

Transformations chimiques d'un système

«..... car rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications».
 ANTOINE LAURENT DE LAVOISIER
 (1743-1794)

PLAN DU CHAPITRE

I	Espèces physico-chimiques - Entités chimiques	3
I.1	Description d'un système chimique - recensement de ses espèces	3
I.2	Quantité de matière d'une espèce physico-chimique : la mole	3
I.3	Unité de masse atomique unifiée : u	3
I.4	Principe du recensement "molaire" : les différentes masses molaires - volume molaire	4
	a - Masse molaire isotopique relative - masse molaire atomique d'un élément .	4
	b - Masse molaire moléculaire	5
	c - Volume molaire	6
I.5	Corps purs, mélange homogène	6
	a - Corps pur	6
	b - Mélange homogène : solution et système gazeux	6
II	Modélisation d'une transformation chimique macroscopique par une réaction : l'équation de réaction	7
II.1	Principe d'écriture : réactifs, produits, et coefficients stœchiométriques	7
II.2	Tableau d'avancement d'une réaction chimique - Avancement de réaction - taux de conversion	8

III	L'équilibre chimique	9
III.1	Activité d'une espèce chimique	10
III.2	Quotient réactionnel Q_r	10
III.3	Loi d'action de masse (ou loi de Guldberg et Waage) : constante d'équilibre K° . . .	11
III.4	Réactions totales ou non totales	12
III.5	Vers l'équilibre chimique : critère de prévision du sens d'évolution	14
IV	Exercice résolu	14

I Espèces physico-chimiques - Entités chimiques

I.1 Description d'un système chimique - recensement de ses espèces

Définition I-1:

Un système physico-chimique est constitué d'une seule espèce chimique (corps pur) ou de plusieurs espèces chimiques (mélange), chacune identifiée par sa formule et son état physique indiqué en indice avec *(s)* : *solide*, *(l)* : *liquide*, *(g)* : *gaz*, ou *(aq)* : *soluté*. L'état physico-chimique de ce système est parfaitement connu si l'on dispose des valeurs de sa pression, de sa température, de son volume, et de l'ensemble des quantités de matière de toutes les espèces qui le compose.

L'espèce physico-chimique peut être un atome ou ion, ou bien une molécule ; dans ce second cas, elle est caractérisée par sa formule *brute* qui indique en indice de chaque atome constitutif son nombre de représentant(s)

- Atome ou ion : $N_{a(s)}$, $K_{(s)}$, Ca_{aq}^{2+}
- Molécule : $O_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$, $H_2O_{(g)}$

I.2 Quantité de matière d'une espèce physico-chimique : la mole

Les espèces présentes dans un système physico-chimique sont recensées à l'aide d'une **unité de dénombrement adaptée aux échelles macroscopiques : la mole**. Anciennement correspondant au nombre d'atomes présents dans 12 g de l'isotope 12 du carbone $^{12}_6C$, le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) en a réformé la définition en 2018 lors de la 26^{ième} Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) :

Définition I-2: LA MOLE

La mole est la quantité de matière d'un système contenant exactement $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ entités élémentaires (atomes, ions, molécules, etc.). On note ce nombre N_A et est appelé *Nombre d'Avogadro* :

$$N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Questions : dans la mesure où il n'est pas envisageable de faire un recensement de toutes les espèces constitutives d'un système, comment peut-on calculer facilement leurs quantités de matière ?

I.3 Unité de masse atomique unifiée : u

L'unité de masse officielle du Système International (S.I.) est le kg, qui naturellement est inadaptée à l'échelle élémentaire pour l'atome.

On définit donc, pour exprimer la masse des atomes, de composants subnucléaires (protons et neutrons), et des molécules, l'unité de masse atomique.

Sa nouvelle définition adoptée à partir de 2018 par le CODATA (Comité de données pour la science et la technologie), soit après la redéfinition du nombre d'Avogadro est la suivante :

Définition I-3: UNITÉ DE MASSE ATOMIQUE UNIFIÉE

$$m_u = 1 \text{ u} = \frac{1}{N_A \cdot 10^3} \simeq 1,660\,539\,066\,60 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

I.4 Principe du recensement "molaire" : les différentes masses molaires - volume molaire

La mole, introduite plus haut, va permettre de recenser les entités chimiques par "lots" en assurant en particulier de manipuler des nombres ni trop grands, ni trop faibles.

a - Masse molaire isotopique relative - masse molaire atomique d'un élément

A l'état naturel, les éléments sont le plus souvent des mélanges d'isotopes dont les proportions restent constantes.

