

# TRANSFORMATION DE LA MATIERE

## TM1 Évolution thermodynamique d'un système

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la description et l'évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique.

La **thermodynamique** s'intéresse à la **composition** du système dans l'état final, mais elle ne prend pas en compte à quelle vitesse cet état est atteint (= **cinétique**).

### I / Comment décrire un système chimique ?

#### 1. Un peu de vocabulaire

Une **espèce** (*échelle macroscopique*) est caractérisée par une formule chimique ; à l'échelle microscopique, elle correspond à des **entités** (*échelle microscopique*) qui peuvent être des atomes, des ions ou des molécules.

Un système est constitué d'**ESPECES PHYSICO-CHIMIQUES**, c'est-à-dire d'espèces dans une phase donnée  
ex :  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  ;  $\text{C}(\text{gr})$

Un **CORPS PUR** est constitué d'une seule espèce physico-chimique, contrairement à un **MELANGE**.

? Corps pur ou mélange ? Quelle(s) espèce(s) physico-chimique(s) ?

Sel de table	Fil de cuivre	Diamant	Mine de crayon de papier	Air	Eau du robinet
					

#### 2. Des variables de description du système

Une grandeur est dite **INTENSIVE** si elle est indépendante de la quantité de matière ; si elle dépend de la quantité de matière, elle est dite **EXTENSIVE**.

On dissout  $m = 3,0$  g de chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2$ , de masse molaire  $M = 134,5$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , dans  $V = 100$  mL d'eau distillée.

? Indiquer le caractère intensif ou extensif des grandeurs fournies.

? Quelle grandeur intensive permettent-elles de calculer ?

On utilise cette solution pour construire une pile :

- le compartiment cathodique est constitué de la solution précédente, en contact avec une électrode de cuivre
- le compartiment anodique est constitué d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration en quantité de matière  $c = 1$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , dans laquelle plonge une électrode de platine sur laquelle arrive un courant de dihydrogène à la pression  $p = 1$  bar.

? Repérer les grandeurs permettant de décrire la composition du système, en précisant leur caractère intensif ou extensif ainsi que l'espèce physico-chimique associée.

Il faut savoir décrire la composition d'un système à l'aide de grandeurs physiques pertinentes ; Par exemple :

**concentration en quantité de matière  $c$**

$$c \text{ (en mol.L}^{-1}\text{)} = \frac{n_{\text{soluté (en mol)}}}{V_{\text{solution (en L)}}$$

On utilise parfois une concentration en masse  $c_m = c \times M$

unités :  $c_m$  en g.L<sup>-1</sup>       $c$  en mol.L<sup>-1</sup>       $M$  en g.mol<sup>-1</sup>



Ne pas confondre la concentration massique avec la masse volumique, même si les unités sont les mêmes !!



Par exemple, le Destop® (déboucheurs de canalisation) est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (soude). Il a une masse volumique  $\mu = 1,23 \text{ kg.L}^{-1}$  et une concentration massique en soude  $c_m \approx 240 \text{ g.L}^{-1}$ , ce qui signifie qu'un litre de Destop® a une masse de 1,23 kg et contient 240 g de soude.

TD n°1 : exercice 1

**pour un mélange gazeux : fraction molaire**



$\text{Fraction molaire du gaz } i : x_i = \frac{n_i}{\sum_{i \text{ gaz}} n_i}$	sans unité
--	------------

Exemple : Dans un réacteur fermé, on introduit 8 mol de N<sub>2</sub>(g) et 2 mol de H<sub>2</sub>(g).

$$x(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)} = \frac{8}{10} = 0,8 \quad x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)} = \frac{2}{10} = 0,2 \quad (\text{ou } x(\text{H}_2) = 1 - x(\text{N}_2))$$

**pression d'un gaz**

Pour un mélange idéal de gaz parfaits, l'équation d'état des gaz parfaits donne :

Relation entre **pression totale** dans l'enceinte et **quantité de matière totale de gaz** :



$$p_{\text{totale}} V = n_{\text{gaz total}} RT$$

unités :  $p_{\text{totale}}$  en Pa       $V$  en m<sup>3</sup>       $n_{\text{gaz}}$  en mol       $T$  en kelvin K  
 $R$  : constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

