

Chapitre 3

Transformation de la matière

1 Système physico-chimique

1.a Définitions

Système physico-chimique : Ensemble de constituants physico-chimiques

Constituant physico-chimique : Espèce chimique caractérisée par sa formule chimique (composition) et par son état physique (solide, liquide, gaz, ...)

Élément chimique : Ensemble des atomes ou ions qui ont le même nombre de protons (noté Z) dans leur noyau.

Espèce chimique : désigne un ensemble d'entités chimiques identiques. Les entités peuvent être :

- des atomes, on parle de *corps simple*
- des molécules, on parle de *corps composé*

Un système physico-chimique constitué d'une seule espèce chimique est appelé un *corps pur*, s'il y a plusieurs espèces chimiques, c'est un *mélange*.

1.b Quantité de matière

On caractérise un système physico-chimique par la quantité (nombre) de chacun de ses constituants.

La quantité de matière de chaque constituant est exprimée en *moles* (mol). Dans une mole il y a

$$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (3.1)$$

entités chimiques. C'est le **nombre d'Avogadro**.

On caractérise une espèce chimique par sa *masse molaire* en g/mol. C'est la masse d'une mole de l'espèce en question.

On calcule la masse molaire d'un corps composé en additionnant les masses molaires des éléments qui le composent. Par exemple : $M(\text{H}_2\text{O}) = 2M(\text{H}) + M(\text{O}) \approx 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g/mol}$

1.c Caractérisation d'un système physico-chimique

Pour caractériser la composition d'un système physico-chimique, on peut utiliser les grandeurs suivantes :

- La *fraction molaire* du constituant A_i est

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (3.2)$$

où n_i est la quantité de matière de A_i et n est la quantité de matière totale contenue dans le système.

- La *pression partielle* p_i du constituant gazeux A_i est la pression qu'il exercerait s'il était seul.

$$p_i = \frac{n_i}{n} p = x_i p \quad (3.3)$$

où n_i est la quantité de matière de A_i , n la quantité de matière totale du système, x_i la fraction molaire de A_i . Ce concept n'a de sens que si l'on a à faire à un mélange de gaz parfaits. Le modèle du gaz parfait sera précisé dans le cours de thermodynamique, pour l'instant ce qu'il faut connaître c'est l'équation d'état du gaz parfait :

$$pV = nRT \quad (3.4)$$

où p est la pression du gaz en Pascal, V est son volume en m^3 , T sa température en K, n sa quantité de matière en mol et $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

- La *concentration molaire* $c_i = [A_i]$ du composé A_i est :

$$c_i = [A_i] = \frac{n_i}{V} \quad (3.5)$$

où n_i est la quantité de matière de n_i en mol et V est le volume du système. On donne généralement la concentration en mol/ℓ .

1.d Variables intensives et extensives

Les variables qui définissent l'état d'un système peuvent être classées en deux catégories :

- Les **variables intensives** qui ne dépendent pas de la taille du système, elles ont la même valeur dans toutes les parties du système. Par exemple la pression, la température, la concentration, ...
- Les **variables extensives** qui dépendent de la taille du système. Par exemple la quantité de matière, la masse, le volume, la charge électrique, ...

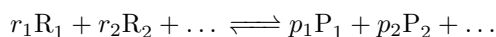
2 La transformation chimique

2.a Définition

Lors d'une transformation chimique, certaines espèces sont consommées (les *réactifs*) et d'autres espèces sont produites (les *produits*)

2.b Bilan d'une transformation chimique

On modélise une transformation chimique par une équation chimique qui se présente sous la forme :



Les R_i sont les réactifs qui sont consommés. Les P_i sont les produits qui apparaissent et les r_i et p_i sont des nombres positifs appelés *coefficients stœchiométriques*.

