

■ CC1 ■ Système fermé en réaction chimique

I Système physico-chimique

I.1 Définitions

◇ **Définition** : Un **système** est une portion de l'espace (appelé « univers ») séparée du **milieu extérieur** par une surface fermée, réelle (paroi) ou fictive.

• Un système **fermé** n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.

Un système **isolé** n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

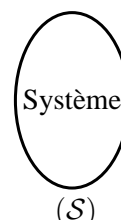
Un système **ouvert** peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

• Un système **isochore** garde un volume constant.

Un système **isotherme** reste à température constante.

Un système **isobare** est à pression constante.

Extérieur



I.2 Paramètres descriptifs (ou variables d'état) d'un système

Un système est caractérisé par différents **paramètres descriptifs** :

paramètres physiques	extensifs	volume, masse, énergie, ...
	intensifs	pression, température, indice optique, volume massique ...
paramètres chimiques	extensifs	quantités de matière n_i des constituants A_i du système
	intensifs	fractions molaires x_i ou fractions massiques w_i

• **Propriété 1** : lors de la réunion de deux systèmes identiques :

- un paramètre extensif G double (on dit qu'il est **additifs** car proportionnel à la quantité de matière)

- un paramètre intensif g reste constant.

• **Propriété 2** : le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeurs intensive.

I.3 Phases

◇ **Définition** : La matière peut exister sous trois **phases** courantes : solide, liquide ou gazeuse.

Lors d'un **changement de phase**, il y a **discontinuité** au moins d'un paramètre *intensif*.

La frontière entre deux phases est appelée **interface**.

Un système **homogène** comprend **une seule phase uniformément** répartie.

Dans le cas contraire, le système est **hétérogène**.

I.4 Paramètre de composition d'un système

Système étudié : \mathcal{S} est un mélange **homogène** des constituants $A_1 (n_1)$, $A_2 (n_2)$, $A_3 (n_3)$, ..., $A_n (n_n)$, occupant le volume V , à la température T .

◇ **Définition** : La fraction molaire x_i du constituant A_i est le quotient de sa quantité de matière par la quantité totale de matière de la phase :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} \quad \text{ou encore} \quad x_i = \frac{n_i}{n_t} \quad \text{avec} \quad n_t = \sum_{k=1}^{k=n} n_k$$

Rq : On définit également les « fractions massiques » : $w_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j} = \frac{m_i}{m_t}$ avec $m_t = \sum_{k=1}^{k=n} m_k$

◇ **Définition** : On appelle **concentration molaire** C_i ou $[A_i]$ de A_i le quotient de sa quantité de matière par le volume total de la phase :

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

• **Cas où \mathcal{S} est un mélange de gaz parfaits :**

◇ **Définition** : La **pression partielle** P_i du constituant A_i est la pression qu'il exercerait sur les parois du récipient délimitant \mathcal{S} s'il s'y trouvait seul, sous la même température.

Lorsque A_i est assimilé à un gaz parfait :

$$P_i = n_i \cdot \frac{RT}{V}$$

avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

■ **Loi de Dalton** : Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est la somme des pressions partielles de tous les gaz présents :

$$P = \sum_i P_i = \left(\sum_i n_i \right) \cdot \frac{RT}{V}$$

avec $\sum_i n_i = n_t$: quantité de matière du système \mathcal{S} pour un système homogène.

II Évolution du système physico-chimique

II.1 Équation-bilan et coefficients stœchiométriques

◇ **Définition** : Toute réaction chimique peut être *formellement* écrite sous la forme :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_i > 0 \text{ si } A_i \text{ est un produit} \\ \nu_i < 0 \text{ si } A_i \text{ est un réactif} \\ \text{où les } \nu_i \text{ sont les coefficients stœchiométriques algébriques} \end{array} \right.$$

$$|\nu_1|A_1 + |\nu_2|A_2 + \dots = \nu_p A_p + \nu_q A_q$$

II.2 Avancement de réaction

→ Cf. Cours.

◇ **Définition** : Dans un système fermé,

siège d'une réaction unique d'équation $0 = \sum_i \nu_i A_i$, le quotient $\Delta\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$ est

indépendant du constituant A_i considéré.

Ce quotient caractérise le déroulement de la réaction dans le système étudié.

$\Delta\xi$ est appelé **variation d'avancement de réaction** entre t et $t + \Delta t$.

• Unités : *mol*

Rq2 : ξ dépend des nombres stœchiométrique : on ne peut le définir qu'après avoir équilibré/écrit l'équation-bilan

Rq1 : dans le cas des systèmes isochores et homogènes, on peut définir l'**avancement volumique**

x (en mol.L^{-1}) : $x = \frac{\xi}{V}$