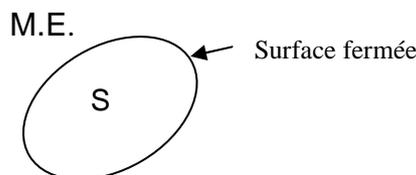


SYSTEME FERME EN REACTION CHIMIQUE

I. DESCRIPTION D'UN SYSTEME

1. Les différents types de système (ouvert, fermé, isolé)

Un système S est formé d'un ensemble de corps séparés du reste de l'univers (appelé milieu extérieur M.E.) par une surface fermée réelle ou fictive.



Les propriétés de cette surface déterminent les échanges du système avec le milieu extérieur :

- Echange de matière et d'énergie : système **ouvert** (bécher lors d'un dosage : ajout de matière)
- Echange d'énergie mais pas de matière : système **fermé** (ce que nous allons étudier)
- Pas d'échange de matière ni d'énergie : système **isolé** (l'univers est un système isolé)

Remarque : Dans le cas d'un système fermé, la masse du système reste constante, mais sa composition peut varier par suite de processus internes (réactions chimiques).

2. Paramètres d'état (intensifs et extensifs)

L'état d'un système à l'équilibre est déterminé par la connaissance d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques appelées **paramètres d'état ou variables d'état**.

Soit un système composé de différentes espèces chimiques (Bi). Les paramètres d'état de ce système sont sa masse (m), son volume (V), sa température (T), sa pression (P), les quantités de matières (ni).

On distingue deux types de paramètres :

- Un paramètre **extensif** est une grandeur additive liée aux dimensions du système et à la quantité de matière (V, m, n).
- Un paramètre **intensif** est défini en chaque point du système et ne possède pas la propriété d'additivité relative aux dimensions du système et à la quantité de matière (P, T).

Remarque : le quotient de 2 grandeurs extensives fournit une grandeur intensive.

Ex : masse volumique = masse/volume ; concentration=quantité de matière/volume

3. Phases d'un système

La partie du système où tous les paramètres intensifs sont soit uniformes (même valeur en chaque point), soit varient continûment en tout point constitue une phase du système.

Exemple : Les états physiques d'un corps pur (solide, liquide, gaz) constituent des phases différentes (discontinuités de la masse volumique).

4. Composition d'un système homogène (concentration et fraction molaire, pression partielle et loi de Dalton)

Un système dans lequel tous les paramètres intensifs sont uniformes est homogène, la composition est alors la même en chaque point.

Remarque : Un système homogène comporte une seule phase.

Autres paramètres d'états intensifs d'un système homogène composé de n constituants chimiques (B_i) occupant le volume V :

- **Concentration molaire** de B_i : $[B_i] = c_i = \frac{n_i}{V}$

- **Fraction (ou titre) molaire** de B_i : $x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_n} = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^n n_k}$ avec $\sum_{i=1}^n x_i = 1$

Remarque : on définit de même le titre (ou fraction) massique de B_i : $w_i = \frac{m_i}{\sum_{k=1}^n m_k}$ $\sum_{i=1}^n w_i = 1$ et la

concentration massique : $\chi_i = \frac{m_i}{V}$

Cas d'un système en phase gazeuse :

On adoptera le modèle du **gaz parfait** qui obéit à l'équation d'état : $P.V = n.R.T$

P : pression totale (Pa)

V : volume occupé (m^3)

n : quantité totale de matière (mol)

T : température thermodynamique (K) avec $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,16$

R : constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Pour caractériser chaque espèce gazeuse B_i dans un mélange idéal de gaz parfaits, on peut utiliser les pressions partielles.

- **La pression partielle** de B_i dans le mélange gazeux est la pression qu'aurait B_i s'il occupait seul tout le volume V offert au mélange à la même température : $P_i.V = n_i.R.T$

Loi de Dalton : Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est la somme des pressions

partielles de tous les gaz présents : $P = n \cdot \frac{R.T}{V} = \left(\sum_i n_i \right) \cdot \frac{R.T}{V} = \sum_i \left(n_i \cdot \frac{R.T}{V} \right) = \sum_i P_i$

Remarques : La pression partielle est reliée à la concentration molaire : $P_i = \frac{n_i}{V} . R.T = c_i . R.T$ ainsi qu'à la fraction molaire et à la pression totale $P_i = x_i P$

II. EQUATION BILAN ET AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

1. Equation bilan et nombres stœchiométriques algébriques

L'équation bilan traduit les proportions dans lesquelles les différents réactifs réagissent pour former les produits.

Exemple : L'ammoniac est synthétisé suivant la réaction d'équation bilan : $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

On peut aussi écrire cette équation bilan comme ceci : $0 = -N_2 - 3H_2 + 2NH_3$

Les nombres stœchiométriques deviennent alors algébriques : 2 pour NH_3 ; -1 pour N_2 ; -3 pour H_2 .

