

---

# TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE

---

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020



---

# DESCRIPTION ET ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE

---

## Sommaire

---

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>I Description de la matière - État physique</b>	<b>2</b>
I.1 Définitions générales	2
I.2 Les états physiques de la matière	4
<b>II Les transformations de la matière</b>	<b>6</b>
II.1 Définitions	6
II.2 Paramètres de composition d'un système	7
<b>III Notion d'avancement</b>	<b>8</b>
III.1 Équation de réaction	8
III.2 Notion d'avancement de réaction	8
III.2.a Avancement d'une réaction	8
III.2.b Exemple	9
III.2.c Proportions stoechiométriques	9
III.2.d Applications	10
III.3 Taux de conversion	10
III.3.a Cas général	10
III.3.b Coefficient de dissociation	11
III.3.c Réaction en phase gazeuse	11
<b>IV Évolution d'un système chimique</b>	<b>12</b>
IV.1 Activité d'une espèce chimique	12
IV.2 Quotient de réaction	12
IV.3 État d'équilibre chimique et constante d'équilibre	13
IV.4 Sens d'évolution spontanée du système	15
IV.4.a Cas d'un système homogène	15
IV.4.b Cas particulier d'un système hétérogène	16
IV.4.c Application	17

---

## Introduction

La chimie est une science de la nature, de la matière et de ses transformations. À ce titre, elle a donc pour but de décrire les mécanismes de l'évolution de la matière, sous toutes ses formes, depuis un état initial vers un état final au moyen de paramètres physico-chimiques variés. L'objectif de ce chapitre est de rappeler, mais aussi d'approfondir, les différentes notions liées aux états et à la transformation de la matière déjà abordées au lycée.

## I Description de la matière - État physique

### I.1 Définitions générales

#### Définition I.1 – Entités, espèces, constituants et corps

Pour décrire la matière qui nous entoure nous faisons appel à un vocabulaire précis qu'il convient de bien maîtriser :

- ★ On appelle indifféremment **entité chimique** tout atome, ion, molécule ou radical. On parle aussi parfois de particules.
- ★ Le terme générique d'**espèce chimique** se réfère à un ensemble d'entités chimiques identiques. On désigne une espèce chimique par le nom de l'atome, de l'ion, de la molécule ou du radical qui le constitue.
- ★ On appelle **constituant** toute espèce chimique présente à l'intérieur d'un système physico-chimique.
- ★ Un **corps pur** correspond à de la matière ne comportant qu'une seule espèce chimique. Si la matière est composée de plusieurs espèces, on parle de **mélange**.
- ★ Un **corps pur simple** est un corps constitué à partir d'un seul type d'élément chimique.
- ★ Un **corps pur composé** est un corps constitué à partir de différents éléments chimiques se regroupant pour former un édifice complexe neutre ou chargé.

Exemples :

#### Définition I.2 – Système physico-chimique

On appellera **système physico-chimique** une zone de l'espace contenant un grand nombre de particules ou entités physico-chimiques, de quelque nature, et qui est séparé d'un autre milieu dit **extérieur** par une surface fermée, réelle ou fictive.

Exemples : gaz contenu dans la pièce, gaz contenu dans la moitié de la pièce, eau liquide contenue dans un verre, ...

#### Propriété I.1 – Types de système physico-chimique

Un système peut échanger ou non, de la matière ou de l'énergie, avec le milieu extérieur. On distingue donc trois types de systèmes :

- ★ Les systèmes **isolés** n'échangent ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.
- ★ Les systèmes **fermés** peuvent échanger de l'énergie mais de matière avec le milieu extérieur.
- ★ Les systèmes **ouverts** peuvent échanger à la fois de l'énergie et de la matière avec l'extérieur.

Remarque : nous nous limiterons cette année en chimie à l'étude des systèmes fermés.

Pour décrire un système, deux approches sont possibles : on peut soit raisonner sur chaque entité individuelle et décrire l'état propre de celle-ci, soit raisonner sur l'ensemble du système et décrire l'état général de celui-ci. Suivant la posture adoptée, l'échelle spatiale à laquelle on se place change.

### Définition I.3 – Echelles spatiales

- ★ **À l'échelle microscopique**, la matière est discrète et l'évolution de chaque entité est décrite individuellement. On se place donc à l'échelle de l'atome.
- ★ **À l'échelle macroscopique**, la matière est continue et l'état du système ne peut être décrit que par des grandeurs macroscopiques rendant compte globalement de l'état microscopique de l'ensemble des particules.
- ★ **À l'échelle mésoscopique**, la matière est continue et les propriétés individuelles des entités sont indiscernables.

Un **système mésoscopique** contient un très grand nombre de particules : suffisamment grand pour que l'on puisse y réaliser une étude statistique permettant de décrire le système au moyen de grandeurs macroscopiques mais suffisamment petit pour que ces grandeurs macroscopiques soient définies localement. Il s'agit donc en général d'un sous-système d'un système plus grand. Un volume macroscopique peut donc en général se décomposer en une somme de sous-systèmes de tailles mésoscopiques.

