

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

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

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

1. Principaux paramètres physiques :

- a) Paramètres extensifs
- b) Paramètres intensifs

2. Fonction d'état du gaz parfait :

II - Composition d'un système physico-chimique

1. Définition d'une phase et d'une phase uniforme :

2. Espèce (ou constituant) chimique : définition

3. Corps pur : définition

- a) Les trois grandes familles d'espèces chimiques : atomique, moléculaire et ionique.
- b) Grandeurs utiles caractérisant les corps purs : masse volumique et densité d'un corps pur condensé et d'un corps pur gazeux.

4. Mélanges : définition

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

- Paramètres extensifs de composition : quantité de matière et masse totale
- Paramètres intensifs de composition : fraction molaire et fraction massique

b) Cas particulier de mélanges gazeux :

- Pression partielle : définition et expression en fonction de la pression totale
- Loi de Dalton

c) Cas particulier des solutions :

- Définition d'une solution, solvant et solutés
- Paramètres caractérisant la composition d'une solution : concentration molaire volumique et concentration massique en soluté
- Préparation d'une solution à partir d'un corps pur

III - TRANSFORMATION CHIMIQUE D'UN SYSTÈME

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

2. Equation de réaction :

3. Réaction totale et réaction renversable :

- a) Notion d'équilibre thermodynamique :
- b) Qu'est-ce qu'une réaction totale ? définition, état final et symbolisme des flèches, exemples.
- c) Réaction renversable (ou équilibre chimique) : définition, état final et symbolisme des flèches, exemples.

4. Constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction renversable :

- a) Activité d'un constituant physico-chimique :
- b) Énoncé de la relation de Guldberg et Waage (ou loi d'action de masse).
- c) **TEST N°1 :** Expression de la constante d'équilibre $K^0(T)$
- d) Interprétation de la valeur de $K^0(T)$
- e) **TEST N°2 :** Calcul de $K^0(T)$

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

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

IV - EVOLUTION D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE

1. **Quotient réactionnel (ou quotient de réaction) :**
2. **Quotient de réaction et constante d'équilibre thermodynamique K^0 (T)**
3. **Critère d'évolution spontanée d'un système chimique :**
4. **Comment prévoit le sens d'évolution d'un système ?** Méthode et **TEST N°3**

V - COMPOSITION CHIMIQUE DU SYSTÈME DANS L'ETAT FINAL

1. **Cas d'une réaction unique et totale :** méthode et exemple. **TEST N°4**
2. **Cas d'une réaction unique et renversable :** **TEST N°4**
 - a) Equilibre homogène : méthode et exemples.
 - b) Equilibre hétérogène : exemples avec un cas de rupture d'équilibre.

VI - OPTIMISATION D'UN PROCEDE CHIMIQUE

1. **Modification de la valeur de la constante d'équilibre K^0**
2. **Modification de la valeur du quotient de réaction**

JE FAIS LE POINT SUR ...



Les définitions que je dois connaître par cœur :

- Paramètre extensif / Paramètre intensif
- Phase, phase uniforme
- Espèce (= constituant) chimique
- Corps pur
- Corps simple / Corps composé
- Mélange
- Pression partielle d'un gaz
- Solution / solvant et solutés
- Réaction totale
- Réaction renversable (= équilibre chimique)
- Activité d'un constituant physico-chimique



Les formules que je dois connaître par cœur :

- Fonction d'état du gaz parfait avec unités correctes
- Masse volumique et densité d'un corps pur, valeur de ρ_{eau}
- Relation entre n , m et M
- Fraction molaire / fraction massique d'un constituant dans un mélange
- Pression partielle d'un gaz dans un mélange
- Concentration molaire / Concentration massique en soluté d'une solution
- Constante d'équilibre K^0 / Relation de Guldberg et Waage
- Quotient de réaction

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

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



Les méthodes que je dois savoir mettre en œuvre pour :