Considérons un système siège d'une unique réaction dont l'équation bilan s'écrit :

$$|\nu_1|B_1 + |\nu_2|B_2 + \dots = \nu_i B_i + \nu_j B_j + \dots \quad \text{soit encore} \quad 0 = \sum_i \nu_i B_i$$

Dans cette écriture ν_i est le nombre stœchiométrique algébrique du constituant B_i : **positif** ($\nu_i > 0$) **si B_i est un produit et négatif** ($\nu_i < 0$) **si c'est un réactif**.

Cette forme algébrique de l'équation bilan est utilisée en thermodynamique chimique, cinétique chimique...

2. Avancement d'une réaction

Dans un système fermé, les variations des quantités de matières des différents constituants sont dues à la réaction chimique s'y déroulant. Ces variations ne sont alors pas indépendantes.

Nous allons chercher leur relation par le biais d'un tableau d'avancement sur l'exemple de la réaction d'équation bilan : $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ou $0 = -N_2 - 3H_2 + 2NH_3$

Par définition ξ représente l'avancement de la réaction à l'instant t. Par convention on prendra : $\xi(t=0) = \xi_0 = 0 \text{ mol}$.

Equation bilan :	0 =	$-N_2$	$-3H_2$	$+2NH_3$
Etat initial (t=0)				
Etat en cours d'évolution (t)				
Etat final (t _f)				

Pour un système chimique fermé, de composition initiale donnée, la composition est connue à chaque instant si l'avancement est connu : $n_i = n_{i0} + \nu_i \cdot \xi$ soit $\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$ avec ν_i algébrique

Si l'avancement ξ est positif ($\xi > 0$), l'évolution est dans le sens direct : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

Si l'avancement ξ est négatif ($\xi < 0$), l'évolution est dans le sens indirect : $N_2 + 3H_2 \leftarrow 2NH_3$

Les quantités de matière étant des grandeurs positives ou nulles ($n_i \geq 0$), les variations de ξ sont bornées $\xi_{min} \leq \xi \leq \xi_{max}$ avec :

- ξ_{max} : plus petite valeur positive de ξ annulant la quantité de matière de l'un des réactifs (dit limitant). La réaction est alors **totale** (ou quantitative) dans le sens direct.
- ξ_{min} : plus grande valeur négative de ξ annulant la quantité de matière de l'un des produits (dit limitant). La réaction est alors **totale** (ou quantitative) dans le sens inverse.

Si $\xi_{min} < \xi_f < \xi_{max}$, l'état final correspondant à un **équilibre chimique** où tous les constituants de la réaction sont présents.

Remarque : l'avancement est attaché à une équation bilan donnée. Si les coefficients stœchiométriques sont multipliés par α , l'avancement est divisé par α .

Autres paramétrages d'évolution :

• Avancement volumique

Lorsque le volume du système chimique reste constant (solution aqueuse par exemple), on utilise souvent les concentrations des espèces plutôt que les quantités de matière :

$$[B_i] = c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{i0} + \nu_i \xi}{V} = c_{i0} + \nu_i \cdot \xi_V \quad \text{avec} \quad \xi_V = \frac{\xi}{V} \quad \text{avancement volumique (en mol.L}^{-1}\text{)}$$

• Taux de conversion ou degré d'avancement

Cette grandeur est associée à un réactif B_i ($\nu_i < 0$) : $\tau_i = \frac{\text{quantité de } B_i \text{ ayant réagi}}{\text{quantité initiale de } B_i}$ ($\tau_i > 0$) $\tau_i =$

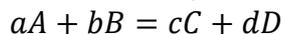
$$\frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} = -\frac{\nu_i \xi}{n_{i0}} \quad \text{d'où} \quad n_i = n_{i0} \cdot (1 - \tau_i)$$

Remarque : dans le cas d'un réactif unique qui se dissocie, on utilise le terme de **coefficient de dissociation** souvent noté α .

III. QUOTIENT DE REACTION - CONSTANTE D'EQUILIBRE

1. Quotient réactionnel

Soit un système réactionnel, siège d'une réaction chimique dont l'équation bilan s'écrit :



ou de façon plus générale : $0 = \sum_i \nu_i B_i$

On désigne par **quotient réactionnel**, noté Q , la quantité : $Q = \frac{a(C)^c \cdot a(D)^d}{a(A)^a \cdot a(B)^b}$

ou de façon plus générale : $Q = \prod_i a(B_i)^{\nu_i}$ avec $a(B_i)$, grandeur sans dimension, désignée par **activité** du constituant B_i dans le système chimique.

Remarques : Le quotient réactionnel est associé à une équation bilan donné.

L'activité d'une espèce chimique dépend de la nature et de l'état de l'espèce considérée. Nous admettons les expressions suivantes qui seront établies en seconde année.

❖ Si B_i appartient à une phase gazeuse

$$a(B_i) = \frac{P_{B_i}}{P^0} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P_{B_i} = n(B_i) \cdot \frac{R \cdot T}{V} : \text{pression partielle du constituant } B_i \text{ dans la phase gazeuse} \\ P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} : \text{pression standard (ou de référence)} \end{cases}$$

Cette expression de l'activité est valable pour de faibles pressions.