On peut alors définir :

○ **l'abondance naturelle isotopique :**

on appelle x_i le pourcentage massique de l'isotope i dans l'élément naturel ; on a alors $\sum_i x_i = 1$.

Par exemple, pour l'hydrogène qui existe sous 3 isotopes, on a :

	${}^1_1\text{H}$ (protium)	${}^2_1\text{H}$ (deutérium)	${}^3_1\text{H}$ (tritium)
x_i :	0,99985	0,00015	$\leq 10^{-6}$

○ **la masse isotopique relative M_i :**

Pour l'isotope i , la masse M_i est définie par le rapport de la masse de l'isotope i par l'unité de masse atomique m_u :

Définition I-4: MASSE ISOTOPIQUE RELATIVE M_i

$$M_i = \frac{\text{masse de l'isotope } i}{m_u}$$

Conséquences :

- $[M_i] \equiv \emptyset$
- Un atome de l'isotope i a pour masse $M_i \times m_u$
- Une mole d'atomes de l'isotope i a pour masse $M_i \times m_u \times N_A =$
 $\frac{M_i}{N_A \times 10^3} \times N_A = M_i \times 10^{-3} \text{ kg} = M_i \text{ g}$

Exemple : l'élément oxygène

Oxygène naturel	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{17}_8\text{O}$	${}^{18}_8\text{O}$
x_i	0,9976	0,0004	0,002
M_i	15,9950	16,9992	17,9993

Remarque I-1:

On constate que les masses atomiques relatives, qui sont obtenues expérimentalement (par spectroscopie de masse), sont toujours voisines du nombre de masse de l'atome, soit $M_i \simeq A$

○ **Masse molaire atomique de l'élément : M**

La masse molaire atomique de l'élément est la moyenne pondérée par les abondances naturelles des masses isotopiques relatives :

Définition I-5: MASSE MOLAIRE ATOMIQUE DE L'ÉLÉMENT

$$M = \sum_i x_i M_i$$

Exercice de cours: (I.4) - n° 1. l'élément oxygène :

Chlore naturel	$^{35}_{15}\text{Cl}$	$^{37}_{15}\text{Cl}$	
x_i	0,758	0,242	$\Rightarrow M_{(\text{Cl})} = ?$
M_i	34,97	36,97	

b - Masse molaire moléculaire

La masse molaire moléculaire est la masse molaire d'une molécule et correspond à la somme des masses molaires atomiques de tous les éléments chimiques constituant celle-ci. Elle est exprimée en gramme(s).

Exercice de cours: (I.4) - n° 2. Principe de calcul :

○ le glucose de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:

$$M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = ?$$

○ le sulfate de cuivre(II) pentahydraté $\text{CuSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$:

$$M_{\text{CuSO}_4(5\text{H}_2\text{O})} = ?$$

c - Volume molaire

Le volume molaire $V_m = \bar{V}$ d'une substance est le volume occupé par une mole de cette substance ; il est calculable pour tout état physique (s), (l), (g) ; son unité en système international est : $m^3.mol^{-1}$, mais on adopte généralement l'unité plus commode $L.mol^{-1}$. Il est cependant plus fréquent d'exploiter cette notion pour les gaz ; le volume molaire du gaz parfait est généralement donné dans les CNPT pour Conditions Normales de Pression et Température $\theta = 0^\circ C$ et $P = 1,01325.10^5 Pa$

Définition I-6: VOLUME MOLAIRE DU GAZ PARFAIT EN CNPT

$$PV_m = RT \Rightarrow V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,3144621 \times 273,15}{101325} \simeq 22,414 L.mol^{-1}$$

