

Fiche de cours Transformations de la matière

Description d'un système, avancement, activité, quotient réactionnel, constante d'équilibre, état final

définitions · méthodes · démonstrations exigibles · pièges

1 DÉCRIRE UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE

Définition. Un **système physico-chimique** est l'ensemble des espèces chimiques contenues dans une région de l'espace que l'on isole par la pensée. Une **espèce physico-chimique** est caractérisée par sa *formule* et par son *état physique* : $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sont deux espèces distinctes. On note (s), (l), (g) et (aq) les états solide, liquide, gazeux et « en solution aqueuse ».

Définition. Une **phase** est une partie du système de composition et de propriétés uniformes. Un système est **homogène** s'il ne comporte qu'une phase (mélange de gaz, solution aqueuse), **hétérogène** sinon (solide au contact d'une solution ou d'un gaz).

Définition. Une grandeur est **extensive** si elle est proportionnelle à la quantité de matière du système (masse, volume, quantité de matière, charge, énergie) : elle est **additive** lors de la réunion de deux systèmes. Elle est **intensive** si elle est définie en chaque point et ne dépend pas de la taille du système (température, pression, concentration, masse volumique, fraction molaire, activité).

Méthode — reconnaître. Diviser le système en deux parties identiques : une grandeur extensive est divisée par deux, une grandeur intensive est inchangée. Le quotient de deux grandeurs extensives est intensif.

2 LES GRANDEURS DE COMPOSITION

Notation. Pour un constituant X_i : quantité de matière n_i (mol), masse $m_i = n_i M_i$.

Propriété — concentration. Pour une espèce en solution de volume V : $c_i = \frac{n_i}{V}$, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note aussi $[X_i]$.

Propriété — fraction molaire. Pour un constituant d'une phase contenant n_{tot} moles de cette phase :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}, \quad 0 \leq x_i \leq 1, \quad \sum_i x_i = 1.$$

La fraction molaire est *sans dimension* et se calcule phase par phase : dans un système hétérogène, on ne mélange pas dans la même somme les moles de gaz et celles du solide.

Propriété — pression partielle. Dans un mélange de gaz parfaits de volume V à la température T , la **pression partielle** du constituant i est la pression qu'il exercerait s'il occupait seul le volume V :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = x_i P_{\text{tot}}, \quad \text{et} \quad \sum_i P_i = P_{\text{tot}} \quad (\text{loi de Dalton}).$$

★ EXEMPLE — un mélange gazeux

Dans 20,0 L à 300 K : 2,00 mol de N_2 , 1,00 mol de O_2 , 0,50 mol de CO_2 . Alors $n_{\text{tot}} = 3,50$ mol, $x_{\text{N}_2} = 0,571$, $x_{\text{O}_2} = 0,286$, $x_{\text{CO}_2} = 0,143$, $P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} RT/V = 4,36$ bar et $P_{\text{N}_2} = 2,49$ bar, $P_{\text{O}_2} = 1,25$ bar, $P_{\text{CO}_2} = 0,62$ bar.

3 ÉQUATION DE RÉACTION ET AVANCEMENT

Définition. On modélise une transformation par une **équation de réaction** $\sum_i \nu_i X_i = 0$, où les **nombre stœchiométriques algébriques** ν_i sont *négatifs pour les réactifs* et *positifs pour les produits*. Pour $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$: $\nu_{\text{N}_2} = -1$, $\nu_{\text{H}_2} = -3$, $\nu_{\text{NH}_3} = +2$.

Définition. L'**avancement** ξ (en mol) de la réaction est défini par

$$\boxed{n_i(\xi) = n_i(0) + \nu_i \xi} \quad \text{soit} \quad \xi = \frac{n_i(\xi) - n_i(0)}{\nu_i} \quad \text{pour tout } i.$$

C'est une grandeur *extensive*, la même pour tous les constituants : c'est ce qui rend la définition utile.

Notation. Le **tableau d'avancement** rassemble ces relations. Exemple pour $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$:

État	H_2	I_2	HI	total (gaz)
initial	n_1	n_2	0	$n_1 + n_2$
avancement ξ	$n_1 - \xi$	$n_2 - \xi$	2ξ	$n_1 + n_2$

Définition. L'**avancement maximal** $\xi_{\max}$ est la plus petite valeur de $\xi > 0$ annulant la quantité d'un réactif : $\xi_{\max} = \min_{\nu_i < 0} \frac{n_i(0)}{|\nu_i|}$. Le réactif qui réalise ce minimum est le **réactif limitant**. Le domaine physiquement admissible de ξ est $[\xi_{\min}; \xi_{\max}]$, où $\xi_{\min} \leq 0$ est obtenu de même en épuisant les *produits*.

