

Chapitre C1 : Description d'un système chimique, évolution vers un état d'équilibre

Plan du cours

I. Système physico-chimique	1
I. 1 - Qu'est-ce qu'un système physico-chimique ?	1
I. 2 - Notion de phase	2
I. 3 - Quantifier le contenu d'un système physico-chimique	3
II. Transformation chimique d'un système	4
II. 1 - Équation chimique d'une transformation chimique	4
II. 2 - Réaction totale VS réaction renversable	5
II. 3 - Constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction renversable	5
III. Évolution d'un système physico-chimique d'un état initial vers un état final	7
III. 1 - Quotient de réaction	7
III. 2 - Critère d'évolution d'une réaction chimique	7
III. 3 - Rappels sur l'avancement molaire et l'avancement volumique d'une réaction chimique	8
III. 4 - Les différents cas à savoir traiter en fonction de la valeur de la constante d'équilibre	9

I. Système physico-chimique

I. 1 - Qu'est-ce qu'un système physico-chimique ?



Définition n°1 : Constituant physico-chimique

▷ Un constituant physico-chimique est un constituant chimique dont on précise l'état physique.



Exemples



Définition n°2 : Système physico-chimique

▷ Un système physico-chimique est un système constitué d'un ensemble de constituants physico-chimiques, susceptibles d'évoluer par une ou plusieurs transformations physiques (changement d'état) ou chimique (réaction chimique).



Exemples

La description d'un système physico-chimique nécessite d'expliciter :

- sa composition chimique, c'est-à-dire ses constituants ;
- des paramètres physiques appelés paramètres d'état : sa pression P , sa température T , son volume V ...
- la connaissance de la nature de la phase ou des phases du système physico-chimique etc.

I. 2 - Notion de phase

▷ Avant d'expliquer la notion de phase, il faut revenir sur la notion de paramètres intensifs et extensifs sûrement étudiés au lycée, et que nous aurons l'occasion de revoir en thermodynamique.



Définition n°3 : Paramètre intensif



Exemples



Définition n°4 : Paramètre extensif



Exemples



Définition n°5 : Phase



Exemple



Définition n°6 : Système homogène, système hétérogène (rappels de 2nde)

▷ Un système est dit homogène lorsqu'il est constitué d'une seule phase et hétérogène lorsqu'il est constitué de plusieurs phases.



Remarques

- Tous les constituants présents à l'état gazeux peuvent se mélanger au sein de la phase gazeuse : celle-ci est donc souvent unique.
- Le nombre de phases liquides dépend de la miscibilité des constituants à l'état liquide. Exemple : eau-huile (non-miscible), eau-alcool (miscible).
- Les constituants à l'état solide ne se mélangent pas : il y a autant de phases solides que de constituants à l'état solide.

I. 3 - Quantifier le contenu d'un système physico-chimique

▷ Lors de votre scolarité au lycée, vous avez vu de nombreuses formules reliant quantité de matière, masse, masse molaire, volume, concentration etc. Voici un tableau récapitulatif qui résume les formules incontournables et jugées acquises à ce moment de l'année. ❤

Quantité de matière	
Concentration en masse	
Concentration en quantité de matière	
Volume molaire	

avec :

—
—
—
—
—

▷ Nous allons compléter notre boîte d'outils de description quantitative en rajoutant deux nouvelles grandeurs : la fraction molaire et la pression partielle dans un système gazeux.

I. 3. a) Fraction molaire

▷ On considère un système homogène de volume V , de pression P , composé d'un mélange de N constituants physico-chimiques A_i de quantité de matière n_i . La quantité de matière totale du système est définie par :

Dans une phase φ (solide, liquide ou gazeuse), la composition est déterminée par les fractions molaires.

**Définition n°7 : Fraction molaire****Remarques**

—
—
—

**Exemple**

I. 3. b) Pression partielle dans un système gazeux

▷ On considère un mélange idéal de N gaz parfaits notés A_i de quantité de matière n_i dans un volume V à la température T .



