

Bruno Fosset | Jean-Bernard Baudin | Frédéric Lahitète

CHIMIE

PTSI

TOUT-EN-UN

2^e édition

DUNOD

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

© Dunod, 2021

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-083307-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

1	Transformation de la matière	1
1	Les états de la matière	1
1.1	États d'agrégation de la matière, notion de phase	1
1.2	Distinction microscopique entre états d'agrégation	2
1.3	Propriétés des gaz	3
1.4	L'état liquide	7
1.5	États solides	7
2	Les transformations de la matière	9
2.1	Transformation physique, exemples	9
2.2	Transformations chimiques	10
2.3	Description d'un système physico-chimique	17
3	Étude de la transformation chimique	22
3.1	Équilibre chimique, constante d'équilibre	22
3.2	Évolution d'un système vers l'équilibre chimique	26
3.3	Calcul des activités à l'équilibre	32
3.4	Cas des équilibres physiques, coefficient de partage	36
3.5	Cas des systèmes hétérogènes	38
3.6	Optimisation d'un procédé chimique	39
	Synthèse	47
	Exercices	49
	Corrigés	56
2	Cinétique chimique	65
1	Concepts fondamentaux de la cinétique chimique	65
1.1	Système considéré	65
1.2	Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif	66
1.3	Vitesse de réaction	67
1.4	Équation empirique de vitesse, notion d'ordre	68
1.5	Types de réactions chimiques	70
2	Méthodes expérimentales	71
2.1	Méthodes physiques et chimiques en cinétique	72
2.2	Exemples de méthodes physiques	74

TABLE DES MATIÈRES

3	Analyse des résultats expérimentaux	76
3.1	Méthode différentielle	77
3.2	Méthode des vitesses initiales	83
3.3	Méthode d'intégration	84
3.4	Temps de demi-réaction, temps de demi-vie	92
3.5	Analyse des données	93
4	Influence de la température sur la vitesse	94
4.1	Résultats expérimentaux	94
4.2	Équation d'ARRHENIUS	95
4.3	Autres facteurs influençant la vitesse des réactions	99
	Synthèse	100
	Exercices	102
	Corrigés	110
3	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	119
1	Structure des atomes	119
1.1	L'échelle atomique	119
1.2	Cadre théorique de la description de la structure des atomes	120
1.3	Les électrons dans les atomes	120
1.4	La classification périodique	121
1.5	Électronégativité des atomes	123
2	Association d'atomes : molécules et ions	124
2.1	Stabilité des structures polyatomiques ; énergie de liaison	124
2.2	Géométrie des molécules et des ions	125
3	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	126
3.1	Introduction : les modèles de la liaison chimique	126
3.2	Électrons de valence des atomes des blocs <i>s</i> et <i>p</i>	126
3.3	Octet des composés monoatomiques stables	126
3.4	Partage des électrons de valence ; symbolisme de LEWIS	126
3.5	Règle de l'octet	127
3.6	Symboles de LEWIS	127
3.7	Nombre total d'électrons et de paires de valence	128
3.8	Représentation de LEWIS des molécules simples	128
3.9	Liaisons multiples	129
3.10	Composés déficients en électrons	131
3.11	Charges formelles	131
3.12	Composés présentant des électrons non appariés	134
3.13	Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence	136
3.14	Molécules possédant des atomes du bloc <i>d</i>	138
3.15	Représentations de LEWIS et réactivité chimique	138
4	Mésomérie	139
4.1	Plusieurs représentations de LEWIS possibles	139
4.2	Délocalisation des électrons	139
4.3	Formes mésomères et structure électronique	140

4.4	Symbole de mouvement électronique	140
5	Polarité des molécules	143
5.1	Notion de moment dipolaire électrostatique	143
5.2	Moment dipolaire d'une distribution de charge	144
5.3	Moment dipolaire des molécules diatomiques	144
5.4	Molécules polyatomiques	145
5.5	Influence de la géométrie sur le moment dipolaire	145
	Synthèse	146
	Exercices	147
	Corrigés	152
4	Forces intermoléculaires	161
1	Existence de forces intermoléculaires	161
1.1	La nécessaire modélisation des systèmes étudiés	161
1.2	Interactions engageant un ion	162
1.3	Interactions entre un ion et un dipôle mobile	163
1.4	Interactions entre molécules polaires	163
1.5	Interactions entre molécules polaires et non polaires	164
1.6	Interaction de dispersion	166
1.7	Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion	167
1.8	Existence de la liaison hydrogène	168
1.9	Effets des différentes interactions intermoléculaires	169
2	Caractéristiques des solvants, dissolution	174
2.1	Caractéristiques d'un solvant	175
2.2	Dissolution d'un composé, solvatation	178
2.3	Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants	180
2.4	Propriétés de conduction électrique dans un solvant	181
2.5	Choix d'un solvant, chimie verte	186
3	Utilisations des solvants (extraction, purification)	186
3.1	Extraction liquide-liquide	187
3.2	Recristallisation	190
3.3	Chromatographie sur couche mince (CCM)	191
	Synthèse	193
	Exercices	195
	Corrigés	201
5	Le solide cristallin	207
1	La cristallographie	207
1.1	Aperçu historique	207
1.2	L'étude expérimentale des cristaux	208
2	Le cristal parfait	210
2.1	Définitions	210
2.2	Mailles	211
2.3	Motif	213

TABLE DES MATIÈRES

3	Origine de la cohésion des solides	214
3.1	Unité et diversité des solides	216
3.2	Cristaux métalliques	216
3.3	Cristaux ioniques	218
3.4	Cristaux covalents	220
3.5	Cristaux moléculaires	222
3.6	Validité des modèles structuraux	224
4	Cristaux métalliques	225
4.1	Définitions	226
4.2	Principe de construction des assemblages compacts	227
4.3	Structure cubique faces centrées (<i>c.f.c.</i>)	228
4.4	Assemblage non compact : structure cubique centrée (<i>c.c.</i>)	234
4.5	Les alliages	235
5	Cristaux covalents	238
5.1	Le diamant	238
5.2	Le graphite	241
6	Cristaux ioniques	243
6.1	Généralités	243
6.2	Structures AB	243
6.3	Structure type CsCl	245
6.4	Structure type NaCl	245
6.5	Structure type ZnS	246
7	Cristaux moléculaires	247
	Synthèse	250
	Exercices	252
	Corrigés	260
6	Équilibres acido-basiques – Titrages	273
1	Équilibres acido-basiques, généralités	273
1.1	Définitions préliminaires, constantes d'équilibre	273
1.2	Force d'un acide ou d'une base	278
1.3	Diagrammes de prédominance	280
1.4	Diagramme de distribution des espèces	281
1.5	Échange de proton H^+ : prévision du sens d'échange	284
2	Méthode de la réaction prépondérante	286
2.1	Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente	287
2.2	Mise en œuvre simplifiée de la méthode	287
2.3	Un premier exemple simple	289
3	État final d'équilibre : acides et bases	290
3.1	Monoacides et monobases forts dans l'eau	290
3.2	Acides faibles, bases faibles	290
4	État final d'équilibre : ampholytes, mélanges	294
4.1	Ampholyte (espèce amphotère)	294
4.2	Mélange acide faible/base conjuguée	295

