

1 Caractériser un système physico-chimique

La matière peut se réorganiser de différentes manières, on distingue trois catégories de réactions : les réactions dites physiques, correspondant à des changements d'états, les réactions chimiques, correspondant à une réorganisation de la matière¹ et les réactions nucléaires qui correspondent à une transformation du noyau. Voici quelques ordres de grandeur d'énergies mises en jeu dans ces réactions :

Énergie cinétique d'une petite molécule à température ambiante	10^{-21} J
Énergie cinétique d'une petite molécule à 10000°C	10^{-19} J
Liaison chimique	10^{-18} J ~ 10^{-19} J
Énergie de fission d'un atome d'Uranium	10^{-11} J

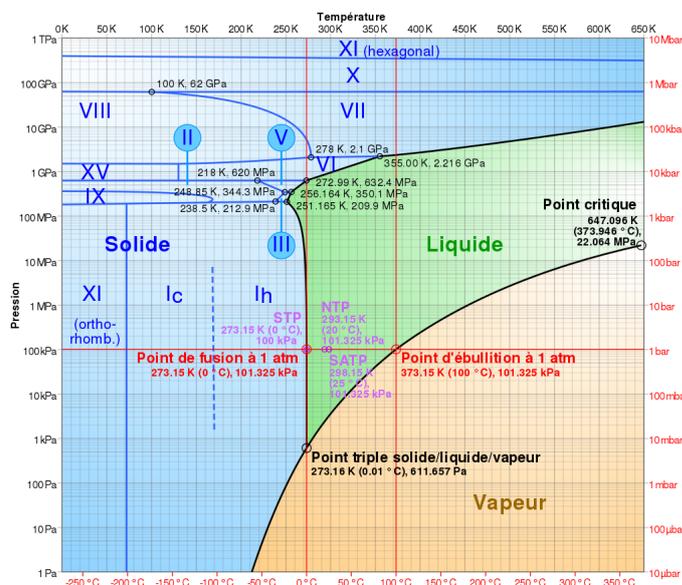
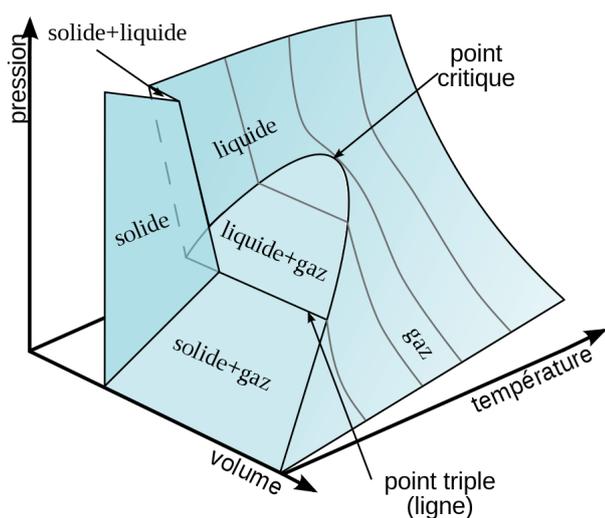
Nous pouvons constater que les réactions physiques et chimiques sont proches en terme d'énergie, contrairement aux réactions nucléaires. On se concentrera dans ce chapitre sur les réactions physico-chimiques, vu que les réactions nucléaires peuvent être traitées de manière indépendante².

1.1 Les changements d'états

Ce sont des réactions purement physiques et qui correspondent à des réorganisations spatiales des molécules entre elles mais sans modification de leurs compositions. Les trois états de la matière sont les solides, les liquides et les gaz³. Le vocabulaire utilisé pour un changement d'état est :

- ★ $(s) \rightleftharpoons (\ell)$ = fusion \rightleftharpoons solidification
- ★ $(s) \rightleftharpoons (g)$ = condensation \rightleftharpoons sublimation
- ★ $(\ell) \rightleftharpoons (g)$ = vaporisation \rightleftharpoons liquéfaction (condensation liquide)

D'autres sous-états sont possibles (une dizaine de glace d'eau répertoriée!). On peut donner l'exemple des cristaux liquides qui s'organisent d'une façon géométrique particulière, ou des variétés allotropiques (par ex : configurations géométriques différentes des complexes Fer en solution). Pour les changement d'états d'un corps pur (ex : eau), on peut étudier l'influence des variables P, T et V sur l'état d'équilibre du corps :



On distingue donc les réactions physiques (changement d'état, sous état, etc.) et les réactions chimiques (réorganisation électronique des éléments chimiques), des réactions nucléaires (réorganisation du noyau).