Définition n°8 : Pression partielle



Remarques

—
—
—
—



Propriété n°1 : Lien entre la pression partielle et la pression totale du système



Démonstration :

II. Transformation chimique d'un système

II. 1 - Équation chimique d'une transformation chimique

▷ On modélise une transformation chimique par une ou plusieurs équations de réaction. Considérons la transformation chimique suivante : transformation de l'ammoniac par réaction entre le diazote et le dihydrogène (procédé de HABER-BOSCH).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

**Propriété n°2 : Écriture formelle d'une équation de réaction****II. 2 - Réaction totale VS réaction renversible**

▷ Un symbolisme est important en chimie lorsqu'il s'agit d'écrire une équation de réaction modélisant une transformation chimique. Il convient donc de l'apprendre par cœur.

Symbole	Signification	Exemple
=	Les coefficients stœchiométriques sont ajustés. L'équation de réaction ne traduit pas forcément une réaction chimique.	
→	La réaction est totale, le processus non renversible	
⇌	La réaction est renversible : réactifs et produits coexistent à l'équilibre	

II. 3 - Constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction renversible

▷ Lorsque la réaction chimique atteint un état d'équilibre, les réactifs et les produits coexistent dans le réacteur. Les proportions dans lesquelles coexistent les réactifs et les produits à l'équilibre thermodynamique sont liées par la loi de GULDBERG ET WAAGE (ou loi d'action de masse). Avant d'exposer cette loi, il convient de détailler la notion d'activité.

II. 3. a) Activité

▷ On note a_i l'activité d'un constituant chimique A_i (lorsque $i \in \{1, \dots, N\}$). a_i est une grandeur sans dimension. Le tableau ci-après est à connaître par cœur. ♥

	Système	Constituants	Valeur de l'activité
Corps pur			
Mélange			

II. 3. b) Loi de Guldberg et Waage (ou loi d'action de masse)



Propriété n°3 : Loi de Guldberg et Waage (ou loi d'action de masse)



Remarque

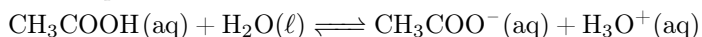
▷ Cette relation indique pour toute réaction renversible, les proportions dans lesquelles coexistent les réactifs et les produits à l'équilibre. Cette relation ne s'applique pas à l'état final dans le cas où la réaction est totale.



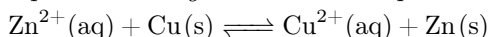
Application n°1 : Détermination de quelques constantes d'équilibre

▷ Dans chaque situation, déterminer l'expression littérale des constantes d'équilibre associées aux réactions chimiques renversables.

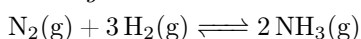
1. *Phase aqueuse*



2. *Équilibre hétérogène en milieux aqueux*



3. *Phase gazeuse*



Propriété n°4 : Interprétation de la valeur de $K^\circ(T)$

- Si $K^\circ(T) \gg 1$, l'équilibre est en général fortement déplacé dans le sens direct ($\rightarrow$).
On écrit en général $K^\circ(T) \gg 1$ pour $K^\circ(T) > 10^4$: la réaction est **quasi-totale**.
- Si $K^\circ(T) \ll 1$, l'équilibre est en général fortement déplacé dans le sens inverse/indirect ($\leftarrow$).
On écrit en général $K^\circ(T) \ll 1$ pour $K^\circ(T) < 10^{-4}$: la réaction est **quasi-nulle**.
- Dans les autres cas, la réaction est dite **limitée**.

III. Évolution d'un système physico-chimique d'un état initial vers un état final

III. 1 - Quotient de réaction



Propriété n°5 : Quotient de réaction

▷ Soit une réaction renversible et équilibrée associée à une équation de réaction : $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$.

Le quotient de réaction Q_r est une grandeur sans dimension qui caractérise un système chimique en réaction dans un état donné. Sa valeur au cours de la réaction nous renseigne sur l'évolution du système considéré. Son expression dépend de l'équation bilan de la réaction. Le quotient de réaction est défini par la relation :



Remarques

- ▷ Il faut bien entendu **savoir différencier** quotient de réaction et constante d'équilibre :
- La constante équilibre est le quotient de réaction pris à l'équilibre ($K^\circ(T) = Q_{r,eq}$).
 - La constante d'équilibre dépend exclusivement de la température alors qu'un quotient de réaction dépend de la température, de la pression et de la composition du système (il peut être considéré à n'importe quelle étape de la transformation!).