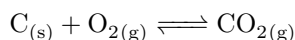
On peut aussi écrire l'équation de réaction sous forme algébrique :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

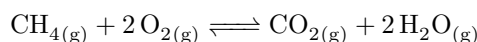
Où les ν_i sont des coefficients stœchiométriques algébriques positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

Exemples :

- Combustion du carbone dans le dioxygène :



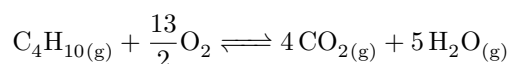
- Combustion du méthane dans le dioxygène :



Les coefficients stœchiométriques indiquent la proportion des espèces consommées et produites. Par exemple lors de la combustion du méthane, pour 1 mol de CH_4 brûlée, 2 mol de H_2O sont produites.

On dit qu'une équation de réaction est équilibrée lorsque le nombre d'atomes d'un élément est le même dans les réactifs et les produits.

Exemple : Combustion du butane :



2.c Avancement d'une réaction

Dans un système fermé, siège d'une réaction chimique d'équation :

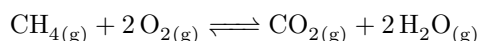
$$\sum_i \nu_i B_i = 0,$$

la quantité $\frac{\Delta n_i}{\nu_i}$ est indépendante de i (c'est la même pour chaque espèce chimique). On note alors :

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (3.6)$$

l'avancement de la réaction. ξ est une quantité de matière (en mol).

Exemple : Pour la combustion du méthane d'équation :



à $t = 0$ on considère que $\xi = 0$ et on fait réagir 1 mol de CH_4 avec 1 mol de O_2 .

à t_1 , 0,2 mol de CH_4 ont réagi avec 0,4 mol de O_2 pour former 0,2 mol de CO_2 et 0,4 mol de H_2O . On a alors :

$$\xi = \underbrace{\frac{-0,2}{-1}}_{\text{CH}_4} = \underbrace{\frac{-0,4}{-2}}_{\text{O}_2} = \underbrace{\frac{0,2}{1}}_{\text{CO}_2} = \underbrace{\frac{0,4}{2}}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ mol}$$

ξ permet de caractériser l'évolution de la réaction.

3 Équilibre et évolution d'un système chimique

3.a L'activité chimique

Dans une réaction chimique, on attribue à chaque espèce B_i un nombre sans dimension a_i appelé *activité chimique* qui traduit la disponibilité de l'espèce pour participer à la réaction.

- Une espèce chimique pure possède une activité chimique $a_i = 1$.
- Pour une solution aqueuse très diluée, l'activité d'une espèce chimique B_i de concentration c_i est :

$$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$$

où $c^\circ = 1 \text{ mol}/\ell$ est une concentration de référence.

L'activité du solvant (eau) est proche de celle d'un corps pur donc $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

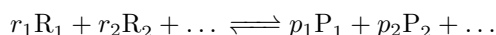
- Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, l'activité du gaz B_i est :

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$$

où $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ est la pression de référence et p_i la pression partielle du constituant B_i .

3.b Équilibre chimique

Une réaction chimique



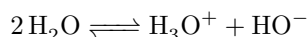
se produit simultanément dans les deux sens (\longrightarrow et \longleftarrow). Elle tend vers un équilibre dynamique où les produits sont créés aussi vite qu'ils sont consommés.

L'état d'équilibre est caractérisé par une *constante d'équilibre* K . À l'équilibre, on a :

$$K = \frac{a_{P_1}^{p_1} \times a_{P_2}^{p_2} \times \dots}{a_{R_1}^{r_1} \times a_{R_2}^{r_2} \times \dots} = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (3.7)$$

Exemples :

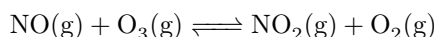
— La réaction de dissociation de l'eau :



a une constante d'équilibre $K_e = 10^{-14}$ donc à l'équilibre, on a :

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-}}{\underbrace{a_{\text{H}_2\text{O}}}_{=1}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ} = K_e$$

— La constante d'équilibre de la réaction :



s'écrit :

$$K = \frac{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\circ}}{\frac{p_{\text{O}_3}}{p^\circ} \frac{p_{\text{NO}}}{p^\circ}} \quad \text{à l'équilibre}$$

Remarques :

- Si la constante d'équilibre est très grande ($K > 10^4$) on pourra considérer que la réaction est totale, les réactifs sont entièrement consommés.
- Si la constante d'équilibre est très petite ($K < 10^{-4}$) indique une réaction très peu avancée, très peu de produits seront formés.