**Quelques conversions utiles :**

unité usuelle de pression : bar ;      unité SI : pascal Pa      **1 bar = 10<sup>5</sup> Pa**

unité usuelle de volume : L ;      unité SI : m<sup>3</sup>      **1 L = 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>**



La pression partielle  $p_i$  d'un gaz est la pression qu'il exercerait s'il occupait seul le volume entier du mélange :



Relation entre **pression partielle du gaz  $i$**  et **quantité de matière  $n_i$  de ce gaz** :

$$p_i V = n_i RT$$

Rq :  $p_{\text{totale}} = \sum p_{i, \text{gaz}}$

Relation entre pression partielle du gaz  $i$ , sa fraction molaire  $x_i$  dans le mélange et la pression totale  $p_{\text{tot}}$  :



$$p_i = x_i p_{\text{totale}}$$

Exemple : l'air peut être considéré comme un mélange de 80% (en mol) de diazote et 20% de dioxygène.



Calculer les pressions partielles en O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> dans l'air à pression atmosphérique ( $P \approx 1 \text{ bar}$ )

## II / Qu'est-ce qu'une transformation chimique et une réaction chimique ?

### 1. Transformation chimique et réaction chimique

Une transformation chimique est le passage d'un système chimique d'un état initial à un état final différent (apparition de nouvelles espèces)

**ETAT INITIAL**  
État MODELISE, décrivant le système  
AVANT toute évolution


**ETAT FINAL**  
État REEL, décrivant le système APRES  
transformation, quand sa composition ne  
varie plus d'un point de vue  
macroscopique

Une transformation est modélisée par une (ou plusieurs) réaction(s) chimique(s), symbolisée(s) chacune par une équation de réaction du type :



On prépare une solution en introduisant 8,0 mL d'acide éthanóique pur  $\text{CH}_3\text{COOH}(\ell)$  dans une fiole de 1 L complétée ensuite avec de l'eau distillée.

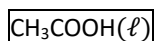
Données : densité et masse molaire de l'acide éthanóique  $d = 1,05$  et  $M = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

 Calculer la concentration en quantité de matière en soluté apporté  $c$ .

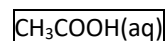
On détecte dans l'état final la présence d'ions éthanóate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

 Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation expliquant cette formation.

À propos de cet exemple, quelques remarques sur des confusions à ne pas faire :



≠

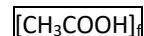


concerne un liquide PUR, constitué exclusivement par des molécules d'acide éthanóique

concerne un soluté ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) dissout dans un solvant (l'eau)



≠




concentration en soluté apporté, donc concerne l'état initial

concentration en soluté dans l'état final

### 2. Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ$

On associe à l'équation de la réaction une constante d'équilibre, notée  $K^\circ$ , dont on peut trouver la valeur dans des tables de données chimiques.

 Donner l'expression de  $K^\circ$  dans le cas de la réaction précédente. Quel nom particulier lui donne-t-on (cas particulier de la réaction entre un acide et l'eau) ?

Généralisation de la formule vue en terminale :




### Activité d'une espèce chimique

La constante thermodynamique d'équilibre fait intervenir des grandeurs sans dimension appelées *activités*, et dont l'expression dépend de la nature et de l'état physique de l'espèce considérée :

Espèce chimique PURE	Solide		$a_{\text{phase condensée}} = 1$
	Liquide		
	Gaz pression $p$		
MELANGES	Solution aqueuse très diluée	Solvant	$a_{\text{solvant}} = 1$
		soluté concentration en quantité de matière $c$	$a_{\text{soluté}} = \frac{c}{c^0}$ avec $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
	Mélange idéal de gaz parfaits pression partielle du gaz $i$ : $p_i$		$a_{\text{gaz},i} = \frac{p_i}{p^0}$ avec $p^0 = 1 \text{ bar}$

Rq : L'élaboration des tables thermodynamiques nécessite de rapporter tout constituant physico-chimique à un état particulier conventionnel de ce constituant.