III. 2 - Critère d'évolution d'une réaction chimique



Propriété n°6 : Critère d'évolution d'une réaction chimique (rappel de Terminale Spé)

▷ la comparaison du quotient de réaction de la constante d'équilibre, permettent de connaître le sens d'évolution spontanée du système.

1. Si le quotient de réaction Q_r est égal à la constante d'équilibre $K^\circ(T)$, le système, déjà équilibré, n'évolue pas.
2. Si le quotient de réaction Q_r est différent de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$, le système évolue spontanément vers son état équilibre. (Si $Q_r < K^\circ(T)$ évolution dans le sens direct, sinon évolution dans le sens indirect).

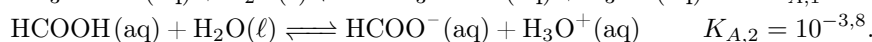
De façon générale, le système évolue de façon à ce que le quotient de réaction Q_r se rapproche de la valeur de $K^\circ(T)$.



Application n°2 : Quel sens d'évolution ?

▷ Considérons la réaction équilibrée : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{HCOOH}(\text{aq})$.

Données à 298 K :



Prévoir le sens de l'évolution spontanée si l'on part de :

1. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{HCOO}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HCOOH}]_i = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{HCOO}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HCOOH}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HCOO}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HCOOH}]_i = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

III. 3 - Rappels sur l'avancement molaire et l'avancement volumique d'une réaction chimique

▷ À cause de la transformation, les quantités de matière varient, mais ce qu'indique l'équation bilan est que ces variations ne sont pas indépendantes les unes des autres : ces liens sont explicités par un tableau d'avancement. L'avancement molaire de réaction est noté ξ ($[\xi] = \text{mol}$).



Application n°3 : Expression de l'avancement molaire d'une réaction

▷ Considérons le procédé de HABER-BOSCH qui consiste à transformer du dihydrogène et du diazote en ammoniac suivant la réaction : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$.

- Q 1. Dresser le tableau d'avancement de la réaction en ne considérant que l'état initial et un état intermédiaire à l'instant t .
- Q 2. Exprimer la quantité de matière $n_{\text{H}_2}(t)$ du dihydrogène à l'instant t en fonction de sa quantité de matière initiale $n_{\text{H}_2}(0)$, de l'avancement $\xi(t)$ et de son coefficient stoechiométrique algébrique ν_{H_2} .
- Q 3. En déduire l'expression de l'avancement molaire $\xi(t)$ d'une réaction chimique dans le cas général pour un constituant physico-chimique A_i .



Définition n°9 : Avancement molaire d'une réaction chimique

▷ Dans le cas où toute la réaction a lieu dans **une seule phase**, il est souvent intéressant de construire le tableau d'avancement non pas en quantité de matière mais directement en concentration : comme il n'y a qu'une phase donc un seul volume V , alors pour toute espèce chimique A_i , on a $n_i = [A_i] \cdot V$.



Définition n°10 : Avancement volumique d'une réaction chimique



Attention !

▷ Les notations diffèrent (malheureusement !) de celles que vous avez rencontrées au lycée, où x désignait l'avancement molaire ... c'est-à-dire ξ en notation de CPGE.



Propriété n°7 : Valeur de l'avancement molaire à l'équilibre (pour une réaction chimique équilibrée ou totale)

1. Si la réaction est équilibrée, l'avancement final ξ_f est déterminé par la relation $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ où ξ_{eq} est donné par la constante d'équilibre K° .
2. Si la réaction est totale, l'évolution prend fin quand l'un des réactifs a disparu. Il s'agit du réactif limitant, et on a $\xi_f = \xi_{\text{max}}$.
3. Enfin, on définit le rendement d'une réaction comme $\rho = \frac{\xi_{\text{eq}}}{\xi_{\text{max}}}$.

