribution pour valider le choix de la réaction qui modélise au mieux la situation. Aucune formule de calcul de pH n'est exigible.

Les choix pédagogiques relatifs au contenu des séances de travail expérimental contribuent à contextualiser ces enseignements et constituent une nouvelle occasion d'aborder la thématique « Mesure et incertitudes ». Les titrages sont étudiés exclusivement en travaux pratiques dans le cadre de situations authentiques présentant un intérêt en termes d'analyses.

Notions et contenus	Capacités exigibles
7.1 Transformations chimiques d'un système	
Espèces physico-chimiques. Entités chimiques.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système et leur quantité de matière. Attribuer à une espèce physico-chimique une formule brute et un état physique.
Modélisation d'une transformation au niveau macroscopique par une réaction : équation de réaction.	Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique.
État final d'un système siège d'une transformation : transformation totale ou non totale, équilibre chimique.	Distinguer une transformation totale d'une transformation aboutissant à un état d'équilibre chimique. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure, en phase condensée ou très diluée en

	solution aqueuse. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées.
Évolution d'un système, siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient de réaction, constante thermodynamique d'équilibre. Critère d'évolution spontanée, état final.	Déterminer le quotient de réaction dans l'état initial et dans l'état final, à partir de données. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique. Déterminer la composition chimique 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. **Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre.**