

CONCEPTS ET NOTIONS DE BASE

« L'amour, c'est comme la chimie, il faut deux corps pour avoir une réaction »
Anonyme

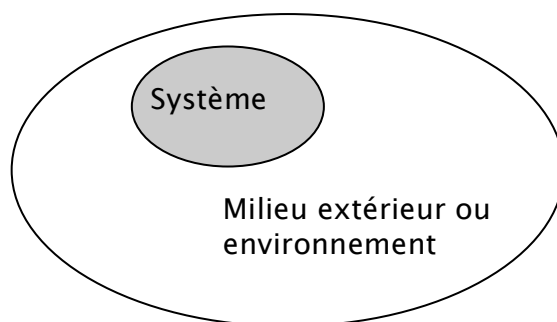
Il s'agit d'une introduction commune au cours de cinétique chimique et de thermodynamique chimique (les notions introduites sont aussi utiles en thermodynamique physique).

I – SYSTEME ET MILIEU EXTERIEUR

1.1 Définition

Un **système physico-chimique** (ou plus simplement système) est la partie de l'univers que nous allons étudier.

C'est un ensemble de corps délimités dans l'espace par une surface qu'on est libre de choisir suivant les besoins de notre étude. Cette surface peut être réelle (ex : le calorimètre) ou virtuelle (ex : surface fictive qui délimite le système béccher + burette dans un dosage).



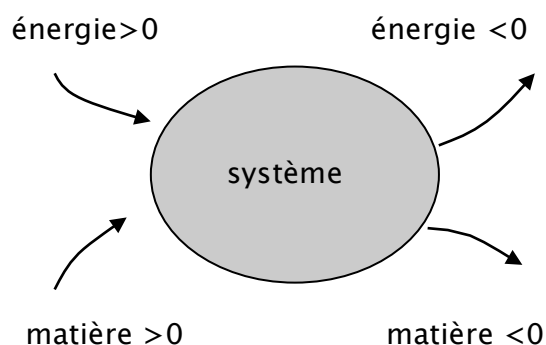
Univers = Système + Environnement

1.2 Système et milieu extérieur

Tout système peut échanger avec l'extérieur de la matière et/ou de l'énergie.

- **système ouvert** : échange possible de matière et/ou d'énergie
- **système fermé** : pas d'échange de matière possible, seuls les échanges d'énergie sont possibles.
- **système isolé** : pas d'échange de matière et d'énergie (en toute rigueur, seul l'univers est un système parfaitement isolé).

Les quantités d'énergie et de matière échangées sont comptées algébriquement.



II – GRANDEURS D'ETAT

2.1 Définition

Il s'agit des grandeurs **MACROSCOPIQUES** que l'on peut mesurer expérimentalement sur un système, ex : P , V , T , n_i (nombre de moles de l'espèce i)... Elles caractérisent le système en question.

Parmi ces variables, on en choisit certaines, les **VARIABLES D'ETAT**, avec lesquelles on peut expliciter les autres.

2.2 Les différentes grandeurs d'état

→ Les grandeurs **EXTENSIVES** : Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système : masse (m), nombre de moles (n), volume (V), charge électrique (q), etc.

Les variables extensives sont additives.

Si l'on double la quantité de matière (n) du système, elles doublent aussi.

→ Les grandeurs **INTENSIVES** : Elles sont indépendantes de la quantité de matière du système : température (T), pression (P), concentration (C), masse volumique (ρ), potentiel redox (E) et toutes les grandeurs molaires V_m , $C_{p,m}$, U_m , S_m ...

