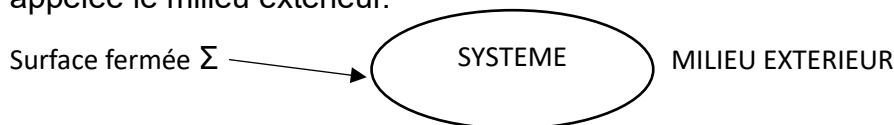


CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

On appelle « système » une zone de l'espace à l'intérieur d'une surface fermée Σ ou d'une réunion de surfaces fermées. En pratique, Σ sera constituée des parois d'un ballon, d'un réacteur, de la surface libre d'un liquide... La partie extérieure à Σ est appelée le milieu extérieur.



I - Description physique d'un système : paramètres et fonctions d'état

1. Principaux paramètres physiques

Un paramètre est une grandeur scalaire (c'est-à-dire un nombre, avec en général une unité), que l'on peut mesurer, et qui donne des informations sur l'état du système : la pression, la température, le volume, les quantités de matière des espèces chimiques, la masse, la densité, la conductivité...

a) Paramètres extensifs



Un **paramètre extensif** caractérise le système dans son ensemble ; **il est proportionnel à la dimension du système** c'est-à-dire **au nombre d'entités** (molécules, atomes ou ions) **contenues dans le système**. Un paramètre extensif est **additif lors de la réunion de deux systèmes**.

- **Quantité de matière notée n** unité : mole (mol)
- **Masse d'un système notée m** unité SI : kg unité usuelle : g
On mesure la masse d'un système avec une balance
- **Volume d'un système noté V** unité SI : m^3 unité usuelle : L

b) Paramètres intensifs



Un **paramètre intensif** est un paramètre qui est **défini localement**, en chaque point de l'espace et **qui ne dépend pas de la dimension du système**.

- **La pression noté p** unité SI : Pa (pascals) mesurable en n'importe quel point d'un système avec un manomètre
- **La température T absolue** unité SI : K (kelvins) mesurable en n'importe quel point d'un système avec un thermomètre. $T = \theta + 273,15$
- **La masse volumique : $\rho = \frac{m}{V}$** unité SI : $kg.m^{-3}$ unité usuelle : $g.cm^{-3}$

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

2. Fonction d'état du gaz parfait :

Exemple : Si on met une quantité n de vapeur d'eau dans une enceinte de volume V à la température T et qu'on place un manomètre, la pression p prendra une valeur bien définie, que l'on ne peut changer que si on change n ou T ou V .

Dans le cas où on peut assimiler le gaz à un **gaz parfait** (modèle de gaz, qui repose sur le fait que les entités (atomes ou molécules) qui le constituent sont supposées ponctuelles et sans interactions les unes avec les autres), il existe une relation entre n , T , p et V appelée équation d'état du gaz parfait.

Un gaz parfait obéit à l'équation d'état suivante :

Équation d'état du gaz parfait : $pV = nRT$

p : pression en Pascals (Pa)

V : volume de l'enceinte (en m^3)

T : température absolue (en K)

n : quantité de matière (en mol)

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$: constante des gaz parfaits

II - Composition d'un système physico-chimique

Le système est **homogène** s'il contient **une seule phase**, et **hétérogène** s'il y en a **plusieurs**.

1. Définition d'une phase :

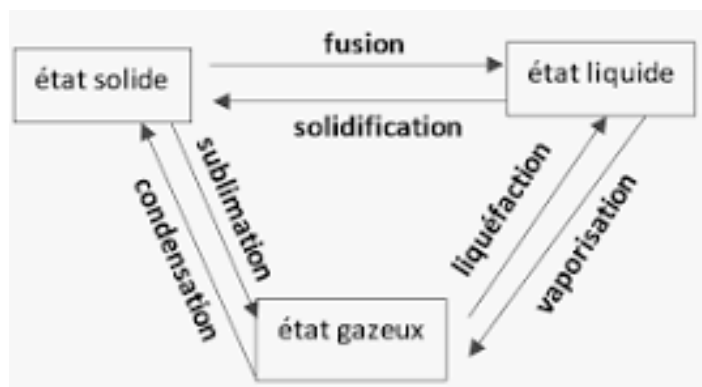
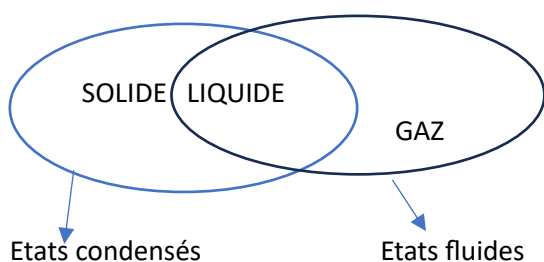
Une phase est une région de l'espace où tous les paramètres intensifs varient continûment dans l'espace.