Remarque I-2: VOLUME MOLAIRE POUR DIFFÉRENTS GAZ

Compte tenu de la définition du volume molaire du gaz parfait, des gaz différents considérés comme parfaits, pris dans les mêmes conditions de pression et température possèdent le même volume molaire :

$$V_{m_{\text{gaz } 1}} = V_{m_{\text{gaz } 2}} = V_{m_{\forall \text{gaz } i}}$$

I.5 Corps purs, mélange homogène

a - Corps pur

Définition I-7: CORPS PUR

- Un corps pur simple est un corps constitué d'une seule espèce chimique i.e. d'un seul élément chimique.
Exemples : O_2 , H_2 , He , Na
- Un corps pur composé est un corps moléculaire ou solide ionique constitué de plusieurs éléments chimiques différents.
Exemples : H_2O , $NaCl$, $FeSO_4$

b - Mélange homogène : solution et système gazeux

On appelle solution le **mélange** (i.e. constitué de plusieurs espèces chimiques différentes) **homogène** (i.e. constitué d'une seule phase) en phase liquide ou gaz d'un ou plusieurs solutés dans un solvant (généralement en quantité très largement majoritaire). On caractérise chaque soluté i par sa concentration C_i .

Définition I-8: CONCENTRATION EN PHASE HOMOGÈNE

La concentration de l'espèce i dans une phase homogène est :

$$C_i = [i] = \frac{n_i}{V} \quad \text{avec } V \text{ volume totale de la phase}$$

NB : $[C_i] = n.L^{-3} \equiv mol.L^{-3}$ (attention : unité non S.I.!!!)

Si le système est homogène en phase gaz, chaque constituant gazeux considéré comme gaz parfait peut être caractérisé par sa pression partielle :

Définition I-9: PRESSION PARTIELLE D'UN CONSTITUANT GAZEUX EN MÉLANGE

La pression partielle d'un gaz en mélange est la pression que celui-ci exercerait s'il occupait **seul** tout le volume offert au mélange auquel il appartient.

Pour le composé i , celle-ci vaut :

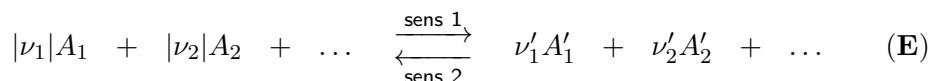
$$P_i = x_i \times P \quad \text{avec :} \quad \left[\begin{array}{l} x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{la fraction molaire du gaz } i \\ P \quad \text{la pression totale exercée par le mélange gazeux} \end{array} \right.$$

II Modélisation d'une transformation chimique macroscopique par une réaction : l'équation de réaction

II.1 Principe d'écriture : réactifs, produits, et coefficients stœchiométriques

Une équation de réaction chimique traduit le bilan du chemin réactionnel pour évoluer d'un état initial I à un état final F pour un système physico-chimique. Certains composants sont consommés : ce sont les **réactifs**, d'autres sont engendrés : ce sont les **produits**.

On considère la réaction générique suivante avec laquelle on établit un bilan de matière entre les instants $t = 0$ et $t > 0$:

**Remarque II-1:** RÉACTIFS ET PRODUITS

Une réaction chimique peut se produire dans les deux sens, i.e. **sens 1** et **sens 2**, suivant les conditions dans lesquelles se trouvent les composants du système physico-chimique ; cependant, même sans certitude sur le sens d'évolution de la réaction, on suppose en première approche que la réaction se fait en sens 1 et on nomme généralement les composés placés à *gauche* réactifs, et ceux placés à *droite* produits.

Définition II-1: COEFFICIENTS STœCHIMÉTRIQUES

Les coefficients ν_i apparaissant dans l'équation bilan sont appelés coefficients stœchiométriques ; ce sont des nombres entiers ou fractionnaires **algébriques**, et l'on retiendra que :

$$\begin{cases} \nu_i > 0 & \text{si } i \text{ produit} \\ \nu_i < 0 & \text{si } i \text{ réactif} \end{cases}$$

Compte tenu de la définition précédente des coefficients stœchiométriques, on peut également écrire l'équation de la réaction chimique **(E)** algébriquement avec :

$$(E) = 0 \Leftrightarrow \sum_{i \text{ prod+react}} \nu_i A_i = \sum_{i' \text{ prod}} \nu_{i'} A_{i'} - \sum_{i \text{ react}} |\nu_i| A_i = 0$$

Exercice de cours: (II.1) - n° 3. Réaction de Deacon : On considère la réaction de Deacon en phase gaz correspondant à l'oxydation du chlorure d'hydrogène HCl par le dioxygène O_2 , formant du dichlore Cl_2 et de la vapeur d'eau.

