

Transformations chimiques

I Systèmes physico-chimiques

1 Définitions

a Espèce chimique

Au niveau microscopique, la matière étudiée en chimie est constituée d'**entités chimiques** : atomes, ions, molécules. Ces entités ont un nom et une formule qui leur est propre.

Une collection d'entités chimiques identiques est nommé espèce chimique. On lui donne le même nom et la même formule que les entités.

Ex :

- l'argon est une collection d'atomes d'argon Ar,
- le chlorure est une collection d'ions chlorure Cl^- ,
- l'eau est une collection de molécules d'eau H_2O .

b Cas des composés ioniques

Les ions positifs (cations) et négatifs (anions) s'assemblent pour former des ensembles **neutres**. Ces composés constituent une espèce chimique en soi. Son nom est formé par la combinaison des noms des ions, dans l'ordre anion, "de", cation.

Ex :

- le chlorure de sodium est constitué des ions chlorure Cl^- et sodium Na^+ ,
- l'hydroxyde de calcium est constitué des ions hydroxyde HO^- et calcium Ca^{2+} .

La formule d'un composé ionique ne fait pas apparaître les charges des ions, juste leurs proportions au sein du composé. On note le symbole du cation en premier (inverse du nom).

Ex :

- le chlorure de sodium est NaCl (autant d'ions Na^+ et Cl^- pour assurer la neutralité),
- l'hydroxyde de calcium est $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2 fois plus d'ions HO^- que Ca^{2+}).

c Système chimique

Un système physico-chimique, ou plus simplement système chimique, est l'ensemble des entités chimiques présentes dans une certaine région de l'espace, délimitée par une surface géométriquement bien définie, qui marque la frontière entre le système et le milieu extérieur. C'est souvent un récipient.

Un système chimique est constitué d'une ou plusieurs **phases** : région de l'espace où les propriétés physico-chimiques sont uniformes (ou varient continûment). Dans une phase la matière est dans un même état physique (solide, liquide ou gazeux) mais un système peut contenir plusieurs phases non miscibles du même état.

On note la phase dans laquelle se trouve une espèce chimique donnée à la suite de sa formule : (s) pour solide, (ℓ) pour liquide, (g) pour gazeux.

Dans le cas des solutions aqueuses, le solvant est $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et les solutés sont notés (aq).

Ex : une solution de chlorure de sodium contient les espèces $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$.

2

Description

Pour décrire un système physico-chimique, on indique l'ensemble des espèces chimiques présentes, avec leur phase, ainsi que sa température, sa pression (souvent ce sont les paramètres ambiants et on ne les mentionne pas).

Pour une description quantitative, on indique également la quantité de matière n de chaque espèce, ou toute grandeur qui lui est reliée.

a

Espèce en phase condensée (liquide ou solide)

La quantité de matière est liée à la masse m et au volume V :

$$n = \frac{m}{M} \quad n = \frac{\rho V}{M}$$

où M est la masse molaire de l'espèce chimique et ρ sa masse volumique.

Si la phase est un mélange de plusieurs espèces miscibles, on peut donner les fractions volumiques ou molaires de chacune. La **fraction molaire** de l'espèce A_k est :

$$x(X_k) = \frac{n(X_k)}{n_{\text{tot}}}$$

b

Espèce en phase gazeuse

La quantité de matière n d'un gaz dépend de sa pression P , de sa température T et de son volume V . On utilise le **modèle du gaz parfait** qui décrit un gaz infiniment dilué (voir premier chapitre de thermodynamique).

$$\text{Loi des gaz parfaits : } PV = nRT$$

où $R \approx 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

Lorsqu'une phase gazeuse contient plusieurs espèces, on définit pour chacune sa **pression partielle** : c'est la pression qu'aurait cette espèce si elle était seule dans la phase.