Autrement dit, le passage d'une phase à une autre est caractérisé par la **discontinuité** d'au moins un **paramètre intensif**.

Une phase est uniforme lorsque les **paramètres intensifs ont la même valeur en tout point**.

Exemple relatif à la concentration en soluté d'une solution :

Sur Terre, l'ensemble des océans ne constitue pas une phase uniforme du point de vue de la concentration en sel étant donné que la concentration en sel n'est pas partout la même. En revanche, le contenu d'un bécher lors d'un titrage **parfaitement agité** permet d'avoir une concentration en soluté identique en tout point et donc une phase uniforme en ce qui concerne la concentration en soluté.



CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

2. Espèce (ou constituant) physico-chimique :

Une **espèce chimique** ou **constituant chimique** est définie par un **ensemble d'entités chimiques** (molécules, atomes ou ions) **toutes identiques**, ou bien en **proportions définies**.

Une **espèce (ou constituant) physico-chimique** est un constituant chimique dont on précise la **formule chimique** et l'**état physique** (solide (s), liquide (l), gaz (g) ou soluté (aq)).

Exemples : $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ sont trois constituants physico-chimiques associés au même constituant chimique : H_2O .

$\text{C}_{\text{graphite}}$, $\text{C}_{\text{diamant}}$ sont deux constituants physico-chimiques associés au même constituant chimique : le carbone.

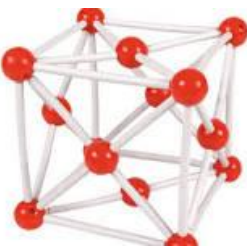
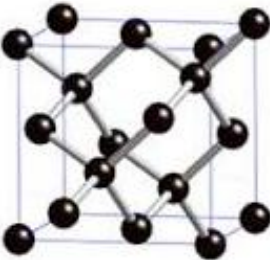
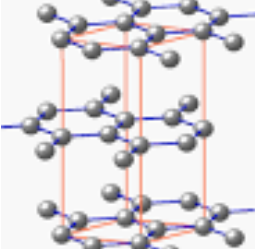
3. Corps pur :

Un corps pur est constitué d'une seule et unique espèce chimique

a) Les trois grandes familles d'espèces chimiques :

Espèces chimiques atomiques =

Association d'entités chimiques qui sont des atomes.

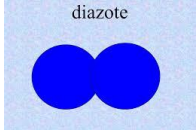
ECHELLE MACROSCOPIQUE	ECHELLE MICROSCOPIQUE
Morceaux de cuivre (métal simple) 	Maille cristalline du cuivre 
Diamant (taillé), non métal 	Maille cristalline du diamant 
Graphite pur 	Maille cristalline du graphite : feuillets (2 dim) 

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

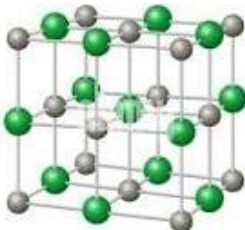
Espèces chimiques moléculaires =

Association d'entités chimiques qui sont des molécules.

Eau à l'état solide = GLACE 	Maille cristalline de la glace 
Bouteille de diazote 	Molécule de diazote  $ \text{N} \equiv \text{N} $

Espèces chimiques ioniques =

Association d'entités chimiques qui sont des ions.

