

Description d'un système physico-chimique et de son évolution vers un état final

Plan du cours

1. Décrire un système physico-chimique	1
1.1. Le système physico-chimique	1
1.2. Les paramètres pertinents	1
1.3. Combinaison de grandeurs extensives	2
1.4. Equation d'état pour les gaz parfaits	2
1.5. Décrire un mélange	2
2. Décrire l'évolution d'une transformation chimique	4
2.1. La transformation chimique	4
2.2. L'évolution du système	4
3. État final d'une transformation chimique	4
3.1. État final	4
3.2. Réaction totale vs. Réaction non totale	5
3.3. Taux d'avancement final d'une réaction	5
3.4. État d'équilibre dynamique	5
4. Prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique	5
4.1. Activité chimique	5
4.2. Quotient de réaction	5
4.3. Constante d'équilibre : loi d'action de masse	6
4.4. Sens d'évolution	6
5. Rappels sur les titrages	6

1. Décrire un système physico-chimique

1.1. Le système physico-chimique

Définition : Système et constituant physico-chimique

- Un **système physico-chimique** est défini par la donnée des constituants physico-chimiques qui le composent.
- Un **constituant physico-chimique** est une espèce caractérisée par sa formule chimique et par son état physique. *Exemple : De l'eau H₂O sous forme liquide, du dioxyde de carbone CO₂ gazeux, ...*

Définition : Distinction entre corps pur et un mélange

- Un système physico-chimique peut être composé d'une seule espèce chimique ; on parle alors de **corps pur** (exemples : eau pure, dioxygène pur, carbone graphite pur).
- Au contraire, s'il contient plusieurs espèces chimiques, on parlera de **mélange**.

1.2. Les paramètres pertinents

Paramètre	Symbole	Unité S.I	autre unité	On mesure comment ?
pression	P	pascal (Pa)	bar (avec 1 bar = 10 ⁵ Pa)	Un manomètre
température	T	kelvin (K)	degré Celsius (°C) $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$	Un thermomètre
volume	V	mètre cube (m ³)	litre (L) (avec 1 L = 10 ⁻³ m ³)	Mesure de distances puis calcul
quantité de matière	n	mole (mol)		On compte !
masse	m	kilogramme (kg)	gramme (g) (avec 1 g = 10 ⁻³ kg)	Une balance

Définition : Distinction entre paramètre extensif et paramètre intensif

Ces paramètres peuvent être répartis en 2 catégories :

- paramètres **extensifs** s'ils dépendent de la taille du système (*masse, volume, quantité de matière*) ;
- paramètres **intensifs** s'ils sont indépendant de la taille du système (*pression, température*).

1.3. Combinaison de grandeurs extensives

Il est souvent intéressant de caractériser un système physico-chimique et surtout chacun de ses constituants par des paramètres intensifs. Cela permet d'avoir des valeurs de références qui dépendent seulement de la nature du constituant considéré et non de la taille du système.

Propriété : Fabriquer un paramètre intensif

On peut obtenir des paramètres intensifs en faisant le rapport de deux paramètres extensifs.

On définit ainsi pour un constituant X :

- **Masse molaire** : $M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$
- **Masse volumique** : $\rho(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$ (et, par suite, la densité : $d = \frac{\rho(X)}{\rho(\text{eau})}$)
- **Volume molaire** : $V_m(X) = \frac{V(X)}{n(X)}$ (utiliser principalement pour les gaz)

1.4. Equation d'état pour les gaz parfaits

Pour certains systèmes, les paramètres sont reliés entre eux par une **équation d'état**. La plus connue des équations d'état est la relation des gaz parfaits.

Loi : Loi des gaz parfaits

L'**équation d'état des gaz parfaits** est une relation entre la pression P , le volume V et la température T d'une quantité de matière n d'un gaz parfait, ou supposé parfait :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

- Remarques* :
- R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - Un gaz parfait est un modèle idéalisé qui repose sur 2 hypothèses importantes :
 - molécules très petites devant la distance séparant les molécules.
 - pas d'interactions à distance entre elles.
 - Tout gaz avec une pression suffisamment faible peut être considéré comme parfait.