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, l'ensemble est aussi un gaz parfait :

- la pression partielle d'une espèce A_i dans un tel mélange est $p(X_k) = \frac{n(X_k)RT}{V}$
- la pression totale du mélange est $P = \frac{n_{\text{tot}}RT}{V}$

On en déduit que la pression totale est la somme des pressions partielles (loi de Dalton) et que la pression partielle d'une espèce est liée à la pression totale par la relation :

$$p(X_k) = x(X_k)P \quad \text{où } x(X_k) = \frac{n(X_k)}{n_{\text{tot}}} \text{ est la fraction molaire de } X_k$$

Espèce en solution

On définit la concentration molaire d'une espèce X_k dissociée dans une solution aqueuse de volume V :

$$[X_k] = \frac{n(X_k)}{V}$$

Il s'agit de la concentration d'une espèce **réellement présente** dans la solution. On définit également la concentration molaire C **en soluté apporté**, c'est-à-dire la quantité qui a été dissoute pour fabriquer la solution :

$$C = \frac{n(\text{soluté dissous})}{V}$$

Elle est liée aux concentrations des espèces en solution.

Ex : pour une solution d'hydroxyde de calcium en concentration C , $[\text{Ca}^{2+}] = C$ et $[\text{HO}^-] = 2C$.

On définit aussi la concentration massique C_m en soluté apporté :

$$C_m = \frac{m(\text{soluté dissous})}{V} = MC$$

où M est la masse molaire du soluté.

Transformations d'un système

Types de transformation

Transformation nucléaire : transformation qui affecte les noyaux atomiques des entités chimiques, donc qui modifie les éléments chimiques.

Transformation physique : transformation qui affecte l'état physique des espèces chimiques, souvent associée à une modification de la température ou de la pression du système.

Transformation chimique : transformation qui affecte la nature des espèces chimiques, par réorganisation des liaisons entre atomes lors de réactions chimiques. On nomme **réactifs** les espèces chimiques qui sont consommées, et **produits** celles qui sont formées.

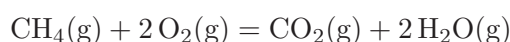
Equation de réaction

Une réaction chimique est décrite à l'aide d'une équation reliant les formules des espèces impliquées. Par convention on place les réactifs $\{A_i\}$ à gauche du signe $=$, et les produits $\{A'_j\}$ à droite.

L'équation traduit la réorganisation des atomes, elle doit donc vérifier la conservation des éléments et de la charge électrique. On précise les proportions dans lesquelles réactifs et produits interviennent pour assurer ces conservations, à l'aide de **nombre stœchiométriques** qui sont des entiers positifs (parfois demi-entiers) :

$$\sum_i \alpha_i A_i = \sum_j \alpha'_j A'_j$$

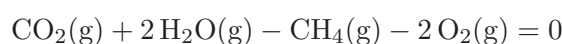
Par exemple, la réaction de combustion du méthane a pour équation :



Dans une approche formelle, on peut regrouper toutes les espèces $\{X_k\}$ de l'équation du même côté du signe $=$. Les nombres stœchiométriques, notés ν_k , possèdent alors un signe (**notation algébrique**). Par convention, le signe positif correspond aux produits et le signe négatif aux réactifs :

$$\sum_k \nu_k X_k = 0$$

Par exemple, la réaction de combustion du méthane peut s'écrire formellement :



Définition

Lors de la réaction, les quantités de matière des réactifs et de produits évoluent, en proportions de leurs nombres stoechiométriques. On nomme avancement ξ le coefficient de proportionnalité à un instant t donné :

$$\text{réactif : } n_t(A_i) = n_0(A_i) - \alpha_i \xi \quad \text{produit : } n_t(A'_j) = n_0(A'_j) + \alpha'_j \xi$$

où $n_0(A_i)$ et $n_0(A'_j)$ désignent les quantités initiales.