Pour décrire l'état d'un système à **l'échelle microscopique**, il est nécessaire de mesurer avec précision à l'ensemble des grandeurs mécaniques caractérisant chacune des entités d'un système :

- ★ position,
- ★ vitesse
- ★ accélération,
- ★ énergies cinétique et potentielle
- ★ moment cinétique, ...

Le nombre de variables à définir et à mesurer est bien trop important pour qu'un tel suivi soit envisageable. L'état d'un système peut, en revanche, être entièrement décrit à **l'échelle macroscopique** grâce à un nombre limité de grandeurs physiques mesurables. Parmi celles-ci, on peut notamment citer :

- ★ la température  $T$ ,
- ★ la pression  $P$ ,
- ★ le volume  $V$ ,
- ★ l'absorbance,
- ★ la conductivité, ...

### Définition I.4 – Paramètre d'état

On appelle *paramètres d'état* ou *variables d'état* l'ensemble des grandeurs physiques nécessaires pour caractériser complètement l'état macroscopique d'un système.

- ★ **Paramètres extensifs** : une grandeur  $G$  est dite *extensive* si elle dépend de la taille du système. C'est une grandeur additive, proportionnelle à la quantité de matière.  
*Exemples* : masse, volume, quantité de matière, longueur, ...
- ★ **Paramètres intensifs** : une grandeur  $G$  est dite *intensive* si elle ne dépend pas de la taille du système. C'est une grandeur locale. *Exemples* : pression, température, concentration, masse volumique, ...

Remarque : le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive :  $\rho = \frac{m}{V}$ .

### Définition I.5 – Equilibre thermodynamique

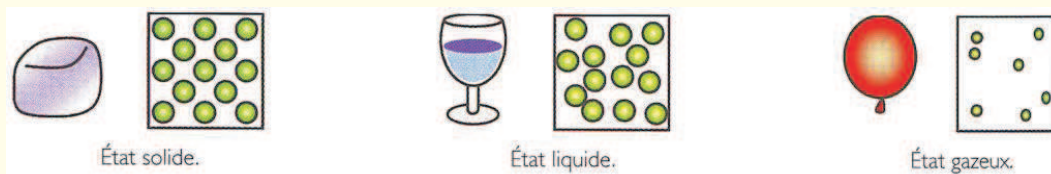
On dit qu'un système est à **l'équilibre thermodynamique** lorsque ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps et sont identiques en tout point du système (système homogène).

## I.2 Les états physiques de la matière

### Définition I.6 – État physique

L'observation macroscopique de la matière permet de distinguer trois principaux **états physiques** :

- ★ **Solide** : forme et volume imposés à l'échelle macroscopique par le caractère ordonné de la matière à longue distance à l'échelle microscopique.
- ★ **Liquide** : aspect déformable mais volume imposés à l'échelle macroscopique par l'ordre à courte ou moyenne distance à l'échelle microscopique
- ★ **Gaz** : aspect déformable et un volume qui s'adapte à la taille de son environnement à l'échelle macroscopique. Ceci résulte de l'absence d'ordre à l'échelle microscopique.



Remarque : il existe d'autres états de la matière mais ceux-ci sont en général obtenus dans des conditions rarement réalisées au quotidien. On pourra cependant citer au titre de la culture générale quelques uns de ces autres états de la matière :

- ★ l'état **plasma** : l'ionosphère, le milieu interstellaire, les étoiles ou les nébuleuses, en laboratoire ... ;
- ★ l'état **condensé de Bose-Einstein** : en laboratoire de physique atomique et quantique ;
- ★ l'état **superfluide** : au laboratoire, en mécanique des fluides ;
- ★ ...

Remarque :

- ★ on notera qu'il existe aussi des états intermédiaires dont l'étude et la maîtrise ont débouchés sur des technologies que nous utilisons aujourd'hui quotidiennement. On pourra notamment citer les cristaux liquides ou les gels.
- ★ L'état solide est lui-même souvent scindé selon trois catégories : les solides cristallins, les solides amorphes et les composés semi-cristallins.
- ★ Un corps pur à l'état solide peut se présenter sous différentes formes cristallines appelées **variétés allotropiques**.

### Propriété I.2 – États condensés et états fluides

- ★ Un corps pur à l'état solide ou liquide est plus compact et plus dense qu'à l'état gazeux. On parle donc d'**états condensés**. Si on note  $\rho$  la masse volumique, on aura donc en général :

$$\rho_{\text{condensé}} \gg \rho_{\text{gazeux}}$$

- ★ De même, on regroupe les états liquide et gazeux sous l'appellation d'**états fluides**.

