

Transformation de la matière

Chapitre 1 : Transformations chimiques d'un système

Savoir	Savoir faire
Espèces physico-chimiques, corps purs et mélanges	Décrire la composition d'une espèce à l'aide des grandeurs physiques adaptées (n, C, P...)
Grandeurs intensives et extensives	Identifier le caractère intensif ou extensif d'une grandeur
Transformation chimique	Ecrire l'équation-bilan d'une transformation chimique
Activité	Déterminer l'activité d'une espèce en fonction de son état physique
Tableau d'avancement	Ecrire le tableau d'avancement d'une réaction
Quotient de réaction et constante d'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> • Exprimer ces grandeurs en fonction des activités ou en fonction de l'avancement. • Prévoir le sens d'évolution spontané d'un système
Composition d'un système à l'état final.	<ul style="list-style-type: none"> • Distinguer les cas d'équilibre chimique et de transformation totale • Déterminer la composition d'un système à l'état final.
Optimisation d'un procédé	Proposer des variations de paramètres pour favoriser la formation de produits

Introduction

La chimie est la science qui étudie la matière et ses transformations. Elle s'intéresse aux propriétés macroscopiques de la matière qui nous entoure et essaie d'interpréter ces propriétés en faisant le lien avec la composition microscopique de la matière. Dans ce chapitre, on s'intéressera particulièrement aux transformations de la matière : comment évolue un système, quel sera la composition d'un système à l'issue d'une réaction chimique ?

Exemple : réaction du sodium solide avec l'eau.



https://youtu.be/03KH-JAhr_Q

I) Systèmes physico-chimiques

1) Description du système

Système : zone de l'espace à l'intérieur d'une surface fermée Σ (ou d'une réunion de surfaces fermées)

En pratique, le système sera constituée des parois d'un ballon, d'un bécher, de la surface libre d'un liquide... La partie extérieure au système est appelée le milieu extérieur.

Exemple :

Transformation physico-chimique : évolution d'un système, perceptible à notre échelle, l'échelle macroscopique, se traduisant par la modification de la quantité de matière de certaines espèces physico-chimiques.

Exemple :

2) Paramètres

Un **paramètre** est une grandeur scalaire, que l'on peut mesurer, et qui donne des informations sur l'état du système.

La quantité de matière n

La masse m

Le volume V

La pression P

La température T

3) Relations entre paramètres

Les nombreux paramètres d'état ne sont pas indépendants les uns des autres. Ils sont liés par des **équations d'état**.

Exemple :

- la masse et la quantité de matière

- les gaz parfaits

4) Caractère intensif ou extensif

Les grandeurs extensives et intensives sont des catégories de paramètres physiques d'un système physique.

Un paramètre est **intensif** s'il est défini localement en chaque point du système.

Exemples :

Remarque : Lorsqu'on réunit deux systèmes, les paramètres intensifs ne s'ajoutent pas.

Un paramètre **extensif** caractérise le système dans son ensemble. Il est proportionnel au nombre d'entités présentes dans le système.

Exemples :

Remarque : Lorsqu'on réunit deux systèmes, les paramètres extensifs s'ajoutent.

L'utilisation des fonctions d'état permet de vérifier le caractère extensif ou intensif d'un paramètre.

5) Corps purs et mélanges

Les systèmes que nous étudieront pourront être des corps purs ou, comme souvent, des mélanges.

a) Phases

- **Phase** : région de l'espace où **tous** les paramètres intensifs varient continûment dans l'espace.
- **Phase uniforme** : les paramètres intensifs ont la même valeur en tout point.
- Le système est **homogène** s'il contient une seule phase, et **hétérogène** s'il y en a plusieurs.

Exemples :

- Verre d'eau

- Verre de soda gazeux

- Mélange huile/vinaigre

b) Corps purs

Corps purs : corps constitués d'une unique espèce chimique. On appelle **espèce chimique** un ensemble d'entités chimiques (molécules, atomes ou ions) toutes identiques, ou bien en proportions définies.

Exemples :

- Espèces chimiques atomiques

- Espèces chimiques moléculaires

- Espèces chimiques ioniques

c) Mélanges

Mélange : corps constitués de plusieurs espèces chimiques.

