



TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE

DESCRIPTION D'UN SYSTÈME ET ÉVOLUTION VERS UN ÉTAT FINAL

$$Q = \frac{a_D^d \cdot a_C^c}{a_B^b \cdot a_A^a}$$

$$Q_{\text{éq}} = K^0(T)$$

Dr YAYA COULIBALY

Email: yaya.coulibaly@usp.edu.ci

Contact: 00225 07 08 43 80 93

Bibliographie

- **Danielle BAEYENS-VOLANT, Pascal LAURENT, Nathalie WARZEE, Chimie Générale Chimie des Solutions, DUNOD, Paris, 2014**
- **Danielle BAEYENS-VOLANT, Nathalie WARZEE, Chimie générale, exercices et méthodes, licence-paces-capes, DUNOD, Paris, 2015**
- **Stéphane MATHE, Chimie des solutions, DUNOD, Paris, 2017**
- **Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN, Frédéric LAHITETE, Chimie, DUNOD, 2021**

INTRODUCTION

Transformations de la matière

Un rôle essentiel dans divers domaines

-Physique: métallurgie; cristallographie

-Chimie: réaction acido-basique
production d'eau de javel
réaction d'oxydo-réduction

-Santé: injection de médicaments dans l'organisme

-Domaine du vivant: transformations dans les eaux
et dans les plantes

OBJECTIFS

Objectif général

-Mobiliser de manière autonome les notions et modèles pour la description au niveau macroscopique d'un système physico-chimique et son évolution

Objectifs spécifiques

- Prévoir le sens d'évolution de systèmes homogènes ou hétérogènes**
- Déterminer la composition d'un système physico-chimique dans l'état final**

PLAN DE PRÉSENTATION

I-Description d'un système

1-La matière et ses transformations

1-1-Composition de la matière

1-2-Etats physiques de la matière

1-3-Transformations de la matière

2-Définition d'un système physico-chimique

3-Variables intensives et extensives

4-Notion de corps pur et de mélange

5-Grandeurs physiques de description des corps purs et mélanges

5-1-Concentration en quantité de matière

5-2-Concentration massique

5-3-Fraction molaire

5-4-Pression partielle

II-Évolution d'un système vers un état final

1-Transformation chimique d'un système

2-Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques

2-1-Équation de réaction

2-2-Avancement

2-3-Activité

2-4-Quotient réactionnel

2-5-Constante thermodynamique d'équilibre

2-5-1-Définition

2-5-2-Critère d'évolution d'un système chimique

3-Composition d'un système physico-chimique dans l'état final

3-1-Cas de l'état d'équilibre chimique

3-2-Cas de la transformation totale

3-2-1-Définition

3-2-2-Composition finale du système dans une réaction totale

I-Description d'un système

1-La matière et ses transformations

1-1- Composition de la matière

La matière est tout ce qui compose un corps ou un objet ayant une réalité physique. Elle est composée d'entités microscopiques appelées atomes et molécules (assemblage d'atomes).

La nature d'un échantillon de matière est liée à la disposition des atomes et molécules.

La **composition qualitative** d'un échantillon de matière désigne le type d'atomes en présence

La **composition quantitative** donne les proportions relatives de ces atomes.

1-2-États physiques de la matière

Les **3 états physiques** de la matière:

-état solide

caractérisé par l'existence d'une forme propre

-état liquide

caractérisé par l'inexistence d'une forme propre et par la non expansibilité

-état gazeux

caractérisé par l'inexistence d'une forme propre et par l'expansibilité

États intermédiaires de la matière

II existe des états intermédiaires

Solide cristallin

Un solide cristallin est un solide dans lequel les molécules, atomes ou ions constitutifs se rangent les uns par rapport aux autres selon une position géométrique régulière.

Le solide est ainsi constitué par la répétition régulière de motifs structuraux.