Sel de table = Chlorure de sodium 	Maille cristalline du chlorure de sodium 
---	---

b) Grandeurs utiles caractérisant les corps purs dans une unique phase uniforme.

- Sa masse m
 - Son volume V
 - Sa quantité de matière $n = \frac{m}{M}$
- Unités usuelles : n en mol. ; m en g et M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Sa masse molaire : **M** (Grandeur intensive exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 - Sa masse volumique des corps purs condensés (solide et liquide) :
 - Notée ρ
 - Grandeur intensive exprimé en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}(\text{SI})$ ou $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (unité usuelle)

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ avec } m : \text{masse de l'échantillon de corps pur et } V \text{ son volume}$$

La connaissance de ρ permet de passer de m à V : $V = \frac{m}{\rho}$

Et de V à la masse m de l'échantillon : $m = \rho \times V$

Connaissant la masse molaire M du corps pur, on peut relier la quantité de matière n au volume V de l'échantillon de corps pur :

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

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

- **La densité d'un corps pur A :**

- Notée d_A
- Grandeur intensive adimensionnée

$$d_A = \frac{\rho_A}{\rho_{\text{réf}}}$$

Pour les corps purs solide ou liquide : $\rho_{\text{réf}} = \rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Pour les corps purs gazeux : $\rho_{\text{réf}} = \rho_{\text{air}}$

1. Mélanges :

Un mélange comporte plusieurs espèces chimiques en proportions variables.

Exemples : un mélange d'eau et d'éthanol, l'air de la pièce

a) **Paramètres caractérisant la composition d'un mélange homogène uniforme**

Soit $i = 1$ à N un indice permettant de numérotter les N espèces chimiques que contient une phase uniforme.

- **Paramètres extensifs de composition :**

- Les quantités de matière :

n_i : quantité de matière de l'espèce i

n_{tot} : quantité de matière totale du mélange

$$n_{\text{tot}} = \sum n_i$$

- Les masses :

m_i : masse de l'espèce i dans le mélange

m_{tot} : masse totale du mélange

$$m_{\text{tot}} = \sum m_i$$

Avec $m_i = n_i \times M_i$ (M_i : masse molaire de l'espèce i)

- **Paramètres intensifs de composition :**

- Les fractions molaires :

$$\text{Fraction molaire de l'espèce } i : x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

- Les fractions massiques :

$$\text{Fraction massique de l'espèce } i : w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

La somme des fractions molaires ou massique de tous les constituants de la phase est égale à 1 : $\sum x_i = 1$ et $\sum w_i = 1$

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

b) Cas particulier de mélanges gazeux

Pour les mélanges gazeux, on utilise en plus des fractions molaires et massiques, un nouveau paramètre intensif : la pression partielle p_i d'un constituant gazeux dans un mélange gazeux.

Définition : La **pression partielle p_i d'un constituant i** dans un mélange gazeux est la pression qu'aurait le gaz i s'il était seul dans l'enceinte à la même température.

Dans le cas du modèle du gaz parfait, la quantité totale de matière gazeuse $n_{tot\ GAZ}$ représente la somme des quantités de chaque espèces gazeuse (espèce atomique ou moléculaire).

$$n_{tot\ GAZ} = \sum_{i_{GAZ}=1}^{N_{GAZ}} n_i$$

Si on connaît la quantité n_i d'un espèce gazeuse i dans un mélange gazeux, la température T et le volume V de l'enceinte, alors on peut calculer la pression partielle p_i de cette espèce gazeuse en utilisant l'équation d'état du gaz parfait :

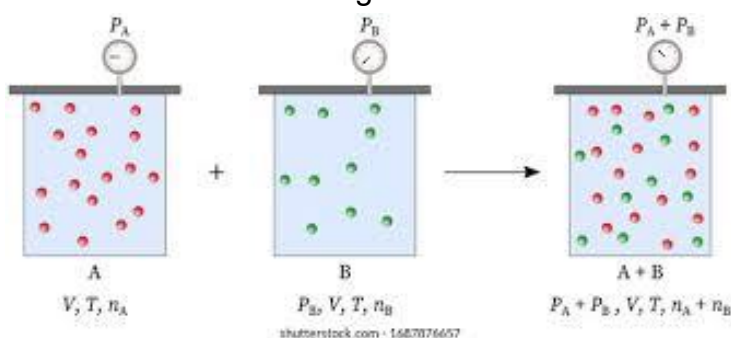
$$p_i = \frac{n_i \times R \times T}{V}$$