Cet état est appelé « **état standard** » (ou état de référence).

En particulier, la pression standard est  $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  

## III / Comment évolue un système chimique ?

### 1. $Q_r$ et $K^\circ$

On associe à l'équation de la réaction un quotient de réaction  $Q_r$  qui permet de prévoir :

- le sens d'évolution spontané du système
- la composition du système dans l'état final.

Son expression est :  $Q_r = \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b}$  **sans unité**

On peut le calculer dans différents états, par exemple dans l'état initial et dans l'état final.

#### Loi de Gulberg et Waage



Si l'état final est un état d'équilibre (c'est-à-dire si toutes les espèces - réactifs et produits - coexistent), la valeur du quotient de réaction dans cet état est égale à la constante d'équilibre  $K^\circ$ .

Elle ne dépend que de la température :  $K^\circ(T) = Q_{r, \text{éq}}$

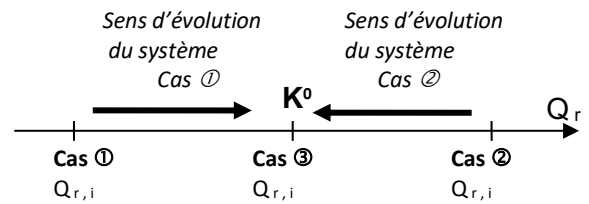
Remarques :

- Une réaction de forte constante d'équilibre est favorable au(x) produit(s) ; si  $K^\circ(T) > 10^4$ , on pourra considérer la transformation comme quasi totale (consommation quasi complète du réactif limitant).
- Si un des réactifs ou produits est un SOLIDE, l'état final peut ne pas en contenir : l'état final n'est alors pas un état d'équilibre et  $Q_{r, f} \neq K^\circ$  (voir exemple dans le paragraphe suivant)

## 2. Critère d'évolution spontanée

La comparaison du quotient de réaction dans l'état initial et de la constante d'équilibre permet de connaître le **sens d'évolution spontanée** du système (c'est-à-dire quand le système évolue à partir de l'état initial sans aucune intervention extérieure)

- ① Si  $Q_{r,i} < K^\circ$ , alors le système évolue dans le sens direct de l'équation
- ② Si  $Q_{r,i} > K^\circ$ , alors le système évolue dans le sens inverse de l'équation
- ③ Si  $Q_{r,i} = K^\circ$ , alors le système n'évolue pas macroscopiquement.  
L'état initial est un état d'équilibre



Attention à exprimer correctement les concentrations dans l'état initial pour calculer  $Q_{r,i}$  (prendre en compte le volume total après mélange des réactifs)

Exemples dans TD n°1 : exercice 4

## 3. Optimisation d'un procédé chimique



Exercice 14 du TD n°1

Pour optimiser un procédé, on cherche à déplacer l'équilibre dans le sens direct ; pour cela, on maintient le quotient de réaction inférieur à  $K^\circ$  en modifiant soit  $Q_r$ , soit  $K^\circ$ .

- Pour **augmenter la valeur de  $K^\circ$** , on modifie la **température**

- Pour **diminuer la valeur de  $Q_r$** , on peut par exemple :

- utiliser un excès d'un réactif
- éliminer un produit au fur et à mesure de sa formation
- agir sur les pressions partielles (fraction molaire, pression totale, volume) si le système contient des gaz

Remarque : ceci est un cas particulier de la **loi de Le Châtelier** : si on modifie le système en équilibre, l'évolution de ce système s'oppose à cette modification

## IV / Comment prévoir la composition de l'état final ?



**METHODE** : construire un tableau d'avancement

- en quantité de matière : **avancement molaire noté  $\xi$ , en mol**

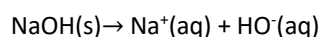
- en concentration : **avancement volumique  $x$  en mol.L<sup>-1</sup>**



### 1. Transformation totale

**Lors d'une transformation totale, le réactif limitant est totalement consommé dans l'état final :  $x_f = x_{\max}$**

On dissout totalement 2,0 g d'hydroxyde de sodium NaOH(s) avec de l'eau distillée dans une fiole de 500 mL. L'équation de la réaction qui modélise cette transformation totale est :



Données :  $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$  produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$



Déterminer la concentration en ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  dans l'état final et en déduire le pH de la solution.