Remarque. ξ est une quantité de matière, en moles : ce n'est ni un nombre sans dimension, ni une concentration. Si le volume est constant — et *seulement* dans ce cas — on peut travailler avec l'avancement volumique ξ/V , en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4 ACTIVITÉ D'UNE ESPÈCE

Définition. L'**activité** a_i d'une espèce est un nombre *sans dimension* qui mesure son « efficacité chimique », par comparaison à un **état standard** de référence. Les expressions sont *données* :

Espèce	Activité	Référence
soluté très dilué	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	$c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
gaz parfait dans un mélange	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
solide ou liquide seul dans sa phase	$a_i = 1$	le corps pur
solvant d'une solution diluée (l'eau)	$a_i = 1$	le solvant pur

Remarque. L'activité n'a *jamais* d'unité : écrire $a = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est une faute, c'est $a = c/c^\circ = 0,10$. Les divisions par c° et P° sont précisément ce qui rend Q_r et K° sans dimension.

5 QUOTIENT RÉACTIONNEL ET CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

Définition. Le **quotient réactionnel** d'un système, à *tout* instant, est

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{\prod_{\text{produits}} a_i^{\nu_i}}{\prod_{\text{réactifs}} a_i^{|\nu_i|}}.$$

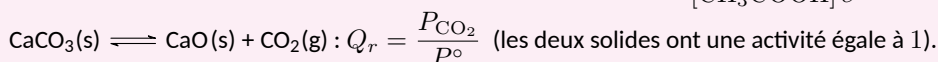
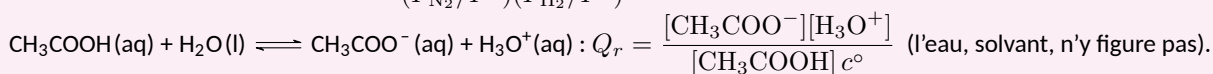
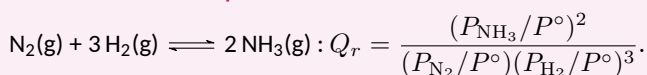
Les solides seuls dans leur phase et le solvant, d'activité 1, n'y figurent *pas*.

Théorème — constante thermodynamique d'équilibre. À chaque équation de réaction est associée une grandeur K° , **sans dimension**, qui ne dépend *que de la température* (et de l'écriture de l'équation), telle qu'un système en **équilibre chimique** vérifie

$$Q_{r,\text{éq}} = K^\circ(T).$$

Propriété — changer d'équation. Si l'on multiplie tous les ν_i par α , la constante devient $(K^\circ)^\alpha$; en particulier la réaction inverse a pour constante $1/K^\circ$. Si une équation est la combinaison linéaire $\alpha(1) + \beta(2)$, alors $K^\circ = (K_1^\circ)^\alpha (K_2^\circ)^\beta$.

★ EXEMPLE — trois quotients réactionnels



6 CRITÈRE D'ÉVOLUTION SPONTANÉE

Théorème — critère d'évolution. On compare le quotient réactionnel dans l'état considéré à la constante d'équilibre :

$$Q_r < K^\circ \Rightarrow \text{évolution dans le sens direct } (\xi \nearrow); \quad Q_r > K^\circ \Rightarrow \text{sens inverse } (\xi \searrow); \quad Q_r = K^\circ \Rightarrow \text{équilibre.}$$

Remarque. Le critère ne dit rien de la durée de la transformation : un système peut évoluer dans le sens direct en une microseconde ou en un siècle. « Favorisée » n'est pas « rapide » (voir le chapitre de cinétique).

7 DÉTERMINER L'ÉTAT FINAL

Théorème — unicité de l'état final. Sur $] \xi_{\min}; \xi_{\max} [$, $\xi \mapsto Q_r(\xi)$ est strictement croissante, tend vers 0 en $\xi_{\min}^+$ et vers $+\infty$ en $\xi_{\max}^-$: l'équation $Q_r(\xi) = K^\circ$ admet donc une unique solution ξ_{eq} , vers laquelle le système converge. Idée : $\ln Q_r = \sum_i \nu_i \ln a_i$; les a_i de $\nu_i > 0$ croissent avec ξ , ceux de $\nu_i < 0$ décroissent, donc chaque terme $\nu_i \ln a_i$ croît.

