

Bruno Fosset | Jean-Bernard Baudin | Frédéric Lahitète



CHIMIE

PCSI

TOUT-EN-UN

7^e édition

DUNOD

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

Retrouvez nos ouvrages pour les prépas scientifiques ici



<http://dunod.link/prepassc>

Table des matières

Avant-propos	xv
Mode d'emploi	xvii
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	11
2 Les transformations de la matière	13
2.1 Transformation physique, exemples	13
2.2 Transformations chimiques	14
2.3 Description d'un système physico-chimique	21
3 Étude de la transformation chimique	26
3.1 Équilibre chimique, constante d'équilibre	26
3.2 Évolution d'un système vers l'équilibre chimique	30
3.3 Calcul des activités à l'équilibre	36
3.4 Cas des équilibres physiques, coefficient de partage	40
3.5 Cas des systèmes hétérogènes	42
3.6 Optimisation d'un procédé chimique	43
Synthèse	51
Activité Python	52
Exercices	59
Corrigés	70
2 Cinétique chimique	83
1 Concepts fondamentaux de la cinétique chimique	83
1.1 Système considéré	83
1.2 Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif	84
1.3 Vitesse de réaction	85
1.4 Équation empirique de vitesse, notion d'ordre	86
1.5 Types de réactions chimiques	88
2 Méthodes expérimentales	89
2.1 Méthodes physiques et chimiques en cinétique	90
2.2 Exemples de méthodes physiques	92
3 Analyse des résultats expérimentaux	94
3.1 Méthode différentielle	95

TABLE DES MATIÈRES

3.2	Méthode des vitesses initiales	101
3.3	Méthode d'intégration	102
3.4	Temps de demi-réaction, temps de demi-vie	109
3.5	Analyse des données	110
4	Influence de la température sur la vitesse	113
4.1	Résultats expérimentaux	113
4.2	Équation d'ARRHENIUS	114
4.3	Autres facteurs influençant la vitesse des réactions	118
	Synthèse	119
	Exercices	121
	Corrigés	135
3	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	147
1	Structure des atomes	147
1.1	L'échelle atomique	147
1.2	Cadre théorique de la description de la structure des atomes	148
1.3	Les électrons dans les atomes	148
1.4	La classification périodique	149
1.5	Électronégativité des atomes	151
2	Association d'atomes : molécules et ions	152
2.1	Stabilité des structures polyatomiques ; énergie de liaison	152
2.2	Géométrie des molécules et des ions	153
3	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	154
3.1	Introduction : les modèles de la liaison chimique	154
3.2	Électrons de valence des atomes des blocs <i>s</i> et <i>p</i>	154
3.3	Octet des composés monoatomiques stables	154
3.4	Partage des électrons de valence ; symbolisme de LEWIS	154
3.5	Règle de l'octet	155
3.6	Symboles de LEWIS	155
3.7	Nombre total d'électrons et de paires de valence	156
3.8	Représentation de LEWIS des molécules simples	156
3.9	Liaisons multiples	157
3.10	Composés déficitaires en électrons	159
3.11	Charges formelles	159
3.12	Composés présentant des électrons non appariés	162
3.13	Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence	164
3.14	Molécules possédant des atomes du bloc <i>d</i>	166
3.15	Représentations de LEWIS et réactivité chimique	166
4	Mésomérie	167
4.1	Plusieurs représentations de LEWIS possibles	167
4.2	Délocalisation des électrons	167
4.3	Formes mésomères et structure électronique	167
4.4	Symbole de mouvement électronique	168
4.5	Systèmes conjugués usuels en chimie organique	171
4.6	Symbole de mouvement monoélectronique	172
4.7	Système conjugué et longueur de liaison	172
5	Prévision de la géométrie des molécules et des ions	173
5.1	Principe de la méthode VSEPR	174