On peut également utiliser cette méthode (recherche du réactif limitant) pour une transformation modélisée par une réaction de  $K^{\circ} \gg 1$  : on suppose alors que la **transformation est quasi-totale**, c'est-à-dire que le réactif limitant est quasi-totalement consommé donc  $x_f \approx x_{\max}$ .

C'est le cas notamment des titrages.

Au cours d'un titrage, on verse  $V_2 = 10,0$  mL d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ ) de concentration en soluté apporté  $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un becher contenant  $V_1 = 10,0$  mL d'une solution aqueuse de diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$  de concentration  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On cherche à déterminer la composition dans l'état final.

On peut réaliser deux types de bilan :

bilan en quantité de matière : **avancement molaire  $\xi$  en mol**

Equation de la réaction		$\text{I}_2(\text{aq})$	+	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\rightarrow$	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
état	avancement molaire	bilan en mol						
état initial	0	$n_1 = c_1 V_1 = 1,0 \cdot 10^{-4}$		$n_2 = c_2 V_2 = 1,0 \cdot 10^{-4}$		0		0
état final (transfo. totale)	$\xi_f = \xi_{\max}$	$n_1 - \xi_{\max}$		$n_2 - 2 \xi_{\max}$		$2 \xi_{\max}$		$\xi_{\max}$

Si  $\text{I}_2$  est le réactif limitant alors  $n_1 - \xi_{\max} = 0 \Rightarrow \xi_{\max} = n_1 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Si  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  est le réactif limitant alors  $n_2 - 2 \xi_{\max} = 0 \Rightarrow \xi_{\max} = \frac{n_2}{2} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

On retient la plus petite des valeurs :  $\xi_{\max} = \frac{n_2}{2} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow$  le réactif limitant est  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

On en déduit la composition du mélange dans l'état final :

$$n(\text{I}_2)_f = n_1 - \xi_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4} - 0,5 \cdot 10^{-4} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_f = 0 \text{ mol}$$

$$n(\text{I}^-)_f = 2 \xi_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})_f = \xi_{\max} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

bilan en concentration en quantité de matière : **avancement volumique  $x$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$**

Il est souvent pratique de déterminer la composition de l'état final en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; on peut alors faire un tableau d'avancement en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  puis suivre le même raisonnement que précédemment :



attention au calcul des concentrations dans l'état initial : prendre en compte le volume total suite au mélange

Équation de la réaction		$\text{I}_2(\text{aq})$	+	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\rightarrow$	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
état	avancement volumique	bilan en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$						
état initial	0	$\frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{c_1}{2} = 0,5 \cdot 10^{-2}$		$\frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_2}{2} = 0,5 \cdot 10^{-2}$		0		0
état final (transfo. totale)	$x_f = x_{\max}$	$0,5 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$		$0,5 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$		$2x_{\max}$		$x_{\max}$

Si  $\text{I}_2$  est le réactif limitant alors  $0,5 \cdot 10^{-2} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Si  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  est le réactif limitant alors  $0,5 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On retient la plus petite des valeurs :  $x_{\max} = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow$  le réactif limitant est  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

On en déduit la composition du mélange dans l'état final :

$$[\text{I}_2]_f = 0,5 \cdot 10^{-2} - 0,25 \cdot 10^{-2} = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_f = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{I}^-]_f = 2 x_{\max} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_f = x_{\max} = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 2. Transformation limitée



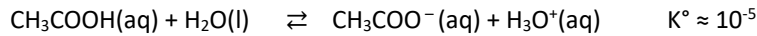
Si la transformation est limitée, le réactif limitant n'est pas totalement consommé :  $x_f < x_{\max}$ . L'état final est donc un état d'équilibre.