Un mélange comporte plusieurs espèces chimiques en proportions variables. On peut utiliser plusieurs grandeurs pour l'étudier.

Mélange dans le cas général :

- Quantités de matière et masses :

- Fractions molaires et massiques :

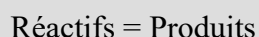
Mélange de gaz :

Solution :

II) Les transformations chimiques

1) Equation-bilan

On modélise une transformation chimique à l'aide d'une **équation-bilan** de ce type :



La propriété fondamentale d'une équation-bilan est la **conservation** : elle est toujours équilibrée en terme d'atomes et de charges.

Exemple : Oxydation de l'éthane

Les coefficients stoechiométriques ν_i présents dans les équations-bilan sont **algébriques** :

- pour un réactif i : $\nu_i < 0$,
- pour un produit j : $\nu_j > 0$.

Exemple :

2) Avancement molaire ξ (« xi »)

L'**avancement molaire** est une grandeur algébrique permettant de lier les nombres de moles des différents produits et réactifs.

La définition de l'avancement molaire ξ est :

Pour les solutions on peut utiliser l'avancement molaire volumique x :

3) Tableau d'avancement

Il permet de faire un bilan de matière globale sur la réaction. On a ainsi accès aux quantités des réactifs et des produits à différents instants : initial, en cours de réaction, maximal.

Exemple :

Dans beaucoup de réactions, un réactif est consommé complètement : il s'agit du réactif **limitant**.

Exemple :

Remarque : Pour certaines réactions, on introduit le taux de conversion τ représentant la fraction d'un réactif qui réagit lors d'une réaction chimique.

$$\tau = \frac{\text{quantité qui a réagit}}{\text{quantité initiale}}$$

Cas particulier des mélanges stoechiométriques

Un mélange est dit stoechiométrique lorsque les proportions des réactifs respectent les proportions des coefficients stoechiométriques.

Exemple :

III) Evolution et équilibre

Les réactions chimiques peuvent se dérouler dans le sens direct (vers les produits) mais aussi dans le sens indirect (vers les réactifs). Une réaction peut consommer totalement le réactif limitant mais également ne pas former beaucoup de produits. Nous allons essayer d'expliquer ces aspects.

1) Activité

L'activité d'une espèce physico-chimique est un paramètre intensif sans dimension, noté a , qui exprime le comportement et la réactivité de l'espèce dans un système chimique.

Applications

- **Soluté** : un soluté est une espèce dissoute dans un solvant.

$$a_{\text{soluté}} = \frac{c_{\text{soluté}}}{c^{\circ}}, \text{ avec } c^{\circ} = 1 \text{ mol/L.}$$

- **Solvant** : un solvant permet de solubiliser un soluté. On prendra souvent l'eau comme soluté. Comme le solvant est en large excès par rapport aux solutés, on le considère comme un corps pur :

$$a_{\text{solvant}} = 1$$

- **Gaz** : on mesure la pression pour déterminer l'activité d'un gaz :

$$a_{\text{gaz}} = \frac{P_{\text{gaz}}}{P^{\circ}}, \text{ avec } P^{\circ} = 1 \text{ bar.}$$

- **Liquide ou solide pur :**

$$a_{\text{liquide/solide pur}} = 1$$

- **Mélange liquide ou solide :** on utilise la fraction molaire pour étudier un mélange de deux liquides :

$$a_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

Remarque : on somme les nombres des moles des constituants de la même phase.

Exemples : Calculer l'activité des constituants des mélanges suivants :

- Activité du glucose $C_6H_{12}O_6$ dans cette canette



- Activités des espèces dans un bijou en en or blanc

Nom de l'alliage	Quantité d'or	Autres métaux
Everose	76 %	22 % de cuivre + 2 % de titane
Or blanc	75 %	19 % de cuivre + 6 % d'argent
Or gris	75 %	25 % palladium
		25 % nickel
Or rouge	75 %	25 % de cuivre
Or rose	75 %	20 % de cuivre + 5 % d'argent
Or vert	75 %	25 % d'argent
Or 18 carats	75 %	25 % autres métaux
Or 750 millièmes		
Tumbaga	De 3 à 97 %	Cuivre et argent (de 3 à 97 %)

2) Quotient de réaction

Le quotient de réaction Q_r est utilisé pour décrire l'état du système à un instant donné. Il permet de lier les activités a_i des différents constituants i de l'équation-bilan.

