

Chapitre 3 – Transformation chimique

Plan du cours

I Transformation d'un système physico-chimique

- I.1** Système physico-chimique
- I.2** Transformation chimique : équation de réaction
- I.3** Avancement d'une réaction
- I.4** Composition d'un système physico-chimique

II Composition à l'équilibre

- II.1** Quotient réactionnel
- II.2** Constante d'équilibre
- II.3** Réaction totale ou non ?
- II.4** Composition du système à l'équilibre

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système chimique.
- Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.
- Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.
- Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées.
- Exprimer le quotient réactionnel.
- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
- Identifier un état d'équilibre chimique.
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

1 Transformation d'un système physico-chimique

1.1 Système physico-chimique

Une **espèce physico-chimique**, ou **constituant physico-chimique** est une substance caractérisée par sa **formule chimique** et son **état physico-chimique**.

L'état physico-chimique est précisé après la formule chimique¹ : solide (s), liquide (l), gaz (g) ou en solution dans l'eau (aq).

Un **système physico-chimique** est défini par la donnée des espèces physico-chimiques qui le composent.

Un système constitué d'une seule espèce est appelé **corps pur**. Il peut être constitué de :

- un seul élément, on parle de corps pur **simple** : C(s), Hg(l), H₂(g), etc.
- plusieurs éléments, on parle alors de corps pur **composé** : NaCl(s), H₂O(l), CO₂(g), etc.

Un **mélange** est un système composé de plusieurs espèces. Il est dit :

- **homogène** s'il est constitué d'une seule phase ;

espace 1

- **hétérogène** s'il y a coexistence de plusieurs phases.

espace 2

Application 1 – Systèmes physico-chimiques

Décrire les systèmes physico-chimiques suivant : préciser s'il s'agit d'un corps pur, d'un mélange homogène ou hétérogène. Lister la ou les espèce(s) physico-chimique(s) qui le compose(nt).

1. Un lingot d'or 24 carats.
2. De l'eau salée non saturée.
3. De l'eau salée saturée.
4. De l'eau distillée en ébullition.
5. Une solution aqueuse de diiode en présence de cyclohexane C₆H₁₂ avant agitation ([extraction du diiode](#)).

Les systèmes physico-chimiques sont constitués d'un très grand nombre de particules. On utilisera donc une approche thermodynamique.

L'**état** du système est caractérisé par la donnée de certaines grandeurs physiques **extensives** (quantité de matière, volume, masse, etc.) ou **intensives** (concentrations, température, pression, etc.).

1. La recommandation IUPAC (International union of pure and applied chemistry) préconise d'écrire CH₄(g) plutôt que CH_{4(g)}, mais on utilise souvent la deuxième écriture.

1.2 Transformation chimique : équation de réaction

Lors d'une transformation, le système passe d'un **état initial** noté E.I. à un état final noté E.F. Il existe des transformations

- physiques, qui modifient l'état physique du système : $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$;
- nucléaires, qui affectent la structure du noyau des atomes : ${}^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$;
- chimiques.

Une **transformation chimique** s'accompagne d'une **modification des quantités de matière** de tout ou partie des constituants physico-chimiques du système. Certaines espèces sont consommées : ce sont les **réactifs**. D'autres sont formées : ce sont les **produits**.

L'**équation d'une réaction chimique** peut s'écrire sous la forme générale :

$$0 = \sum_i \nu_i X_i,$$

où les ν_i sont les **coefficients stœchiométriques algébriques**, positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

***Exemple :** La combustion du dihydrogène dans le dioxygène est associée à l'équation de réaction $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Les coefficients stœchiométriques algébriques respectivement associés à $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sont -2 , 1 et $+2$.*

Application 2 – Procédé Haber-Bosch

La synthèse industrielle de l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$ se fait à partir de diazote et de dihydrogène, tous deux à l'état gazeux, selon le procédé Haber-Bosch.