Exemple: le chlorure de sodium

États intermédiaires de la matière

Solide amorphe

Le refroidissement rapide d'un liquide visqueux entraîne la formation d'une structure rigide avant que les molécules n'aient eu le temps de s'orienter de façon régulière et ordonnée.

Le solide obtenu est dit solide amorphe ou solide vitreux. Il se distingue par l'absence d'un point de fusion précis.

Exemple: -le verre (obtenu par solidification de la silice fondue);
-les élastomères

États intermédiaires de la matière

Solide semi-cristallin

Un solide semi-cristallin est un solide qui présente une phase solide intermédiaire entre le solide cristallin et le solide amorphe.

Exemple: polyamides

États intermédiaires de la matière

Notion de variété allotropique

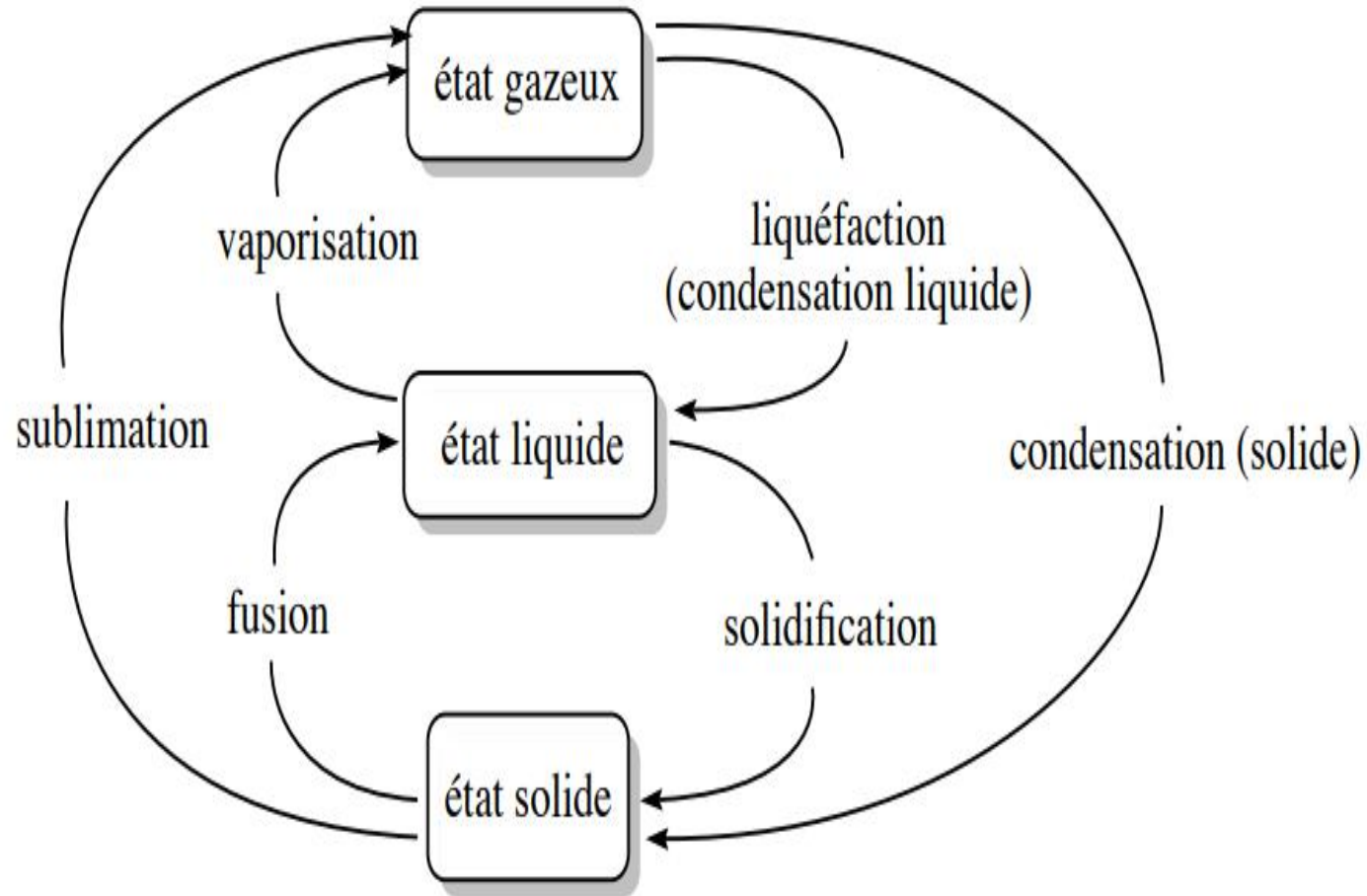
Une variété allotropique est une espèce chimique ayant la capacité d'exister sous plusieurs formes moléculaires ou cristallines différentes.

