

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.....	3
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	5
3.1. Etat final	5
3.2. Réaction totale vs. Réaction non totale	5
3.3. Taux d'avancement final d'une réaction	5
3.4. Etat d'équilibre dynamique	6
4. Prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique	6
4.1. Activité chimique	6
4.2. Quotient de réaction	6
4.3. Constante d'équilibre	6
4.4. Sens d'évolution	7

1. Décrire un système physico-chimique

1.1. Le système 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 H_2O sous forme liquide, du dioxyde de carbone CO_2 gazeux, ...*

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	Avec quoi le mesurer ?
pression	P	pascal (Pa)	bar (avec $1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$)	Un manomètre
température	T	kelvin (K)	degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$	Un thermomètre
volume	V	mètre cube (m^3)	litre (L) $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$	Mesure de distances puis calcul
quantité de matière	n	mole (mol)		On compte !
masse	m	kilogramme (kg)	gramme (g) $1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$	Une balance

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.

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)

Application 1 — Sucre !

Le saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ est un sucre.

Données : masse molaire atomique : $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Q1. Exprimer puis calculer la quantité de matière de saccharose contenue dans un morceau de sucre de masse $m_{\text{sucre}} = 5,00 \text{ g}$.

Application 2 — Acétone

L'acétone est un composant du dissolvant à vernis. Une masse $m = 39,5 \text{ g}$ d'acétone occupe un volume $V = 50,0 \text{ mL}$.

Q1. Exprimer puis calculer sa masse volumique ρ .

Q2. Calculer le volume occupé par une masse $m' = 100 \text{ g}$ d'acétone.

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.

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 : $R = 8,314 \text{ Pa.m}^3.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 - 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.

Application 3 — Pression d'un gaz et volume molaire

Q1. Calculer la pression exercée par $1,25 \text{ g}$ de diazote N_2 contenu dans un flacon de volume $V_0 = 250 \text{ mL}$ à la température $\theta = 20^\circ\text{C}$. On donne la masse molaire du diazote : $M = 28,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Q2. Calculer le volume molaire de l'air dans les conditions usuelles de température et de pression. Même question pour les conditions normales de température (0°C) et de pression (pression atmosphérique).

1.5. Décrire un mélange

On distingue deux types de mélanges :

- Le mélange est dit *homogène* si toutes les grandeurs qui le caractérisent sont uniformes.
- 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

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.

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.

Application 4 — Lait

Une bouteille de volume $V = 2,0$ L de lait entier de brebis contient entre autres une masse $m_1 = 100$ g de lactose, $m_2 = 22$ g de sels minéraux et $m_3 = 150$ g de matière grasse. La masse volumique de ce lait est $\rho = 1030$ g.L⁻¹.

Q1. Déterminer la fraction massique de ces trois composants.

1.5.2. Mélange de gaz

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 et la même pression :

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

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 :

$$P = \sum_i p_i$$

Application 5 — Mélange de gaz

Un mélange gazeux est constitué de diazote N_2 et de dioxygène O_2 ; la composition de mélange est inconnue. La pression du mélange gazeux est gale à $P = 385.10^5$ Pa. Grâce à une réaction adaptée, la totalité du dioxygène est écartée du mélange, alors que le diazote demeure inaltéré. On mesure une nouvelle pression $P' = 250.10^5$ Pa. Données : masses molaires : $M(O) = 16,0$ g.mol⁻¹ ; $M(N) = 14,0$ g.mol⁻¹

Q1. Calculer la fraction molaire en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

Q2. En déduire la fraction massique en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

1.5.3. Solution

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.

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.

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

Dans le cas d'une solution aqueuse, la concentration molaire est notée entre crochets $[X_i]$.

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.

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

Application 6 — Jongler avec les paramètres

Une bouteille d'acide sulfurique commercial est une « solution aqueuse » à 98% en masse de H_2SO_4 , de masse volumique 1,84 g.cm⁻³.

Q1. Déterminer la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique commercial.

2. Décrire l'évolution d'une transformation chimique

2.1. La 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.

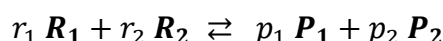
On traduit la réorganisation des atomes observée par une **équation chimique**.

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**.

2.2. L'évolution du système

- 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.

