

# Description et évolution d'un système physico-chimique vers un état final.

<b>I- Les états de la matière et ses transformations.</b>	<b>p. 2</b>
1- Les états "classiques" de la matière.	p. 2
2- Cas particulier des solides.	p. 4
3- Diagramme (P,T), température de changement d'état.	p. 6
4- Les états métastables.	p. 9
5- Transformations physique, chimique et nucléaire.	p. 10
<b>II- Système physico-chimique.</b>	<b>p. 11</b>
1- Constituants chimiques et physico-chimiques.	p. 11
2- Paramètres de description d'une phase : corps pur ou mélange.	p. 11
3- Loi des gaz parfait, pression partielle d'un gaz.	p. 12
4- Masse volumique et densité.	p. 13
<b>III- Transformation chimique.</b>	<b>p. 14</b>
1- Modélisation par une ou plusieurs réactions chimiques.	p. 14
2- Ecriture formalisée.	p. 15
3- Composition et décomposition de réactions chimiques.	p. 15
<b>IV- Paramètres permettant de suivre l'évolution d'une réaction.</b>	<b>p. 16</b>
1- Nombre de moles.	p. 16
2- L'avancement de réaction $\xi$ (ksi).	p. 16
3- Autres paramètres de description possibles.	p. 18
<b>V- Bilan de matière.</b>	<b>p. 19</b>
1- Une seule réaction mise en jeu.	p. 19
2- Plusieurs réactions mises en jeu.	p. 19
3- Réactions faisant intervenir des gaz.	p. 20
<b>VI- Evolution d'un système physico-chimique vers un état d'équilibre.</b>	<b>p. 22</b>
1- Activité d'un constituant physico-chimique.	p. 22
2- Loi d'équilibre.	p. 23
3- Critère d'évolution d'un système en réaction chimique.	p. 23
4- Etude d'un équilibre homogène.	p. 24
5- Etude d'un équilibre hétérogène.	p. 25

## I- Les états de la matière et ses transformations.

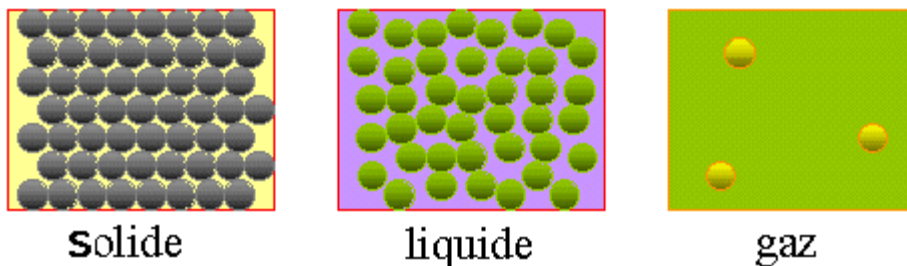
### 1- Les états "classiques" de la matière.

Il existe trois états physiques "classiques" de la matière : **Solide, liquide** et **gazeux**

La notion d'état solide devra être précisée car il existe des solides **crystallins**, **semi-cristallins** et **amorphes**. Par ailleurs, il peut exister, pour une même entité chimique, plusieurs solides cristallins (existence de **variétés allotropiques**).

Il existe par ailleurs des états intermédiaires, comme l'état supercritique (**état fluide** entre liquide et gaz), l'état mésomorphe des cristaux liquides, ou encore des états plus "exotiques" comme les solutions colloïdales, les émulsions (états particuliers correspondant à la présence de deux liquides immiscibles dans apparemment une seule phase) ou les plasmas (gaz ionisé).

Les différents états physiques de la matière correspondent à des interactions d'intensité différente (liaisons faibles) entre les entités chimiques constitutives.



Les états liquide et solides sont des états **condensés** alors que l'état gazeux est **dispersé**. Les distances moyennes entre entités constitutives sont environ dix fois plus importantes dans une phase dispersée que dans une phase condensée. En conséquence les liaisons faibles (liaison de Van der Waals ou liaison hydrogène) sont en général négligeables à l'état gazeux. Il en découle un certain nombre de propriétés caractéristiques de chaque état :

Un solide possède un volume propre et une forme propre, qui dépendent peu de la température (dilatation thermique) et extrêmement peu de la pression (compression). Il peut être déformé sous l'effet d'une contrainte, mais on travaillera souvent dans le cadre de **l'approximation du solide indilatable incompressible** ( $V_m^*$ , le volume molaire du corps pur est alors indépendant de  $p$  et  $T$ ). Si le solide est cristallin on parle d'état **ordonné** et **condensé**.

Un liquide possède un volume propre et pas de forme propre, car le liquide s'adapte à la forme du récipient qui le contient : c'est un **fluide**. Son volume propre dépend peu de la température (dilatation thermique) et extrêmement peu de la pression (compression). On travaillera souvent dans le cadre de **l'approximation du liquide incompressible** (approximation des phases condensées incompressibles). L'état liquide est un état **fluide, désordonné et condensé**.

Un gaz ne possède ni volume propre, ni forme propre, car le gaz tend à occuper tout le volume disponible : c'est un **fluide**. Son volume dépend fortement de la température et de la pression. On travaillera souvent dans le cadre du **modèle du gaz parfait** (pas de liaisons faibles entre les molécules ou atome du gaz et pas de covolume). L'état gazeux est un état **fluide, désordonné et dispersé**.