5	Titrages acido-basiques	296
5.1	Généralités sur les titrages	296
5.2	Incertitudes en chimie des solutions	298
5.3	Suivi pH-métrique ou conductimétrique d'un titrage	303
5.4	Titration acide fort/base forte	304
5.5	Titration d'un acide faible par une base forte	311
5.6	Titration de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)	316
6	Mise en œuvre expérimentale et simulation, première étude d'un déchet minier acide	320
6.1	Expérience réalisée, résultats	321
6.2	Interprétation, incertitude par la méthode Monte-Carlo	322
6.3	Simulation du titrage d'un acide sulfurique au contact d'ions sulfure	324
	Synthèse	325
	Exercices	327
	Corrigés	335
7	Équilibres de solubilité	349
1	Équilibre hétérogène en solution aqueuse	349
1.1	Conditions d'existence d'un solide	349
1.2	Diagrammes d'existence/absence de solide	352
1.3	Un premier diagramme de distribution des espèces	353
1.4	Solubilisation d'un gaz	354
1.5	Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure	356
2	Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité	357
2.1	Exemple, mise en évidence	357
2.2	Généralisation, loi de modération	357
3	Intervention des réactions de complexation	358
3.1	Existence de complexes	358
3.2	Mise en évidence expérimentale	359
3.3	Généralisation, écriture de la réaction prépondérante	360
3.4	Application : solubilité en milieu complexant	361
3.5	Exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution	361
4	Influence du pH sur la solubilité	362
4.1	Loi de modération - Réaction prépondérante généralisée	362
4.2	Exemples	363
4.3	Cas des hydroxydes - Hydroxydes amphotères	365
5	Titrages par précipitation	372
5.1	Principe du titrage	372
5.2	Expression $pAg = f(v)$	374
5.3	Détermination du point équivalent, suivi du titrage	375
5.4	Titration de mélanges	377
5.5	Titration du mélange H_3O^+/Mg^{2+}	379
6	Mise en œuvre expérimentale	380
6.1	Résultats expérimentaux	380

TABLE DES MATIÈRES

6.2	Interprétation	381
	Synthèse	384
	Exercices	386
	Corrigés	394
8	Oxydoréduction	403
1	Généralités sur l'oxydoréduction	403
1.1	Transfert électronique, vocabulaire	403
1.2	Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	406
1.3	Nombres d'oxydation	408
1.4	Vocabulaire	414
2	Étude des piles	415
2.1	Définitions, structure d'une pile	415
2.2	Étude de la pile DANIELL	416
2.3	Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction	418
2.4	Application à la pile DANIELL, capacité d'une pile	422
3	Types d'électrodes	424
3.1	Électrodes de première espèce	424
3.2	Électrodes de deuxième espèce	426
3.3	Électrodes de troisième espèce	428
4	Prévision du sens de réaction	429
4.1	Diagrammes de prédominance ou d'existence	429
4.2	Tracé d'un diagramme de distribution (répartition)	431
4.3	Prévision du sens d'échange d'électrons, calculs de K_T°	433
4.4	Stabilité d'un nombre d'oxydation	438
4.5	Détermination d'un potentiel standard inconnu	439
5	Titrages par réaction d'oxydoréduction	443
5.1	Titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}	443
6	Mise en œuvre expérimentale	448
6.1	Buts, expériences réalisées	448
6.2	Exploitations des expériences réalisées	452
	Synthèse	458
	Exercices	460
	Corrigés	467
9	Diagrammes potentiel-pH	477
1	Tracé du diagramme E -pH de l'eau	477
1.1	Convention de tracé	478
1.2	Diagramme E -pH de l'eau, tracé du diagramme	479
2	Diagramme E -pH du fer	481
2.1	Conventions, diagramme de situation	481
2.2	Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent	485
2.3	Utilisation du diagramme	487
3	Diagramme E -pH du zinc	490

3.1	Conventions, diagramme de situation	490
3.2	Équations des frontières	492
3.3	Utilisation du diagramme	493
4	Diagramme <i>E</i> -pH du cuivre	494
4.1	Conventions, diagramme de situation	494
4.2	Équations des frontières	495
5	Utilisation : analyse d'un protocole expérimental	499
5.1	Protocole expérimental et résultat obtenu	499
5.2	Interprétation, lecture de diagrammes <i>E</i> -pH	500
	Synthèse	503
	Exercices	504
	Corrigés	513
	Index des scripts Python	521
	Index	523

Avant-propos

Aux lecteurs.

L'avant-propos est le moment pour les auteurs de s'adresser directement aux futurs lecteurs. Nous souhaitons ici à la fois vous faire partager notre vision de la discipline et vous donner quelques éléments pour le meilleur usage de ce livre.

La part de la chimie dans le programme de physique et chimie de la filière PTSI est modeste et le volume horaire associé l'est aussi. La chimie partage avec les autres disciplines scientifiques des critères de méthodes et d'exigences et possède bien sûr ses spécificités. À l'instar de la physique, elle a pour objectif la description de certains éléments du monde réel. Son développement a été notable à partir du XVIII^e siècle. D'abord science descriptive, la chimie s'est appuyée sur des modèles issus de la physique macroscopique comme la thermodynamique pour modéliser le comportement des systèmes sièges d'une ou plusieurs réactions chimiques. Avec les révolutions scientifiques du début du XX^e siècle (structure des atomes et molécules, structure des solides, spectroscopie, mécanique quantique), le niveau de description du monde chimique est désormais microscopique, à l'échelle des atomes, ions et molécules. Nous vous encourageons à ne pas considérer la chimie avec condescendance, ceci d'autant plus que les frontières entre physique et chimie ne sont pas clairement définies et que de larges domaines sont partagés entre ces deux disciplines.