Ces formes moléculaires ou cristallines ont des propriétés physiques différentes.

Les espèces chimiques présentant la propriété d'exister sous plusieurs variétés allotropiques sont dites **polymorphes**.

1-3-Transformations de la matière

1-3-1 Transformation physique



Changements d'état physique

La **transformation physique** consiste en une transformation de l'état physique sans modification de la structure moléculaire ou nucléaire.

Exemple:

La solidification de l'eau ou passage de l'eau liquide à l'eau solide (glace)

Notion de phase

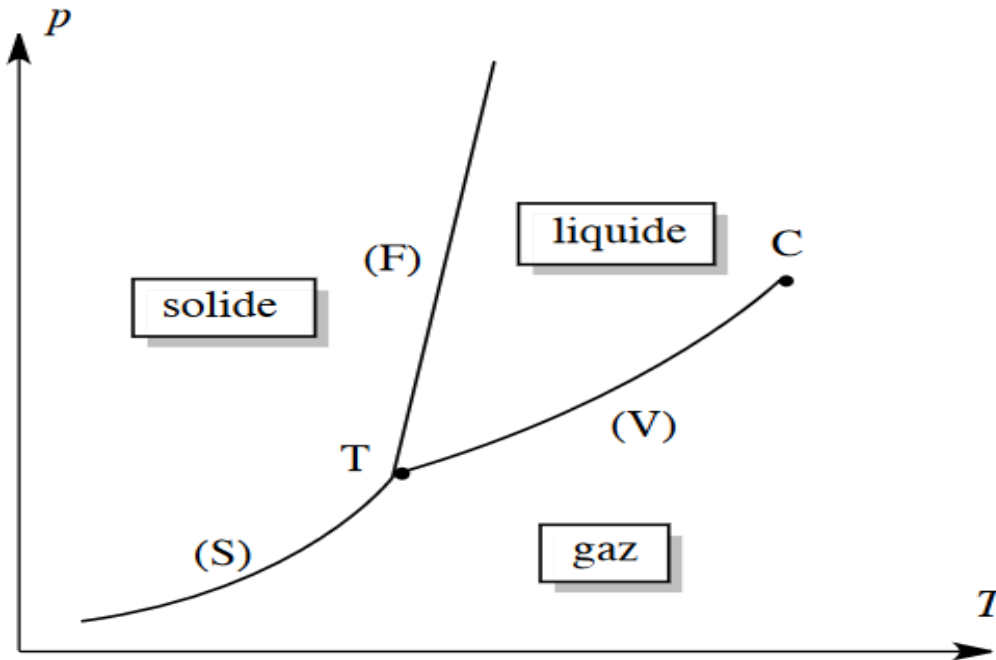
La phase désigne une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique.

Exemple: phase gazeuse

La phase permet de caractériser un mélange hétérogène.

Transformations physiques: diagramme d'état (P, T)

Le diagramme de phases d'un corps pur est la représentation graphique de la température T et de pression p auxquelles les différentes phases sont thermodynamiquement stables.