### Définition I.7 – Variance d'un système constitué d'un unique corps pur

La variance indique le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaire pour caractériser l'état d'équilibre d'un système. On admettra que pour un système constitué d'un unique corps pur, la variance  $\mathcal{V}$  s'écrit :

$$\mathcal{V} = 3 - \varphi$$

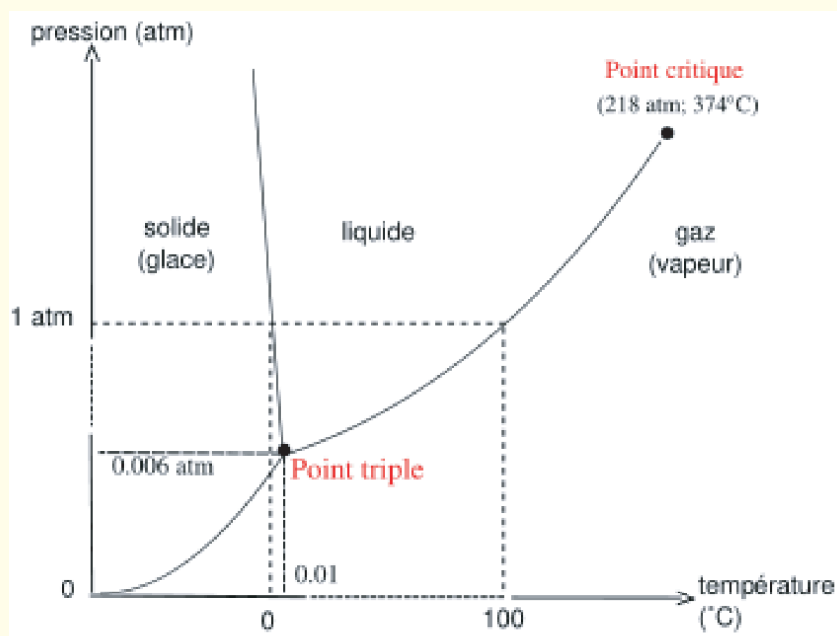
où  $\varphi$  désigne le nombre de phases sous lesquelles existe simultanément le corps pur à l'équilibre.

**Définition I.8 – Diagramme d'état**

L'état physique d'un système dépend des valeurs prises par ses paramètres d'état intensifs  $P$  et  $T$ .

Le **diagramme d'état**, ou **diagramme (P,T)**, est la représentation graphique de l'existence et de la coexistence des différentes phases d'un corps pur en fonction de la pression et de la température.

Exemple : on donne ci-dessous l'exemple du diagramme d'équilibre de l'eau à basses pressions.

Remarques :

- Les coordonnées du point triple de l'eau sont :  $T_T = 273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$  et  $P_T = 610 \text{ Pa} = 0,006 \text{ bar}$
- Celles du point critique sont données par :  $T_C = 647 \text{ K} = 374^\circ\text{C}$  et  $P_C = 220 \text{ bar}$
- La pente de la courbe d'équilibre liquide-solide de l'eau est négative donc  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\ell \rightarrow s} < 0$ .  
Cette propriété est très rare pour un corps pur.

**Définition I.9 – Phase d'un système physico-chimique**

On appelle *phase* une zone de l'espace où tous les paramètres d'état intensifs du système sont continus (ex : l'air, la glace ou l'eau liquide,...).

- ★ Un système est dit **monophasé** s'il ne contient qu'une seule phase, il est dit **polyphasé** s'il contient plusieurs phases.
- ★ Une phase est dite **uniforme** quand toutes les paramètres intensifs prennent des valeurs indépendantes du point considéré. Si un système n'est constitué que d'une seule phase et que celle-ci est uniforme, on dit qu'il est **homogène**.

Remarque : dans le cas d'un corps pur, les termes de « phase » et « d'état physique » deviennent synonymes.

**Exercice I.1 – Dénombrement des phases de quelques systèmes**

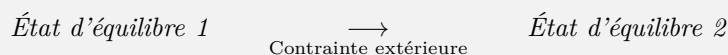
- Mélange de plusieurs gaz :
- 2 liquides miscibles :
- 2 liquides non-miscibles :
- $N$  solides :

## II Les transformations de la matière

### II.1 Définitions

#### Définition I.10 – Transformation thermodynamique

On appelle **transformation** le déplacement du système d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre, suite à l'application ou à la modification d'une **contrainte extérieure**.



Un tel déplacement d'équilibre peut avoir plusieurs causes à son origine :

- ★ des *actions mécaniques* (compression à l'aide d'un piston par exemple),
- ★ des *actions thermiques* (élévation de température du système par chauffage par exemple),
- ★ des *actions sur la quantité de matière* (ouverture du système à l'aide d'une vanne ou d'un robinet par exemple, addition d'un constituant à un réacteur, ...).

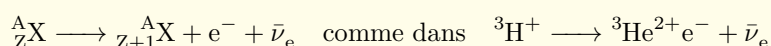
#### Définition I.11 – Différents types de transformations

Lors d'une transformation l'état physique, la nature et la quantité des constituants du système peuvent évoluer. On distinguera :

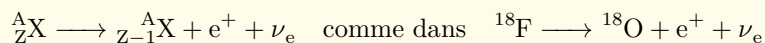
- ★ **Les changements d'état** : transformations modifiant l'état physique d'un ou plusieurs constituants, comme par exemple  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .
- ★ **Les réactions chimiques** : transformations modifiant la composition chimique d'un système sans modifier les éléments chimiques présents, comme par exemple  $2\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 25\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 16\text{CO}_2(\text{g}) + 18\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .
- ★ **Les réactions nucléaires** : transformations modifiant la composition d'un système en modifiant les éléments chimiques présents, comme lors de désintégrations radioactives.