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Donner les valeurs des coefficients stœchiométriques algébriques associés à chaque espèce.

1.3 Avancement d'une réaction

Pour étudier une réaction chimique, on dresse le **tableau d'avancement** de la réaction. Il comprend trois ou quatre lignes :

- l'équation de la réaction ;
- la composition du système à l'E.I ;
- la composition du système à un état intermédiaire quelconque ;
- la composition du système à l'E.F ;

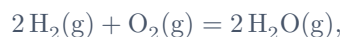
L'**avancement** ξ du système, exprimé en mole, permet de caractériser l'état du système au cours de la transformation chimique. La quantité de matière n_i d'une espèce X dans un état donné est

$$n_i = n_i(0) + \nu_i \xi,$$

où $n_i(0)$ est la quantité de matière initiale de l'espèce X_i .

L'**état final**, caractérisé par ξ_f est atteint lorsque le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique. Si la réaction est **totale**, l'avancement final est égal à l'avancement maximal ξ_{\max} , défini par rapport au **réactif limitant**.

Exemple : On reprend la transformation chimique totale associée à la réaction d'équation



où le système à l'E.I. est formé de $n_1 = 3$ mol de dihydrogène et $n_2 = 2$ mol de dioxygène.

	$2\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	=	$2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
E.I. $\xi = 0$	n_1		n_2		0
ξ	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		2ξ
E.F. $\xi = \xi_f$	$n_1 - 2\xi_f$		$n_2 - \xi_f$		$2\xi_f$

La réaction est totale donc $\xi_f = \xi_{\max}$. Le réactif limitant est celui qui conduira à la plus petite valeur de ξ_{\max} . Ici, le dihydrogène est le réactif limitant car il conduit à la plus petite valeur de $\xi_{\max} = n_1/2 = 1,5$ mol. À l'E.F, le système est donc constitué de 0,5 mol de dioxygène et 3 mol d'eau.

Application 3 – Combustion de l'aluminium

La combustion de l'aluminium dans le dioxygène produit de l'alumine Al_2O_3 solide. La réaction est totale. À l'E.I., le système est constitué de 432 g d'aluminium et de 9,0 mol de dioxygène.

Donnée : masse molaire de l'aluminium $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
3. Identifier le réactif limitant.
4. En déduire la composition du système à l'état final.

1.4 Composition d'un système physico-chimique

Les grandeurs utilisées pour la description de l'état d'un système dépendent de la nature de la phase considérée.

Avec n_i la quantité de matière de l'espèce X_i , n_{tot} la quantité de matière totale de la phase considérée et V le volume de cette phase, on définit :

- la **fraction molaire** x_i du constituant X_i pour un mélange homogène

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}};$$

- la **concentration molaire** $[X_i]$ du constituant X_i pour une espèce dissoute

$$[X_i] = \frac{n_i}{V}.$$

Phase	Paramètre de composition
Liquide	Pour une espèce dissoute : concentration molaire $[X_i] = \frac{n_i}{V}$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour un mélange homogène : fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ (sans dimension).
Gaz	Pour un mélange de gaz parfaits : pression partielle $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$ en Pa. La densité d d'un gaz est donnée par $d = \frac{M}{M_{\text{air}}}$, où M est la masse molaire du gaz et M_{air} celle de l'air ($M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
Solide	On utilise souvent la quantité de matière.

2 Composition à l'équilibre

L'**état final** est atteint lorsque la composition physico-chimique du système ne varie plus, c'est-à-dire lorsque les quantités de matières sont constantes. L'état final correspond alors à un **état d'équilibre** si les **réactifs et le produits coexistent**.

À l'équilibre, la pression et la température sont aussi constantes. L'équilibre est **dynamique** : les réactions dans le sens direct et indirect se produisent à la même vitesse.

2.1 Quotient réactionnel

L'**activité** a_i du constituant X_i est une grandeur sans dimension qui dépend de l'état physique du constituant.