Avec la notation algébrique on a de façon générale :

$$n_t(X_k) = n_0(X_k) + \nu_k \xi$$

Tableau d'avancement

On peut faire le bilan des quantités de matière des espèces à différents instants de la transformation dans un **tableau d'avancement** :

État	Avancement	$n(A_i)$	$n(A'_j)$
Initial	0	$n_0(A_i)$	$n_0(A'_j)$
Quelconque	ξ	$n_0(A_i) - \alpha_i \xi$	$n_0(A'_j) + \alpha'_j \xi$

Dans le cas d'une transformation d'une solution, on peut diviser tout le tableau par le volume (supposé constant). Les quantités de matière des espèces dissoutes deviennent des concentrations $[X_k]$ et l'avancement devient l'**avancement volumique** : $x = \frac{\xi}{V}$.

Avancement maximal

Une réaction ne peut se produire que tant qu'il reste des réactifs. L'avancement possède donc une valeur maximale $\xi_{\max}$ correspondant à l'épuisement d'un des réactifs nommé **réactif limitant**.

Le réactif A_i est épuisé lorsque $n_0(A_i) - \alpha_i \xi = 0$ soit pour $\xi = n_0(A_i)/\alpha_i$.

L'avancement maximal est le premier atteint parmi ceux-ci :

$$\xi_{\max} = \min_i \left(\frac{n_0(A_i)}{\alpha_i} \right)$$

Si deux réactifs sont introduits dans les **proportions stoechiométriques** (on parle de « mélange stoechiométrique ») :

$$\frac{n_0(A_1)}{\alpha_1} = \frac{n_0(A_2)}{\alpha_2},$$

ils s'épuisent en même temps.

III État d'équilibre

1 Activité d'une espèce chimique

Pour chaque état physique, on définit un **état standard** des espèces chimiques à une température donnée et à la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

La déviation à cet état est mesurée par une grandeur sans dimension nommée activité a , avec $a = 1$ dans l'état standard.

a Phase condensée

État standard : corps pur (l'espèce est seule dans la phase)

Les propriétés des corps purs solide et liquide varient peu avec la pression donc leur activité est :

$$a(X_k) = 1$$

Remarque : dans le cas d'un **mélange** de liquides (ou solides) miscibles, l'activité est définie par la fraction molaire :

$$a(X_k) = x(X_k)$$

b Gaz

État standard : gaz parfait

L'activité d'un gaz parfait dans un mélange idéal est définie par sa pression partielle :

$$a(X_k) = \frac{p(X_k)}{p^\circ}$$

c Solution

État standard : solution qui conserverait les propriétés d'une solution infiniment diluée (comme un gaz parfait) jusqu'à la concentration standard fixée par convention à $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$.

Le solvant est très proche d'être un corps pur donc :

$$a(\text{solvant}) = 1$$

Dans une solution suffisamment diluée, l'activité du de l'espèce dissoute X_k est :

$$a(X_k) = \frac{[X_k]}{c^\circ}$$

2 Quotient réactionnel

a Définition

Soit la réaction d'équation :

$$\sum_i \alpha_i A_i = \sum_j \alpha'_j A'_j \quad \text{ou formellement :} \quad \sum_k \nu_k X_k = 0$$

On définit son quotient réactionnel qui est une grandeur sans dimension :

$$Q = \prod_k a(X_k)^{\nu_k} = \frac{\prod_j a(A'_j)^{\alpha'_j}}{\prod_i a(A_i)^{\alpha_i}}$$

b Combinaison linéaire

Les équations de réaction peuvent se combiner linéairement, comme les équations mathématiques :

- une somme consiste à ajouter les équations membre à membre (réactifs et produits)
- un signe $-$ consiste à inverser réactifs et produits
- un facteur s'applique à tous les nombre stœchiométriques

Comme en mathématiques, les espèces apparaissant de part et d'autre du signe $=$ peuvent alors se simplifier.