Remarque : en matière de désintégrations radioactives, on pourra notamment citer :

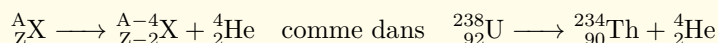
- ★ la radioactivité  $\beta(-)$ , dans laquelle un nucléide possédant un excès de neutron, subit une transformation s'accompagnant de l'émission d'un électron et d'un anti-neutrino :



- ★ la radioactivité  $\beta(+)$ , dans laquelle un nucléide possédant un excès de proton, subit une transformation s'accompagnant de l'émission d'un positron et d'un neutrino :



- ★ la radioactivité  $\alpha$ , dans laquelle un nucléide se désintègre en émettant un noyau d'hélium encore appelé « particule alpha » :

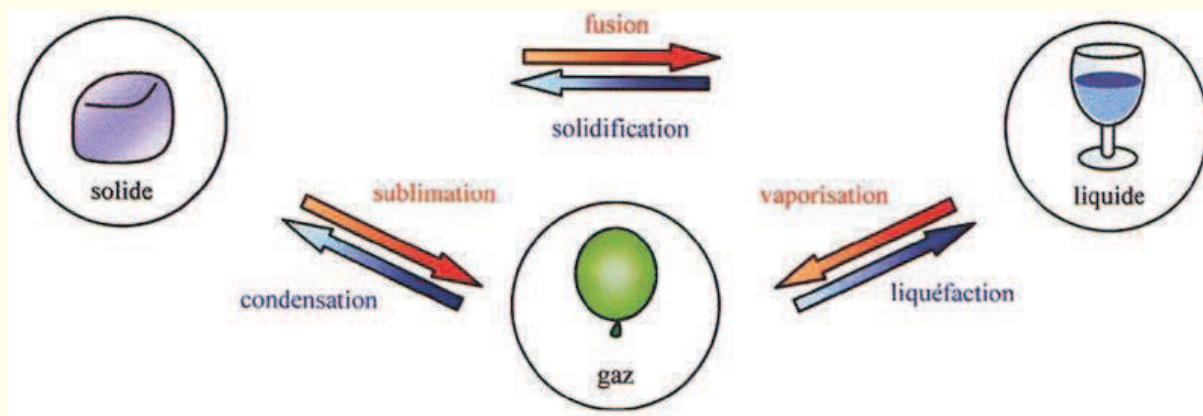




**Définition I.12 – Changements d'état d'un corps pur et terminologie**

Un corps pur peut passer d'une phase à une autre grâce à des transformations appelées **changements d'état** ou **transitions de phases**.

Ces transitions s'expliquent par des modifications des forces d'interactions dues à un apport ou à une perte d'énergie. Un terme spécifique est attribué à chaque changement d'état physique.



Remarque : on réserve le terme d'**évaporation** à une vaporisation en présence d'air. Dans ce cas, la phase vapeur est un mélange du corps pur étudié et de l'air dont l'étude est hors programme.

**II.2 Paramètres de composition d'un système**

Dans la suite du cours, on ne s'intéressera qu'à des systèmes en transformation chimique. Outre la température  $T$  et la pression totale  $P$ , qui correspondent aux paramètres physiques du système, on définit des *paramètres de composition*.

Soit un mélange homogène de  $N$  constituants appelés  $B_1, B_2, \dots, B_N$  occupant un volume total  $V$  et  $n_i$  la quantité de matière du constituant  $B_i$ . On pose alors :  $n_{\text{tot}} = n_1 + n_2 + \dots + n_N$ .

**Définition I.13 – Paramètres de composition**

★ **Fraction molaire** : il s'agit du quotient  $x_i$  de  $n_i$  par  $n_{\text{tot}}$  :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_N} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

★ **Concentration molaire** : notée  $C_i$  ou  $[B_i]$ , elle est la quotient de  $n_i$  par  $V$  :

$$[B_i] = C_i = \frac{n_i}{V}$$

★ **Pression partielle** : soit un mélange de constituants gazeux, la pression partielle  $p_i$  du constituants gazeux  $B_i$  est la pression qu'il exercerait sur les parois de ce récipient s'il s'y trouvait seul. Si le gaz est décrit par l'équation des gaz parfaits, on a :

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

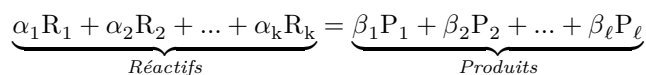
★ **Loi de Dalton** : dans un mélange idéal de gaz de parfaits, la pression totale est la somme des pressions partielles de tous les gaz présents :

$$P = \sum_i p_i = \left( \sum_i n_i \right) \frac{RT}{V} = n_{\text{tot}} \frac{RT}{V} \quad \text{et} \quad p_i = x_i P$$

### III Notion d'avancement

#### III.1 Équation de réaction

Elle modélise l'évolution possible des quantités des différents constituants de la réaction et s'écrit traditionnellement :



Le signe "=" n'indique en rien le sens de la réaction ni son mécanisme et les coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  sont les **coefficients stoechiométriques** des différents constituants. Ils sont sans dimension et, dans cette écriture, tous positifs.