Très souvent, un manomètre placé dans l'enceinte permet de mesurer la pression totale p_{TOT} dans l'enceinte. Dans ce cas, la pression partielle p_i d'une espèce gazeuse du mélange peut être calculée à l'aide de la pression totale et de la fraction molaire x_i du constituant gazeux i dans le mélange gazeux :

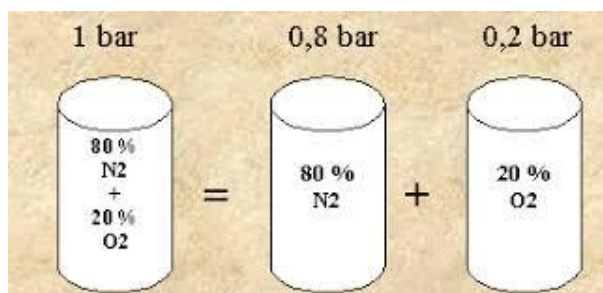
$$p_i = x_i \times p_{TOT} = \frac{n_i}{n_{TOT\ GAZ}} \times p_{TOT}$$

LOI de DALTON :

La somme des pressions partielles p_i des différents constituants gazeux d'un mélange est égale à la pression totale de ce mélange.



Si on considère que l'air est constitué de 80 % de diazote et 20 % de dioxygène :



CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

c) Cas particulier des solutions

Une solution est un mélange particulier dans lequel une entité est en quantité très largement supérieure à celles des autres : il s'agit du **solvant**. Si le solvant est l'eau, on parle de solution aqueuse.

Les autres entités présentes dans le solvant sont appelées « **solutés** »

Paramètre caractérisant la composition d'une solution :

La concentration volumique molaire d'un soluté X dans une solution est définie par :

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

$n(X)$: quantité de soluté X contenu dans un volume V de solution

V : volume de solution

Unité de $[X]$: mol.L⁻¹ (unité usuelle) ou mol.m⁻³ (unité SI)

La concentration volumique massique d'un soluté X dans une solution est définie par :

$$C_{m,X} = \frac{m_X}{V} = \frac{n(X) \times M_X}{V} = [X] \times M_X$$

Unité de $C_{m,X}$: g.L⁻¹

m_X : masse de soluté X dissous dans un volume V de solution

M_X : masse molaire (en g.mol⁻¹)

Préparation d'une solution à partir d'un corps pur :

Lorsqu'on prépare une solution au laboratoire, on dissout dans une fiole jaugée, une certaine quantité d'un corps pur A dans un volume de solvant, de manière à connaître le volume final V de la solution préparée, qui doit être limpide après dissolution.

Sur le flacon, on écrit alors :

- la formule de l'espèce chimique que l'on a dissoute ;
- la valeur de la concentration de la solution en A, définie par :

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

ATTENTION ! La notation entre crochets est rigoureusement interdite pour désigner. La concentration de la solution en A car cette concentration ne désigne pas la concentration d'un soluté !

Exemples :

Voir exercice N°3 du TD N°1

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

III - TRANSFORMATION CHIMIQUE D'UN SYSTÈME

1. Modélisation d'une transformation chimique par une ou plusieurs réactions chimiques

Un système physico-chimique pris dans un état initial est susceptible d'évoluer vers un état final dépendant des conditions expérimentales imposées, selon une transformation chimique.

La **réaction chimique** est un **modèle qui rend compte de l'évolution macroscopique** du système lors de la transformation chimique (passage des réactifs aux produits).