Equation d'état des gaz parfaits :  $pV = nRT$

p : pression du gaz en pascal Pa

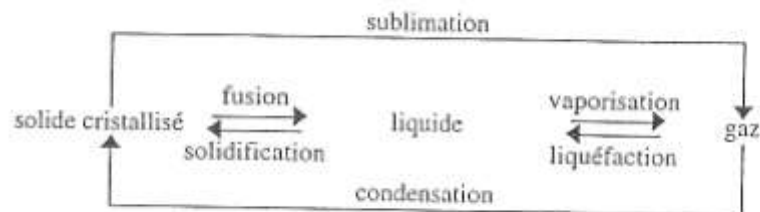
V : volume du gaz en m<sup>3</sup>

n : nombre total de moles de gaz toutes espèces confondues

R = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> : constante des gaz parfait

T : température en kelvin K

Les différents changements d'état du corps pur :

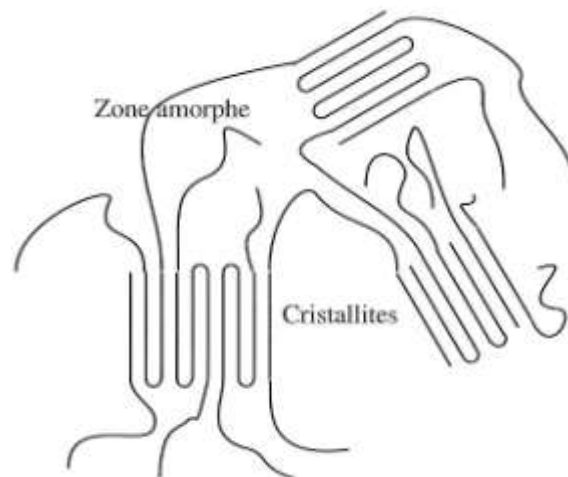
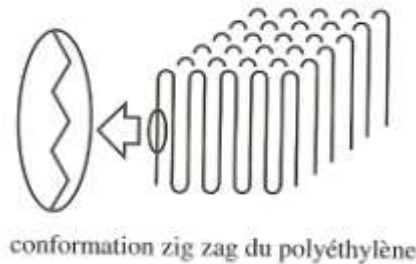


Il est nécessaire, pour que les différents états de la matière existent et se différencient, que des interactions existent entre les différentes structures chimiques présentes, car lors d'un changement d'état la structure chimique n'est pas modifiée.

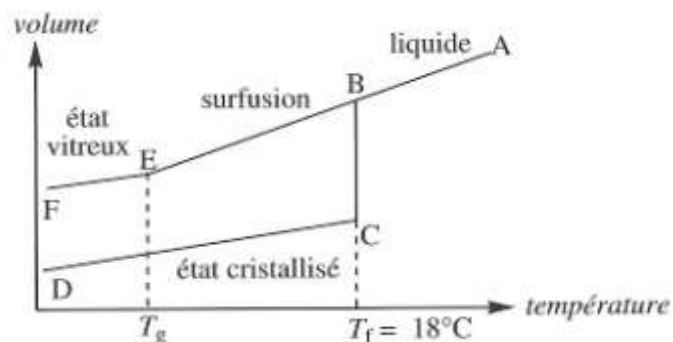
## 2- Cas particulier des solides.

Pour une même espèce chimique, on peut rencontrer des états solides **cristallin** (état solide parfaitement ou presque parfaitement ordonné), **amorphe** (état solide désordonné) et **semi-cristallin** (état intermédiaire entre cristallin et amorphe).

Les polymères présentent des structures solides amorphes, semi-cristalline et éventuellement fortement cristallines, mais jamais totalement :



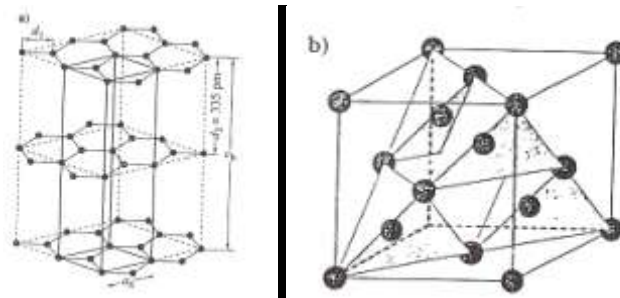
Il est possible dans le cas de molécules classiques d'obtenir un état vitreux (organisation d'un liquide bloquée dans un état solide : état amorphe). Par exemple dans le cas du glycérol  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , suivant la vitesse de refroidissement, suivant la pureté de l'échantillon, on peut obtenir deux évolutions par refroidissement :



$T_g$  est alors la température de transition vitreuse (obtention d'un « verre »),  $T_f$ , la température de fusion.

Pour une même espèce chimique, il peut exister plusieurs solides cristallins, appelés **variétés allotropiques**.

Par exemple, le carbone graphite et le carbone diamant sont des variétés allotropiques. A température et pression usuelle, le graphite est la forme stable. Le diamant ne devrait donc pas exister. En fait dans ces conditions, le diamant est un état **métastable**, car sa transformation en graphite est infiniment lente. Le diamant est plus stable que le graphite à des températures et des pressions extrêmement élevées d'où sa formation sous terre. Dans ces deux structures les atomes de carbone constitutifs sont liés entre eux par des liaisons covalentes conduisant à deux structures tridimensionnelles différentes, induisant des propriétés différentes.



Graphite ( $d_1 = 142 \text{ pm}$  ;  $\rho = 2,25 \text{ g.cm}^{-3} = 2,25.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ) :

Friable.

Conducteur électrique 2D.

Diamant ( $a_d = 356 \text{ pm}$  ;  $\rho = 3,51 \text{ g.cm}^{-3} = 3,51.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ) :

Dur.