#### Définition I.14 – Coefficients stoechiométriques algébriques

L'équation de réaction peut aussi se mettre sous la forme plus condensée :

$$\sum_i^{k+\ell} \nu_i B_i = 0$$

où  $\nu_i$  est alors le **coefficient stoechiométrique algébrique** du constituant  $B_i$  tel que :

$$\begin{cases} \nu_i > 0 & \text{si } B_i \text{ est un produit } P_i \\ \nu_i < 0 & \text{si } B_i \text{ est un réactif } R_i \end{cases}$$

#### III.2 Notion d'avancement de réaction

##### III.2.a Avancement d'une réaction

#### Définition I.15 – Avancement d'une réaction

D'après le principe de conservation de la matière, la quantité de matière  $n_{B_i}$  du constituant  $B_i$  à l'instant  $t$  d'une réaction s'écrit en fonction de l'avancement  $\xi(t)$  de cette réaction de la façon suivante :

$$n_{B_i}(t) = n_{B_i}(0) + \nu_i \xi(t) \quad \text{ce qui définit} \quad \xi(t) = \frac{\Delta n_{B_i}(t)}{\nu_i}$$

Remarques : cette relation s'applique pour le même  $\xi$  à tous les constituants  $B_i$ . Connaître l'avancement  $\xi$  permet donc de déterminer la composition complète d'un système à un instant donné à partir d'un état initial connu.

#### Propriété I.3 – Avancement d'une réaction

- ★  $\xi$  est homogène à une quantité de matière et s'exprime par conséquent en mole.
- ★  $\xi$  dépend des  $\nu_i$  et n'est donc défini qu'après l'écriture de l'équation de réaction.
- ★  $\xi$  augmente lorsque la réaction réelle se déroule dans le sens direct  $\longrightarrow$ .  
 $\xi$  diminue lorsque la réaction réelle se déroule dans le sens indirect  $\longleftarrow$ .
- ★ Pour une variation élémentaire d'avancement entre  $t$  et  $t + dt$ , on notera :  $dn_{B_i} = \nu_i d\xi$ .
- ★ On définit *l'avancement volumique* :

$$x(t) = \frac{\xi(t)}{V}$$

**Définition I.16 – Réactif limitant, réaction totale ou peu déplacée**

Toutes les quantités de matière doivent rester positives ou nulles.

On appelle **réactif limitant** le premier des constituants du système pour lequel la quantité de matière s'annulerait en fonction de  $\xi$ . On note  $\xi_{\max}$  la valeur de  $\xi$  associée.

On peut alors distinguer deux cas :

- ★ soit **la réaction est totale** et la valeur finale  $\xi_f$  de  $\xi$  est celle qui annule la quantité de réactif limitant  $\xi_f = \xi_{\max}$  ;
- ★ soit **la réaction n'est pas totale** et on atteint alors un état d'équilibre où il y a coexistence des réactifs et des produits. On a alors  $\xi_f < \xi_{\max}$ .

**III.2.b Exemple**

Prenons l'exemple ci-dessous de la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote et du dihydrogène, et étudions le tableau d'avancement de cette réaction :

Equation de réaction	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$		
$t = 0$	$n_1$	$n_2$	0
$t \text{ qcq}$			

On observe sur cet exemple que :

$$\Delta n_{\text{N}_2}(t) = -\xi(t) \quad ; \quad \Delta n_{\text{H}_2}(t) = -3\xi(t) \quad ; \quad \Delta n_{\text{NH}_3}(t) = +2\xi(t)$$

et donc que :

$$\frac{\Delta n_{\text{N}_2}(t)}{-1} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}(t)}{-3} = \frac{\Delta n_{\text{NH}_3}(t)}{+2} = \xi(t)$$

**III.2.c Proportions stoechiométriques****Définition I.17 – Proportions stoechiométriques**

On dit que l'on se trouve dans les **proportions stoechiométriques** lorsque les quantités de réactifs initialement introduites  $n_{R_i}(0)$  sont proportionnelles aux coefficients  $\alpha_i$ . On a alors :

$$\forall i \in \{1; \dots; k\}, \quad \frac{n_{R_i}(0)}{\alpha_i} = Cte$$

**Exercice I.2 – Synthèse de la molécule d'ammoniac**

On suppose la transformation totale.

Equation de réaction	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$		
$t = 0$	$n$	$3n$	0
$t \rightarrow \infty$			

Ici  $Cte = n$ .

## III.2.d Applications

On suppose ici les réactions totales. Les valeurs numériques sont prises au hasard.

## Exercice I.3 – Combustion du dihydrogène (en mol).

Equation de réaction		$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$		
Etat initial	0	6	6	0
Etat quelconque	$\xi(t)$			
Etat final				

Exercice I.4 – Combustion du propane (en mol.L<sup>-1</sup>).