- (S)**: Courbe de sublimation
- (V)**: Courbe de vaporisation
- (F)**: Courbe de fusion
- T**: Point triple
- C**: Point critique

Allure générale d'un diagramme de phases (p, T)

1-3-2 Transformation chimique

Dans une transformation chimique, il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre atomes.

Exemple:

- La **combustion du butane** dans le dioxygène
- L'**hydratation d'un alcène** en milieu acide

1-3-3 Transformation nucléaire

Définition : Réaction nucléaire

La transformation nucléaire ou réaction nucléaire est un processus qui implique une modification des noyaux atomiques, ce qui entraîne généralement la transformation des atomes d'un élément en atomes d'un autre élément.

Exemples: la radioactivité; la fusion nucléaire

Energie libérée

Les réactions nucléaires libèrent généralement d'énormes quantités d'énergie, largement supérieures à celle libérée au cours des réactions chimiques.

2-Définition d'un système physico-chimique

Une **espèce** physico-chimique est une substance caractérisée par sa formule chimique et son état physico-chimique (solide, liquide, gaz, ou soluté).

Un **système physico-chimique** peut être constitué d'une seule espèce chimique (corps pur) ou de plusieurs espèces chimiques (mélange).

Un état de ce système est caractérisé par la donnée de certaines grandeurs physiques, pouvant être **extensives** ou **intensives**.

3-Variables intensives et extensives

Une **grandeur intensive** est indépendante de la quantité de matière du système.

Exemples : la température ; la pression; la masse volumique

Une **grandeur extensive** est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système.
Elle est additive lors de la réunion de deux systèmes.

Exemples : la masse; le volume; l'énergie

4-Notion de corps pur et de mélange

La matière existe sous forme de corps purs et de mélanges. Les corps purs existent sous forme de corps simples ou de corps composés.

Corps pur simple: substance qu'on ne peut pas séparer en substances plus élémentaires au moyen de réactions chimiques. Le corps simple est composé d'un seul type d'atomes.

Exemples: le dioxygène (O_2) ; le fer (Fe)

Corps pur composé: substance formée de deux atomes ou plus, de nature différente.

Exemples: l'eau (H_2O) ; le méthane (CH_4) ; le méthanol (CH_4O)

Mélange: association de deux ou plusieurs corps simples ou composés, qui n'interagissent pas chimiquement entre eux.

Exemples: l'eau sucrée ; l'air; les jus de fruits; l'eau salée

Un **mélange homogène** est un mélange dont la composition et les propriétés sont identiques en tout point.

Exemple:

eau sucrée

Un **mélange hétérogène** est un mélange dont les propriétés ne sont pas identiques en tout point au sein de celui-ci.

Exemple:

mélange eau-sable

5-Grandeurs physiques de description des corps purs et mélanges

5-1-Concentration en quantité de matière

La **concentration molaire volumique** ou **molarité** s'exprime, à une température donnée, par la quantité de matière de soluté contenue dans un volume de solution.

$$C = \frac{n}{V}$$

avec **n** : quantité de matière du soluté en mol

V : volume de la solution en litre (L)

C : concentration molaire volumique en mol/L

5-2-Concentration massique

La **concentration massique** s'exprime, à une température donnée, par la masse de soluté contenue dans un volume de solution.

$$C = \frac{m}{V}$$

avec **m** : masse du soluté en g

V : volume de la solution en litre (L)

C : concentration massique en g/L

5-3-Fraction molaire

La **fraction molaire** x_i désigne le rapport entre la quantité de matière de soluté d'une espèce (n_i) et la somme des quantités de matières n_T de toutes les espèces présentes en solution

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

Remarque: La somme des fractions molaires est égale à 1.

Exercice d'application

Composition d'un système physico-chimique : solution aqueuse

On introduit 0,3 mol de méthanol et 0,5 mol d'éthanol dans 600 mL d'eau.

Déterminer les fractions molaires du méthanol, de l'éthanol et de l'eau dans la solution.