- Compléter un **tableau d'avancement**.  
- Exprimer  $K^\circ$  en fonction des concentrations des espèces dissoutes dans l'état final, en déduire une **relation entre  $K^\circ$  et  $x_f$  qui permettra de calculer  $x_f$**  (résolution du polynôme, on conserve la racine telle que  $0 \leq x_f \leq x_{\max}$ )

Exemple :

L'acide éthanoïque réagit sur l'eau selon la réaction d'équation :



 Déterminer la valeur de l'avancement final volumique  $x_f$  pour une solution aqueuse de concentration en acide éthanoïque  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

 En déduire le taux d'avancement final  $\tau$  ; commenter.

On peut souvent simplifier les calculs et éviter de résoudre un polynôme d'ordre élevé ; il faut pour cela faire des hypothèses en fonction de la valeur de  $K^\circ$



Si  $K^\circ \ll 1$ , on peut supposer que la **transformation est très limitée**, donc que  $x_f \ll$  concentrations initiales des réactifs (cela permet de simplifier le dénominateur de  $K^\circ$ ). Après avoir calculé  $x_f$ , on vérifie cette hypothèse.



Testez sur l'exemple précédent !



Si  $K^\circ \gg 1$ , on peut supposer que la transformation est **quasi-totale**, donc que  $x_f \approx x_{\max}$ . Après avoir calculé  $x_f$ , on vérifie cette hypothèse en calculant la concentration en réactif limitant restant dans l'état final à l'aide de  $K^\circ$  et en vérifiant qu'elle est bien négligeable devant sa valeur dans l'état initial.



Calculer la concentration finale en  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  dans l'exemple du titrage du paragraphe précédent (la constante d'équilibre de la réaction de titrage est  $K^\circ = 10^{18}$ ) et vérifier que l'hypothèse de la transformation quasi-totale est validée.

### 3. Cas d'un réactif ou d'un produit solide.

Comment prévoir si l'état final est un état d'équilibre dans ce cas ?

- si le solide est un produit : Calculer  $Q_{r,i}$  et comparer à  $K^\circ$  ;

- si  $Q_{r,i} < K^\circ$ , du solide se forme donc l'état final est un état d'équilibre ; on peut alors utiliser la valeur de  $K^\circ$  pour déterminer la composition de l'état final (voir §2)
- si  $Q_{r,i} > K^\circ$ , on observe aucune évolution (évolution dans le sens inverse impossible puisqu'il n'y a pas de réactifs dans l'état initial !), l'état final n'est pas un état d'équilibre

- si le solide est un réactif : L'état final ne sera pas forcément un équilibre ! si le solide est totalement consommé, il y a rupture d'équilibre



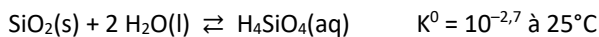
- Supposer qu'il s'agit d'un état d'équilibre. Faire un tableau d'avancement (de préférence **en mol**) et utiliser  $K^\circ$  pour calculer la valeur de l'avancement  $\xi_{\text{éq}}$  à l'équilibre.

- Il reste ensuite à vérifier si cette valeur est possible :

- si  $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}}$ , alors il y a effectivement équilibre : toutes les espèces coexistent et la valeur de  $\xi_{\text{éq}}$  permet de déterminer la composition du système à l'équilibre
- si  $\xi_{\text{éq}} \geq \xi_{\text{max}}$ , alors il n'y a pas d'équilibre : on a alors  $\xi_f = \xi_{\text{max}}$  et cette valeur permet de déterminer la composition dans l'état final.

La silice, ou dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , représente 60% de la composition de la croûte terrestre. C'est par exemple le principal constituant du sable.

La dissolution de la silice dans l'eau est modélisée par la réaction d'équation :



On place dans 1 L d'eau  $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol de silice  $\text{SiO}_2(\text{s})$ , sans variation de volume. Prévoir le sens d'évolution du système et déterminer la composition du système dans l'état final. Est-ce un état d'équilibre ?



Mêmes questions si on place  $n_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de silice  $\text{SiO}_2(\text{s})$  dans 1 L d'eau.