3.c Évolution d'une réaction

La constante d'équilibre n'a de sens qu'à l'équilibre. En dehors de l'équilibre, on définit le *quotient réactionnel* :

$$Q = \frac{a_{P_1}^{p_1} \times a_{P_2}^{p_2} \times \dots}{a_{R_1}^{r_1} \times a_{R_2}^{r_2} \times \dots} = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

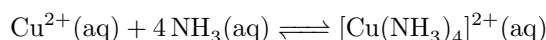
La constante d'équilibre K est la valeur prise par le quotient réactionnel Q lorsque le système est à l'équilibre.

- Si $Q < K$, la réaction évolue dans le sens de fabrication des produits.
- Si $Q > K$, la réaction évolue dans le sens de fabrication des réactifs.
- Si $Q = K$, le système est à l'équilibre, il n'évolue pas.

3.d Déterminer l'état final

Exemple :

On considère la réaction suivante :



de constante d'équilibre $K = 10^{12,6}$. À l'instant initial, on mélange :

- $V_1 = 30\text{ ml}$ de solution de Cu^{2+} de concentration $c_1 = 10^{-2}\text{ mol/l}$
- $V_2 = 20\text{ ml}$ de solution d'ammoniac (NH_3) de concentration $c_2 = 1\text{ mol/l}$;

Pour trouver l'état final du système, on procède par étapes :

1. Tableau d'avancement :

	Cu^{2+}	NH_3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
État initial	$c_1 V_1$	$c_2 V_2$	0
État final	$c_1 V_1 - \xi_f$	$c_2 V_2 - 4\xi_f$	ξ_f

2. On calcule le quotient réactionnel à l'instant initial :

$$Q = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/c^\circ}{[\text{Cu}^{2+}]/c^\circ \times [\text{NH}_3]^4/c^{\circ 4}} = 0 < K$$

Donc la réaction se produira dans le sens direct.

3. On cherche l'avancement à l'état final. À l'équilibre, on a

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/c^\circ}{[\text{Cu}^{2+}]/c^\circ \times [\text{NH}_3]^4/c^{\circ 4}} = (c^\circ V)^4 \frac{\xi_f}{(c_1 V_1 - \xi_f)(c_2 V_2 - 4\xi_f)^4} \quad (3.8)$$

Pour déterminer ξ_f il faut résoudre cette équation bien difficile à résoudre analytiquement. On peut le faire numériquement, mais aussi remarquer que $K > 10^4$ et considérer que la réaction est totale.

4. On cherche alors le réactif limitant.

- Cu^{2+} est épuisé lorsque $c_1 V_1 - \xi_f = 0$ soit $\xi_f = c_1 V_1 = 3 \times 10^{-4}$ mol
- NH_3 est épuisé lorsque $c_2 V_2 - 4\xi_f = 0$ soit $\xi_f = \frac{c_2 V_2}{4} = 5 \times 10^{-3}$ mol

Cu^{2+} sera donc épuisé avant NH_3 , c'est donc le réactif limitant.

5. Composition finale :

À l'équilibre on a $\xi_f = 3 \times 10^{-4}$ mol

- Cu^{2+} est épuisé donc $n(\text{Cu}^{2+}) = 0$.
- $n(\text{NH}_3) = c_2 V_2 - 4\xi_f = 8 \times 10^{-4}$ mol
- $n([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \xi_f = 3 \times 10^{-4}$ mol

3.e Résolution numérique d'une équation algébrique

Dans la partie précédente, on a vu que pour déterminer l'avancement à l'équilibre, on est amené à résoudre une équation qui est souvent non linéaire et qui ne peut pas l'être analytiquement (équation 3.8).