La chimie utilise donc des modèles de description qui s'appuient sur des lois générales dont vous devrez maîtriser les énoncés, les domaines et conditions d'application. Ces modèles sont des schématisations du monde réel et cherchent à le décrire de façon en général approchée. Votre démarche pourra vous conduire à évaluer l'écart qui existe souvent entre la modélisation et la réalité.

L'ouvrage que nous vous proposons traite du programme de la classe de PTSI. Vous abordez une nouvelle approche de la chimie et vous allez découvrir que cette discipline nécessite la maîtrise de nombreux outils. Comme la plupart des disciplines scientifiques, elle s'appuie sur une description mathématique. Vous serez donc conduits à une connaissance et une maîtrise raisonnable des outils mathématiques nécessaires. En tant que science de description du réel, vous pourriez être conduits à apprécier la validité des modèles utilisés. Il faudra donc apprendre à analyser de façon critique les résultats d'expériences et à proposer des façons de tester la validité des prédictions. Il est aussi important d'être capable d'apprécier de façon globale le comportement d'un système chimique. Cela impose d'acquérir assez rapidement des ordres de grandeur de paramètres couramment rencontrés : énergies caractéristiques, longueurs d'onde, distances caractéristiques.

Le programme est divisé en neuf chapitres. Chaque chapitre s'organise en plusieurs parties. Après une introduction, le cours est présenté d'une façon que nous avons souhaitée approfondie et documentée. Les définitions importantes sont encadrées. Certains commentaires et certaines remarques sont repérés par une loupe () et certaines erreurs fréquentes sont signalées par un petit symbole ()

Nous vous encourageons à travailler de façon approfondie le contenu du cours : une simple lecture superficielle est évidemment insuffisante. Les notions exposées sont tout de suite mises en pratique, en continu, lors d'exercices résolus présentés au fil du cours et indiqués par un filet grisé en marge. Les scripts Python présentés dans l'ouvrage ont été testés par les auteurs et sont accompagnés de commentaires pour en faciliter la compréhension. Nous vous invitons à tester vous-mêmes les scripts afin de maîtriser la programmation. Une partie intitulée « Synthèse » se propose ensuite de faire le point sur les savoirs et savoir-faire qui sont censés être maîtrisés. La partie « S'entraîner » est constituée d'abord d'un questionnaire qui vous permet une première appréciation de votre maîtrise de ces nouvelles notions. Viennent ensuite des énoncés d'exercices et problèmes pour la plupart issus d'épreuves écrites et orales. Nous vous encourageons à chercher de façon approfondie les exercices et problèmes proposés et surtout à ne pas vous contenter d'un survol rapide des corrigés qui vous sont proposés.

Nous espérons que vous partagerez notre intérêt, voire notre passion pour la chimie.

Bon travail et bonne réussite.

Les auteurs.

« Mode d'emploi » d'un chapitre

Une introduction présente le sujet traité et le plan suivi.

Forces intermoléculaires et propriétés des solvants

4

Les **liaisons physiques** résultent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre molécules, atomes ou ions distincts, par opposition à la liaison chimique qui s'exerce entre atomes dans la molécule (ou l'ion). L'intensité des liaisons physiques est moindre que celle des liaisons covalentes, mais leur portée s'étend sur de grandes distances pouvant atteindre l'intégralité d'un milieu. Nous étudions dans ce chapitre l'existence des interactions physiques, en abordant notamment le cas particulier important de la **liaison hydrogène**. Nous développerons comment la présence de liaisons physiques explique la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Les solvants moléculaires sont étudiés ici, en abordant un

Les définitions importantes sont encadrées, certaines remarques sont repérées par une loupe et certaines erreurs fréquentes sont signalées par un symbole de danger.

Définition

La **viscosité** d'un liquide est une mesure de la résistance du liquide à l'écoulement.



Sauf avis contraire, tous les gaz considérés dans les problèmes et les exercices sont des gaz parfaits.



Dans cette équation, il faut prendre garde à utiliser un système cohérent d'unités. La pression est exprimée en Pa (pascal), le volume est exprimé en m^3 et la température est exprimée en K (kelvin).

Une synthèse détaille les savoirs, savoir-faire et mots-clés à maîtriser...

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Définir les termes liaison polarisée, liaison polarisable.
- Définir les termes nucléophile, électrophile, nucléofuge.
- Les règles du formalisme des flèches de mécanisme.
- Définir une réaction de substitution nucléophile aliphatique et une réaction de β -élimination.
- Les mécanismes limites S_N1 et S_N2 , les lois de vitesse associées et le déroulement stéréochimique.
- Les diagrammes d'énergie associés aux mécanismes S_N1 , S_N2 , $E1$ et $E2$.
- Les facteurs influençant la stabilité des carbocations.

Une « activité Python » spécifique peut compléter les applications Python présentes dans le chapitre.

Activité Python : utilisation de simulations numériques en cinétique chimique : étude du craquage thermique de l'éthane

La description des transformations chimiques en terme de mécanismes réactionnels a été une étape importante dans la compréhension des réactions chimiques. C'est aussi l'une des premières tentatives de passage d'une description macroscopique à une échelle microscopique. Nous analysons dans l'étude suivante la démarche qui vise à trouver, à partir le comportement macroscopique d'un système chimique décrit par une succession d'actes élémentaires, censés représenter les résultats de collisions au niveau microscopique.

En plus des exercices résolus se trouvant au sein du cours, des tests ainsi que des exercices dont la difficulté est traduite par des étoiles sont proposés en fin de chapitre.

6.1 Étude d'une substitution nucléophile (concours ENSIETA) (★★)

Dans certaines conditions, le (*R*)-1-bromo-1-phényléthane traité par le méthanolate de sodium ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$) en solution diluée dans le méthanol, donne un mélange de 77,5 % de stéréoisomère *S* et 22,5 % du même stéréoisomère *R* par un processus de substitution nucléophile.

1. Représenter les deux stéréoisomères du produit (représentation de CRAM).
2. Que peut-on conclure quant au mécanisme de la réaction ?
3. Évaluer la part relative des processus impliqués dans cette réaction.

Tous les exercices sont entièrement corrigés.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.B ; 2.B (l'atome d'azote d'un sel d'ammonium quaternaire) ; 3.A ; 4.B ; 5.A ; 6.B ; 7.A ; 8.A ; 9.C ; 10.B ; 11.A ; 12.A ; 13.A ; 14.B.