Equation de réaction		$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$			
Etat initial	0	6	15	0	0
Etat quelconque	$x(t)$				
Etat final					

## III.3 Taux de conversion

## III.3.a Cas général

## Définition I.18 – Taux de conversion

Le taux de conversion, noté  $\tau(t)$ , désigne la proportion de réactif limitant qui s'est transformé entre l'état initial à l'instant  $t = 0$  et à l'état intermédiaire à l'instant  $t$ . C'est une grandeur sans dimension comprise dans l'intervalle  $[0, 1]$ .

Remarque : cette notion ne sera utilisée que dans le cas de réactifs introduits dans les proportions stoechiométriques.

## Exercice I.5 – Combustion du dihydrogène (toujours en mol)

Equation de réaction		$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$		
Etat initial	0	$n$	$2n$	0
Etat quelconque	$\tau(t)$	$n(1 - \tau)$	$2n(1 - \tau)$	$2n\tau$

Exercice I.6 – Combustion du propane (toujours en mol.L<sup>-1</sup>)

Equation de réaction		$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$			
Etat initial	0	3	15	0	0
Etat quelconque	$\tau(t)$	$3(1 - \tau)$	$15(1 - \tau)$	$9\tau$	$12\tau$

## III.3.b Coefficient de dissociation

Dans le cas d'un réactif unique qui se dissocie, on parle de coefficient de dissociation, noté  $\alpha$  et non plus de taux de conversion :

Equation de réaction	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}(\text{s}) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$		
$t = 0$	$n_0$	0	0
$t$ qcq	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

## III.3.c Réaction en phase gazeuse

## Méthode I.1 – Tableau d'avancement en présence d'espèces gazeuses

Lors d'une réaction en phase gazeuse, il faut toujours compter le nombre total de moles de gaz présentes dans le système.

Equation de réaction		$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$			$n_{\text{tot gaz}}$
Etat initial	0	$n_0$	0	0	$n_0$
Etat quelconque	$\alpha(t)$	$n_0(1 - \alpha)$	$2n_0\alpha$	$\frac{1}{2}n_0\alpha$	$n_0(1 + \frac{3}{2}\alpha)$

La variation de la quantité de gaz présent modifie en effet la pression totale dans le système, ce qui peut entraîner des conséquences importantes sur le système, en particulier mécaniques.

**On rajoutera donc toujours une colonne au tableau d'avancement lorsqu'une phase gazeuse est présente.**

Notons dans cet exemple que :

$$P(t = 0) = P_0 = n_0 \frac{RT}{V} \quad \text{et que} \quad P(t) = n_0 \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\right) \frac{RT}{V}$$

Remarque : cette règle s'applique donc aussi à l'ensemble des exemples précédemment utilisés. Elle n'a cependant pas été appliquée au début de ce cours pour des raisons pédagogiques.

## IV Évolution d'un système chimique

On rappelle qu'un système physico-chimique est décrit à un instant  $t$  donné par les variables :

- ★  $T$  variable thermique,
- ★  $P$  variable mécanique,
- ★  $\xi$  variable de composition associée à l'évolution du système selon une réaction d'équation bilan connue du type :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

avec  $\nu_i$  coefficient stoechiométrique algébrique, négatif ou positif suivant que  $B_i$  est réactif ou produit.

### IV.1 Activité d'une espèce chimique

#### Définition I.19 – Activité chimique

On introduit la notion d'**activité chimique** d'un constituant  $B_i$ , notée  $a_i$ , comme une grandeur sans dimension, caractéristique du comportement de  $B_i$  dans le système. C'est une valeur instantanée, qui varie au cours de l'évolution du système.

En pratique :

	Solvant	Soluté $B_i$ en solution diluée ( $[B_i] \leq 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )	Solide ou liquide pur	Gaz ou mélange gazeux
Activité $a_i$	1	$\frac{[B_i]}{C^\circ}$	1	$\frac{p_i}{P^\circ}$

- ★  $C^\circ$  est une concentration de référence, c'est la concentration dite "standard" égale à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- ★ Tout constituant dans un état condensé a une activité égale à 1 dès qu'il est seul dans sa phase.
- ★  $p_i$  est la pression partielle de  $B_i$  dans le mélange gazeux (ou la pression tout simplement si  $B_i$  est seul dans sa phase gazeuse) et  $P^\circ$  est une pression de référence, c'est la pression dite "standard" égale à  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

### IV.2 Quotient de réaction

#### Définition I.20 – Quotient de réaction

Pour un système décrit pour l'équation de réaction suivante :  $\sum_i \nu_i B_i = 0$ , on définit le **quotient de réaction** par l'expression **sans dimension** :

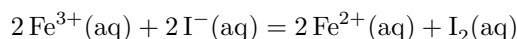
$$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

où les  $a_i$  sont les activités respectives des  $B_i$  et les  $\nu_i$  correspondent toujours aux coefficients stoechiométriques algébriques.

Remarque : on fera bien attention au fait que l'expression de  $Q$  dépend des coefficients stoechiométriques  $\nu_i$  et donc de l'écriture de la réaction. On prendra donc pour habitude de systématiquement écrire le quotient de réaction à côté de l'équation de réaction lors de la résolution d'un exercice.