L'expression du quotient de réaction Q_r est :

Exemples :

- Oxydation de l'éthanol.

- Dissolution du sel dans l'eau

- Réaction du sodium avec l'eau

Remarque : au cours d'une transformation physico-chimique, la plupart des phases changent de composition, donc les activités changent le quotient de réaction Q_r évolue au fur et à mesure de l'évolution de la transformation.

3) Constante d'équilibre

Le système arrête d'évoluer dans deux cas :

- Si un des constituants de l'équation-bilan disparaît. On parle alors de **rupture d'équilibre**.
- Si les quantités de matière des différents constituants ne varient plus. On parle alors d'**équilibre chimique**. On caractérise le système par la constante d'équilibre $K^\circ(T)$.

Exemples :

- Combustion de l'octane :

- Dissolution du diiode dans l'eau :

Dans le cas de l'équilibre chimique :

Signification qualitative de la valeur de la constante d'équilibre :

- **Forte valeur de K° :**

Exemple : Mélange acide fort et base forte

- **Faible valeur de K° :**

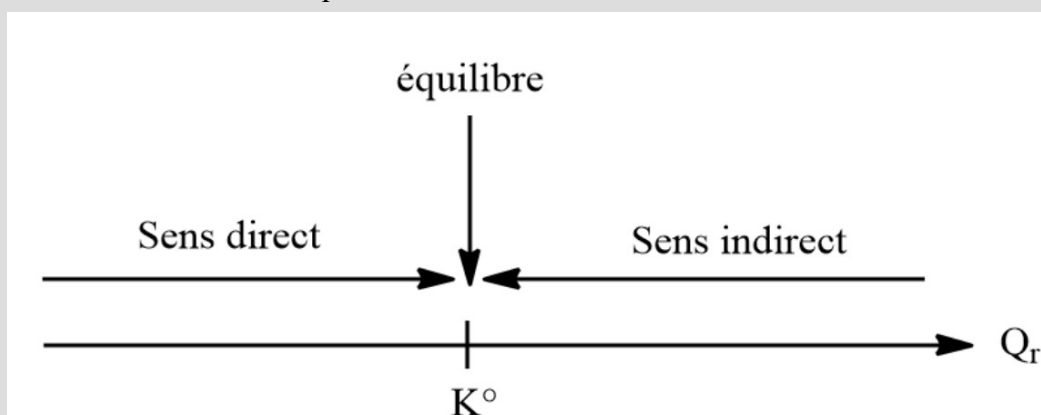
Exemple : Acide éthanoïque

Influence de la température : la constante d'équilibre ne dépend que de la température : $K^\circ = f(T)$.

Les réactions exothermiques (transfert thermique vers l'extérieur) et endothermiques (transfert thermique vers le système physico-chimique) auront un comportement différent à haute ou basse température.

4) Critère d'évolution

Pour déterminer le sens d'évolution d'un système, on compare le quotient de réaction Q_r à un instant donné avec la constante d'équilibre K° .



Exemple : Solution d'acide éthanoïque à 10^{-3} mol/L dont le pH est à 5. On donne $K = 10^{-4,8}$.

5) Détermination de l'avancement final

On utilise deux outils pour déterminer l'avancement final d'une réaction chimique :

- le tableau d'avancement,
- la constante d'équilibre.

On a deux cas de figure suivant la valeur de la constante d'équilibre :

- Pour une réaction totale ou quantitative ($K^\circ > 10^4$), il faut déterminer le réactif limitant pour déterminer l'avancement final.
- Pour une réaction équilibrée ($K^\circ < 10^4$), il faut utiliser l'expression de la constante d'équilibre en fonction de l'avancement pour déterminer l'avancement à l'équilibre.

Exemple : Détermination de l'équilibre dans le cas de la réaction de l'acide éthanoïque en solution aqueuse ($c_a = 10^{-3}$ mol/L et $K = 10^{-4,8}$).

6) Détermination de l'avancement final par dichotomie

a) Principe

On considère une fonction $f : I = [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$, continue et strictement monotone sur l'intervalle $[a, b]$. De plus, on suppose que f change de signe sur l'intervalle.

On souhaite déterminer une valeur approchée de c tel que $f(c) = 0$.