1.2 Type de système

1. La combustion du méthane par exemple : $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 2. On ne verra pas d'exercice de "réactions chimie nucléaire", qui sont des domaines incompatibles énergiquement : toute liaison chimique est rompue à ce niveau d'énergie... Donc pas de pierre philosophale en chimie :(
 3. On pourrait rajouter les plasma mais ça ne colle pas vraiment avec une réorganisation spatiale : peut-on parler de transformation chimique dans ce cas ?

Définition 1

Soit un système physico-chimique délimité par une surface réelle ou fictive S . Le système est dit :

- ☆ **isolé**, s'il n'y a pas d'échange de matière ni d'énergie avec le milieu extérieur à travers S ,
- ☆ **fermé**, s'il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur à travers S ,
- ☆ **ouvert** si tout échange est permis à travers S .

Remarque : Nous étudierons les systèmes fermés car ils permettent de bien comprendre l'impact d'un échange d'énergie sur un système physico-chimique (concept étendu en deuxième année aux échanges de matière = système ouvert) et de voir comment le système est modifié s'il n'y a pas d'échanges d'énergie (= système isolé).

Définition 2

- **Élément chimique** : catégorie d'atomes caractérisés par leurs **numéro atomique** Z (nombre de protons). On parle d'**isotopes** pour deux atomes correspondant au même élément et avec un **nombre de masse** A (=nombre protons + neutrons) différent (^{14}C et ^{12}C sont les isotopes les plus répandus de l'élément carbone).
- **Corps simple** : entité composée que d'un seul élément chimique (ex : $\text{H}_2(\text{g})$, Fe) à l'opposé d'un **corps composé** (ex : $\text{CO}_2(\text{g})$).
- **Corps pur** : système composé que d'un seul type d'espèce chimique, par opposition à un **mélange**.
- **Phase** : substance physiquement et chimiquement homogène.
- **Espèce chimique** : ensemble d'entités chimiques (atomes, molécules, ions, radicaux) identiques caractérisé par sa formule chimique (ex les ions ferreux $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, les ions carbonate CO_3^{2-} , le dioxyde de carbone, etc.)

Remarque : Versez de l'huile dans l'eau, vous verrez deux phases apparaître. Si vous agitez ce mélange, vous formez une émulsion qui semble macroscopiquement homogène (base des crèmes en cosmétique). Peut-on considérer ce mélange comme une phase unique? Ce type de raisonnement est à la base de la thermodynamique, dont la thermochimie découle. La réponse réside dans la manière dont on a de découper le système : doit-on considérer un élément de volume suffisamment petit pour distinguer les arrangements entre l'huile et l'eau (micelles) ou doit-on considérer un élément de volume plus gros dans lequel il réside un nombre important de micelles? Tout dépend de ce que vous voulez étudier, c'est le principe de la modélisation!

Exercice 6.1

Un autocuiseur contenant de l'eau liquide est placé sur une plaque de cuisson. Après avoir attendu que de la vapeur d'eau sorte (l'eau liquide étant toujours présente), la vanne est brusquement fermée. Rédiger une phrase contenant les définitions appropriées pour caractériser ce système.

1.3 Choix et types des paramètres

Définition 3

Un paramètre est dit **intensif** s'il est non additif et identique sur n'importe quelle zone d'une même phase.

Un paramètre est dit **extensif** s'il est additif. Par conséquent sa valeur sur la réunion de deux zones d'une même phase est égale à la somme des valeurs sur chacune de ces zones.