Nous allons montrer comment déterminer numériquement la solution de ce type d'équation par la méthode de dichotomie.

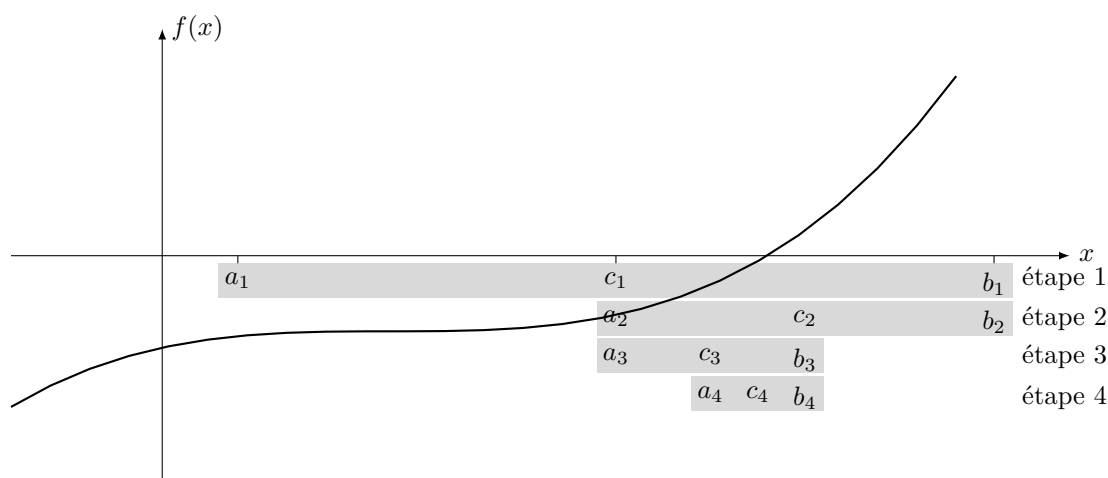
On cherche à déterminer une solution de l'équation $f(x) = 0$, où f est une fonction quelconque. Dans l'exemple précédent, on aurait

$$f(x) = (c^\circ V)^4 \frac{x}{(c_1 V_1 - x)(c_2 V_2 - 4x)^4} - K \quad (3.9)$$

L'idée de la résolution par dichotomie est de démarrer d'un intervalle $[a, b]$ dont on est sûr qu'il contient au moins une solution. Et pour cela, on choisira un intervalle sur lequel la fonction f change de signe, c'est à dire que $f(a)f(b) < 0$. Si la fonction f est continue (ce qui sera très souvent le cas), on est sûr que l'intervalle $[a, b]$ contient au moins une solution (théorème des valeurs intermédiaires). Pour en trouver une approximation on procède de la manière suivante :

1. On note c le milieu de l'intervalle $[a, b]$: $c = \frac{a+b}{2}$;
2. Si la fonction f change de signe sur l'intervalle $[a, c]$, on remplace b par c , sinon la fonction f change de signe sur l'intervalle $[c, b]$ et on remplace a par c .
3. On recommence les étapes 1 et 2 jusqu'à ce que la taille de l'intervalle $[a, b]$ (qui contient la solution recherchée) soit plus petite qu'une précision ε donnée.

On représente les valeurs successives a_i , b_i et c_i sur le graphique ci-dessous



On peut implémenter cette méthode avec la fonction python suivante :

<MINTED>

Le problème de la partie 3.d peut alors se résoudre de la manière suivante

<MINTED>

On trouve alors $\xi_f = 2,999\,999\,999\,962\,297 \times 10^{-4}$ mol. On voit donc que l'on n'a pas commis une grosse erreur en considérant que la réaction était totale.