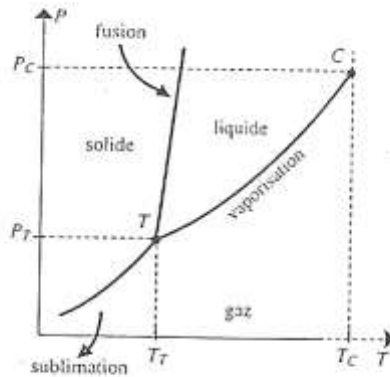
Isolant électrique.

L'eau  $\text{H}_2\text{O}$  devient solide, sous une atmosphère ( $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$ ) en dessous de sa température de fusion égale à  $0^\circ\text{C}$  par convention ( $273,15 \text{ K}$  dans l'échelle absolue des températures). On parle en langage courant de glace, mais en fait il existe plus de onze variétés allotropiques de l'eau....., glace I, glace II, glace III.....etc

Le fer  $\alpha$  est du fer solide stable en dessous de  $910^\circ\text{C}$  alors que le fer  $\gamma$  est stable au dessus de cette température.

### 3- Diagramme (P,T), température de changement d'état.

Diagramme d'équilibre (p,T) du corps pur :



Le diagramme (p, T) appartient à la catégorie des **diagrammes de phase**.

On peut voir sur ce diagramme les trois courbes de **changement d'état**, délimitant les domaines de stabilité des trois états "classiques" : courbe de fusion, d'ébullition et de sublimation, délimitant les domaines dans lesquels chaque phase est stable. Les fonctions correspondants aux courbes d'ébullition sont en général notées  $p_{\text{sat}}(T)$  ou  $p^*(T)$ .

**Phase :** région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées.

**Phase uniforme :** région de l'espace dans laquelle chaque grandeur intensive est constante.

**Système homogène :** une seule phase.

**Système hétérogène :** plusieurs phases.

Mélange de gaz	une phase
Liquides totalement miscibles	une phase
n liquides immiscibles ou partiellement miscibles	n phases
n solides	n phases
Un solide en fragments	une phase
Solution solide	une phase

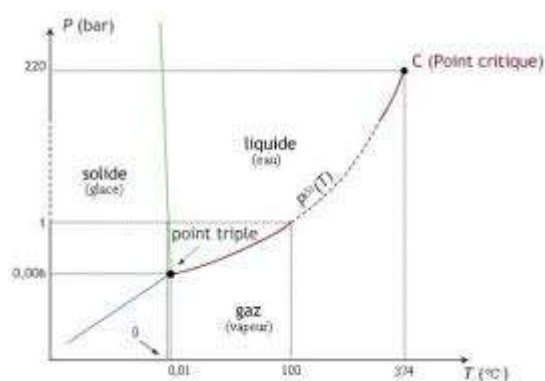
A une pression donnée, un corps pur change d'état à température fixe : c'est la **température de changement d'état**.

Le **point triple** T est le seul point pour lequel les trois phases peuvent coexister.

Au-delà du **point critique** C, il n'est pas possible de différencier un liquide d'un gaz. On parle alors d'état fluide. Au delà du point C, on parle d'état supercritique (voir étude documentaire : applications des fluides supercritiques en génie des procédés dans le cadre d'une chimie respectueuse de l'environnement).

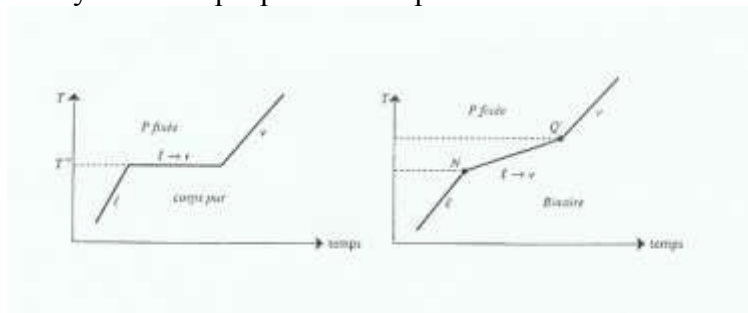
Pour l'ébullition et la sublimation, quand la pression augmente la température de changement d'état augmente (distillation sous pression réduite, cuisson à haute altitude,..)

On peut remarquer que la courbe de fusion est très verticale du fait de la très très faible influence de la pression sur les phases condensées, et donc sur la température de changement d'état correspondante. La pente de la tangente en chaque point de cette courbe est en général positive, mais peut être négative dans certains cas particuliers, comme dans celui de l'eau :