❖ Si B_i appartient à une solution

$$\underline{B_i \text{ est un soluté}} : a(B_i) = \frac{[B_i]}{c^0} = \frac{c_i}{c^0} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} c_i = [B_i] = \frac{n(B_i)}{V} : \text{concentration molaire de } B_i \\ c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \text{concentration standard (ou de référence)} \end{cases}$$

Cette expression est valable pour des solutions diluées ($c_i \leq 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

B_i est le solvant (eau par exemple dans une solution aqueuse) : $a(H_2O) = 1$

❖ Si B_i est solide ou liquide seul dans sa phase : $a(B_i) = 1$

2. Constante d'équilibre

Au fur et à mesure que la réaction se produit, l'avancement ξ varie, les activités varient et simultanément Q varie. Si l'évolution a lieu dans le sens direct \rightarrow , Q augmente, si elle a lieu dans le sens inverse \leftarrow , Q diminue.

Lorsque le système cesse d'évoluer l'avancement ξ a atteint sa valeur finale ξ_f .

Une étude thermodynamique montre que lorsque l'état d'équilibre final est atteint, Q_{eq} prend une valeur qui est indépendante de la manière dont l'état d'équilibre a été réalisé.

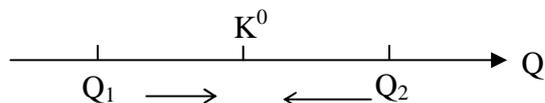
A l'équilibre : $Q_{eq} = \prod_i a_{eq}(B_i)^{\nu_i} = K^0(T)$ où $K^0(T)$ est appelée **constante thermodynamique d'équilibre qui ne dépend que de la température**.

Remarque : la connaissance de $K^0(T)$ permet d'accéder à la valeur de l'avancement dans l'état d'équilibre final, donc à la composition finale du système qui ne dépend que de sa composition initiale connue.

3. Evolution d'un système chimique

Le système évolue de façon à ce que le quotient de réaction Q tende vers $K^0(T)$:

- $Q < K^0(T)$: évolution dans le sens direct \rightarrow
- $Q > K^0(T)$: évolution dans le sens inverse \leftarrow
- $Q = K^0(T)$: pas d'évolution (état d'équilibre)



Réaction totale : Une réaction peut être considérée comme totale (quantitative) lorsque ξ_f est égal ou très voisin de ξ_{\max} : $\xi_f = \xi_{\max} - \varepsilon$ avec $0 < \varepsilon \ll \xi_{\max}$.

Dans le cas général - équilibres homogènes - cette situation correspond au cas où $K^0 \gg 1$.

(Dans le cas d'un équilibre hétérogène on peut assister à une rupture d'équilibre par défaut d'un réactif : voir suite du cours)

Réaction nulle : Une réaction peut être considérée comme nulle si ξ_f est sensiblement nul ($\xi_f \approx \varepsilon$). Cette situation correspond en général au cas où $K^0 \ll 1$.

IV. REACTIONS CHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

Une **solution aqueuse** est obtenue en dissolvant un ou plusieurs solutés dans **l'eau qui constitue le solvant**.

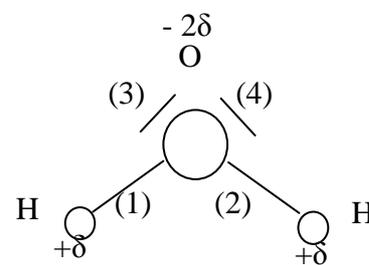
Les **solutés** sont présents en faible quantité et le **solvant** constitue l'espèce très largement majoritaire.

1. Caractéristiques de la molécule d'eau

Géométriques : angle HOH = $104,5^\circ$ - longueur de liaison O-H = 96 pm

Electriques : 2 doublets liants (1 et 2) et 2 doublets non liants (3 et 4)

L'eau est une **molécule polaire** : car l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène; les doublets de liaison (1) et (2) sont plus attirés par l'oxygène que par l'hydrogène. Son moment dipolaire est élevé : $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ à 20°C (1 debye (D) $\approx \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$)



L'eau possède une constante diélectrique importante : $\varepsilon_r \approx 80$ à 20°C .

Conséquences : A cause des valeurs importantes de son moment dipolaire et de sa constante diélectrique, l'eau est un solvant **ionisant, dissociant, dispersant et hydratant**.

2. Réactions en solution aqueuse - transfert de particules

Dans une solution aqueuse, l'eau et les espèces ioniques ou moléculaires en présence peuvent participer à des réactions chimiques que l'on peut classer en 4 types selon la nature des particules échangées entre un **donneur** et un **accepteur** :

- Réactions **acido-basiques** (Chapitre 2) : échange de proton
- Réactions **d'oxydo-réduction** (Chapitre 5) : échange d'électron
- Réactions de **précipitation** (Chapitre 4) : échange d'anion ou de cation
- Réactions de **complexation** (Chapitre 3) : échange de ligand