Méthode — la marche à suivre — à appliquer systématiquement. (i) recenser les espèces et leur état physique, écrire l'équation ; (ii) dresser le tableau d'avancement, calculer $\xi_{\max}$; (iii) écrire $Q_{r,i}$ dans l'état initial et le comparer à K° : sens d'évolution ; (iv) écrire $Q_r(\xi_f) = K^\circ$; (v) résoudre, ne garder que la racine appartenant à l'intervalle admissible ; (vi) vérifier : toutes les quantités positives, $Q_r(\xi_f) = K^\circ$, ordre de grandeur plausible.

Définition. Le **taux d'avancement final** est $\tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}} \in [0; 1]$. La transformation est dite **totale** si $\tau_f = 1$ (le réactif limitant a disparu) et **limitée par un équilibre** si $\tau_f < 1$.

Propriété — ordres de grandeur. Si $K^\circ > 10^4$ la transformation est **quasi totale** ; si $K^\circ < 10^{-4}$ elle est **très peu avancée** ; entre les deux, le calcul complet est indispensable. Ces seuils ne sont que des repères : τ_f dépend aussi des conditions initiales.

★ EXEMPLE — un équilibre en phase gazeuse

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, $K^\circ = 50$ à 720 K. On part de 1,00 mol de chaque, à volume V fixé. Comme $\sum_i \nu_i = 0$, les facteurs $RT/(VP^\circ)$ se simplifient et

$$Q_r = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}} = \frac{4\xi^2}{(1-\xi)^2} = 50 \Rightarrow \frac{2\xi}{1-\xi} = \sqrt{50} \Rightarrow \xi_f = 0,780 \text{ mol}, \quad \tau_f = 0,78.$$

On a pris la racine positive : Q_r est un carré, mais $2\xi/(1-\xi)$ doit être positif sur $]0; 1[$.

8 SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES : LA RUPTURE D'ÉQUILIBRE

Propriété — équilibre hétérogène. Lorsque tous les constituants sauf un ont une activité égale à 1, la condition d'équilibre impose la valeur de l'unique activité restante, indépendamment des quantités de solide. Ainsi pour $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $K^\circ = P_{\text{CO}_2, \text{eq}}/P^\circ$: la **pression d'équilibre ne dépend que de T** .

Théorème — rupture d'équilibre. Un équilibre hétérogène n'existe que si le solide est *effectivement présent* à l'équilibre. Si sa quantité initiale est insuffisante pour atteindre P_{eq} , il disparaît *avant* l'équilibre : la transformation devient **totale** et l'état final vérifie $Q_r < K^\circ$. C'est la **rupture d'équilibre**.

Méthode — traiter un système hétérogène. Toujours (1) calculer l'avancement ξ_{eq} qui réaliserait l'équilibre, puis (2) le comparer à $\xi_{\max}$ imposé par la quantité de solide. Si $\xi_{\text{eq}} > \xi_{\max}$, conclure à la rupture et prendre $\xi_f = \xi_{\max}$.

9 INFLUENCE DES CONDITIONS INITIALES

Propriété — à K° fixé, τ_f ne l'est pas. K° ne dépend que de T , mais τ_f dépend de toutes les conditions initiales. **Excès d'un réactif** : ajouter du réactif non limitant augmente τ_f . **Présence initiale d'un produit** : elle diminue τ_f et peut inverser le sens d'évolution. **Dilution** (solution) ou **augmentation de volume** (gaz) : elle favorise le sens qui *augmente* le nombre de particules dissoutes ou gazeuses. Ces résultats ne se récitent pas : ils se *démontrent* en écrivant Q_r à avancement fixé et en regardant dans quel sens il est déplacé.

★ EXEMPLE — effet du volume

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$, $K^\circ = 0,15$ à 298 K, $n_0 = 1,00$ mol de N_2O_4 . À avancement α fixé, $Q_r = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{RT}{VP^\circ}$: Q_r diminue quand V augmente, donc l'équilibre se déplace dans le sens direct. Numériquement $\alpha_f = 0,176$ pour $V = 24,8$ L et $\alpha_f = 0,239$ pour $V = 49,6$ L.