Ecrire la réaction et identifier les coefficients stœchiométriques.

II.2 Tableau d'avancement d'une réaction chimique - Avancement de réaction - taux de conversion

On peut décrire l'évolution des quantités de matière des constituants d'un système physico-chimique en réaction entre l'état initial E.I. et l'état final E.F. à l'aide d'un tableau d'avancement qui indique les $n_{\forall i}$ à $t_{E.I.} = 0$, $0 < t < t_f$ $t_{E.F.} = t_f$ instant final :

A compléter :

	$ \nu_1 A_1$	+	$ \nu_2 A_2$	+	...	$\xrightleftharpoons[\text{sens 2}]{\text{sens 1}}$	$\nu'_1 A'_1$	+	$\nu'_2 A'_2$	+	...	(E)
$t = 0$	n_{1_0}		n_{2_0}				$n_{1'_0}$		$n_{2'_0}$			
$0 < t < t_f$	$n_1(t) =$		$n_2(t) =$				$n_{1'}(t) =$		$n_{2'}(t) =$			
$t = t_f$	$n_1(t_f) =$		$n_2(t_f) =$				$n_{1'}(t_f) =$		$n_{2'}(t_f) =$			

Définition II-2: AVANCEMENT DE RÉACTION OU VARIABLE DE DE DONDER

On définit à tout instant t la grandeur avancement de réaction $\xi(t)$ avec :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_{i0}}{\nu_i} > 0 \text{ avec : } \begin{cases} \nu_i > 0 \text{ si } i \text{ produit} \\ \nu_i < 0 \text{ si } i \text{ réactif} \end{cases}$$

soit

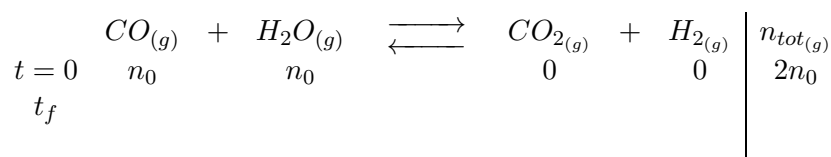
$$n_i(t) = n_{i0} + \nu_i \cdot \xi(t)$$

On peut également définir le taux de conversion $\alpha(t)$ de la réaction à tout instant t avec :

$$\alpha(t) = \frac{\text{qté de matière espèce } i \text{ réactif ayant réagi}}{\text{qté de matière initiale espèce } i} = \frac{n_{i0} - n_i(t)}{n_{i0}} = \frac{-\nu_i}{n_{i0}} \times \xi(t)$$

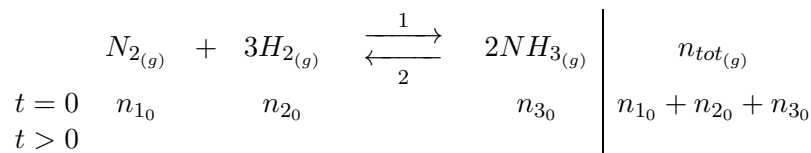
Exercice de cours: (II.2) - n° 4. Exemples de tableaux d'avancement :

- Réaction de conversion dite « du gaz à l'eau » (Water Gas Shift Reaction) en l'absence de produit à l'état initial et en conditions stoechiométriques :



NB : dans l'hypothèse où le système comporte des constituants en phase gaz, il sera toujours très utile (nous verrons cela plus bas) d'ajouter dans le tableau d'avancement une colonne supplémentaire recensant la quantité de matière totale de gaz $n_{tot(g)}$ à tout instant t .