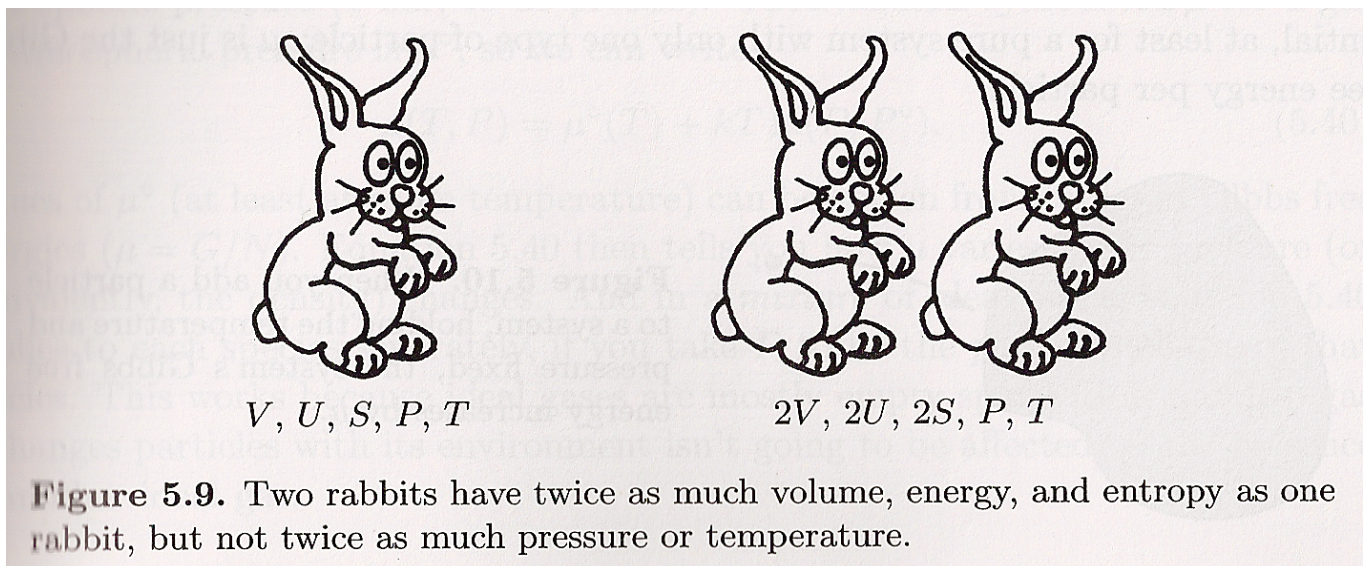
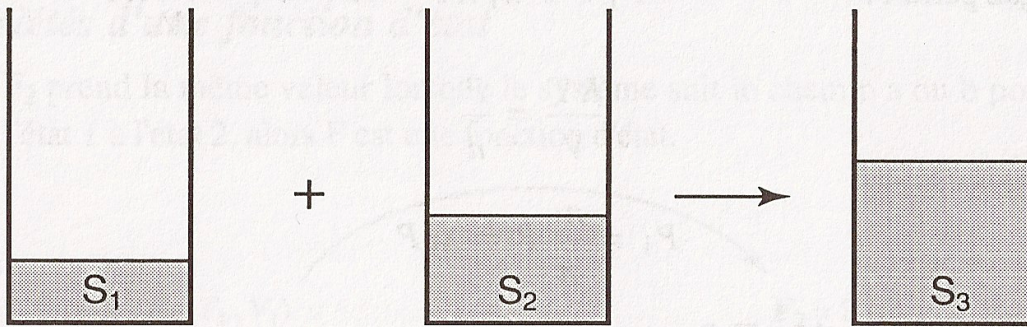


Figure 5.9. Two rabbits have twice as much volume, energy, and entropy as one rabbit, but not twice as much pressure or temperature.

Certaines grandeurs intensives couramment utilisées en chimie sont obtenues en divisant une grandeur extensive relative à un système donné par sa quantité de matière. Les grandeurs ainsi obtenues sont appelées **grandeurs molaires** si la quantité de matières est en mol ou **grandeurs massiques** si la quantité de matière est en kg. Par exemple si l'on considère le volume V du système alors le volume molaire est défini par $V_m \equiv V/n$ en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et le volume massique par $v \equiv V/m$ en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. On remarque que $1/v = \rho$ qui n'est autre que la masse volumique.