15.1 Racémisation

En milieu acide, l'alcool se protone. Le départ d'une molécule d'eau se traduit par la formation d'un carbocation qui présente un plan de symétrie (le plan défini par le carbone portant la charge positive et les trois atomes qui lui sont liés). L'eau se comporte comme un nucléophile vis-à-vis du carbone électrophile du carbocation pour redonner l'alcool. Le nucléophile arrive de façon équiprobable par une face ou l'autre : il y a donc racémisation.



Transformation de la matière

La matière est naturellement présente de façon courante sous forme solide, liquide ou gazeuse et ces états de la matière possèdent des propriétés physiques propres que nous nous attacherons à décrire. À de très hautes températures (typiquement plusieurs millions de degrés), les constituants de l'atome se séparent, noyaux et électrons se déplacent indépendamment et forment un mélange globalement neutre : on parle alors de plasma. Ce quatrième état de la matière, que l'on retrouve dans les étoiles et le milieu interstellaire, constitue la majorité de notre univers (autour de 99 %). Sur Terre, on ne le rencontre pas à l'état naturel mais on le produit artificiellement en appliquant des champs électriques suffisamment puissants pour séparer le noyau de ses électrons dans les gaz.

La matière subit des transformations de façon permanente, celles-ci peuvent être de nature **physique** (changement d'état physique) ou **chimique** (modification de l'enchaînement des atomes au sein des entités chimiques présentes). Nous introduirons les grandeurs permettant la description d'un système (composition du système).

La transformation chimique revêt une importance particulière, en raison de l'étendue de son champ d'application : élaboration de nouveaux matériaux, utilisation de l'énergie libérée par la réorganisation des atomes. Une **équation chimique** permet de rendre compte de l'évolution constatée à l'occasion de la transformation chimique. L'**avancement** évalue l'état d'évolution du système siège d'une réaction chimique dont l'équation est donnée. Nous étudierons ici l'évolution d'un système lors d'une transformation chimique, en nous attachant à déterminer l'état final du système. L'issue d'une transformation chimique peut correspondre à l'**équilibre chimique** ou à une situation **hors équilibre chimique** (cas des transformations totales). L'utilisation du langage de programmation Python sera présenté, il permet de déterminer facilement l'état final d'un système siège d'une transformation chimique.

1 Les états de la matière

1.1 États d'agrégation de la matière, notion de phase

L'eau H_2O peut être observée de façon courante dans **trois états d'agrégation différents** : la glace (eau solide), l'eau liquide et la vapeur d'eau. La transformation de l'un de ces états en un autre peut être facilement observée. Par exemple en élevant la température du corps pur H_2O , la glace fond à $0\text{ }^\circ\text{C}$ et l'eau liquide bout (vapeur d'eau) à $100\text{ }^\circ\text{C}$ (sous pression atmosphérique). Toutes les espèces chimiques peuvent exister sous ces trois états d'agrégation, même si les

conditions d'observation (pression et température) ne sont pas toujours facilement accessibles à l'expérience. Nous résumons ci-après (figure 1.1) les noms des différents changements d'état d'agrégation de la matière.

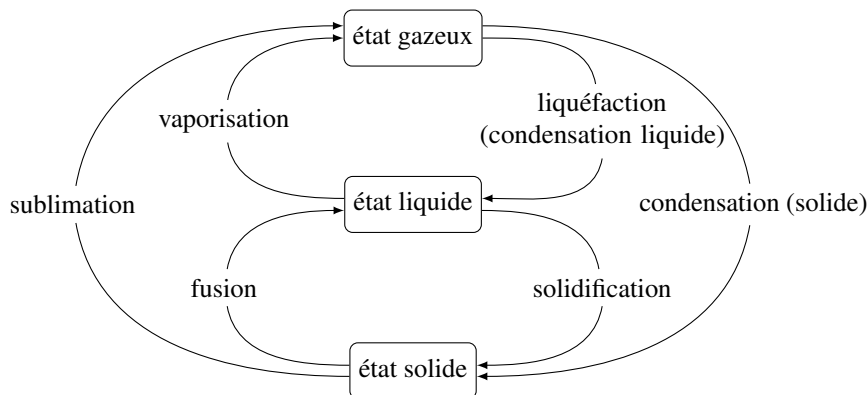


FIGURE 1.1 – Les différents changements d'état de la matière

Définition

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

Nous parlerons donc de **phase** gazeuse, liquide ou solide d'un corps ou bien des différentes phases solides d'un corps. Par exemple, le phosphore P est rencontré sous forme d'une première phase solide (phosphore noir) ou d'une deuxième phase solide (phosphore blanc). Le phosphore blanc est une phase solide du phosphore, de couleur blanche, très fortement inflammable et dégageant alors des vapeurs corrosives. Le phosphore noir est une phase solide du phosphore, de couleur noire, très peu réactive.

1.2 Distinction microscopique entre états d'agrégation

Il n'est pas forcément évident de distinguer à l'échelle microscopique les différents états d'agrégation de la matière, en particulier l'état liquide et l'état gazeux. Dans un **solide cristallisé**, il existe un **ordre de position** : chaque atome, ion ou molécule occupe une position bien définie. Il existe aussi un **ordre d'orientation** pour les édifices polyatomiques : les molécules ou les ions occupent une direction fixe, il n'y a pas de libre rotation. Les ordres de position et d'orientation sont observés sur des distances très grandes devant les distances intermoléculaires ou interatomiques. Ainsi, dans la glace, on trouve des molécules d'eau qui occupent des positions bien précises les unes par rapport aux autres, et qui s'orientent réciproquement de façon définie et prévisible, sur des distances qui peuvent dépasser 1000 fois la distance entre deux molécules voisines. À l'**état fluide**, il n'y a pas d'ordre de position ni d'orientation à grande distance. Connaître l'environnement d'une molécule d'eau de référence ne permet pas de savoir ce qui est observé à quelques diamètres moléculaires de distance.

La différence entre l'**état liquide** et l'**état gazeux** peut se faire microscopiquement par la comparaison de deux distances :

- la distance a caractéristique d'une molécule ;
- la distance moyenne d entre deux molécules.

Si $d \gg a$, on rencontre des molécules à l'état gazeux, tandis que si $d \approx a$, on rencontre des molécules à l'état liquide (les molécules sont alors en contact). Il existe différentes situations d'ordre entre **état solide cristallisé** (ordre de position et d'orientation) et **état fluide** (désordre de position et d'orientation). On observe ainsi l'existence de **cristaux plastiques** pour lesquels il existe un ordre de position mais un désordre d'orientation (les molécules tournent sur elles-mêmes). Il s'agit d'une phase intermédiaire entre le solide et le liquide. On observe aussi l'existence de **cristaux liquides** pour lesquels il existe un ordre d'orientation, mais une mobilité possible des molécules (absence d'ordre de position).