1.5. Décrire un mélange

Définition : Caractériser un mélange

On distingue deux types de **mélanges** :

- Le mélange est dit **homogène** si toutes les grandeurs qui le caractérisent sont uniformes (identiques en tout point de l'espace).
- Dans le cas contraire le mélange est dit **hétérogène**. Dans ce cas il est parfois possible de distinguer plusieurs **phases** c'est-à-dire des parties du système où les grandeurs intensives sont continues (par exemple mélange eau/huile au repos contient deux phases).

1.5.1. Fraction de chaque constituant

Définition : Fraction molaire

La **fraction molaire** x_i (ou le titre molaire) d'une espèce chimique X_i est le rapport de sa quantité de matière n_i sur la quantité de matière totale n_{tot} de système :

$$x_i(X_i) = \frac{n_i(X_i)}{n_{tot}}$$

Ce nombre est sans dimension et peut s'exprimer en pourcentage.

Définition : Fraction massique

La **fraction massique** w_i (ou le titre massique) d'une espèce chimique X_i est le rapport de sa masse m_i sur la masse totale m_{tot} de système :

$$w_i(X_i) = \frac{m_i(X_i)}{m_{tot}}$$

Ce nombre est sans dimension et peut s'exprimer en pourcentage.

1.5.2. Mélange de gaz**Définition : Pression partielle**

La **pression partielle** p_i d'une espèce chimique X_i est la pression qu'aurait le gaz constitué de X_i seule s'il occupait tout le volume V du système, sous la même température :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Loi : Loi de Dalton

Dans un **mélange idéal** de **gaz parfaits**, la pression totale P est égale à la somme des pressions partielles des différents constituants du mélange :

$$P = \sum_i p_i$$

On en déduit que la pression partielle d'un gaz correspond à sa fraction molaire x_i dans le mélange de gaz multipliée par la pression totale P :

$$p_i = x_i \cdot P$$

1.5.3. Solution**Définition : Solution** (en chimie...)

Une **solution** est un **mélange homogène** d'un **soluté** et d'un **solvant**.

Exemple : l'eau sucrée est une solution où le solvant est l'eau et le soluté le sucre.

Dans le cas où le solvant est l'eau, on parlera de solution aqueuse.

Définition : Concentration molaire

La **concentration molaire** c d'une espèce chimique X_i (soluté) est le rapport de sa quantité de matière $n(X_i)$ sur le volume V_{solution} de la solution.

$$c(X_i) = \frac{n(X_i)}{V_{\text{solution}}}$$

Méthode : Distinguer la concentration en soluté apporté et la concentration en solution

- La notation précédente, $c(X_i)$, correspond à **la concentration en soluté apporté** : on indique la quantité de soluté utilisée pour préparer par dissolution un litre de solution.
- La quantité de l'espèce chimique peut cependant être amenée à évoluer à cause de réactions chimiques. Dans ce cas, la concentration réelle de l'espèce X_i en solution est différente de $c(X_i)$. Pour éviter toute confusion, on note cette **concentration réelle** à l'aide de la notation entre crochets $[X_i]$.

Définition : Concentration massique

La **concentration massique** c_m (parfois notée t) d'une espèce chimique X_i (soluté) est le rapport de sa masse $m(X_i)$ sur le volume V_{solution} de la solution.

$$c_m(X_i) = \frac{m(X_i)}{V_{\text{solution}}}$$

2. Décrire l'évolution d'une transformation chimique

2.1. La transformation chimique

Définition : Transformation chimique

A l'occasion d'une **transformation chimique**, il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre atomes.

Loi : Equation chimique et lois de conservation

On traduit la réorganisation des atomes observée par une **équation chimique**.

Au cours de la transformation chimique, les atomes et les électrons ne sont ni détruits ni créés : cela a pour conséquence les règles de **conservation des éléments** et de **conservation des charges**.

Méthode : Equilibrer une équation

Equilibrer une équation chimique signifie rajouter des coefficients stœchiométriques devant chaque espèce (pas le droit de modifier les espèces !) afin de garantir le respect des lois de conservation.

- Commencer par équilibrer les éléments n'apparaissant qu'une fois de chaque côté.
- Equilibrer les éléments restants et les charges. Si l'un des coefficients imposés à l'étape 1 a été modifié, reprendre l'étape 1.

2.2. L'évolution du système

Définition : Grandeurs pour décrire l'évolution de la réaction

- Au cours de la réaction, les **réactifs** disparaissent et les **produits** apparaissent.
- L'évolution du système chimique est caractérisée par l'**avancement** de la réaction, noté ξ , et exprimé en mole. C'est une grandeur qui décrit l'état du système chimique au cours de la réaction.