Exemple

Soit 1 litre d'une solution de H_2SO_4 de concentration $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C , que l'on ajoute à 2 litres d'une solution H_2SO_4 de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C .



$V_1 = 1 \text{ L}$	$V_2 = 2 \text{ L}$	$V_3 = 3 \text{ L}$
$T_1 = 298 \text{ K}$	$T_2 = 298 \text{ K}$	$T_3 = 298 \text{ K}$
$n_1 = C_1 V_1 = 0,25 \text{ mol}$	$n_2 = C_2 V_2 = 0,2 \text{ mol}$	$n_3 = n_1 + n_2 = 0,45 \text{ mol}$
$m_1 = n_1 M (\text{H}_2\text{SO}_4)$	$m_2 = n_2 M (\text{H}_2\text{SO}_4)$	$m_3 = n_3 M (\text{H}_2\text{SO}_4)$
$C_1 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_2 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_3 = \frac{n_3}{V_3} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le système S_3 est obtenu par la réunion de S_1 et S_2 . On constate que le volume V_3 est la somme des deux volumes V_1 et V_2 et que la masse m_3 est la somme des deux masses m_1 et m_2 . Par contre la température reste invariable. Quant à la concentration C_3 , elle change mais prend une valeur différente de la somme ($C_1 + C_2$).

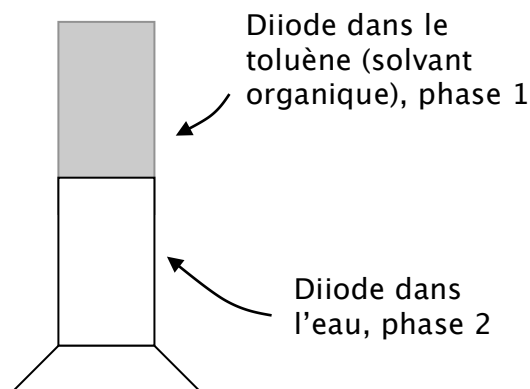
2.3 Notion de phase

a) Définition

Une phase est un système dans lequel les différentes grandeurs intensives i varient de façon continue, $i = i(x, y, z)$ est alors une fonction continue de l'espace.

Exemple :

Eprouvette



$\rho(x, y, z)$ et $[I_2]$ sont discontinues à la traversée de la surface des 2 phases.

b) Phase uniforme

Si la grandeur $i(x, y, z)$ est constante dans toute la phase (i prend la même valeur partout), celle-ci est **uniforme** (même T , P , $[]$ etc...).

III - DESCRIPTION D'UN SYSTEME

⇒ Description moléculaire (à partir de la nature atomique de la matière) et des lois statistiques: **physique statistique**.

⇒ Description macroscopique à l'aide des grandeurs d'état : **thermodynamique physique et chimique** (ce que l'on fera principalement même si l'on va parfois étudier les systèmes à partir de l'échelle moléculaire).

3.1 Grandeurs intensives

a) Grandeurs purement physiques : T, P, V etc...

b) Grandeurs de composition

Les systèmes que l'on étudie sont constitués en général de plusieurs composés chimiques. Par exemple, une solution aqueuse d'acide éthanoïque contient des molécules d'eau (H_2O) et des molécules d'acide éthanoïque (CH_3COOH).

→ **FRACTION MOLAIRE**

Le système est constitué de différents composés A_i avec n_i le nombre de moles de A_i dans le système. On définit la fraction (on dit aussi titre) molaire du composé A_i par :

$$x_i \equiv \frac{n_i}{n}$$

avec $n = \sum_i n_i$ le nombre totale de moles. On a évidemment $\sum_i x_i = 1$.

→ **FRACTION MASSIQUE**

On caractérise cette fois le composé A_i dans le système par sa masse m_i . On définit la fraction (titre) massique par :

$$w_i \equiv \frac{m_i}{m}$$

avec $m = \sum_i m_i$ la masse total du système. On a évidemment $\sum_i w_i = 1$. On l'utilise peu en chimie.