- Etablir un tableau d'avancement (en quantité de matière ou en concentration).
- Déterminer le sens d'évolution d'un système.
- Déterminer l'état final d'un système pour une réaction totale.
- Déterminer l'état final d'un système homogène siège d'une réaction renversible dans le cas d'une réaction quasi-totale ($K^0 > 10^4$) ou d'une réaction très peu avancée ($K^0 < 10^{-4}$) ou d'une réaction limitée $10^{-4} < K^0 < 10^4$.
- Déterminer l'état final d'un système dans le cas d'un équilibre hétérogène (présence d'un solide) avec une situation où l'équilibre peut être atteint et dans le cas d'une rupture d'équilibre.

TESTS DE COURS :

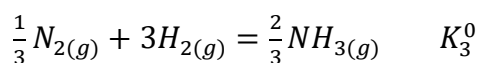
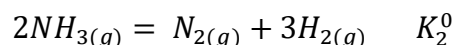
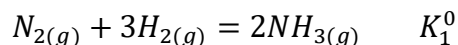
TEST N°1 : Expression de la constante d'équilibre K^0

Indiquer l'expression de la constante d'équilibre K^0 associée aux équilibres suivants

- **Exemple 1 :** Situation d'équilibre homogène en phase aqueuse diluée
 - a) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
 - b) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})} = \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{NH}_{3(\text{aq})}$
- **Exemple 2 :** Situation d'équilibre hétérogène, en solution aqueuse diluée
 - c) $\text{AgCl}_{(\text{s})} = \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
- **Exemple 3 :** Situation d'équilibre en phase gazeuse
 - d) $\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{3(\text{g})} = \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$
- **Exemple 4 :** Situation d'équilibre hétérogène solide / gaz
 - e) $\text{Ni}_{(\text{s})} + 4 \text{CO}_{(\text{g})} = \text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})}$

TEST N°2 : Calcul de $K^0(T)$

Connaissant la valeur de la constante d'équilibre K_1^0 , calculer K_2^0 et K_3^0 puis conclure.



TEST N°3 : Sens d'évolution d'un système

- **Exemple 1 :** Equilibre homogène en solution aqueuse

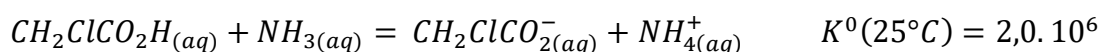
Soit un système obtenu en mélangeant les quatre solutions aqueuses suivantes :

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

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

Solution	Formule du soluté	Concentration avant mélange (en mol.L ⁻¹)	Volume introduit
Acide chloroéthanoïque	$CH_2ClCO_2H_{(aq)}$	$C_1 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_1 = 10 \text{ mL}$
Chloroéthanoate de sodium	$(Na^+_{(aq)} + CH_2ClCO_2^-_{(aq)})$	$C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_2 = 15 \text{ mL}$
Chlorure d'ammonium	$(NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$	$C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_3 = 15 \text{ mL}$
Ammoniac	$NH_{3(aq)}$	$C_4 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_4 = 10 \text{ mL}$

Equation de réaction dont le système est le siège :



Question : Dans quel sens le système va-t-il évoluer ?

➤ **Exemple 2 :** Equilibre hétérogène en solution aqueuse

On ajoute une solution aqueuse de nitrate d'argent ($Ag^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$) de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Equation de dissolution du précipité : $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad K_S(25^\circ C) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Question : le précipité apparaît-il dès la première goutte versée sachant que le volume d'une goutte est de $V_G = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$?

➤ **Exemple 3 :** Equilibre en phase gazeuse

Soit la réaction en phase gaz à $T = 573 \text{ K}$ de bilan :



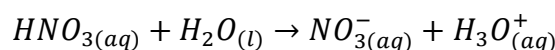
Mélange initial : mélange équimolaire des 3 gaz, pression totale = 70 bar

Question : Comment le système évolue-t-il ?