Méthode : Etablir un tableau d'avancement

Pour connaître la composition du système au cours de la réaction, on établit un **tableau d'avancement** dans lequel figurent les quantités de matière des réactifs et des produits au cours de la transformation. Ainsi, on associe à la réaction $r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightleftharpoons p_1 P_1 + p_2 P_2$ (réaction entre R_1 et R_2 pour donner P_1 et P_2) le tableau d'avancement suivant :

Equation chimique		$r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightleftharpoons p_1 P_1 + p_2 P_2$			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière de R_1	Quantité de matière de R_2	Quantité de matière de P_1	Quantité de matière de P_2
Etat initial	0	$n_0(R_1)$	$n_0(R_2)$	$n_0(P_1)$	$n_0(P_2)$
En cours de transformation	ξ	$n_0(R_1) - r_1 \cdot \xi$	$n_0(R_2) - r_2 \cdot \xi$	$n_0(P_1) + p_1 \cdot \xi$	$n_0(P_2) + p_2 \cdot \xi$
Etat final	ξ_f	$n_0(R_1) - r_1 \cdot \xi_f$	$n_0(R_2) - r_2 \cdot \xi_f$	$n_0(P_1) + p_1 \cdot \xi_f$	$n_0(P_2) + p_2 \cdot \xi_f$

Avec r_1, r_2, p_1 et p_2 les **nombre stœchiométriques** associés respectivement aux espèces R_1, R_2, P_1 et P_2 .

3. Etat final d'une transformation chimique

3.1. Etat final

Définition : Etat final

Une réaction chimique atteint son **état final** lorsque les **concentrations des espèces chimiques** présentes **cessent d'évoluer** et deviennent donc **constantes**.

3.2. Réaction totale vs. Réaction non totale

- L'un des réactifs est totalement consommé à l'état final : c'est le **réactif limitant**.
- L'avancement final ξ_f de la réaction est maximal : $\xi_f = \xi_{\max}$.
- A l'état final, il y a présence à la fois de tous les réactifs et des produits.
- L'avancement final ξ_f inférieur à l'avancement maximal : $\xi_f < \xi_{\max}$.

3.3. Taux d'avancement final d'une réaction

Définition : Taux d'avancement final

Le **taux d'avancement final** τ_f mesure la proportion de réactif limitant qui a réellement réagi :

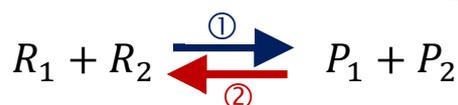
$$\tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}} \quad \text{avec } \tau_f \text{ sans unité, } \xi_f \text{ et } \xi_{\max} \text{ en mol.}$$

- Pour une **réaction totale**, le taux d'avancement final vaut 1 (100%).
- Pour une **réaction limitée**, le taux d'avancement final est inférieur à 1.

3.4. Etat d'équilibre dynamique

Définition : Equilibre dynamique

Dans une réaction non totale, la **réaction directe** ① (entre les réactifs R_1 et R_2) est en partie compensée par la **réaction opposée** ② (entre les produits P_1 et P_2) :



Quand les réactions opposées se compensent exactement, le système est dans un état d'**équilibre dynamique**. Les deux réactions opposées continuent de se produire mais les quantités des réactifs et des produits n'évoluent plus.

✎ Dans le cas d'une réaction totale, on ne fera apparaître dans l'équation de la réaction que la flèche de la réaction directe.

4. Prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique

4.1. Activité chimique

Définition : Activité chimique

L'**activité chimique** $a(X)$ d'une espèce X est une **grandeur intensive, sans dimension**, caractéristique de son état physico-chimique et de son comportement.

On admettra :

- $a(X) = \frac{[X]}{c^0}$ pour un soluté dans une solution peu concentrée ($[X] < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), avec $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- $a(X) = 1$ pour un solvant ;
- $a(X) = 1$ pour un solide ;
- $a(X) = \frac{P(X)}{P^0}$ pour un gaz, où $P(X)$ est la pression partielle en X , et $P^0 = 1 \text{ bar}$.