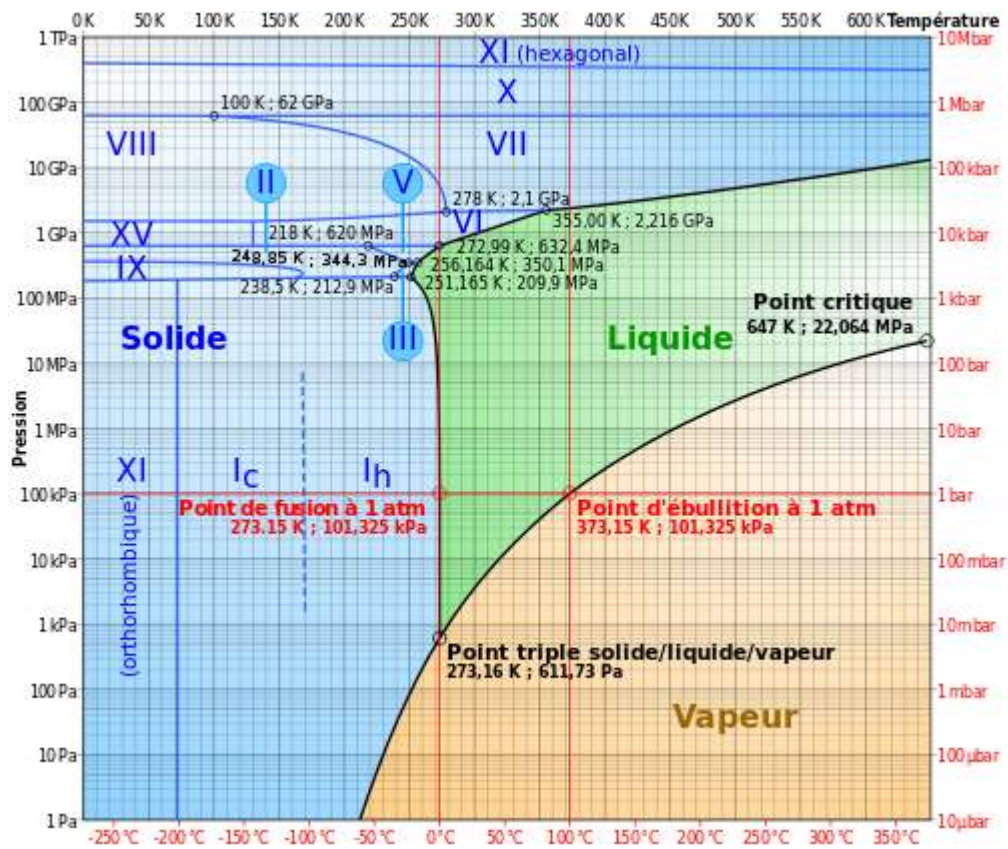
En général une augmentation de pression, augmente la température de fusion, mais dans le cas de l'eau c'est le contraire (skis, patinage, luge,..)

On peut donc, pour savoir si un corps est pur, réaliser un changement d'état à pression fixe et voir si la courbe d'analyse thermique présente un palier horizontal :



Malheureusement, certains mélanges particuliers (azéotropes, hétéroazéotropes, mélanges indifférents, eutectiques) peuvent se comporter comme des composés purs, sans en être..... Il faut donc prendre des précautions.

Exemple de diagramme d'état du corps pur dans le cas d'existence de variétés allotropiques :



vapeur sèche et vapeur saturante :



#### 4- Les états métastables.

Dans les diagrammes de phases précédemment décrit, ont été identifiés des domaines de stabilité thermodynamique (équilibre atteint pour le système). Il permettent donc de prévoir l'évolution d'un système vers son état d'équilibre.

Si on place par exemple de l'eau liquide, sous 1 bar (équilibre mécanique avec pression extérieure), à 120°C (contact avec un thermostat à 120°C) , on sait que l'état initial n'est pas un état d'équilibre et que le système évoluera vers un état dans lequel l'eau sera gazeuse sous 1 bar à 120°C.

Mais pour qu'une transformation ait lieu, il faut que la cinétique (vitesse) de la transformation ne soit pas infiniment lente. Un **état métastable** est un état ne correspondant pas à un équilibre thermodynamique, mais bloqué du fait d'une cinétique de transformation infiniment lente. On parle alors de **blocage cinétique**.

Le diamant correspond dans les conditions usuelles à une phase métastable. Une élévation de température peut débloquent le système !!!!!

Surchauffe : retard à l'ébullition, correspondant à un état liquide à T et  $p < p_{\text{sat}}$ .

Sursaturation : retard à la liquéfaction, correspondant à un état gazeux à T  $p > p_{\text{sat}}$ .

Surfusion : retard à la cristallisation, correspondant à un état liquide à p et  $T < T_{\text{fus}}$ .

Dans ces trois cas, une perturbation mécanique rompt la métastabilité, ou dans le cas de la surfusion l'introduction d'un germe cristallin.

#### Exemples :

- détection de particules ionisées dans des chambres à bulles contenant du dihydrogène en surchauffe.
- détection d'électrons dans des chambres de Wilson, ou chambres à brouillard, qui dans leur forme actuelle contiennent du propan-2-ol ou alcool isopropylique en sursaturation
- ....

## 5- Transformations physique, chimique et nucléaire.

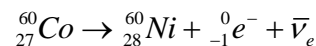
Une **transformation physique** correspond à une modification des interactions entre structure chimique sans modification des entités chimiques correspondantes. Le **constituant chimique** reste le même mais on change de **constituant physico-chimique**. Il s'agit donc d'un changement d'état.

Cas des transitions allotropiques :

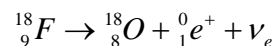
Une **transformation chimique** correspond à une modification des structures chimiques. Les **constituants chimiques** sont modifiés. Il s'agit donc d'une transformation modélisée par une réaction chimique.

Une **transformation nucléaire** correspond à une modification des noyaux. Les **constituants chimiques** sont modifiés. la transformation nucléaire peut être modélisée par une réaction nucléaire :

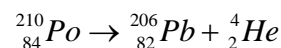
- désintégration  $\beta^-$  : neutron converti en proton conduisant à l'émission d'un électron et d'un antineutrino :



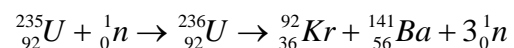
- désintégration  $\beta^+$  : proton converti en neutron conduisant à l'émission d'un positron et d'un neutrino :



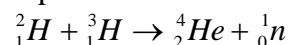
- désintégration  $\alpha$  : émission d'une particule  $\alpha$  c'est à dire un noyau d'hélium :



- fission induite : fission d'un noyau lourd provoquée par la capture d'une particule, en général un neutron :



- fusion : création d'un noyau plus lourd par fusion de deux noyaux légers :



Ce genre de transformation s'accompagnent de libération d'énergie et souvent d'émission de rayonnement  $\gamma$  (onde électromagnétique très énergétique).