Résolution

-quantité de matière de l'eau:

$n_{\text{eau}} = m/M$ avec $m = \rho \cdot V$ et $\rho = 1\text{g/mL}$ masse volumique de l'eau;

$$m = (1\text{g/mL}) \cdot (600\text{mL}) = 600\text{ g}$$

$$n_{\text{eau}} = 600/18 = 33,33\text{ mol}$$

-fractions molaires:

$$X_i = n_i/n_T \quad \text{avec } n_T = 0,3 + 0,5 + 33,33 = 34,13\text{ mol}$$

$$\text{Pour le méthanol: } x_1 = 0,3/34,13 = 0,0088$$

$$\text{Pour l'éthanol: } x_2 = 0,5/34,13 = 0,0146$$

$$\text{Pour l'eau: } x_3 = 33,33/34,13 = 0,9766$$

Remarque: $x_1 + x_2 + x_3 = 0,0088 + 0,0146 + 0,9766 = 1$

5-4-Pression partielle

Systeme gazeux

En considérant que les gaz se comportent comme des gaz parfaits, on peut alors utiliser l'équation d'état : **$PV = n R T$** .

P pression en pascals (Pa),

V en mètres cubes (m^3),

n en moles (mol),

T en kelvins (K) ;

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

La **pression partielle** P_i d'un constituant gazeux A_i du système est définie comme la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume total V du système à la température T considérée.

Dans le modèle du gaz parfait : $P_i V = n_i R T$ (1)

$$P V = n R T \quad (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} \longrightarrow \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

La pression partielle de A_i est donc proportionnelle à sa fraction molaire x_i : **$P_i = x_i P$**

Exercice d'application

Composition d'un système physico-chimique: mélange gazeux

Un mélange gazeux est constitué de diazote N_2 et de dioxygène O_2 , la composition de ce mélange est inconnue. La pression du mélange gazeux est égale à $p = 385 \cdot 10^5$ Pa. Grâce à une réaction adaptée, la totalité du dioxygène est écartée du mélange, alors que le diazote demeure inaltéré. On mesure une nouvelle pression $p' = 250 \cdot 10^5$ Pa. Calculer la fraction molaire en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

Réponse :

La pression du mélange initial s'exprime par : $p = p_{(O_2)} + p_{(N_2)}$

La pression après disparition du dioxygène s'écrit :

$$p' = p_{(N_2)}$$

Il vient donc dans le mélange initial les fractions molaires:

$$x_{(N_2)} = \frac{p_{(N_2)}}{p} = \frac{p'}{p}$$

$$\text{et } x_{(O_2)} = 1 - x_{(N_2)}$$

Application numérique : $x_{(N_2)} = \frac{250 \cdot 10^5}{385 \cdot 10^5} = 0,649$ et $x_{(O_2)} = 1 - 0,649 = 0,35$

$$\mathbf{x_{(N_2)} = 0,649 \quad \text{et} \quad x_{(O_2)} = 0,351}$$

II-Évolution d'un système vers un état final

Un système physico-chimique pris dans un état initial est susceptible d'évoluer vers un état final dépendant des conditions expérimentales imposées, selon **une transformation chimique**.

1-Transformation chimique d'un système

La **réaction chimique** est un processus de transformation au cours duquel des corps purs mélangés se transforment pour donner de nouveaux corps purs.

Les corps de départ sont appelés des **réactifs**.

Les corps obtenus sont appelés les **produits**.