4.2. Quotient de réaction

Définition : Quotient de réaction

A chaque réaction chimique d'équation : $r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightleftharpoons p_1 P_1 + p_2 P_2$

r_1, r_2, p_1, p_2 étant les nombres stœchiométriques, on associe un **quotient de réaction** Q_r défini par :

$$Q_r = \frac{a(P_1)^{p_1} \cdot a(P_2)^{p_2}}{a(R_1)^{r_1} \cdot a(R_2)^{r_2}} \quad \text{avec } Q_r \text{ sans unité}$$

4.3. Constante d'équilibre : loi d'action de masse

Loi : Loi d'action de masse

La valeur du quotient de réaction Q_r dans l'**état d'équilibre** ne dépend pas de la composition initiale du système chimique ; c'est une **constante** qui ne dépend que de la température T . On le note $K^0(T)$ et on l'appelle **constante d'équilibre** :

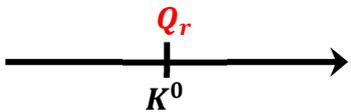
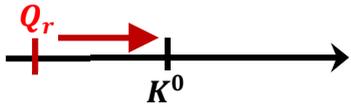
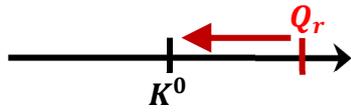
$$K^0(T) = \frac{a_{eq}(P_1)^{p_1} \cdot a_{eq}(P_2)^{p_2}}{a_{eq}(R_1)^{r_1} \cdot a_{eq}(R_2)^{r_2}} \quad \text{avec } K^0(T) \text{ sans unité}$$

Cette relation s'appelle aussi la **loi de Guldberg et Waag**.

4.4. Sens d'évolution

Méthode : Déterminer le sens d'évolution d'une réaction chimique

Le système évolue spontanément afin de diminuer l'écart entre le quotient de réaction Q_r et la constante d'équilibre K^0 de la réaction.

$Q_r = K^0$	Aucune évolution. L'état d'équilibre est atteint.	
$Q_r < K^0$	$Q_r \nearrow$ La transformation évolue spontanément vers la droite (sens direct).	
$Q_r > K^0$	$Q_r \searrow$ La transformation évolue spontanément vers la gauche (sens inverse).	

Une réaction pour laquelle $K^0 \gg 1$ est **favorisée dans le sens direct** (elle sera considérée comme quasi-totale si $K^0 \geq 10^4$).

Réciproquement, une réaction pour laquelle $K^0 \ll 1$ est **favorisée dans le sens indirect** (très peu de produits formés).

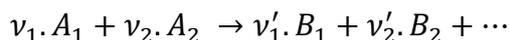
5. Rappels sur les titrages

Définition : Titrage

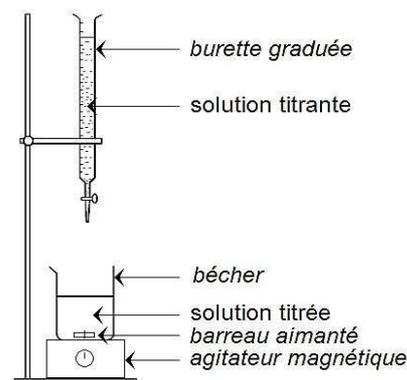
Un titrage est une opération qui permet de **déterminer la quantité de matière** d'une espèce chimique A_1 dans une solution donnée en utilisant une réaction chimique avec une espèce chimique A_2 .

Le réactif A_1 est appelé **réactif titré**. Le réactif A_2 est appelé **réactif titrant**.

La réaction, appelée **réaction support** du titrage, doit être **rapide** et **totale**. L'équation bilan associée s'écrit donc :



Le montage expérimental est donné ci-contre.



Montage permettant de réaliser un titrage (appareil de mesure à rajouter si nécessaire).

Définition : Conditions sur la réaction de titrage

Pour qu'une réaction chimique soit utilisée comme réaction de titrage, elle doit :

- être **univoque** : il faut que les deux réactifs, titré et titrant, réagissent selon une seule et unique réaction ;
- être **totale** : un des deux réactifs mis en présence doit disparaître complètement ;
- être **rapide** : la réaction doit être quasi immédiate du point de vue de l'observateur
- pouvoir **être suivie** par une méthode physique ou chimique.