TEST N°4 : Etat final d'un système

➤ **Exemple 1 :** Cas d'une réaction totale (ou quantitative)

La réaction de l'acide nitrique avec l'eau est totale : il s'agit d'un acide fort.



1. Etablir un tableau d'avancement en quantité de matière.
2. Etablir un tableau d'avancement en concentration.

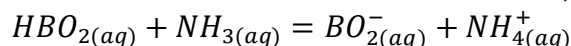
CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

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

3. Déterminer l'avancement final puis le taux d'avancement de la réaction.
4. Conclure sur la valeur du taux d'avancement d'une réaction totale.

➤ **EXEMPLE 2 : Cas d'un équilibre homogène avec K^0 comprise entre 10^{-4} et 10^4 (Réaction dite limitée)**

On considère la réaction en phase aqueuse de l'acide borique avec l'ammoniac. La constante d'équilibre de cette réaction vaut à 298 K : $K^0 = 1,3$.



Les concentrations introduites dans la solution sont :

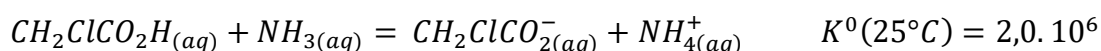
$$[HBO_2]_0 = [NH_3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ et } [BO_2^-]_0 = [NH_4^+]_0 = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

1. Dans quel sens le système va-t-il évoluer ?
2. Quelle est la composition du système dans l'état final ?
3. Mêmes questions pour les concentrations initiales suivantes :

$$[HBO_2]_0 = [NH_3]_0 = [BO_2^-]_0 = [NH_4^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

➤ **EXEMPLE 3 : Cas d'un équilibre homogène avec $K^0 > 10^4$ (réaction dite quasi-totale)**

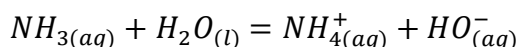
On considère la réaction de l'exemple 1 du test N°3, dans les mêmes conditions initiales



Déterminer la composition du système dans l'état final.

➤ **EXEMPLE 4 : Cas d'un équilibre homogène avec $K^0 < 10^{-4}$ (réaction très peu avancée)**

Quand l'ammoniac se dissout dans l'eau, on observe l'établissement de l'équilibre suivant :



À 25 °C, $K^0(298 \text{ K}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

$n_0 = 1,0$ mol d'ammoniac est dissoute dans 500 mL d'eau.

Déterminer la composition du système dans l'état final.

CHIMIE PCSI - Transformation de la matière - CHAPITRE 1 :

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

➤ **EXEMPLE 5** : Cas d'un équilibre homogène en phase gazeuse

Le chlorure de sulfuryle est une molécule qui permet de chlorer des composés organiques. On considère la réaction de dissociation du chlorure de sulfuryle dont l'équation est :



La constante de réaction vaut $K^\circ = 2,0$ à 102°C .

Dans une enceinte initialement vide, à 102°C , sous une pression constante de $P = 1,0$ bar, on introduit $1,0$ mol de chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 .

Déterminer la composition du système à l'équilibre.

➤ **EXEMPLE 6** : Equilibre hétérogène solide /gaz

Le constituant le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium $CaO_{(s)}$ et l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$.

La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium à 1100 K selon la réaction :



La constante d'équilibre de la réaction à cette température vaut $K^\circ = 0,20$.

1. Dans un récipient indéformable de volume $10,0\text{ L}$, vidé au préalable de son air et maintenu à température constante, on introduit $n = 0,10$ mol de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système dans l'état final ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?
2. On réitère l'expérience dans un volume $V = 100\text{ L}$. Quelle est la composition du système dans l'état final ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? Comparez la valeur du quotient de réaction dans l'état final à la valeur de la constante d'équilibre K° .
3. Représenter l'allure de la courbe donnant la variation de pression P dans le réacteur en fonction de son volume.