On cherche la solution approchée à l'équation $f(x) = 0$ sur l'intervalle $[a, b]$, où f est une fonction strictement monotone.

Comment choisir l'intervalle $[a, b]$ de recherche ?

- Représenter la fonction f dont on cherche l'annulation ;
- Déterminer un intervalle pertinent, sur lequel f est strictement monotone et s'annule .

b) Recherche de l'avancement à l'équilibre

La fonction f que nous allons étudier va être dans notre cas : $f = Q_r - K^\circ$. Nous chercherons donc à trouver la valeur de ξ pour laquelle $Q_r - K^\circ = 0$.

Exemple :

Soit une solution à 0,1 mol/L d'acide éthanoïque. Déterminer, par dichotomie, l'avancement de la réaction. On donne $pK_a = 4,8$.

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
```

```
def f(x):
    return (0.1-x)*10**-4.8-x**2
```

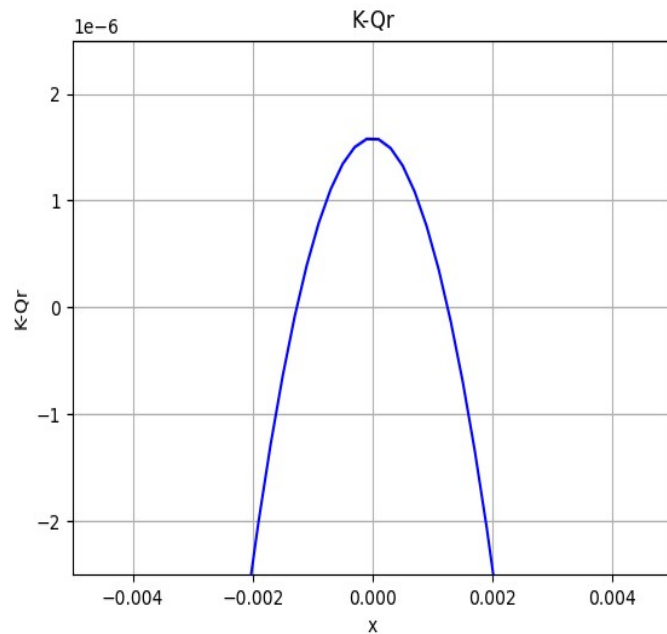
```
x = np.linspace(0,0.1,1000)
```

```
plt.figure(1)
plt.plot(x,f(x),'b-')
```

```
plt.xlabel('x')
plt.ylabel('K-Qr')
plt.title('K-Qr')
plt.grid()
plt.ylim(-0.000001,0.000002)
plt.xlim(-0.0025,0.0025)
```

```
plt.show()
```

```
def dichot(f,a,b,epsilon):
```



7) Optimisation d'un procédé chimique

Par modification de la valeur de la constante d'équilibre

La constante d'équilibre K° dépend de la température. Pour optimiser le rendement d'une synthèse, on choisit une température permettant d'avoir une valeur plus grande de constante d'équilibre.

Exemple : Synthèse de l'ammoniac

T (°C)	25	200	400	600
K°	$4,1 \cdot 10^8$	440	0,41	$9,5 \cdot 10^{-3}$

- Equation-bilan (pour 1 N₂)

- Evolution de K° :

Par modification de la valeur du quotient de réaction

La réaction s'arrête si on consomme le réactif limitant (rupture d'équilibre) ou si on atteint l'équilibre. Une modification du quotient de réaction permet de modifier l'état final.

Exemple : Pour une mole de diazote, quelle quantité de dihydrogène dois-je introduire pour optimiser la formation d'ammoniac à 200°C et 1 bar ?

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

def f(x, a):
    return 440 - (4 * x**2 * (1 + a - 2 * x)**2) / ((1 - x) * (a - 3 * x)**3)

a_valeurs = np.linspace(0, 3, 5)
x_valeurs = np.linspace(0.1, 0.99, 500)

for a in a_valeurs:
    y_valeurs = f(x_valeurs, a)
    plt.plot(x_valeurs, y_valeurs, label=f'a = {a:.2f}')

plt.xlabel("x")
plt.ylabel("K-Qr")
plt.title("K-Qr")
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.ylim(-500, 500)
plt.show()

```