## II- Système physico-chimique.

### 1- Constituants chimiques et physico-chimiques.

Un **système physico-chimique** est décrit par la liste des **constituants chimiques** et des phases dans lesquelles elles se trouvent, ou par la liste des **constituants physico-chimiques** et par la donnée de deux paramètres intensifs, la pression et la température. Pour une description complète, on indiquera les nombres de moles de chaque constituant physico-chimique.

On utilise alors les **variables de Gibbs** :  $\{T, p, n_1, \dots, n_i, \dots\}$

**Exemple** : liste des constituants physico-chimiques présents dans le système fermé suivant contenant deux liquides totalement immiscibles, l'eau  $H_2O$  et le dichlorométhane  $CH_2Cl_2$ , dans lesquels du diiode  $I_2$  est dissout et au dessus desquels de l'air (modélisé comme un mélange diazote  $N_2$ , dioxygène  $O_2$ ) est saturé en eau et dichlorométhane.

### 2- Paramètres de description d'une phase : corps pur ou mélange.

Paramètres utilisés et calculés dans chaque phase :

Concentration  $c_i = n_i / V_{total}$

Fraction molaire de i  $x_i = n_i / n_{total}$

Molalité  $m_i = n_i / m_{solvant}$

Fraction massique de i  $w_i = m_i / m_{solvant}$

Pression partielle pour GP  $p_i = x_i p_{total} = c_i R T = n_i R T / V$

*Il faut être capable de passer d'un paramètre de description à un autre.*

Solution : une espèce joue le rôle de solvant ( $x_{solvant} \approx 1$ ) et les autres jouent le rôle de soluté ( $x_{soluté} \ll 1$ )

Mélange : tous les produits jouent le même rôle.

### 3- Loi des gaz parfait, pression partielle d'un gaz.

Un gaz parfait est un gaz vérifiant la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

P : pression en Pascal (Pa). 1 atm = 1,013.10<sup>5</sup> Pa ; 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa ; 1 atm = 76 cmHg.

V : volume en m<sup>3</sup>.

n : nombre de moles de gaz, tous gaz confondus en mol.

R = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> constante des gaz parfaits.

T : température en Kelvin.

Dans un mélange de gaz parfaits on définit la pression partielle de chaque gaz comme étant la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le même volume et à la même température :

$$P_i V = n_i RT$$

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \frac{RT}{V} n = \frac{nRT}{V} = P$$

La pression est linéairement dépendante de la concentration du gaz dans la phase gazeuse à température fixée :

$$P_i = c_i RT$$

Dans cette dernière relation, il faut faire attention aux unités : P<sub>i</sub> est en Pa et c<sub>i</sub> est en mol.m<sup>-3</sup>.

**Loi de Dalton :**

$$P_i = x_i P$$

### 3- Masse volumique et densité.

La masse volumique  $\rho$  est la masse divisée par le volume occupé par cette masse :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

La densité d'un solide ou d'un liquide par rapport est l'eau est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique de l'eau ( $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ) :

$$d_{\text{liq.,sol}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$

La densité d'un gaz ou d'un mélange de gaz par rapport à l'air est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique de l'air mesurée dans **les mêmes conditions de pression et de température**.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{air}}}$$

En considérant les gaz comme parfait et l'air constitué de 80% de diazote et 20% de dioxygène ( $M = 0,8M_{\text{N}_2} + 0,2M_{\text{O}_2} = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}$ ), on obtient :

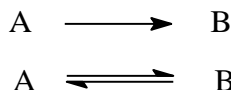
$$\mathbf{M = 29 \text{ d}}$$

où  $M$  est la masse molaire en gramme par mole du gaz considéré (formule à savoir démontrer et à connaître).

**III- Transformation chimique.****1- Modélisation par une ou plusieurs réactions chimiques.**

Réactifs à gauche, produits à droite.

Le type de flèche utilisé (simple ou double) indique si la réaction se fait dans un seul sens ou si la réaction est équilibrée. Dans ce dernier cas, il s'agit d'un équilibre dynamique (voir cours de cinétique) :



Exemple : la synthèse industrielle de l'ammoniac en phase gazeuse.

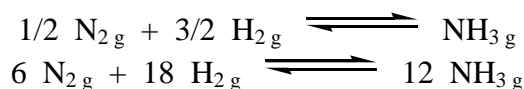


En indice on note par une petite lettre l'état physique dans lequel se trouve le composé lors de la réaction (g : gaz ; l : liquide ; s : solide ; aq : dissous en phase aqueuse ; cr : cristal). Si une espèce chimique peut exister sous différentes formes solide (par exemple carbone diamant ou graphite) on le précise en indice :  $\text{C}_{\text{graph}}$ ,  $\text{C}_{\text{diam}}$ .

On équilibre la réaction en respectant :

- la conservation du nombre de chaque atome.
- la conservation des charges.

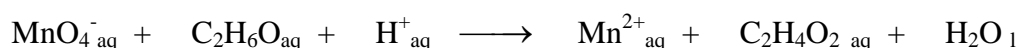
Remarque 1 : Il n'y a pas une unique façon d'écrire une réaction chimique, et il est possible d'utiliser des coefficients stœchiométriques fractionnaires :



Remarque 2 : pour équilibrer une réaction on commence par équilibrer un élément qui n'est présent que dans un réactif et un produit, puis les éléments présents dans une seule espèce chimique à coefficient stœchiométrique indéterminé :



Remarque 3 : en cas de difficulté ou de système trop complexe, on peut écrire pour trouver les coefficients stœchiométriques un système de n-1 équations à n inconnues.



## 2- Ecriture formalisée.

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

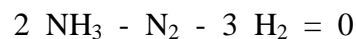
$\nu_i$  : coefficient stoechiométrique algébrique du constituant physico-chimique  $A_i$ .