Cas considéré	Activité
Solvant	$a_{\text{solvant}} = 1$
Phase condensée pure , soit un solide pur (s) ou un liquide pur (l)	$a_i = 1$
Mélange idéal de liquides , parfaitement miscibles	$a_i = x_i$
Soluté dans une solution infiniment diluée ($[X_i] < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$a_i = \frac{[X_i]}{c^\circ}$ où c° est la concentration standard égale à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Gaz parfait pur ou mélange idéal de gaz parfaits	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ où P° est la pression standard de référence égale à 1 bar.

Application 4 – Expression des activités

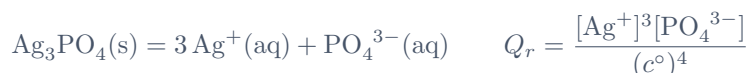
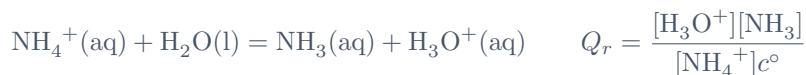
Exprimer les activités de toutes les espèces chimiques mises en jeu dans les situations ci-dessous.

1. Limaille de fer versée dans un verre d'eau pure.
2. Solution d'acide chlorhydrique HCl à $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. Solution aqueuse saturée de chlorure d'argent, dont la solubilité à 25°C vaut $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
4. Diazote et dioxygène de l'air à pression atmosphérique.

Le **quotient réactionnel** Q_r est une grandeur sans dimension qui dépend de l'avancement de la réaction et de la pression. Il est défini par :

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

Exemple :



Application 5 – Écriture du quotient réactionnel

Exprimer le quotient réactionnel pour chacune des transformations ci-dessous.

1. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.
2. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.
3. $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$.

2.2 Constante d'équilibre

Si un système atteint un état d'équilibre, on constate expérimentalement que le quotient réactionnel à l'état final a la même valeur quelle que soit la composition de l'état initial.

À toute réaction, on associe une **constante d'équilibre thermodynamique** notée K° . Elle **ne dépend que de la température**. À l'équilibre, le quotient réactionnel vaut K° :

$$Q_{r,\text{eq}} = K^\circ.$$

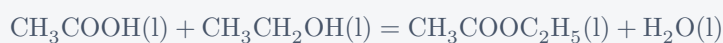
Cette relation est appelée relation de Guldberg et Waage. Elle n'est possible que si le système atteint un état d'équilibre. En particulier, dans le cas où l'un des constituants disparaît au cours de la transformation, elle n'est pas vérifiée.

La valeur du quotient de réaction $Q_{r,i}$ à l'état initial permet de déterminer le **sens d'évolution spontanée** d'un système :

- si $Q_{r,i} < K^\circ$, alors le système évolue dans le **sens direct** ;
- si $Q_{r,i} = K^\circ$, alors le système est à l'**équilibre** et n'évolue pas ;
- si $Q_{r,i} > K^\circ$, alors le système évolue dans le **sens indirect**.

Application 6 – Estérification

On considère la réaction d'estérification dont l'équation est :



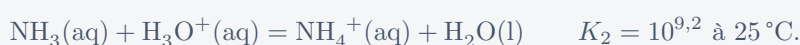
La réaction se déroule en phase homogène liquide : c'est une transformation sans solvant et tous les constituants sont miscibles. On mélange initialement une mole de chacun des réactifs avec deux moles de chacun des produits et on constate que le système n'évolue pas.

1. En déduire la constante d'équilibre de cette réaction.
2. Déterminer le sens d'évolution des mélanges suivants, dont la composition de l'état initial est indiquée en mole.