1.3 Propriétés des gaz

Définition

Un **gaz** est une substance fluide qui occupe uniformément tout contenant.

Un gaz se **comprime** facilement et se **mélange complètement** avec tous les autres gaz. Une des propriétés les plus évidentes de cet état physique (et de l'état fluide de façon générale) est la suivante : un gaz exerce une **pression** sur son environnement.

Caractère moléculaire des gaz, modèle cinétique

Les propriétés caractéristiques des gaz permettent de construire un **modèle du gaz** à l'échelle moléculaire :

- un gaz se dilate pour immédiatement occuper tout contenant : les interactions entre molécules sont *a priori* de faible intensité, et la vitesse de déplacement des molécules est importante ;
- un gaz est facilement compressible : il existe un grand espace entre molécules de gaz (on observe bien $d \gg a$ avec a la distance caractéristique d'une molécule et d la distance moyenne entre deux molécules).

Le modèle prenant en considération ces propriétés est le **modèle cinétique**. Il décrit le gaz comme un ensemble de molécules éloignées se déplaçant sans cesse de façon aléatoire. La température du gaz est liée à la vitesse moyenne des molécules du gaz. Plus la température est élevée, plus les molécules du gaz s'agitent à vitesse importante.

Pression d'un gaz

La pression p est le rapport de la force F exercée par le gaz à la surface s sur laquelle elle s'exerce :

$$p = \frac{F}{s}.$$

La pression exercée par un gaz sur une surface provient des collisions de ses molécules avec la surface. La pression exercée par l'atmosphère est mesurée par un **baromètre**. La

pression à l'intérieur d'une enceinte est mesurée par un **manomètre**. L'unité du système international (S.I.) pour la pression est le pascal (Pa) : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$. Il est parfois commode d'utiliser le bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) qui est représentatif de la pression atmosphérique à altitude nulle.

Modèle du gaz parfait, équation d'état

Le gaz parfait est un **modèle de gaz** qui suppose que les molécules de gaz sont **sans interaction** les unes avec les autres, plongées dans un milieu **homogène** et **isotrope**. Le modèle sera d'autant mieux vérifié que l'on a de bonnes raisons de penser que les forces entre molécules de gaz sont de faible intensité. Les interactions entre molécules sont étudiées au chapitre 4 (*Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*).

Les molécules gazeuses sont supposées dépourvues de **volume propre** (le volume occupé par les molécules, dit volume propre, est négligeable devant le volume disponible). Dans le modèle du gaz parfait, il existe une relation, dite **équation d'état des gaz parfaits**, liant pression p , volume V , température T et quantité de matière n^{gaz} du gaz :

$$pV = n^{\text{gaz}}RT$$

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



Dans cette équation, il faut prendre garde à utiliser un système cohérent d'unités. La pression est exprimée en Pa (pascal), le volume est exprimé en m^3 et la température est exprimée en K (kelvin).

L'équation des gaz parfaits est considérée comme une loi limite, elle exprime le comportement vers lequel les gaz réels tendent à basse pression et température élevée. Notons que les gaz obéissent assez bien à cette équation lorsque la pression est inférieure à 10^5 Pa , de sorte que l'hypothèse d'un comportement de gaz parfait n'occasionne généralement que de faibles erreurs.



Sauf indication contraire, tous les gaz considérés dans les problèmes et les exercices sont des gaz parfaits.

Exercice résolu

Pression exercée par un gaz

Calculer la pression exercée par 1,25 g de diazote N_2 contenu dans un flacon de volume $V_0 = 250 \text{ mL}$ à la température $\theta = 20^\circ \text{C}$ (masse molaire du diazote $M = 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Réponse :

La quantité de matière gazeuse est calculée par :

$$n^{\text{gaz}} = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = 4,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La température en kelvin est calculée par : $T = \theta + 273,15 \approx 293 \text{ K}$.

L'application de l'équation d'état des gaz parfaits fournit :

$$p = \frac{n^{\text{gaz}} RT}{V_0} = \frac{4,46 \cdot 10^{-2} \times 8,31 \times 293}{250 \cdot 10^{-6}} = 434 \cdot 10^3 \text{ Pa.}$$

Définition

Le **volume molaire** V_m^* d'un corps pur est le volume occupé par mole de constituant chimique pur.

Dans le cas d'un gaz parfait pur, le volume molaire s'exprime par :

$$V_m^* = \frac{V}{n^{\text{gaz}}} = \frac{RT}{p}.$$

Application numérique : dans le cas d'un gaz parfait pur, pour :

$\theta = 0 \text{ °C}$ (273,15 K) et $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (pression atmosphérique), $V_m^* = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\theta = 25 \text{ °C}$ (298,15 K) et $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (pression atmosphérique), $V_m^* = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Il est souhaitable de retenir l'ordre de grandeur de ce résultat (vingtaine de litres).

Mélange de gaz parfaits, pression partielle

Nous envisageons ici le mélange de plusieurs gaz parfaits constituant un **mélange parfait de gaz parfaits**. Dans un mélange parfait de gaz parfaits, le mélange de gaz est un gaz parfait et chaque gaz exerce une pression propre égale à celle qu'il exercerait s'il était seul dans le conteneur. Dans le cas du mélange parfait de deux gaz parfaits, nous observons :

$$p = p_1 + p_2 = \sum_{i=1}^{i=2} p_i.$$



Pour observer un mélange parfait de gaz parfaits, il ne suffit pas de mélanger deux gaz parfaits : ainsi le mélange de HCl(g) supposé gaz parfait avec $\text{NH}_3(\text{g})$ supposé gaz parfait n'engendre pas un gaz parfait. En effet, on observe une réaction chimique (réaction acido-basique) conduisant à la formation de cristaux de chlorure d'ammonium NH_4^+Cl^- .

Définition

La **pression** p_i exercée par le gaz n° i considéré individuellement est appelée **pression partielle** du gaz n° i .