Exemple:

Le butane et le dioxygène réagissent pour donner du dioxyde de carbone et de l'eau

Réactifs: butane , dioxygène

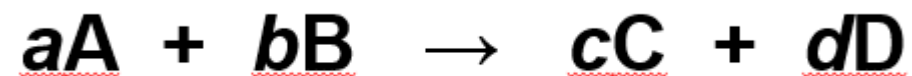
Produits: dioxyde de carbone, eau

2-Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques

2-1- Equation de réaction

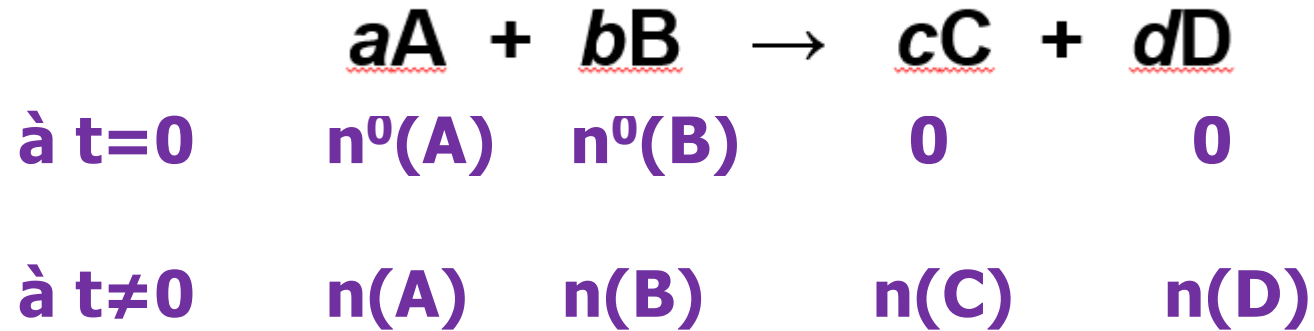
La réaction chimique est un modèle qui rend compte de l'évolution macroscopique du système lors de la transformation chimique (passage des réactifs aux produits).

La réaction chimique donne lieu à une écriture symbolique appelée **équation de réaction**, que l'on peut mettre sous la forme :



2-2-Avancement

Avancement molaire: ξ



L'avancement molaire ξ représente l'évolution de la quantité de matière au cours de la réaction

$$\xi = \frac{n(A) - n^0(A)}{-a} = \frac{n(B) - n^0(B)}{-b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}$$

Avancement maximum de la réaction: ξ_{max}

Il se définit par rapport au réactif limitant.

si A est le réactif limitant, à la fin de la réaction supposée totale, alors $n(A) = 0$

Par suite:

$$\xi_{max} = \frac{n^0(A)}{a}$$

Avancement volumique: χ

Dans un réacteur de volume constant V , l'avancement volumique χ a pour expression:

$$\chi = \frac{\xi}{V} = \frac{n(A) - n^0(A)}{-a} = \frac{[A] - [A]_0}{-a}$$

où $[A]$ est la concentration de l'espèce chimique A à l'instant t ;

$[A]_0$ sa concentration à $t=0$ (concentration initiale)

Avancement volumique maximum de la réaction: ξ_{max}

Si A est le réactif limitant:

$$\chi_{max} = \frac{[A]_0}{a}$$

2-3-Activité

L'activité a_i d'un constituant physico-chimique A_i est une grandeur thermodynamique sans dimension.

Son expression dépend de la nature et de l'état physique du constituant.

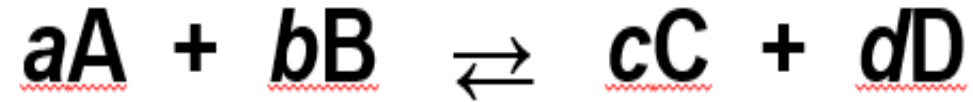
Quelques activités

Expression des activités

- Pour un constituant A_i sous forme de solide ou de liquide pur : **$a(A_i)=1$** .
- Pour le solvant (l'eau pour les solutions aqueuses) : **$a(A_i)=1$** .
- Pour un soluté en solution très diluée : **$a(A_i)=\frac{[A_i]}{C_o}$** où $[A_i]$ est la concentration molaire de A_i en mol.L^{-1} et $C_o= 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Pour un gaz parfait dans un mélange gazeux : **$a(A_i)=\frac{P_i}{P_o}$** où P_i est la pression partielle de A_i . Avec $P_o= 1\text{bar}$, on utilise la valeur numérique de P_i en bar.