→ **CONCENTRATION MOLAIRE**

On considère le composé A_i avec n_i son nombre de moles. On définit la concentration molaire par :

$$C_i \text{ ou } [A_i] \equiv \frac{n_i}{V}$$

avec V le volume total de la phase étudiée. $[A_i]$ qui s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est très utilisée dans le cas de solutions liquides (voir cours sur les solutions aqueuses).

→ PRESSION PARTIELLE

On considère un mélange de gaz parfaits. Soit n_i le nombre de moles du composé gazeux A_i . Le mélange est encore un gaz parfait (il n'y a toujours pas d'interaction entre les diverses molécules du gaz, cf cours de thermodynamique sur la théorie cinétique des gaz).

La pression totale du gaz vaut $P = n \frac{RT}{V} = \sum_i n_i \frac{RT}{V}$. Pour chaque composé A_i , on a $\frac{P_i}{n_i} = \frac{RT}{V}$ où P_i

est la **pression partielle** du gaz, c'est-à-dire la **pression qu'exercerait le gaz s'il était seul dans le volume V à T** . En effet comme on ne considère que des gaz parfaits (donc sans interactions), la présence d'un composé n'a aucune influence sur les autres composés présents

(cela n'est plus vrai pour un mélange de gaz réels). Comme $\frac{P_i}{n_i} = \frac{RT}{V} = \frac{P}{n}$, on a :

$$P_i \equiv \frac{n_i}{n} P = x_i P \text{ avec } P = \sum_i P_i$$

Les relations encadrées sont considérées comme définissant la pression partielle d'un gaz et elles sont valables pour un mélange de gaz parfaits mais aussi pour un mélange de gaz réels. Cependant dans ce dernier cas, la pression partielle ne peut plus être identifiée à la pression qu'exercerait le gaz s'il était seul (en effet il y a, cette fois, des interactions entre les molécules).

3.2 Grandeurs extensives

Les n_i des différents composés A_i et $n = \sum_i n_i$ jouent un rôle essentiel en tant que grandeurs extensives car toute autre grandeur extensive (le volume, les fonctions d'états (voir cours de thermochimie)) est proportionnelle à la quantité de matière donc à n_i et $n = \sum_i n_i$.

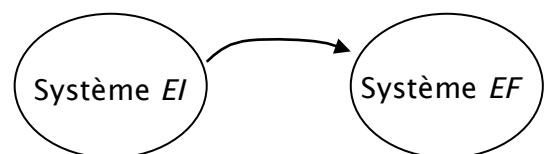
IV - AVANCEMENT DE REACTION

4.1 Transformation, équation de réaction

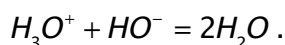
• Les systèmes physico-chimiques que nous allons étudier vont subir diverses transformations, ils vont évoluer d'un état initial (EI) vers un état final (EF).

• Une **transformation chimique** ou **réaction chimique** est un processus au cours duquel un ou

plusieurs composés chimiques sont convertis en d'autres composés. Les composés de départ sont



les **réactifs** et les composés d'arrivée sont les **produits**. Une réaction chimique est un phénomène complexe à l'échelle moléculaire, ainsi on **modélise** à l'échelle macroscopique la réaction chimique par une **équation de réaction**. Cette dernière représente un bilan de tous les processus qui se sont déroulés à l'échelle des molécules (on reparlera de ces processus dans l'étude du mécanisme réactionnel d'une réaction chimique). Par exemple, au cours d'un dosage acide-base, la réaction chimique qui a lieu est décrite par l'équation de réaction suivante :



- Les transformations d'un système au cours desquelles les composés chimiques gardent leur identité sont qualifiées de **transformations physiques** (par opposition aux transformations chimiques) Ainsi le changement de phase, telle que la fusion de l'eau décrite par l'équation de réaction suivante $H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)}$, est considéré comme une transformation physique. Dans le cours de thermodynamique, nous étudierons un grand nombre de transformations physiques. On distingue ces deux types de transformation avant tout par commodité dans l'étude des systèmes; pour la nature, peu importe la façon dont on nomme ces transformations.
- Dans le cadre du programme de PTSI, on étudie uniquement **les systèmes chimiques fermés**. Cela n'empêchera pas la composition du système de changer grâce aux transformations chimiques.