**Exemple I.1 – Réaction du fer sur les ions iodure**

Considérons le système homogène aqueux décrit par l'équation de réaction suivante :



Le quotient de réaction s'écrit ici :

$$Q = \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 (a_{\text{I}_2})}{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 (a_{\text{I}^{-}})^2} = \frac{\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ}\right)^2 \left(\frac{[\text{I}_2]}{C^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C^\circ}\right)^2 \left(\frac{[\text{I}^{-}]}{C^\circ}\right)^2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2] \overbrace{C^\circ}^{=1 \text{ mol.L}^{-1}}}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^{-}]^2}$$

et on pourra écrire directement :

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^{-}]^2} C^\circ$$

Remarques :

- ★  $Q$  dépend de l'avancement  $\xi$ , de la température  $T$  et de la pression  $P$ .
- ★  $Q$  caractérise un système dans un état donné et varie donc au fur et à mesure que la transformation a lieu.
- ★ La simplification  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} = 1$  apparaît souvent dans les ouvrages et peut laisser croire que  $Q$  est dimensionné. Attention à ne pas tomber dans ce piège!!!

**IV.3 État d'équilibre chimique et constante d'équilibre****Définition I.21 – Réactions totales et réactions équilibrées**

Un système physico-chimique peut cesser d'évoluer :

- ★ soit parce qu'une (ou plusieurs) des espèces chimiques en défaut a totalement disparu. On a alors  $\xi_f = \xi_{\max}$  et la réaction est dite totale.
- ★ soit parce que, alors que toutes les espèces coexistent, leur activité reste constante. On a alors  $\xi_f < \xi_{\max}$  et l'état final du système est un état d'équilibre chimique : aucun constituant, même le réactif limitant, n'a totalement disparu.

**Définition I.22 – État d'équilibre**

Un système est dit dans un *état d'équilibre* si la température, la pression et la composition chimique sont constantes dans le temps et uniformes dans chaque phase : **l'équilibre est donc à la fois thermique, mécanique et physico-chimique.**

Remarques :

- ★ On rappelle qu'il s'agit d'un état d'équilibre dynamique : à tout instant la réaction étudiée se déroule dans les deux sens en maintenant la composition stable.
- ★ On travaille généralement à température  $T$  et à pression  $P$  fixées. En solution aqueuse, il s'agit de la pression atmosphérique  $P_0$  assimilée à 1 bar, et de la température ambiante  $T_0$ , assimilée à 20°C. **La seule variable reste donc l'avancement de réaction  $\xi$** , qui prend la valeur  $\xi_{eq}$  à l'équilibre.

**Théorème I.1 – Loi d'action des masses (LAM)**

En 1867, Guldberg et Waage établissent une loi phénoménologique, appelée **loi d'action des masses** décrivant la composition d'un système en équilibre chimique. Cette loi s'énonce ainsi :

« Lorsque l'équilibre est atteint (composition uniforme et invariante dans chaque phase), **et si tous les constituants de la réaction sont présents**, le quotient de réaction à l'équilibre  $Q_{eq}$  prend une valeur, dite constante thermodynamique ou constante d'équilibre, notée  $K(T)$ , ne dépendant que de la température  $T$  du système physico-chimique. »

Cette loi se traduit donc mathématiquement :

$$Q_{eq} = K(T) = \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$$

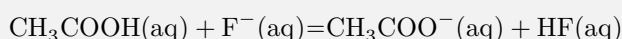
**Propriété I.4 – Constante thermodynamique**

- ★  $Q_{eq} = K(T)$  est indépendant de l'état initial.
- ★ En revanche, la composition à l'équilibre d'un système ( $Q_{eq}$  ou  $x_{eq}$ ) dépend de l'état initial.
- ★ Bien que  $K$  dépende de la température  $T$ , sa variation vis-à-vis de cette grandeur est faible. On aura donc systématiquement recours à une **valeur fixe de  $K$  dans nos exemples** cette année. Une étude thermodynamique plus poussée des réactions chimiques permettra en deuxième année d'apporter des corrections par rapport à cette hypothèse simplificatrice.

Remarque : lorsqu'on travaille expérimentalement à la pression standard  $P^\circ = 1$  bar, on ajoute l'exposant  $^\circ$  à la notation de la constante d'équilibre qu'on écrira donc " $K^\circ$ ".

**Exercice I.7 – Etat final et constante thermodynamique**

On mélange à 25°C et sous 1 bar de l'acide éthanóique  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = a$ , de l'acide fluorhydrique  $[\text{HF}]_0 = b$ , de l'éthanoate de sodium  $[\text{Na}^+]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = c$  et du fluorure de potassium  $[\text{K}^+]_0 = [\text{F}^-]_0 = d$ . Le système évolue selon la réaction d'équation :



On donne sa constante d'équilibre à 298 K :  $K^\circ = 10^{-1,60} = 2,51 \cdot 10^{-2}$ .

On cherche à déterminer l'avancement volumique à l'équilibre  $x_{eq}$  dans les deux cas suivants pour lesquels les états initiaux diffèrent.