Exercice 6.2

Dire dans chaque cas si les paramètres suivants sont intensifs ou extensifs : pression, masse, volume, masse volumique, température, quantité de matière, temps^a.

^a. Piège : pas de temps en thermodynamique, tout est à l'équilibre. Ne confondez pas t temps et T température, c'est une faute de compréhension majeure.

Remarque : Un paramètre intensif est plus général qu'un paramètre extensif, car il permet d'obtenir une information sur le système ou n'importe quel sous système qui en dérive. On privilégie donc ce type de paramètres. On remarquera qu'un rapport de quantités extensives forme un paramètre intensif.

Le type et le nombre de paramètres qui décrivent entièrement un système physico-chimique peut être déterminé à partir de la thermodynamique. Cette étude sera faite en deuxième année. Notre but ici est de faire une liste des paramètres couramment rencontrés, de voir qu'ils dépendent du type de système étudié et de prendre l'habitude de les utiliser.

Exemple



Dans le cas du mélange idéal gazeux, on a les quantités usuelles P, T et V qui caractérisent le comportement du gaz dans son ensemble. Si le système étudié vérifie les hypothèses associées, la relation des gaz parfaits $PV = nRT$ avec $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ constante des gaz parfaits relie ces quantités entre elles (c'est le principe d'une équation d'état).

Nous n'avons cependant pas d'information sur le pourcentage d'un constituant par rapport à un autre du mélange. Un paramètre caractérisant cette information serait la fraction d'une espèce chimique dans le mélange. On introduit alors la fraction molaire du constituant $E_i : x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$ et une équation relie tout les fractions molaires entre elles : $\sum x_i = 1$.

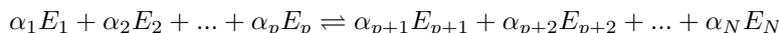
Un paramètre qui est équivalent (si on considère le modèle du gaz parfait valide) est la pression partielle du constituant $E_i : p_i = x_i P$. Dans ce cas la pression partielle représente la pression qu'exercerait le gaz E_i s'il occupait seul tout le volume. Dans le cas du modèle du gaz parfait, on a une relation qui relie les pressions partielles entre elles, appelée **loi de Dalton** : $\sum_i p_i = P$.

Dans le cas du mélange de liquides, la masse volumique de chaque liquide est un paramètre intensif ρ, ρ_i

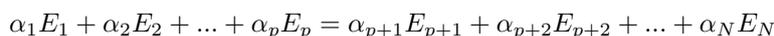
Dans les solutions diluées, par exemple une solution diluée aqueuse (où l'eau est le solvant), on utilise les concentrations volumiques comme paramètres intensifs caractérisant chaque espèce diluée en solution $\rightarrow C_i = n_i/V$.

2 Formalisme pour décrire une réaction

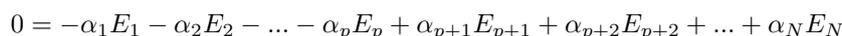
Une réaction physico-chimique mettant en jeu N espèces chimiques (p réactifs et $N - p$ produits) se note de manière générale sous cette forme :



Où chaque coefficient $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ est appelé **coefficient stœchiométrique** et E_1, E_2, \dots sont les espèces chimiques intervenant dans la réaction. À cette réaction est associée une équation bilan, qui permet de faire le bilan "comptable" du nombre d'éléments chimiques présents : aucun élément se crée ou disparaît pendant une transformation physico-chimique. Une **réaction** et une **équation bilan** sont respectivement associées aux signes \rightleftharpoons et $=$, ce qui permet d'en faire la distinction à l'écrit. Ici l'équation bilan de la réaction précédente s'écrit :



Ou de manière équivalente :



L'équation bilan d'une réaction peut s'écrire sous une forme simplifiée en fonction des **coefficients stœchiométriques algébriques**, notés ν_1, ν_2, \dots (prononcé "nu"). Ces coefficients correspondent à une algébrisation des coefficients stœchiométriques selon la convention suivante : signe négatif pour les réactifs, signe positif pour les produits. Pour la réaction précédente cela donne :