Définition : Equivalence du titrage

L'objectif de l'expérimentateur est le repérage expérimental de l'**équivalence** du titrage : cela correspond à la situation où les deux réactifs A_1 et A_2 ont été introduits dans **les proportions stœchiométriques** (les deux réactifs ne sont alors plus présents).

On peut alors écrire la **relation à l'équivalence** entre les quantités de matières :

$$\frac{n_0(A_1)}{v_1} = \frac{n_{Eq}(A_2)}{v_2}$$

avec $n_0(A_1)$ la quantité de matière initiale du réactif A_1 (*a priori* inconnue) et avec $n_{Eq}(A_2)$ la quantité de matière ajoutée à l'équivalence du réactif A_2 (*déterminer expérimentalement*).

Remarque : On peut aussi utiliser un **titrage indirect**. On ajoute le réactif A_2 en excès et, pour remonter à $n_0(A_1)$, on effectue alors le titrage de l'un des produits de la réaction. On peut également effectuer le titrage de la quantité de A_2 restant à l'issue de la réaction (on parle de ce cas de **titrage en retour**).

Méthode : Importance de l'équivalence

On repère expérimentalement l'équivalence grâce au **changement brutale** d'une grandeur physique (couleur, pH, conductivité...).

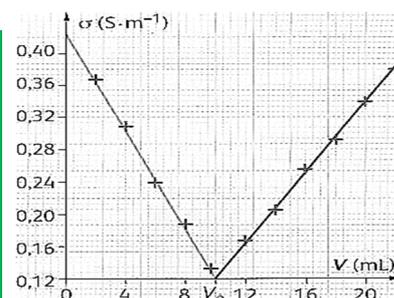
En mesurant le **volume de solution titrante versée à l'équivalence** V_{Eq} , on peut déterminer $n_{Eq}(A_2)$ en connaissant la concentration c_2 de A_2 dans la solution titrante :

$$n_{Eq}(A_2) = c_2 \cdot V_{Eq}$$

Pour mesurer le volume de solution titrante versée, on utilise une **burette graduée**.

Méthode : Repérer l'équivalence (titrage conductimétrique)

- Méthode utilisée lorsque des **ions** sont présents dans l'équation de la réaction servant de support.
- On utilise la loi de Kohlrausch.
- Puisque les ions ont des conductivités molaires différentes, le changement de réactif limitant lors de l'équivalence se traduit par un **changement de pente** sur la courbe $\sigma = f(V)$ où V est le volume de solution titrante ajoutée.

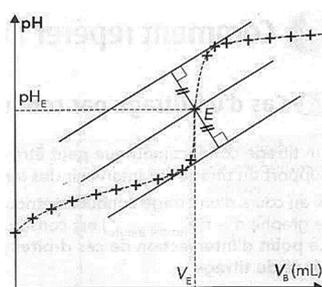


Exemple de courbe obtenue lors d'un titrage conductimétrique.

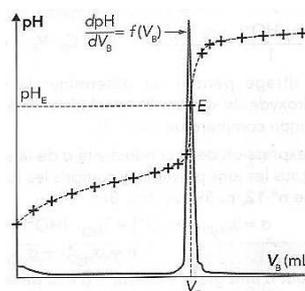
Méthode : Repérer l'équivalence (titrage pH-métrique)

- Méthode à utiliser quand la réaction servant de support est acido-basique.
- L'équivalence se traduit par une **variation brutale du pH**. On peut la déterminer en traçant la courbe $pH = f(V)$ et utiliser l'une des 2 méthodes suivantes :

Méthode des tangentes



Méthode de la dérivée



- On peut également utiliser un **indicateur coloré** dont la zone de virage est comprise dans le saut de pH . On parle alors de **titrage colorimétrique**.

Au programme

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
Système physico-chimique		
Espèces physico-chimiques.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système. 	
Corps purs et mélanges : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle. Composition d'un système physico-chimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes. 	
Variables intensives et extensives.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Identifier le caractère extensif ou intensif d'une variable. 	
Transformation chimique d'un système		
Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée. 	
Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Déterminer une constante d'équilibre. 	
Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. ▪ Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. ▪ Exprimer le quotient réactionnel. ▪ Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique. 	
Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Identifier un état d'équilibre chimique. ▪ Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. ▪ <i>Capacité numérique</i> : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une réaction à partir des conditions initiales et valeur de la constante d'équilibre. 	
Titrages		
Réaliser des dosages par titrage. Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé). ▪ Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher. 	