▷ Pour une réaction totale, $\rho = 1$, et pour une réaction équilibrée, $0 \leq \rho < 1$.

III. 4 - Les différents cas à savoir traiter en fonction de la valeur de la constante d'équilibre

Cas n°1 : Cas d'une réaction unique et renversible

Dans ce cas, on ne peut faire aucune hypothèse et il faut mener les calculs à bout, même s'ils sont pénibles...

**Application n°4 : Calcination du carbonate de calcium**

▷ Le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ est le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre. La chaux vive CaO est obtenue par une réaction de calcination à 1100 K : $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. La constante d'équilibre de la réaction à cette température vaut $K^\circ = 0,20$. Dans un récipient indéformable de volume V , vidé au préalable de son air et maintenu à température constante (c'est un exercice théorique ...), on introduit $n = 0,10$ mol de carbonate de calcium.

Q 1. Déterminer la composition du système à l'état final et la pression régnant dans le réacteur pour $V = 10$ L.

Donnée : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q 2. Même question pour $V = 100$ L.

Cas n°2 : Cas où la constante d'équilibre est grande devant 1 (approximation de transformation quasi-totale)

Plutôt qu'une résolution analytique exacte ou numérique, il est également possible pour certaines valeurs de K° de déterminer l'avancement à l'équilibre par approximation. Lorsque $K^\circ > 10^3 - 10^4$ et que l'équilibre est atteint, la transformation peut généralement être considérée comme quasi-totale.

**Méthode : Étude d'une transformation quasi-totale**

1. Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_{\text{eq}} \simeq \xi_{\text{max}}$, sauf celle du réactif limitant.
2. Utiliser la loi d'action de masse pour calculer la quantité de matière finale du réactif limitant dans le cadre de l'approximation (c'est-à-dire en utilisant les valeurs approchées des concentrations).
3. Valider l'hypothèse quasi-totale, en vérifiant qu'elle est très inférieure à toutes les autres.

**Application n°5 : Réaction entre l'acide éthanóïque et l'ammoniac**

▷ Considérons la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$ qui a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{4,4}$. À l'état initial, les concentrations en CH_3COOH et NH_3 sont respectivement $C_1 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q 1. Identifier le réactif limitant de la transformation et déterminer toutes les concentrations à l'équilibre hormis la sienne.

Q 2. Déterminer la concentration à l'équilibre du réactif limitant.

Pour se convaincre au moins sur un exemple de la validité de l'approximation, nous allons maintenant procéder à un calcul exact.

Q 3. Écrire l'équation polynômiale vérifiée par x_{eq} .

Q 4. Une résolution numérique de cette équation donne $x_{\text{eq}} = 0,999\,92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure sur la pertinence de l'approximation.

Cas n°3 : Cas où la constante d'équilibre est petite devant 1 (approximation de transformation peu déplacée)

Lorsque $K^\circ < 10^{-3} - 10^{-4}$ et que l'équilibre est atteint, la réaction peut généralement être considérée comme peu avancée ou peu déplacée.

**Méthode : Étude d'une transformation peu déplacée**

▷ Cette méthode est analogue à une transformation quasi-totale : on considère que $\xi_{\text{eq}} \ll n_i$. Des simplifications s'opèrent alors lors de l'utilisation de la loi d'action de masse.



Application n°6 : L'iodure de plomb, un pigment utilisé par les impressionnistes

▷ L'iodure de plomb (II) étant composé une organique de formule PbI_2 . C'est un solide jaune brillant à température ambiante qui devient rouge, briqué en entre parenthèses de façon réversible) en le chauffant. Au XIXème siècle, ce composé synthétique était utilisé par les impressionnistes comme pigment. On place une quantité de matière $n_1 = 0,10$ mol de plomb au contact d'un volume $V = 0,10$ L d'eau. Une réaction de dissolution se produit alors, de constante d'équilibre $K_s = 6,3 \times 10^{-9}$ (à 25°C).

- Q 1.** Écrire l'équation modélisant la dissolution de l'iodure de plomb (II) dans l'eau.
- Q 2.** Dresser le tableau d'avancement de cette réaction chimique.
- Q 3.** Déterminer la composition finale du système.