Dans le cas du mélange de deux gaz (quantité de matière n_1^{gaz} et n_2^{gaz}) dans une enceinte de volume V à la température T , chaque gaz obéit à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p_1 = \frac{n_1^{\text{gaz}} RT}{V} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{n_2^{\text{gaz}} RT}{V}.$$

Ainsi :

$$p = p_1 + p_2 = \frac{(n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}) RT}{V} = \frac{n^{\text{gaz}} RT}{V}$$

avec n^{gaz} la quantité de matière totale gazeuse. Le rapport $\frac{p_i}{p}$ s'exprime par :

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_1^{\text{gaz}} \quad \text{et} \quad \frac{p_2}{p} = \frac{n_2^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_2^{\text{gaz}}.$$

Les grandeurs x_1^{gaz} et x_2^{gaz} sont appelées **fractions molaires** en gaz 1 ou 2 dans le mélange gazeux. Nous remarquons que $x_1^{\text{gaz}} + x_2^{\text{gaz}} = 1$. Les grandeurs x_i^{gaz} sont sans dimension, leur rôle sera développé et généralisé aux phases autres que les phases gazeuses plus loin dans le chapitre.

Nous généralisons au mélange de N gaz constituant un mélange parfait de gaz parfaits les relations mises en évidence dans le cas du mélange de deux gaz. Dans le cas d'un mélange de N gaz parfaits, nous retiendrons les relations suivantes :

$$p = \sum_{i=1}^{i=N} p_i \quad \text{avec :} \quad p_i = \frac{n_i^{\text{gaz}} RT}{V} = x_i^{\text{gaz}} p \quad \text{et} \quad x_i^{\text{gaz}} = \frac{n_i^{\text{gaz}}}{\sum_{i=1}^{i=N} n_i^{\text{gaz}}}.$$

Exercice résolu**Composition d'un 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 :

$$p = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2)$$

tandis que la pression après disparition du dioxygène s'écrit $p' = p(\text{N}_2)$. Il vient donc dans le mélange initial :

$$x_{\text{N}_2}^{\text{gaz}} = \frac{p(\text{N}_2)}{p} = \frac{p'}{p} \quad \text{et} \quad x_{\text{O}_2}^{\text{gaz}} = 1 - x_{\text{N}_2}^{\text{gaz}}.$$

Application numérique : $x_{\text{N}_2}^{\text{gaz}} = 0,649$ et $x_{\text{O}_2}^{\text{gaz}} = 0,351$.

1.4 L'état liquide

Caractéristiques physiques de l'état liquide

L'état liquide possède une **faible compressibilité**, un manque de rigidité et une masse volumique élevée par rapport à un gaz. Ainsi dans le cas de l'eau liquide, le passage d'une pression égale à 1 bar à une pression égale à 2 bar ne réduit que faiblement le volume d'eau (environ 0,01 %).

Il existe au sein de la phase liquide des forces attractives qui maintiennent les molécules proches les unes des autres (forces de cohésion type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène, voir chapitre 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*). L'état liquide est un état **fluide condensé, désordonné** sur une grande distance : même s'il peut arriver que quelques molécules s'organisent de façon régulière sous l'effet des forces de cohésion (forces attractives entre molécules), les molécules d'un liquide possèdent encore une certaine mobilité les unes par rapport aux autres.

1.5 États solides

Le refroidissement d'un liquide conduit à sa solidification.

Solide cristallin

Dans un **solide cristallin**, 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**. Il est possible de déterminer expérimentalement la position des atomes, ions ou molécules dans un solide cristallin en dirigeant des rayons X sur le cristal. Les électrons de la matière qui reçoivent ces ondes électromagnétiques réémettent des ondes et le signal reçu par l'observateur contient des informations exploitables qui permettent de déterminer la position des atomes dans le solide. Les solides cristallins peuvent être classés en fonction des forces qui unissent les particules dont ils sont constitués.

- Cristaux métalliques : un **solide métallique** est cristallin. La liaison métallique peut être appréhendée en première approximation par l'interaction coulombienne attractive entre les électrons de valence (électrons externes) des atomes métalliques, délocalisés sur la totalité du système cristallin et les ions métalliques positifs résultant du détachement des électrons de valence à partir des atomes du métal.

- Cristaux ioniques : la cohésion d'un **solide ionique** peut s'expliquer par l'attraction électrostatique entre des ions de charges opposés. Dans un cristal ionique, chaque ion est entouré par des ions de charge opposée.
- Cristaux moléculaires : un **solide moléculaire** est constitué par des molécules neutres liées par des forces attractives de type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène (voir chapitre 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*).
- Cristaux covalents : un **solide covalent** (ou macrocovalent) est constitué par des particules maintenues ensemble par liaisons covalentes. Le carbone solide, à l'état de diamant ou de graphite, est un exemple de ce type de structure.

Le solide cristallin donne lieu à une étude précise (voir chapitre 5, *Solide cristallin*).

Existence de variétés allotropiques

Ce paragraphe est en lien direct avec le paragraphe précédent. Certains solides peuvent exister sous plusieurs formes cristallines aux propriétés physiques pouvant se révéler très différentes alors que la seule modification structurale provient de la disposition spatiale relative des atomes de la phase solide. On parle de **variétés allotropiques**, formes allotropiques, ou allotropes. Les espèces chimiques présentant la propriété d'exister sous plusieurs variétés allotropiques sont dites **polymorphes**.

Ainsi, le carbone solide peut exister notamment sous forme de diamant ou de graphite. Le diamant est un matériau d'une très grande dureté, isolant électrique, utilisé par exemple comme abrasif durable ou couche protectrice des trépan (forets dans l'industrie pétrolière). Le graphite est un solide noir, conducteur électrique, utilisé par exemple dans les mines de crayons. Dans les cristaux métalliques, il peut exister plusieurs variétés allotropiques d'un même élément chimique. Elles sont en général repérées par une lettre grecque. On rencontre ainsi le fer α et le fer γ qui se distinguent par l'arrangement des atomes dans le cristal.

Solide amorphe

Lorsqu'on refroidit rapidement un liquide visqueux, on assiste à la formation d'une structure rigide avant que les molécules n'aient eu le temps de s'orienter de façon régulière et ordonnée. Il s'agit d'un **liquide désordonné figé** par le froid. De tels matériaux sont appelés **solides amorphes**, ou **solides vitreux**. Les solides amorphes se distinguent par l'absence d'un point de fusion net. Un exemple typique de solide de ce type est le verre, obtenu par solidification de la silice fondue. De nombreux polymères donnent lieu à l'état solide à la formation de solides amorphes.

Solide semi-cristallin

La situation du solide semi-cristallin peut être observée dans le cas de phases solides polymères. En effet, la majorité des polymères est incapable de former un solide entièrement cristallin et présente une phase solide intermédiaire entre le solide cristallin et le solide amorphe. Cet état est appelé **état semi-cristallin**.