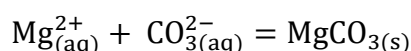
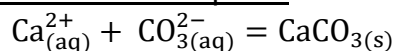
On peut modéliser une transformation chimique par une ou plusieurs réactions chimiques :

Exemple N°1 :

- Transformation chimique : synthèse de l'ammoniac $NH_{3(g)}$ par réaction entre le diazote $N_{2(g)}$ et le dihydrogène $H_{2(g)}$
- Modélisation par UNE réaction chimique : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$

Exemple N°2 :

- Transformation chimique : formation de calcaire par précipitation simultanées de carbonate de calcium et de magnésium
- Modélisation par DEUX réactions chimiques :



2. Equation de réaction

On peut rendre compte d'une réaction chimique en lui associant une **équation de réaction** : $0 = \sum \nu_i A_i$

où ν_i (se lit « nu ») correspond au coefficient stœchiométrique algébrique associé au constituant physicochimique A_i . ν_i est une grandeur algébrique ; ν_i est positif pour un produit et négatif pour un réactif.

Exemple N°1 :

Equation de réaction : $0 = -N_{2(g)} - 3H_{2(g)} + 2NH_{3(g)}$

Coefficients stœchiométriques algébriques : $\nu_{N_2} = -1$; $\nu_{H_2} = -3$; $\nu_{NH_3} = +2$

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

3. Réaction totale et réaction renversible

a) Notion d'équilibre thermodynamique :

Un système est dit en équilibre thermodynamique lorsqu'il ne subit aucune évolution tant que les forces extérieures ne varient pas et qu'il n'y a aucun échange de matière et d'énergie avec l'extérieur.

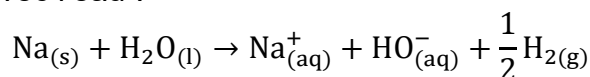
b) Qu'est-ce qu'une réaction totale ?

Une réaction totale est une réaction qui a lieu dans un seul sens. Le processus est non renversible, la réaction ne pouvant avoir lieu dans le sens indirect. Dans l'état final, un des constituants physico-chimiques est totalement consommé et donc tous les constituants du système ne coexistent pas, à l'équilibre thermodynamique.

Symbolisme des flèches : $\longrightarrow$

Exemples de réactions totales :

- Réaction du métal sodium avec l'eau :



Au fur et à mesure qu'il est formé, le dihydrogène gazeux quitte le milieu réactionnel. La réaction ne peut donc se faire que dans un seul sens : il s'agit d'une réaction totale pour laquelle les cinq constituants physico-chimiques ne coexistent pas à l'équilibre thermodynamique.

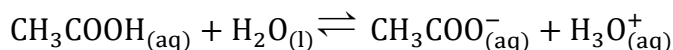
c) Réaction renversible ou équilibre chimique :

Une réaction renversible (ou équilibre chimique) est une réaction pouvant se faire dans les deux sens (sens direct et indirect). Dans l'état final, tous les constituants physico-chimiques coexistent en fin de réaction, à l'équilibre thermodynamique.

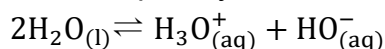
Symbolisme des flèches : $\rightleftharpoons$

Exemples de réactions renversables :

- Dissociation d'un acide faible (par exemple l'acide acétique) dans l'eau :



- Equilibre d'autoprotolyse de l'eau



4. Constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction renversible

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final

lors d'une transformation chimique

a) Activité d'un constituant physico-chimique :

L'activité d'un constituant physico-chimique est une grandeur sans dimension qui dépend de l'état physique du constituant.

	Etat du système	Constituants chimiques	Activité
Corps pur	Liquide pur ou Solide pur	Un seul et unique constituant A_{solide} ou A_{liquide}	$a_{\text{solide}} = 1$ $a_{\text{liquide pur}} = 1$
	Gaz pur (seul dans sa phase)	Un seul et unique constituant A_{gaz}	$a_{\text{gaz}} = \frac{p}{p^0}$
Mélange	Solution infiniment diluée	Solvant : S Solutés (Espèces dissoutes) : A_i	$a_{\text{solvant}} = 1$ $a_{A_i} = \frac{[A_i]}{C^0}$ $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration de référence) $[A_i]$ Concentration molaire du constituant A_i en mol.L^{-1}
	Mélange de gaz parfaits	Plusieurs constituants gazeux : A_i	$a_{A_i} = \frac{p_{A_i}}{p^0}$ $p^0 = 1 \text{ bar}$ et p_{A_i} pression partielle du gaz A_i

b) Enoncé de la relation de Guldberg et Waage (ou loi d'action de masse) :

Soit une réaction renversible de bilan :



à température T fixée avec α_i et α'_i les coefficients stœchiométriques relatifs respectivement aux réactifs et aux produits.