2-4-Quotient réactionnel

Soit un système chimique constitué des espèces A, B, C et D, siège d'une réaction d'équation:



Le **quotient de réaction Q** associé à cette équation a pour expression:

$$Q = \frac{a_D^d \cdot a_C^c}{a_B^b \cdot a_A^a}$$

Le terme $\mathbf{a_M}$ désigne l'activité de l'espèce chimique M à l'instant considéré.

Q est une grandeur sans dimension caractérisant l'état du système.

2-5-Constante thermodynamique d'équilibre

2-5-1-Définition

Tout système, qui peut être le siège d'une réaction chimique d'équation donnée, évolue de façon telle que le quotient de réaction Q associé à cette équation tend vers une valeur $K^0(T)$ qui ne dépend que de la température. Ceci constitue la loi de **Guldberg et Waage (ou loi d'action des masses)**.

A l'équilibre chimique : $Q_{\text{éq}} = K^0(T)$

K^0 est appelée **constante thermodynamique ou constante d'équilibre**.

C'est une grandeur sans dimension.

2-5-2-Critère d'évolution d'un système chimique

La comparaison de la valeur numérique du quotient de réaction avec la constante d'équilibre permet de déduire le sens d'évolution du système.

-Si $Q < K^0(T)$, le système évolue dans le sens direct de l'équation de réaction (de la gauche vers la droite)

-Si $Q > K^0(T)$, le système évolue dans le sens indirect de l'équation de réaction (de la droite vers la gauche)

-Si $Q = K^0(T)$, le système est à l'équilibre.

Exercice d'application

On donne (à 25 °C) la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction suivante : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$ $K^\circ(25\text{ °C}) = 2,5 \cdot 10^4$.

On souhaite prévoir le sens d'évolution du système lorsqu'on mélange :

- un volume $V_1 = 15\text{ mL}$ d'une solution S_1 d'acide éthanoïque CH_3COOH
- un volume $V_2 = 5,0\text{ mL}$ d'une solution S_2 de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$)
- un volume $V_3 = 10\text{ mL}$ d'une solution S_3 d'éthanoate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$)
- un volume $V_4 = 10\text{ mL}$ d'une solution S_4 d'ammoniac NH_3

Les solutions S_1 , S_2 , S_3 et S_4 ont la même concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3-Composition d'un système physico-chimique dans l'état final

3-1-Cas de l'état d'équilibre chimique

Si la composition initiale d'un système, et la valeur de la constante d'équilibre sont données la composition du système à l'état final peut se déterminer selon la démarche suivante:

- dresser le tableau d'avancement de la réaction en quantité de matière ou en concentration dans le cas d'un système homogène de volume constant;
- écrire l'expression de la constante d'équilibre comportant les activités; ce qui conduit en général à une équation portant sur la seule variable avancement;
- résoudre l'équation pour obtenir la valeur de l'avancement à l'équilibre et par suite la composition du système à l'équilibre.

3-2-Cas de la transformation totale

3-2-1-Définition

Une réaction peut être considérée comme totale si l'avancement final ξ_f est égal à l'avancement maximal ξ_{\max} ou de valeur très proche de celle de l'avancement maximal :

$$\xi_f = \xi_{\max}$$

3-2-2-Composition finale du système dans une réaction totale

Si l'un des réactifs est en défaut, et seul dans sa phase, il disparaît totalement du système lors de l'évolution de celui-ci et l'équilibre chimique ne peut être atteint.

Toutefois, l'état final est un état d'équilibre : la pression, la température et la composition du système qui n'évolue plus peuvent être définies avec $\xi_f = \xi_{\max}$, la valeur de ξ_{\max} étant imposée par l'espèce en défaut.