4.2 Nombres stœchiométriques algébriques

Exemple : synthèse de l'ammoniac :

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ soit $0 = -N_2 - 3H_2 + 2NH_3$. Dans cette dernière équation, les coefficients stœchiométriques deviennent algébriques.

Généralisation :

$$|v_1|B_1 + |v_2|B_2 + \dots = |v_1|'B_1' + |v_2|'B_2' + \dots$$

soit encore $0 = \sum_i v_i B_i$ avec $v_i =$ coefficient stœchiométrique algébrique

→ $v_i > 0$ si $B_i =$ produit

→ $v_i < 0$ si $B_i =$ réactif

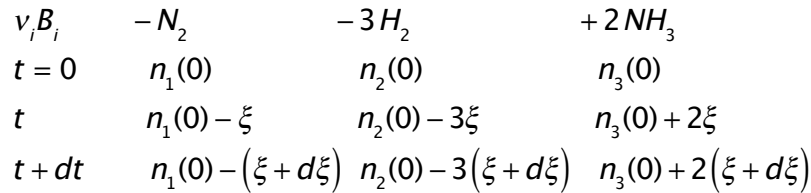
4.3 Bilan de matière entre deux instants

On se place dans un système fermé. A cause de la réaction chimique, les n_i varient $(\Delta n_1, \Delta n_2, \dots)$.

Ces variations ne sont pas indépendantes. On introduit alors :

$\xi \equiv$ avancement de la réaction (prononcer ksi) ou variable de De Donder

On va reprendre l'exemple de la synthèse de l'ammoniac et écrire un **tableau d'avancement**.



Entre t et $t + dt$:

$$\begin{aligned}
 dn_1 &= n_1(t + dt) - n_1(t) = -d\xi \\
 dn_2 &= -3d\xi \\
 dn_3 &= +2d\xi \\
 \Rightarrow \frac{dn_1}{v_1} &= d\xi \quad \frac{dn_2}{v_2} = d\xi \quad \frac{dn_3}{v_3} = d\xi
 \end{aligned}$$

Pour un système fermé, siège d'une réaction chimique unique modélisée par l'équation de réaction $0 = \sum_i v_i B_i$, $\frac{dn_i}{v_i} = d\xi$ est indépendant du composé B_i et caractérise le déroulement de la réaction, c'est l'avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction entre t et $t + dt$.

4.4 Propriétés

- ξ dépend des nombres stœchiométriques, ξ ne peut être défini qu'après l'écriture de la réaction.
- On ne mesure que des variations d'avancement de réaction, on fixe arbitrairement ξ à $t = 0$, on prendra en général $\xi(0) = 0$.
- Par définition : \rightarrow 1 sens direct et \leftarrow 2 sens indirect.

Si $\xi \nearrow$ réaction directe \rightarrow , si $\xi \searrow$ réaction indirecte \leftarrow .

- ξ est homogène à une quantité de matière, exprimée en moles.
- Pour un système fermé $\Delta n_i = n_i(t) - n_i(0) = v_i \xi$, donc :

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow n_i(t) &= n_i(0) + v_i \xi \text{ pour une réaction de durée finie} \\
 \Rightarrow dn_i &= v_i d\xi \text{ pour une réaction de durée infinitésimale}
 \end{aligned}$$

- On appelle **le réactif limitant**, le réactif B_i pour lequel $n_i = 0$ en premier. Ainsi

$$n_{i \text{ limitant}}(t_f) = 0 = n_{i \text{ limitant}}(0) - |v_{i \text{ limitant}}| \xi_{\max}, \text{ soit : } \xi_{\max} = \frac{n_{i \text{ limitant}}(0)}{|v_{i \text{ limitant}}|}. \text{ Si la réaction n'est pas totale}$$

$$\xi < \xi_{\max}.$$