Le **taux de cristallinité** massique (x_m) correspond à la masse de polymère à l'état cristallin

(m_c) rapportée à la masse totale de polymère (m_t) :

$$x_m = \frac{m_c}{m_t}.$$

Lorsque le taux de cristallinité est faible, il se forme des domaines de petites dimensions appelés **cristallites** dispersés dans une matrice amorphe. Ces cristallites correspondent à l'arrangement régulier et ordonné des molécules de polymères. Lorsque le taux de cristallinité est élevé, les zones cristallines s'organisent sous forme de lamelles, la phase amorphe étant rejetée en dehors de ces zones lamellaires.

2 Les transformations de la matière

2.1 Transformation physique, exemples

Définition

On appelle **transformation physique** une transformation de l'état physique sans modification de la structure moléculaire ou nucléaire.

Tout changement de phase courant et très facilement observable du type ébullition, fusion ou sublimation est un exemple de transformation physique. Nous fournissons ci-après quelques exemples de transformations physiques moins couramment observables.

Transition vitreuse

Par refroidissement d'un liquide au-dessous de sa température de fusion, la cristallisation peut dans certains cas être évitée si on refroidit le liquide suffisamment rapidement. Le système reste liquide à une température inférieure à la température de fusion. On parle de **liquide surfondu**.

Si on diminue encore la température du système, sa viscosité augmente très fortement et il devient solide (le système se fige). Le système est dans un état appelé **état vitreux**. La transformation du liquide en solide vitreux est la **transition vitreuse**, elle est observée dans des systèmes extrêmement variés : liquides organiques ou inorganiques, protéines, polymères...

Transition entre deux allotropes métalliques : recalescence du fer

Le fer peut exister à l'état solide sous plusieurs formes cristallines : au-dessous de 906 °C, il est sous la variété α tandis qu'au-dessus de cette température la variété stable correspond à la variété γ , plus dense que la variété α . On peut montrer expérimentalement la transition entre variétés allotropiques par une expérience simple. Un fil de fer est tendu entre deux potences ; on lui suspend en son milieu une masselotte d'une dizaine de grammes. Les extrémités sont reliées par des connexions à une alimentation électrique, ce qui permet de faire passer un courant de forte intensité dans le fil (de l'ordre de 20 A).

Au fur et à mesure que la température augmente par effet JOULE, le fil se dilate. Comme sa section reste constante, la longueur du fil augmente et la masse descend. Le chauffage est poursuivi jusqu'à ce que le fil devienne rouge, afin d'atteindre une température supérieure à 906 °C. En arrêtant le passage du courant dans le fil, le fil commence à refroidir et se contracte. On voit la masse remonter jusqu'à la température de 906 °C, pour laquelle le fer change de

forme allotropique pour passer de la variété γ à la variété α moins dense. Le fil se dilate et la masse redescend alors brusquement. En poursuivant la diminution de température, on constate enfin que le fil recommence à se contracter régulièrement et la masse remonte.

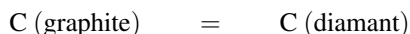
Transition entre deux allotropes métalliques : peste de l'étain

La forme stable de l'étain dans les conditions habituelles de température est l'étain blanc $\text{Sn}(\beta)$. Il s'agit d'un métal blanc largement utilisé. Au-dessous de 12 °C, la forme cristalline $\text{Sn}(\beta)$ devient instable. La forme stable est alors l'étain gris $\text{Sn}(\alpha)$. En présence d'un germe, l'étain blanc se transforme alors en étain gris. Cette transformation s'accompagne d'une diminution importante de la densité, et donc d'une augmentation du volume : l'objet subissant la transformation se fissure, puis devient pulvérulent. Les germes susceptibles de permettre la transition n'existent généralement pas à température positive, ce qui permet la conservation d'objets en étain blanc, la transformation de la forme β en forme α étant très lente.

Le contact par grand froid avec un grain de poussière d'étain gris (germe dont la présence accélère considérablement la vitesse de la transformation $\text{Sn}(\beta) \rightarrow \text{Sn}(\alpha)$) provoque une brusque transition physique entre l'étain blanc et l'étain gris, réduisant en poussière l'objet subissant le phénomène. Ce phénomène est connu sous le nom de peste de l'étain. On raconte que cette peste de l'étain est intervenue durant la retraite de Russie des troupes napoléoniennes, les boutons en étain des uniformes des soldats, ainsi que leur vaisselle ayant été réduits en poussière.

Transition entre deux allotropes du carbone

Le principe de synthèse du diamant artificiel repose sur la transformation physique :



rendue possible à forte température et à forte pression. On utilise une énorme presse hydraulique, permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 60 000 bar, avec une température voisine de 1400 °C.

2.2 Transformations chimiques

Définition

À l'occasion d'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.

Il est important de ne pas oublier qu'à l'occasion d'une transformation chimique, les atomes ne sont ni détruits ni créés. Une équation dite **équation chimique**, **équation-bilan**, ou plus simplement **bilan** traduit la réorganisation des atomes observée.

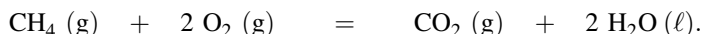
Bilan d'une transformation chimique, nombres stœchiométriques

L'équation-bilan informe sur :

- la nature des **réactifs** (formule chimique et état physique) placés à gauche du bilan (à gauche d'un signe $=$);

- la nature des **produits** (formule chimique et état physique) placés à droite du bilan (à droite d'un signe =);
- les **proportions** dans lesquelles les réactifs réagissent et les **proportions** dans lesquelles les produits se forment.

Remarquons ici que nous supposons implicitement que la réaction chimique est écrite dans le sens d'observation des évolutions : les espèces dont on observe la disparition sont regroupées dans la catégorie réactifs et les espèces dont on observe la formation sont regroupées dans la catégorie produits. Ce choix d'écriture, même s'il n'est pas obligatoire, est évidemment le plus fréquent. Une équation-bilan est convenablement **équilibrée** lorsqu'on observe le même nombre de chaque type d'atomes de chaque côté du signe = qui sépare les réactifs et les produits. Le choix des nombres stœchiométriques qui satisfont ce critère comporte une part d'arbitraire : toute multiplication par un même nombre de l'ensemble des nombres stœchiométriques conduit à un nouvel ensemble qui convient pour décrire la transformation de la matière. À titre d'exemple, nous proposons l'équation-bilan suivante (réaction de combustion du méthane) :