On peut écrire formellement une combinaison linéaire d'équations (R_n) sous la forme :

$$(R) = \sum_n a_n (R_n)$$

Le quotient réactionnel de la combinaison linéaire est lié aux produit réactionnels Q_n des différentes équations :

$$Q = \prod_n Q_n^{a_n}$$

Démonstration

Notons formellement l'équation (R_n) et son quotient réactionnel Q_n sous la forme :

$$(R_n) : \sum_k \nu_{nk} X_k = 0 \quad Q_n = \prod_k a(X_k)^{\nu_{nk}}$$

La combinaison linéaire s'écrit alors :

$$(R) = a_n (R_n) : \sum_{n,k} a_n \nu_{nk} X_k = 0$$

Son quotient réactionnel vérifie :

$$Q = \prod_{n,k} a(X_k)^{a_n \nu_{nk}} = \prod_n \prod_k (a(X_k)^{\nu_{nk}})^{a_n} = \prod_n \left(\prod_k a(X_k)^{\nu_{nk}} \right)^{a_n} = \prod_n Q_n^{a_n}$$

3

Loi d'action de masse

La plupart des réactions chimiques peuvent se dérouler dans les deux sens. Les deux réactions inverses se produisent alors simultanément lors d'une transformation chimique, ce qui conduit à un **état d'équilibre** où les deux réactions se compensent exactement mais continuent à se dérouler au niveau microscopique.

Dans cet état, les produits et les réactifs sont tous présents, en quantités stationnaires à l'échelle macroscopique.

Guldberg et Waage ont énoncé en 1864 une loi pour décrire cet état d'équilibre. On l'écrit aujourd'hui avec le quotient réactionnel à l'équilibre de la réaction noté Q_{eq} :

$$\text{Loi d'action de masse : } Q_{eq} = K^\circ(T)$$

où K° est nommée **constante thermodynamique**. Elle dépend de la réaction considérée et de la température uniquement.

Remarque : pour une combinaison linéaire, K° possède les mêmes relations que les quotients réactionnels Q .

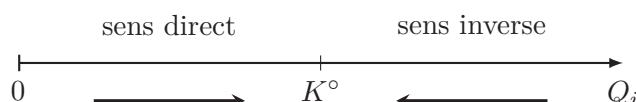
4

Critère d'évolution spontanée

Dans un système chimique, toutes les les réactions susceptibles de se produire tendent spontanément à aller vers leur état d'équilibre. On a différents cas selon la valeur initiale Q_i du quotient réactionnel :

- si $Q_i < K^\circ$, Q doit **augmenter** donc l'activité des produits doit augmenter et celle des réactifs diminuer : la réaction se déroule spontanément dans le sens **direct** ;
- si $Q_i > K^\circ$, Q doit **diminuer** donc l'activité des produits doit diminuer et celle des réactifs augmenter : la réaction se déroule spontanément dans le sens **inverse** ;
- si $Q_i = K^\circ$, il ne se passe rien puisqu'on est à l'**équilibre** de la réaction.

En résumé :



5

État final

Lorsque une réaction atteint son état d'équilibre, les réactifs sont tous encore présents, aucun n'est donc épuisé. On dit que la réaction est **limitée**. L'avancement final ξ_{eq} est alors inférieur à sa valeur maximale ξ_{max} . On le détermine en utilisant la loi d'action de masse.

Pour caractériser la limitation de la réaction, on définit le taux d'avancement final :

$$\tau_f = \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}}$$

Quelques cas particuliers :

- si $\tau_f \ll 1$ la réaction est très limitée, on peut la négliger. Ceci se produit notamment pour des réactions ayant des constantes thermodynamiques très faibles..
- si $\tau_f \approx 1$ la réaction a quasiment épuisé le réactif limitant, on dit qu'elle est **quasi-totale** ou **quantitative**. On peut la considérer comme vraiment totale en première approximation. Ceci se produit notamment pour des réactions ayant des constantes thermodynamiques très élevées.

Il existe aussi des situations où l'état d'équilibre ne peut pas être atteint, par exemple lorsqu'un réactif solide s'épuise. Dans ce cas la réaction est réellement **totale**, et l'état final n'est pas un état d'équilibre.