10 CAPACITÉ NUMÉRIQUE : DÉTERMINER L'ÉTAT FINAL AVEC PYTHON

Méthode — dichotomie. $f : \xi \mapsto Q_r(\xi) - K^\circ$ est strictement croissante sur $]\xi_{\min}; \xi_{\max}[$ et y change de signe : la dichotomie converge toujours. On part de bornes légèrement rentrées dans l'intervalle, pour éviter les divisions par zéro.

```

1 def etat_final(Q, K, xmin, xmax, n=60):      # Q croissante ; n iterations
2     a, b = xmin + 1e-12, xmax - 1e-12
3     for _ in range(n):
4         m = 0.5 * (a + b)
5         if Q(m) < K: a = m
6         else: b = m
7     return 0.5 * (a + b)
8
9 Q = lambda x: (2 * x) ** 2 / (1 - x) ** 2    # H2 + I2 = 2 HI
10 print(etat_final(Q, 50.0, 0.0, 1.0))        # -> 0.7795...

```

Remarque. Chaque itération divise la longueur de l'intervalle par deux : n itérations donnent une précision $(\xi_{\max} - \xi_{\min})/2^n$ — une quarantaine suffisent largement.

11 SAVOIR-FAIRE, FORMULAIRE ET PIÈGES

► SAVOIR-FAIRE

- Recenser les espèces d'un système, préciser leur état physique, dire s'il est homogène ou hétérogène ; identifier le caractère intensif ou extensif d'une variable.
- Passer de n_i à c_i , x_i , P_i et réciproquement ; utiliser la loi de Dalton et l'équation des gaz parfaits.
- Dresser un tableau d'avancement, déterminer $\xi_{\max}$ et le réactif limitant.
- Écrire l'activité de chaque espèce et le quotient réactionnel, y compris en système hétérogène ; prévoir le sens d'évolution en comparant Q_r à K° .
- Déterminer l'état final : poser $Q_r(\xi_f) = K^\circ$, résoudre, trier les racines, calculer τ_f .
- Distinguer équilibre chimique et transformation totale ; repérer une rupture d'équilibre en système hétérogène.
- Discuter l'influence des conditions initiales (excès, dilution, volume) sur τ_f .
- Écrire une résolution numérique par dichotomie.

■ FORMULAIRE — Les relations à connaître par cœur

- $n_i(\xi) = n_i(0) + \nu_i \xi$; $\xi_{\max} = \min_{\nu_i < 0} \frac{n_i(0)}{|\nu_i|}$; $\tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$.
- $c_i = \frac{n_i}{V}$; $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$; $P_i = x_i P_{\text{tot}} = \frac{n_i RT}{V}$; $\sum_i P_i = P_{\text{tot}}$.
- $a = \frac{c}{c^\circ}$ (soluté dilué) ; $a = \frac{P}{P^\circ}$ (gaz parfait) ; $a = 1$ (solide ou liquide pur, solvant).
- $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$; équilibre : $Q_r = K^\circ(T)$; réaction inverse : $1/K^\circ$; équation $\times \alpha : (K^\circ)^\alpha$.
- Critère : $Q_r < K^\circ$ sens direct ; $Q_r > K^\circ$ sens inverse.
- Constantes : $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $V_m = RT/P = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K sous 1 bar.

✖ PIÈGES

- Donner une unité à une activité, à Q_r ou à K° : oublier de diviser par c° ou P° rend l'expression dimensionnée, donc fausse.
- Faire figurer le solvant, ou un solide seul dans sa phase, dans Q_r ; inclure les moles de solide dans le n_{tot} des fractions molaires de la phase gazeuse.
- Comparer des concentrations entre elles pour prévoir un sens d'évolution : le seul critère est Q_r contre K° . Croire que K° grand signifie « réaction rapide », ou que τ_f ne dépend que de K° .
- Confondre Q_r (à tout instant) et K° (valeur de Q_r à l'équilibre seulement), ou ξ (en mol) et l'avancement volumique ξ/V .
- Conserver une racine négative, ou supérieure à $\xi_{\max}$, de l'équation du second degré.
- Oublier qu'un solide peut disparaître avant l'équilibre : en système hétérogène, vérifier $\xi_{\text{éq}} \leq \xi_{\max}$.