- Réaction de synthèse de l'ammoniac en présence d'ammoniac à l'instant initial, hors conditions stœchiométriques :



III L'équilibre chimique

III.1 Activité d'une espèce chimique

Définition III-1: ACTIVITÉ CHIMIQUE a_i

L'activité a_i d'une espèce chimique i est une grandeur **adimensionnée** permettant de caractériser l'écart des propriétés thermodynamique de cette espèce prise pure ou bien dans un mélange par rapport à un état dit **état de référence**.

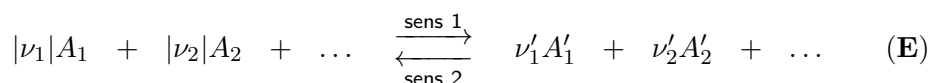
La démonstration des expressions des activités nécessite des développements théoriques hors programme, on admettra donc leurs expressions qu'il faudra retenir :

CONSTITUANT	ACTIVITÉ CHIMIQUE
Corps pur en phase condensée ((s) ou (l))	$a_{(s)/(l)} = 1$
Gaz parfait unique	$a_{GP} = \frac{P}{P^0}$
Gaz parfait en mélange	$a_{iGP} = \frac{P_i}{P^0} = \frac{x_i P}{P^0}$ avec $P^0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Constituant en phase condensée (solution solide)	$a_i = x_i$
Soluté très dilué en solution aqueuse	$a_i = \frac{C_i}{C^0}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
Solvant d'une solution diluée	$a_i = 1$

III.2 Quotient réactionnel Q_r

Le quotient réactionnel noté Q_r est une grandeur adimensionnée permettant de caractériser, à tout instant, l'état d'un système siège d'une réaction chimique entre son état initial et son état final.

Reprenons l'équation chimique générique précédente :



Définition III-2: QUOTIENT RÉACTIONNEL

EN LIVE !

$$Q_r(t) =$$

Qualitativement, on constate immédiatement que le rapport Q_r renseigne sur les quantités relatives de produits et réactifs dans le système.

Remarque III-1:

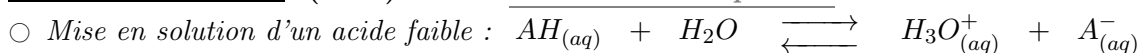
- $Q_r(t)$ est ici donné pour la réaction en sens 1. On vérifie immédiatement que $Q_r(\text{sens } 2) = \frac{1}{Q_r(\text{sens } 1)}$
- $Q_r(t)$ dépend des coefficients stœchiométriques de la réaction, et donc de la façon dont celle-ci est écrite. Par exemple, en les multipliant tous par deux (ce qui naturellement conserve l'équilibrage de la réaction), la valeur du quotient réactionnel est élevée au carré.

III.3 Loi d'action de masse (ou loi de Guldberg et Waage) : constante d'équilibre K°

Lorsque la réaction chimique est terminée i.e. $t = t_f$, le système est à l'équilibre, le quotient réactionnel a atteint sa valeur finale que l'on note $K^\circ = Q_r(t_f)$ et que l'on appelle **constante d'équilibre**. On montre que cette constante est une fonction de la seule température T du système.

Définition III-3: CONSTANCE DE RÉACTION

$$K^0(T) = Q_r(t_f) = \prod_i a_{i_{\text{equil}}}^{\nu_i}$$

Exercice de cours: (III.3) - n° 5. Constantes d'équilibre :

$$K^0(T) =$$



$$K^0(T) =$$

III.4 Réactions totales ou non totales

Si les conditions thermodynamiques sont fixées, et **plus particulièrement la température T** , alors la valeur de la constante thermodynamique d'une réaction est toujours connue (une relation thermodynamique permet de la calculer) et elle est toujours de valeur **finie** ; ainsi, les réactions chimiques aboutissent toujours à **une situation d'équilibre** entre "le poids" des produits et celui des réactifs ; cependant, si la valeur de la constante d'équilibre est :

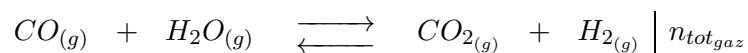
A retenir :

- très élevée : $K^0 > 10^4$ alors on considèrera la réaction **totale** en sens 1 c'est à dire formant majoritairement des produits sous réserve de la disponibilité des réactifs.
- très faible : $K^0 < 10^{-4}$ alors on considèrera que la réaction ne se produit pas en sens 1. En revanche elle sera totale en sens 2 puisque $K^0(\text{sens } 2) = 1/K^0(\text{sens } 1) > 10^4$ en formant majoritairement des réactifs sous réserve de la disponibilité des produits.
- $10^{-4} < K^0 < 10^4$ alors la réaction sera considérée comme non totale ou encore dite « équilibrée ».