Nous remarquons que l'état physique des participants est précisé entre parenthèses : cela revient à ajouter entre parenthèses la phase à laquelle appartient l'espèce chimique. Ainsi (g) signifie gaz, (s) signifie solide, (ℓ) signifie liquide, et (aq) est utilisé pour désigner une espèce soluté en solution dans le solvant eau. De façon générale, une équation-bilan s'écrit sous la forme générale :

$$\bar{v}_1 A_1 + \bar{v}_2 A_2 + \dots + \bar{v}_{k-1} A_{k-1} = \bar{v}_k A_k + \dots + \bar{v}_N A_N.$$

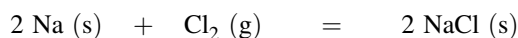
Les coefficients $\bar{v}_i$ sont les **nombres stœchiométriques** (ou **coefficients stœchiométriques**) **arithmétiques** (toujours positifs). Parmi les espèces chimiques notées ici A_i , il est usuel de distinguer celles du membre de gauche (i compris entre 1 et $k-1$), appelées **réactifs** (et parfois réactants) de celles du membre de droite (i compris entre k et N), appelées **produits**. Afin d'introduire mathématiquement cette distinction (deux catégories), il est usuel d'introduire des **nombres stœchiométriques** (ou **coefficients stœchiométriques**) **algébriques** (affectés d'un signe) v_i tels que :

$$\begin{aligned} v_i &= \bar{v}_i & \text{si} & \quad i \geq k \text{ (pour les produits);} \\ v_i &= -\bar{v}_i & \text{si} & \quad i < k \text{ (pour les réactifs).} \end{aligned}$$

Cette algébrisation des coefficients permet l'écriture de l'équation-bilan sous la forme :

$$0 = \sum_i v_i A_i$$

avec A_i le constituant chimique intervenant dans le bilan avec le **nombre stœchiométrique** (ou coefficient stœchiométrique) **algébrique** v_i . À titre d'exemple nous proposons le bilan :



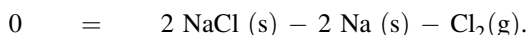
et nous indiquons les valeurs des **nombre stœchiométriques** (ou coefficients stœchiométriques) **arithmétiques** :

$$\bar{v}(\text{NaCl}) = 2 \quad ; \quad \bar{v}(\text{Na}) = 2 \quad ; \quad \bar{v}(\text{Cl}_2) = 1.$$

Les **nombre stœchiométriques** (ou coefficients stœchiométriques) **algébriques** sont égaux à :

$$v(\text{NaCl}) = 2 \quad ; \quad v(\text{Na}) = -2 \quad ; \quad v(\text{Cl}_2) = -1.$$

Le bilan proposé est équivalent à un bilan écrit sous la forme :



Avancement de la réaction, existence d'un réactif limitant

Pour traduire l'évolution d'un système chimique subissant une transformation chimique, on introduit une grandeur notée ξ , appelée **avancement de la réaction**, homogène à une quantité de matière. Le système avant évolution est préparé par introduction des quantités de matière n_i^0 en chacun des constituants A_i . La grandeur :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{v_i}$$

avec n_i quantité de matière en constituant A_i observée lors de la mesure de l'avancement ξ et v_i **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant A_i est indépendante du constituant A_i participant au bilan étudié, et rend compte de la progression de la réaction.

Nous retiendrons la relation (équivalente) fournissant la quantité de matière en constituant A_i en fonction de l'avancement sous la forme :

$$n_i = n_i^0 + v_i \xi.$$



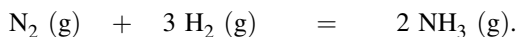
Le choix des quantités de matière initiales n_i^0 est à la libre convenance de l'opérateur, et ne peut en aucun cas être imposé par les nombres stœchiométriques.

L'établissement du **tableau d'avancement** de la réaction consiste à indiquer au-dessous des participants les quantités de matière initiales des différents constituants chimiques, puis indiquer les quantités de matière des différents constituants chimiques pour un avancement ξ . Une augmentation de l'avancement ξ traduit une évolution de la gauche vers la droite du bilan (formation effective des produits et disparition effective des réactifs). C'est la situation rencontrée dans la majorité des cas.

Exercice résolu

Tableau d'avancement d'une réaction

On envisage un réacteur à l'intérieur duquel a lieu la réaction d'équation-bilan :



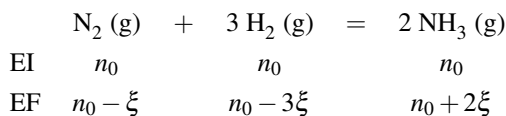
Le système initial est un mélange équimolaire de diazote, dihydrogène et ammoniac, la quantité de matière de chacun des participants est notée n_0 . Établir le tableau d'avancement du système en fonction de l'avancement ξ et de la quantité de matière n_0 .

Réponse :

Nous dressons le tableau d'avancement en utilisant la relation :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi.$$

EI désigne l'état initial et EF désigne l'état final caractérisé par l'avancement ξ . Il vient :



Pour une évolution avec augmentation de ξ (il s'agit du cas le plus fréquent), les réactifs ont tendance à disparaître. La disparition de l'espèce A_i est observée pour la valeur $\xi_i^{\max}$ telle que $n_i(\xi_i^{\max}) = 0$:

$$\xi_i^{\max} = -\frac{n_i^0}{\nu_i}.$$

On notera que $\xi_i^{\max}$ est effectivement une grandeur positive car le nombre stœchiométrique algébrique ν_i est négatif pour un réactif. Parmi l'ensemble des valeurs $\xi_i^{\max}$ calculées pour tous les réactifs, il faut retenir la plus petite, qui annule pour la première fois une quantité de matière. Cette valeur de l'avancement correspond à l'avancement maximal de la réaction : la réaction ne peut se poursuivre à avancement supérieur, car ceci supposerait la quantité de matière négative de l'un au moins des réactifs. Ainsi, **l'avancement maximal** de la réaction, correspond à :

$$\xi^{\max} = \min(\xi_i^{\max}).$$

L'espèce A_i dont la quantité de matière est la première à s'annuler est appelée **réactif limitant de la réaction**. Une réaction ayant lieu jusqu'à épuisement du réactif limitant (annulation de sa quantité de matière) est une **réaction totale**, dans le cas contraire il s'agit d'une **réaction limitée**. La prévision de l'avancement d'une réaction en fin d'évolution est un problème que nous poserons dans la suite du cours. De façon symétrique, pour une évolution à avancement négatif (cas plus rare), les produits ont tendance à disparaître. La disparition de l'espèce A_i est observée pour la valeur $\xi_i^{\min}$ telle que $n_i(\xi_i^{\min}) = 0$:

$$\xi_i^{\min} = -\frac{n_i^0}{\nu_i}.$$