$\nu_i > 0$  :  $A_i$  est un produit.

$\nu_i < 0$  :  $A_i$  est un réactif.

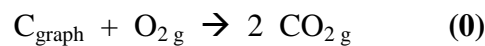
**On peut aussi utiliser le signe égal lorsque l'écriture n'est pas formalisée.**

On peut donc écrire la réaction de synthèse de l'ammoniac de la façon suivante :

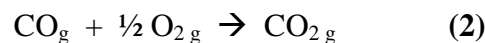


## 3- Composition et décomposition de réactions chimiques.

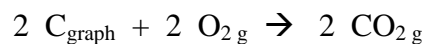
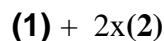
On s'intéresse à l'oxydation du carbone graphite  $\text{C}_{\text{graph}}$  en dioxyde de carbone  $\text{CO}_2(\text{g})$  :



On peut voir globalement cette réaction ou la considérer comme succession de plusieurs réactions réelles ou non réelles. Dans ce dernier cas, on réalise une décomposition en étapes plus simples, la décomposition ultime réelle faisant intervenir les étapes ou réactions élémentaires (voir cours de cinétique).



La composition de plusieurs réactions pour donner le bilan final se fait par combinaison linéaire des réactions de base de façon à éliminer les composés intermédiaires n'apparaissant pas en fin de réaction.



#### IV- Paramètres permettant de suivre l'évolution d'une réaction.

##### 1- Nombre de moles.

Reprenons l'exemple de la synthèse de l'ammoniac :  $N_{2\text{g}} + 3 H_{2\text{g}} \rightleftharpoons 2 NH_{3\text{g}}$

On connaît le nombre de mole des différents produits dans l'instant initial :  $n_i^\circ$

Si par exemple on arrive à connaître, à tout instant, le nombre de mole  $n$  de molécules de diazote  $N_2$ , on aura aussi à chaque instant le nombre de moles de dihydrogène  $H_2$  et d'ammoniac  $NH_3$  :

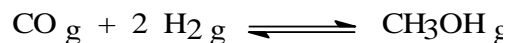
$n$  est donc un paramètre de description de l'état d'avancement de la réaction.

Remarque : Suivant le composé choisi comme paramètre de référence, les valeurs trouvées pour décrire l'état d'avancement de la réaction ne seront pas les mêmes au même instant.

##### 2- L'avancement de réaction $\xi$ (ksi).

Le but est d'avoir à sa disposition un paramètre de description dont la valeur est indépendante de l'espèce chimique choisie.

Une écriture possible de l'équation bilan de synthèse du méthanol est :



Soit  $dn$  une variation élémentaire (toute petite) du nombre de moles d'un réactif ou d'un produit. Il existe une relation simple entre les différentes variations des nombre de moles des espèces chimiques mises en jeu :

En utilisant l'écriture formalisée et les coefficients stœchiométriques algébriques, on a donc les  $\frac{dn_{A_i}}{\nu_i}$  qui sont tous égaux.

On définit donc  $\xi$  (ksi) l'avancement de la réaction tel que :

$$d\xi = \frac{dn_{A_i}}{\nu_i}$$



Les unités de l'avancement de réaction sont donc des moles (mol).

La valeur 0 de l'avancement de réaction est choisie pour le système dans l'état initial. En intégrant, on obtient donc :

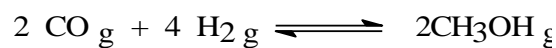
$$n_{A_i} = n_{A_i}^0 + \nu_i \xi$$

En connaissant  $\xi(t)$ , on a donc accès à tous les nombres de moles des espèces chimiques présentes, donc à la composition du système à chaque instant.

Remarque : on peut aussi définir l'avancement de réaction volumique :

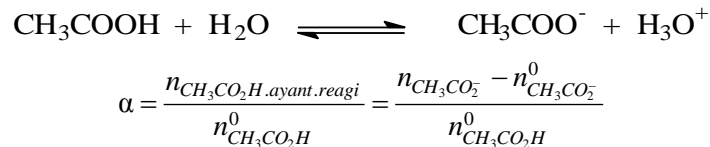
$$\xi_V = \frac{\xi}{V}$$

L'avancement de réaction est donc indépendant de l'espèce chimique choisie pour le définir, mais il est associé à une écriture de la réaction. En effet si les coefficients stoechiométriques de l'équation sont multipliés par deux, au même instant le nouvel avancement de réaction est différent. Pour une autre écriture de la synthèse du méthanol :

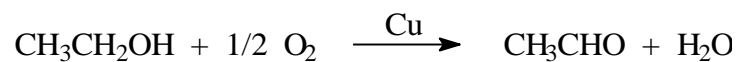


### 3- Autres paramètres de description possibles.

Le taux de dissociation : applicable par exemple pour une réaction de dissociation, comme la dissociation de l'acide éthanóique dans l'eau (réaction acide base). C'est à l'instant considéré la fraction d'acide éthanóique dissocié depuis l'instant initial.



Le rendement d'une réaction : exemple de l'oxydation de l'éthanol en éthanal (expérience de la lampe sans flamme). Le rendement est la fraction de réactif mis en défaut effectivement transformé selon la réaction étudiée :



Le dioxygène est en excès. Le rendement est donc calculé à partir de l'éthanol, réactif limitant.

$$R = \frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO}} - n_{\text{CH}_3\text{CHO}}^0}{n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^0}$$

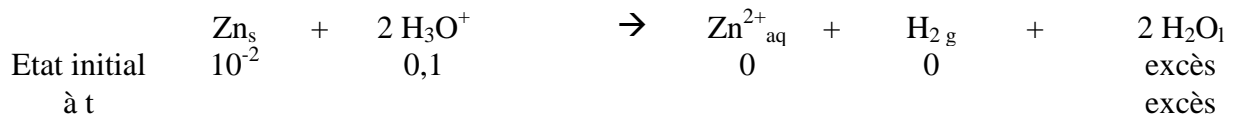
Si la réaction est totale le rendement vaut alors 100 %.