On suppose que le système chimique est à l'équilibre thermodynamique, à une température T , c'est-à-dire que le système n'évolue plus : il n'y a plus dévolution macroscopique des quantités de matière.

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

RELATION DE GULBERG ET WAAGE

Les activités à l'équilibre des réactifs et des produits sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'une constante adimensionnée appelée **constante d'équilibre $K^0(T)$** qui ne dépend que de la température.

$$K^0(T) = \frac{\prod_{i=1}^{i=j} a_{Bi}^{\alpha_i}}{\prod_{i=1}^{i=k} a_{Ai}^{\alpha_i}}$$

Les activités figurant dans K^0 sont les activités des réactifs et des produits à **l'équilibre chimique**.

Remarque : Si on associe à la transformation, l'équation de réaction : $0 = \sum v_i A_i$

$$K^0(T) = \prod_{i=1}^{i=k} a_{Ai}^{v_i}$$

c) **TEST N°1** : Expression de la constante d'équilibre $K^0(T)$

d) **Interprétation de la valeur de $K^0(T)$**

Valeur de $K^0(T)$	$K^0(T) \gg 1$ pour $K^0(T) > 10^4$	$K^0(T) \ll 1$ pour $K^0(T) < 10^{-4}$
Equilibre	Fortement déplacé dans le sens direct $\longrightarrow$	Fortement déplacé dans le sens indirect $\longleftarrow$
Réaction	Quasi-totale	Très peu avancée

Pour les autres valeurs de K^0 la réaction est dite limitée

e) **TEST N°2** : Calcul de $K^0(T)$

IV - EVOLUTION D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE

1. **Quotient réactionnel (ou quotient de réaction)** :

Le quotient de réaction Q_r est une **grandeur sans dimension** qui caractérise un système chimique **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, noté Q_r , prend la forme :
$$Q_r = \frac{\prod_{i=1}^{i=j} a_{Bi}^{\alpha_i}}{\prod_{i=1}^{i=k} a_{Ai}^{\alpha_i}}$$

ainsi les activités figurant dans Q_r sont les activités instantanées des réactifs et des produits **à un instant t quelconque de la transformation**.

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

2. Quotient de réaction et constante d'équilibre thermodynamique $K^0(T)$

La constante d'équilibre $K^0(T)$ est le quotient de réaction pris à l'équilibre thermodynamique $Q_{r,eq}$.

$$K^0(T) = Q_{r,eq}$$

Remarque : Q_r dépend de la température, de la pression et de la composition du système contrairement à $K^0(T)$ qui ne dépend que de la température.

3. Critère d'évolution spontanée d'un système chimique :

La valeur du quotient réactionnel Q_r renseigne sur le sens d'évolution de la transformation :

- si $Q_r > K^0(T)$, l'équilibre évolue vers la gauche (sens indirect) = sens de formation des réactifs afin de voir décroître la valeur du quotient de réaction.
- si $Q_r < K^0(T)$, l'équilibre évolue vers la droite (sens direct) = sens de formation des produits afin de voir croître la valeur du quotient de réaction.
- si $Q_r = K^0(T)$, le système chimique est à l'équilibre thermodynamique : les quantités de réactifs et de produits n'évoluent plus.

De manière générale, le système évolue de façon à ce que le quotient de réaction Q_r se rapproche de la valeur de $K^0(T)$.

4. Comment prévoit le sens d'évolution d'un système ?

Méthode :

- 1) Exprimer puis calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial.
- 2) Comparer la valeur de $Q_{r,i}$ à celle de la constante d'équilibre K^0 et conclure.

TEST N°3