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



(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	$n(R_1)_0$	$n(R_2)_0$	$n(P_1)_0$	$n(P_2)_0$
En cours de transformation	ξ	$n(R_1)_0 - r_1 \cdot \xi$	$n(R_2)_0 - r_2 \cdot \xi$	$n(P_1)_0 + p_1 \cdot \xi$	$n(P_2)_0 + p_2 \cdot \xi$
Etat final	ξ_f	$n(R_1)_0 - r_1 \cdot \xi_f$	$n(R_2)_0 - r_2 \cdot \xi_f$	$n(P_1)_0 + p_1 \cdot \xi_f$	$n(P_2)_0 + p_2 \cdot \xi_f$

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

3. État final d'une transformation chimique

3.1. 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

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • 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 : $\xi_f = \xi_{\max}$. | <ul style="list-style-type: none"> • 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

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

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

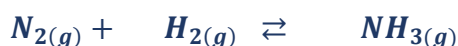
avec τ_f sans unité, ξ_f et $\xi_{\max}$ en mol.

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.

Application 7 — Tableau d'avancement

La synthèse industrielle de l'ammoniac en phase gazeuse se fait selon le procédé HABER-BOSCH à partir de diazote et de dihydrogène :



Q1. Ajuster l'équation de réaction ci-dessus.

Initialement, le milieu réactionnel contient n_1 mol de $N_{2(g)}$, n_2 mol de $H_{2(g)}$ et n_3 mol de $NH_{3(g)}$.

Q2. Etablir le tableau de l'avancement de la réaction en introduisant l'avancement ξ (en mol) de la réaction.

On opère dans des conditions telles qu'initialement $n_1 = n_2 = n_3 = 12$ mol. Expérimentalement, on constate qu'à la fin de la réaction, la quantité de matière en ammoniac a augmenté de 50 % par rapport à la valeur initiale.

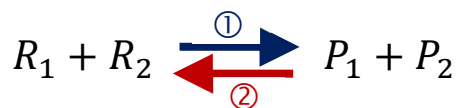
Q3. Calculer l'avancement maximal $\xi_{\max}$ de la réaction.

Q4. Calculer l'avancement final ξ_f de la réaction. La réaction est-elle totale ou limitée ? En déduire le taux d'avancement final τ_f de la réaction.

Q5. Calculer les quantités de matière finales de chacun des participants de la réaction.

3.4. Etat d'équilibre 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

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

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

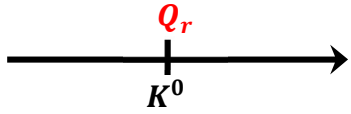
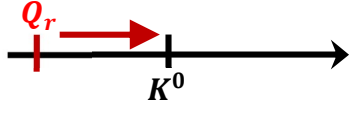
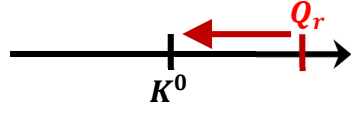
La valeur du quotient de réaction Q_r dans l'état d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale du système chimique ; c'est une constante qui ne dépend que de la température T . On le note $K^0(T)$ et on l'appelle **constante d'équilibre** :

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

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

4.4. Sens d'évolution

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).

Application 8 — Prédiction de l'évolution d'un système physico-chimique

On considère la réaction en phase gazeuse à $T = 573 \text{ K}$ (300°C) dont le bilan s'écrit



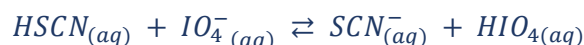
La constante d'équilibre $T = 573 \text{ K}$ (300°C) est $K^0 = 2,5 \cdot 10^2$.

Le mélange initial est un mélange équimolaire des trois gaz ($n_0 = 1,0 \text{ mol}$ de chaque gaz). La pression totale à l'intérieur de l'enceinte qui permet la réalisation de la réaction est maintenue constante et égale à 70 bar.

Q1. Indiquer si une évolution du système est à prévoir, et si oui dans quel sens.

Application 9 — Prédiction de l'évolution d'un système physico-chimique

La réaction en solution aqueuse entre l'acide thiocyanique HSCN et l'ion periodate IO_4^- est modélisée par l'équation de réaction :



Sa constante d'équilibre vaut $K^0 = 0,80$.

Initialement, le système contient les quatre participants à la réaction avec :

$$[\text{HSCN}]_0 = [\text{IO}_4^-]_0 = c_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = c_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HIO}_4]_0 = 4 \cdot c_0 = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q1. Prévoir le sens d'évolution du système.

Q2. Déterminer les concentrations des espèces à l'état final.

Au programme

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
Système physico-chimique		
Espèces physico-chimiques.	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	Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.	
Variables intensives et extensives.	Identifier le caractère extensif ou intensif d'une variable.	
Transformation chimique d'un système		
Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.	Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.	
Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.	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.	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.	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. <u>Capacité numérique</u> : 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.	