## V- Bilan de matière.

### 1- Une seule réaction mise en jeu.

On considère un système contenant initialement  $10^{-2}$  moles de zinc métallique Zn dans un litre de solution d'acide chlorhydrique HCl à la concentration de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . HCl est un acide fort donc il est totalement dissocié dans l'eau.

Le bilan de la réaction s'écrit **en moles** de la façon suivante :



Les valeurs possibles pour le degré d'avancement sont limitées pour la borne supérieure par le réactif en défaut et pour la borne inférieure par le produit en défaut en supposant la réaction possible en sens inverse (un degré d'avancement peut être négatif si les produits de la réaction sont présents initialement) :

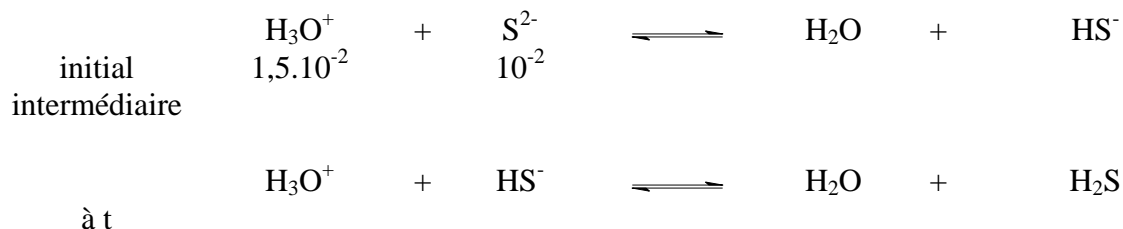
car Zn est le réactif en défaut et qu'au moins un produit de la réaction n'est pas présent initialement.

### 2- Plusieurs réactions mises en jeu.

Système étudié : solution contenant des ions sulfures  $\text{S}^{2-}$  à la concentration  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la concentration  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il y a bien sûr des ions spectateurs pour assurer l'électroneutralité de la solution ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , ...)

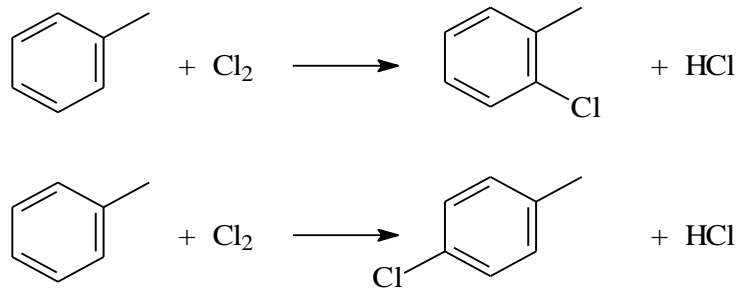
Seules deux réactions seront prises en compte (approximation valable, voir cours de chimie des solutions). On choisit un paramètre de description pour chaque réaction.

Le bilan de matière est ici donné **en mol.L<sup>-1</sup>**, car toutes les espèces sont en solution :



On a pris ici deux concentrations comme paramètre de description du système. Seul les résultats écrits en gras correspondent à un état réel du système.

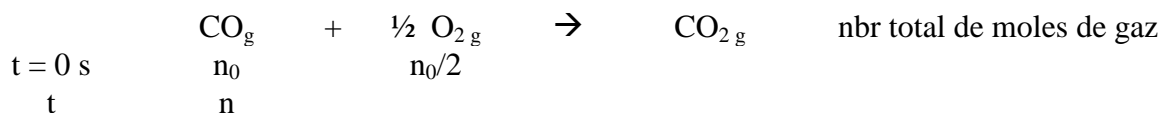
L'exemple précédent correspondait à des réactions successives, la même chose peut être faite avec des réactions compétitives :



### 3- Réactions faisant intervenir des gaz.

La pression totale à volume et température fixe peut être utilisée comme paramètre de description d'une réaction en phase gazeuse isochore (à volume fixe) et isotherme (à température fixe) :

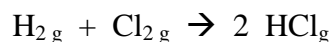
Bilan en moles :



La pression totale est une fonction affine de n nombre des moles de dioxyde de carbone produites à l'instant t.

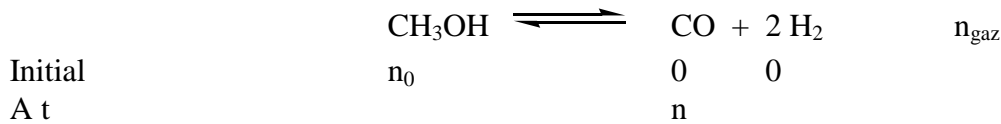
Les conditions initiales de cette transformation chimique sont des **conditions initiales stœchiométriques**, et on s'aperçoit d'après le bilan que le mélange CO, O<sub>2</sub> est en permanence en **proportions stœchiométriques** (résultat généralisable).

Remarque : pour une réaction ne modifiant pas le nombre de moles de gaz, au cours d'une transformation isochore isotherme la pression est constante et n'est donc pas un paramètre de description de l'évolution du système :



Une mesure de densité permet donc d'obtenir la masse molaire d'un gaz pur ou la masse molaire moyenne d'un mélange de gaz, ce qui permet de suivre l'évolution d'une réaction en phase gazeuse.