L'équation bilan se réécrit de manière simplifiée :

$$0 = \sum_{i=1}^N \nu_i E_i \qquad (2.1)$$

Exemple



Reprenons les différentes définitions introduites sur une réaction chimique de synthèse de l'ammoniac à partir du diazote et du dihydrogène. La réaction chimique se note $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$ et son équation bilan $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$ ou bien $0 = -\text{N}_2 - 3 \text{H}_2 + 2 \text{NH}_3$. Les coefficients stœchiométriques sont pour chaque espèce :

Espèce chimique	N_2	H_2	NH_3
Coefficient stœchiométrique	1	3	2
Coefficient stœchiométrique algébrique	-1	-3	2

On peut réécrire l'équation bilan sous la forme (2.1), $0 = \sum_{i=1}^3 \nu_i E_i$, en notant E_1 l'espèce chimique N_2 avec $\nu_1 = -1$, E_2 l'espèce chimique H_2 avec $\nu_2 = -3$ et E_3 l'espèce chimique NH_3 avec $\nu_3 = 2$. **Remarque :** les équations bilan $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$ ou $2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2 =$

4 NH₃ peuvent décrire la même réaction chimique N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} ⇌ 2 NH_{3(g)}. Les coefficients stoechiométriques seront différents d'une équation bilan à une autre, il faudra être prudent à garder la même équation bilan tout au long d'un exercice.

Définition 4 - Avancement d'une réaction

À une réaction chimique faisant intervenir N espèces chimiques, ayant commencé depuis une durée t , et dont l'équation bilan s'écrit $0 = \sum_{i=1}^N \nu_i E_i$, est associé **un avancement (ou avancement molaire) de réaction** $\xi(t)$ vérifiant pour tout $i \in [1, N]$:

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

où $n_i(0)$ (respectivement $n_i(t)$) est la quantité de matière de l'espèce chimique E_i de coefficient stoechiométrique algébrique ν_i au début de la réaction (respectivement après une durée t de réaction). Les quantités ξ , $n_i(t)$ et $n_i(0)$ s'expriment en mol.

Remarques :

- L'avancement molaire de la réaction vérifie donc pour tout $i \in [1, N]$: $\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$. Un calcul classique est le calcul de l'avancement final d'une réaction. Il faut supposer qu'un des réactifs E_i est limitant et fixer ainsi la valeur de $n_i(t_f)$ à 0 mol ("f" pour avancement final). Si le calcul d'une autre espèce E_j $n_j(0) + \nu_j \xi_f$ donne un résultat négatif, cela veut dire que l'espèce E_i n'est pas l'espèce limitante et que le calcul de ξ_f est erroné. Le calcul de ξ_f pour une réaction totale revient donc à chercher **la plus petite valeur** $\frac{-n_i(0)}{\nu_i}$.
- L'avancement volumique ξ/V avec V le volume du système considéré est noté $x(t)$ (cette notation vous est plus familière). Cet avancement est homogène à une concentration. Cette grandeur est intensive.
- Placer des espèces en proportions stoechiométriques revient à fixer, **pour les réactifs**, $n_i(0) = -\nu_i n_0$ avec n_0 homogène à une quantité de matière. Par exemple, fixer 1×1 mol de N₂ et 3×1 mol de H₂ pour l'état initial de la réaction de synthèse de l'ammoniac. Ainsi la quantité de matière **des réactifs** peut s'écrire avec l'aide d'une grandeur temporelle ($n_0 - \xi(t)$) : $n_i(t) = -\nu_i(n_0 - \xi(t))$ ou bien $n_i(t) = \alpha_i(n_0 - \xi(t))$.
- On utilise parfois, quand les réactifs sont dans des proportions stoechiométriques, **le taux d'avancement d'une réaction** noté τ ou α pour décrire l'avancement d'une réaction : $\tau = \frac{n_0 - \xi(t)}{n_0}$. Ce paramètre est plus pratique à visualiser : un taux de 0 (ou 0%) correspond à une réaction qui n'a pas démarré et un taux de 1 (ou 100%) correspond à une réaction totale.