$a = d = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $b = c = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{HF}(\text{aq})$			
état initial	0	0,1	0,1	0	0
état intermédiaire	$x(t)$				
état final	$x_f =$				

$a = b = c = d = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{HF}(\text{aq})$			
état initial	0	0,1	0,1	0,1	0,1
état intermédiaire	$x(t)$				
état final	$x_f =$				



**Exercice I.7 – Etat final et constante thermodynamique (suite)**

★ Expression et valeur de  $Q$  à l'instant initial :

★ Equation vérifiée par l'avancement à l'état final :

★ Etat final du système :

**IV.4 Sens d'évolution spontanée du système****IV.4.a Cas d'un système homogène****Définition I.23 – Totale ou limitée ?**

Selon les valeurs de  $K^\circ$ , on distingue deux types réactions :

- ★ les réactions totales : dans le sens  $\longrightarrow$  si  $K^\circ > 10^4$ , dans le sens  $\longleftarrow$  si  $K^\circ < 10^{-4}$ .
- ★ les réactions limitées de type " $\rightleftharpoons$ " si  $10^{-4} < K^\circ < 10^4$  conduisant à un équilibre chimique.

**Définition I.24 – Réaction prépondérante**

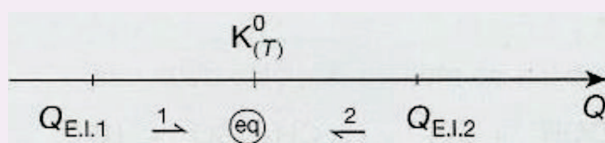
Lorsque plusieurs réactions sont possibles, on ne tient compte que de celle de plus grande constante d'équilibre. Si plusieurs de ces réactions ont des constantes de même ordre de grandeur, il faut envisager simultanément les différents équilibres correspondant.

Dans le cas d'une **réaction limitée** conduisant à un **équilibre à l'état final entre tous les constituants**, comment prévoir le sens d'évolution spontané à partir du mélange des constituants dans l'état initial ?

## Méthode I.2 – Sens d'évolution spontanée

Pour établir **a priori** le sens d'évolution d'une réaction chimique, il suffit d'appliquer la méthode suivante :

- ① On commence par écrire l'équation de réaction.
- ② On établit ensuite l'expression du quotient de réaction et on détermine sa valeur avec les données de l'énoncé.
- ③ On compare alors la valeur de  $Q$  à celle de  $K^\circ$  : le système doit évoluer de manière à atteindre l'équilibre, donc à ce que  $Q$  se rapproche de  $K^\circ$ 
  - si  $Q < K^\circ$ , l'évolution a lieu dans le sens direct  $\longrightarrow$  :  $Q$  doit augmenter donc il doit y avoir création des produits et disparition des réactifs.
  - si  $Q > K^\circ$ , l'évolution a lieu dans le sens indirect  $\longleftarrow$  :  $Q$  doit diminuer donc il doit y avoir création des "réactifs" et disparition des "produits".
  - si  $Q = K^\circ$ , il n'y a pas d'évolution : le système est à l'équilibre



**Application :** reprendre l'exercice précédent et prévoir dans chaque cas le sens de l'évolution spontanée.

## IV.4.b Cas particulier d'un système hétérogène

Pour les équilibres homogènes en solution aqueuse, la méthode précédente est valable. En revanche pour les équilibres hétérogènes, on peut assister à une *rupture d'équilibre* : on ne peut plus appliquer la méthode précédente ni la LAM.

## Exemple I.2 – Dissolution d'un sel

Si nous mettons en solution  $10^{-6}$  mol de chlorure d'argent  $\text{AgCl(s)}$  dans 1 L d'eau, nous ne pourrions jamais atteindre l'équilibre.

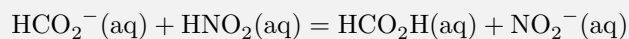
En effet, malgré sa dissolution totale :  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le quotient de réaction dans l'état final vaut alors :  $Q_{EF} = 10^{-12} < K^\circ = 10^{-10}$ . Le sens d'évolution est le sens  $\longrightarrow$ , mais l'évolution s'arrête faute de réactif. Il y a **rupture d'équilibre**, l'un des constituants n'étant plus présent.

Inversement, si nous partons de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ ) et de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) tel que  $[\text{Ag}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , il ne se passe rien, on dit parfois qu'il s'agit d'une **réaction nulle**.

**IV.4.c Application****Exercice I.8 – Mélange d'acides et de bases**

Un mélange d'acide méthanoïque  $\text{HCO}_2\text{H}$  d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , d'ions méthanoate  $\text{HCO}_2^-$  et d'ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  est susceptible d'évoluer suivant une réaction d'équation :



de constante  $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 2,80$ .

Initialement, après mélange, mais avant toute réaction, les concentrations apportées valent :

- $[\text{HCO}_2^-] = [\text{HNO}_2] = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{HCO}_2\text{H}] = [\text{NO}_2^-] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1. S'agit-il d'un système homogène ou hétérogène ?
2. Dans quel sens évolue le système ?
3. Déterminer l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre.
4. Peut-on considérer que la réaction est totale ?