Exemple : On étudie la densité du mélange gazeux obtenu par décomposition en phase gazeuse du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  en monoxyde de carbone  $\text{CO}$  et dihydrogène  $\text{H}_2$ , en partant de méthanol pur. Montrons que la densité permet de suivre l'évolution de la réaction :



La masse molaire du mélange gazeux est donc :

$$M = (2nM_{\text{H}_2} + nM_{\text{CO}} + (n_0 - n)M_{\text{CH}_3\text{OH}}) / (n_0 + 2n)$$

La densité est donc une fonction de n :

$$d = M/29 =$$

Et son suivi en fonction du temps permet donc de suivre l'avancement de la réaction, qui est d'ailleurs le n choisi.

La bonne résolution d'un problème de chimie nécessite l'utilisation des notations introduites précédemment de façon propre et rigoureuse. En particulier l'écriture des bilans de matière est extrêmement importante ainsi que le choix et la définition du ou des paramètres d'évolution du système chimique.

L'utilisation du degré d'avancement n'est pas une obligation. Un paramètre de description peut en effet plus ou moins faciliter la résolution du problème posé.

**Il faut donc être rigoureux et soigneux.**

## VI- Evolution d'un système physico-chimique vers un état d'équilibre.

### 1- Activité d'un constituant physico-chimique.

L'activité d'un constituant physico-chimique  $A_i$  est une grandeur thermochimique, qui interviendra dans le calcul du potentiel chimique  $\mu_i$  (voir en deuxième année) et dans les lois d'équilibre chimique. Son expression dépend de l'état physique du composé et des approximations envisagées :

- Constituant en phase gazeuse supposé parfait :

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

$p^\circ$  est la pression standard égale à 1,0000000... bar.

- Constituant en mélange idéal dans une phase condensée liquide :

$$a_i = x_i^l$$

- Soluté en solution idéale :

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

$c^\circ$  est la concentration de référence égale à 1,00000... mol.L<sup>-1</sup>.

- Constituant pur dans sa phase liquide ou solide, solvant :

$$a_i = 1$$

Les activités sont donc des grandeurs sans dimension.

*Exercice : exprimer en fonction du volume et de la température, puis en fonction de la pression totale l'activité d'un gaz dans un mélange de gaz parfaits.*

## 2- Loi d'équilibre : loi de Guldberg et Waage.

Pour toute réaction écrite,  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , il existe une constante d'équilibre thermodynamique, notée  $K^\circ(T)$ , dépendant de la température telle que si l'équilibre est atteint :

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

avec  $Q$  quotient réactionnel et  $a_i$ , activité de  $A_i$  dans le système en équilibre.

La constante d'équilibre ainsi que le quotient réactionnel sont sans unité.

Le quotient réactionnel n'est égal à la constante d'équilibre  $K^\circ$ , que si l'équilibre chimique est réalisé.

On parle de constante d'équilibre... mais celle-ci dépend de la température.

Si la réaction est endothermique,  $K^\circ(T)$  est une fonction croissante de la température.

Si la réaction est exothermique,  $K^\circ(T)$  est une fonction décroissante de la température.

Ces deux dernières remarques correspondent à une loi de modération.

## 3- Critère d'évolution d'un système en réaction chimique.

Si  $Q \neq K^\circ$  alors le système n'a pas atteint son état d'équilibre.

Si  $Q < K^\circ$  alors le système évolue avec une réaction se faisant dans le sens écrit.

Si  $Q > K^\circ$  alors le système évolue avec une réaction se faisant dans le sens inverse du sens écrit.

Si  $K^\circ$  est très élevée alors la réaction sera quantitative (quasi-totale).

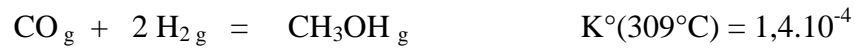
Si  $K^\circ$  est très faible alors la réaction se fera très peu.

Dans le cas des équilibres homogènes, l'équilibre peut toujours être atteint, sauf s'il y a des problèmes de cinétique.

Dans le cas des équilibres hétérogènes avec un composé pur dans sa phase, il peut y avoir rupture d'équilibre (réaction réellement totale : disparition d'un réactif limitant pur dans sa phase).

#### 4- Etude d'un équilibre homogène.

Soit l'équilibre de synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse, en phase gazeuse :



La réaction est réalisée à pression totale constante  $p = 167$  bar et à  $\theta = 309^\circ\text{C}$ .

Les quantités initiales introduites sont :  $\text{CO}_g$  1 mol  $\text{H}_2_g$  2 mol.

$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1- Le système est-il initialement à l'équilibre ?

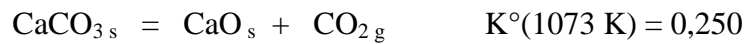
2- Déterminer l'état d'équilibre final.

3- Que peut-on prévoir comme évolution si on double le volume du réacteur à partir de l'état d'équilibre obtenu précédemment ? Quelle équation faut-il alors résoudre pour obtenir le nouvel état d'équilibre ?



### 5- Etude d'un équilibre hétérogène.

Soit l'équilibre de décomposition du carbonate de calcium (calcaire) :



La réaction est réalisée dans un volume  $V$  et à  $T = 1073 \text{ K}$ .

On place initialement  $n_0 = 0,20$  mol de carbonate de calcium dans l'enceinte initialement vide.

$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1- Déterminer l'état d'équilibre si  $V = 10,0 \text{ L}$ .

2- Déterminer l'état d'équilibre si  $V = 100 \text{ L}$ .

3- Trouver une condition sur  $V$ , pour que l'équilibre soit réalisé, puis pour avoir rupture d'équilibre. Tracer alors le nombre de moles de  $\text{CaO}$  et la pression de  $\text{CO}_2$  pour  $V$  variant de 0 à l'infini.