	CH ₃ COOH(l)	CH ₃ CH ₂ OH(l)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (l)	H ₂ O(l)
E.I. 1	2,0	6,0	0	0
E.I. 2	1,0	1,0	2,0	3,0
E.I. 2	1,0	1,0	1,0	1,0

Application 7 – Combinaisons d'équations de réactions

On donne les constantes d'équilibres associées aux deux réactions ci-dessous :

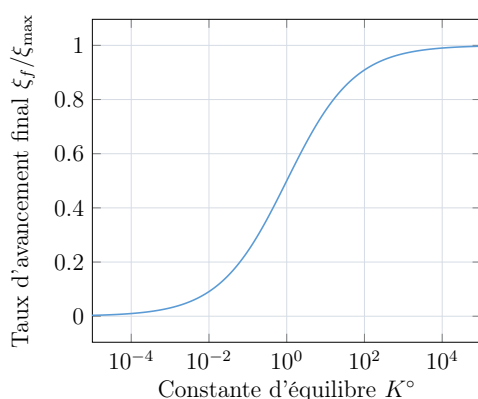


En déduire la constante d'équilibre de la réaction



2.3 Réaction totale ou non ?

On considère une réaction d'équation $\text{A}(\text{aq}) + \text{B}(\text{aq}) = \text{C}(\text{aq}) + \text{D}(\text{aq})$. À l'état initial, les réactifs sont introduits dans les **proportions stœchiométriques**. La courbe ci-dessous représente l'évolution du taux d'avancement final en fonction de la valeur de la constante d'équilibre.



espace 3

On remarque deux tendances :

- la réaction est *généralement* considérée **quantitative** dès lors que $K^\circ > 10^3$: le réactif limitant est totalement consommé ;
- la réaction est *généralement* **nulle** si $K^\circ < 10^{-3}$: l'avancement sera *a priori* négligeable devant les quantités initiales.

Toutefois, les **conditions initiales choisies sont primordiales** : il se peut qu'une réaction soit favorable aux produits lorsqu'un réactif a été introduit en large excès.

On parle de transformation **totale** lorsqu'une phase condensée disparaît, comme dans le cas d'une dissolution complète. En revanche, la quantité de matière nulle ne peut exister pour un soluté.

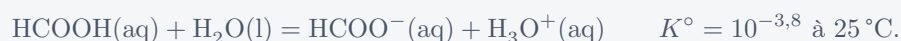
2.4 Composition du système à l'équilibre

Cas d'une transformation équilibrée

Quand une réaction chimique conduit à un état d'équilibre, il est souvent nécessaire de résoudre exactement (éventuellement numériquement) le système pour obtenir des résultats pertinents sur la composition finale du système.

Application 8 – Composition d'une solution d'acide méthanoïque

On considère une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette solution est siège de la réaction d'équation :



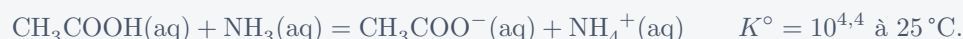
Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Cas d'une transformation quantitative

Parfois il est possible de faire des hypothèses pour simplifier le calcul. Ces hypothèses doivent impérativement être vérifiées a posteriori.

Application 9 – Réaction de l'acide éthanoïque sur l'ammoniac

On considère la réaction d'équation



À l'état initial, les concentrations en CH_3COOH et NH_3 sont respectivement notées $c_1 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Justifier que l'on peut raisonnablement supposer que la réaction est quantitative.
2. En supposant la réaction totale, identifier le réactif limitant et donner la valeur de l'avancement maximal x_{max} .
3. En déduire toutes les concentrations, sauf celle du réactif limitant.
4. Déterminer finalement la concentration du réactif limitant. Commenter.
5. Déterminer, sans faire d'approximation, la composition du système à l'équilibre. Comparer aux valeurs précédentes.

Rupture d'équilibre

Application 10 – Dissolution du chlorure d'argent en présence d'ammoniac

On introduit, sans variation de volume, $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$ dans un litre d'ammoniaque (solution d'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$) à la concentration c_0 . L'équation de la réaction mise en jeu est :



1. Déterminer la composition du système si $c_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Même question pour $c_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.