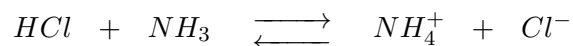
ATTENTION : dans l'hypothèse d'une réaction totale i.e. $K^0(T) > 10^4$, si les réactifs ne sont pas en proportions stœchiométriques c'est à dire de rapports de quantités de matière à l'instant initial identiques aux rapports des coefficients stœchiométriques, alors la réaction s'arrêtera lorsque l'un des réactifs aura été totalement consommé : il s'agit du réactif en défaut appelé **réactif limitant**.

Exercice de cours: (III.4) - n° 6. **Exemples :**

- On reprend la réaction du gaz à l'eau à $T = 1100\text{ K}$ et en conditions stœchiométriques dont la constante d'équilibre vaut $K^0(1100\text{ K}) = 0,58$ ainsi $10^{-4} < K^0(1100\text{ K}) < 10^4$; c'est donc une réaction non totale (dite équilibrée). On propose de confirmer cela en calculant le taux de conversion à l'équilibre $\alpha_e = \alpha(t_f)$ en fonction de K^0 et conclure.



- Soit la réaction acide-base de l'acide chlorhydrique sur l'ammoniaque en conditions stœchiométriques :



On donne $pK_a(\text{HCl}/\text{Cl}^-) = -6,3$ et $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

Calculer la constante d'équilibre de cette réaction ainsi que le taux de conversion à l'équilibre α_e et conclure.

III.5 Vers l'équilibre chimique : critère de prévision du sens d'évolution

Pour un système physicochimique de température T fixée, tant que la valeur du quotient réactionnel n'est pas rigoureusement égale à celle de la constante d'équilibre $K^0(T)$ pour cette température, le système est susceptible d'évoluer (sous réserve d'une cinétique chimique favorable) selon le critère suivant à retenir :

Définition III-4: CRITÈRE D'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME PHYSICOCHIMIQUE À T FIXÉE

- $Q_r < K^0(T)$ "trop de réactifs" vs situation d'équilibre \Rightarrow la réaction se fait spontanément en sens ❶
- $Q_r > K^0(T)$ "trop de produits" vs situation d'équilibre \Rightarrow la réaction se fait spontanément en sens ❷

Exemple :

Dans l'exemple vu plus haut de la réaction du gaz à l'eau, la constante d'équilibre s'écrit en fonction de α_e :

$$K^0(T) = \frac{\alpha_e^2}{(1 - \alpha_e)^2}$$

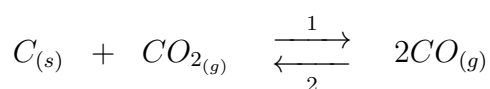
Donc le quotient réactionnel est à tout instant : $Q_r(t) = \frac{\alpha(t)^2}{(1 - \alpha(t))^2}$

et donc à l'instant initial avec $\alpha(t=0) = 0$:

$$\boxed{Q_r(t=0) = 0 < K^0(T)} \Rightarrow \text{la réaction se produit bien spontanément en sens 1.}$$

IV Exercice résolu

On considère l'équilibre de Boudouard à 819 K :



On donne la constante d'équilibre pour cette température $K^0(819) = 1,32 \cdot 10^{-2}$

Dans un récipient vide de volume $V = 22,4L$ maintenu à 819 K, on introduit 0,1 mol de carbone solide et 1 mol de dioxyde de carbone.

QUESTIONS :

1. La réaction est-elle totale ?
2. Les réactifs sont-ils en proportions stœchiométriques ?
3. Calculer la composition du système à l'équilibre, ainsi que la pression.
4. Pour quel volume (à 819 K) la phase solide disparaît-elle ?