5.2	Polyèdre de coordination	174
5.3	Nomenclature de GILLESPIE et géométrie	174
5.4	Intensité relative de la répulsion	177
5.5	Conséquences sur les propriétés physiques	179
5.6	Les limites de la méthode	180
6	Polarité des molécules	180
6.1	Notion de moment dipolaire électrostatique	181
6.2	Moment dipolaire d'une distribution de charge	181
6.3	Moment dipolaire des molécules diatomiques	182
6.4	Molécules polyatomiques	182
6.5	Influence de la géométrie sur le moment dipolaire	182
	Synthèse	184
	Activité Python	185
	Exercices	189
	Corrigés	194
4	Forces intermoléculaires	203
1	Existence de forces intermoléculaires	203
1.1	La nécessaire modélisation des systèmes étudiés	203
1.2	Interactions engageant un ion	204
1.3	Interactions entre un ion et un dipôle mobile	205
1.4	Interactions entre molécules polaires	205
1.5	Interactions entre molécules polaires et non polaires	206
1.6	Interaction de dispersion	208
1.7	Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion	209
1.8	Existence de la liaison hydrogène	210
1.9	Effets des différentes interactions intermoléculaires	211
2	Caractéristiques des solvants, dissolution	217
2.1	Caractéristiques d'un solvant	217
2.2	Dissolution d'un composé, solvation	220
2.3	Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants	223
2.4	Propriétés de conduction électrique dans un solvant	224
2.5	Choix d'un solvant, chimie verte	228
3	Utilisations des solvants (extraction, purification)	229
3.1	Extraction liquide-liquide	229
3.2	Recristallisation	235
3.3	Chromatographie sur couche mince (CCM)	235
3.4	Catalyse par transfert de phase (CTP)	237
4	Molécules amphiphiles, formation de colloïdes	239
4.1	Définitions, exemples, molécule tensioactive	239
4.2	Auto-association	240
4.3	Concentration micellaire critique et température de Krafft	242
4.4	Colloïdes et stabilisation d'un colloïde	244
	Synthèse	246
	Exercices	248
	Corrigés	257

5	Configurations et conformations des molécules	263
1	Représentations des molécules organiques	263
1.1	Représentations non structurales	263
1.2	Représentations structurales non spatiales	264
1.3	Représentations plane des molécules	266
2	Stereochimie de configuration	269
2.1	Configuration d'une molécule	269
2.2	Descripteurs stereochimiques	272
2.3	Comparaison des propriétés des énantiomères	278
2.4	Diastéréomérie	282
2.5	Comparaison des propriétés des diastéréomères	287
2.6	Activation optique	288
3	Analyse conformationnelle	290
3.1	Analyse conformationnelle de la molécule d'éthane	291
3.2	Analyse conformationnelle de la molécule de butane	294
3.3	Configuration ou conformation ?	299
	Synthèse	300
	Activité Python	301
	Exercices	310
	Corrigés	318
6	Substitutions nucléophiles et β-éliminations	327
1	Théories de la réaction chimique	327
1.1	Acte élémentaire, molécularité	328
1.2	Modélisation de l'acte élémentaire	330
1.3	Chemin d'énergie minimale et coordonnée réactionnelle	333
1.4	Cas des systèmes complexes	336
1.5	Aspect dynamique de l'acte élémentaire	337
1.6	Signification de l'équation d'ARRHENIUS	339
1.7	Postulat de HAMMOND	340
2	Données structurales	343
2.1	L'atome de carbone, la brique élémentaire de la chimie organique	343
2.2	Les liaisons interatomiques en chimie organique	344
2.3	Nucléophilie et électrophilie	346
3	Réactions de substitution nucléophile aliphatique	349
3.1	Équation de réaction et exemples	349
3.2	Mécanisme bimoléculaire	352
3.3	Mécanisme monomoléculaire	355
3.4	Compétition entre les mécanismes mono- et bimoléculaires	360
3.5	Autres évolutions possibles du carbocation	370
4	Réactions de β -éliminations	371
4.1	Équation de réaction et exemples	371
4.2	Régiosélectivité des réactions de β -éliminations	373
4.3	Mécanisme bimoléculaire et cinétique de réaction	374
4.4	Stéreoélectivité	374
4.5	Influence de quelques facteurs	377
5	Compétition entre substitution et β -élimination	380
5.1	Effets structuraux	380

5.2	Autres paramètres : milieu, température	381
	Synthèse	382
	Exercices	383
	Corrigés	389
7	Réactions d'additions nucléophiles	397
1	Données structurales	397
1.1	La double liaison C=O	397
1.2	Les liaisons carbone-métal	398
1.3	Schéma d'une addition nucléophile sur une liaison C=O	399
2	Les réactifs de GRIGNARD	400
2.1	Un mot d'histoire	400
2.2	Présentation et nomenclature	400
2.3	Équation de réaction	401
2.4	Mise en œuvre expérimentale	402
2.5	Structure des réactifs de GRIGNARD	404
2.6	Nucléophilie et basicité des organomagnésiens	406
3	Addition nucléophile (A_N) sur le groupe C=O	410
3.1	Addition nucléophile sur un aldéhyde ou une cétone	410
3.2	Addition nucléophile sur le dioxyde de carbone	415
3.3	Addition nucléophile sur un nitrile	416
	Synthèse	418
	Exercices	419
	Corrigés	424
8	Cinétique des réactions complexes	429
1	Réactions complexes	429
1.1	Types de réactions complexes	429
1.2	Réactions en séquence ouverte	431
1.3	Réactions en séquence fermée	433
1.4	Intermédiaires réactionnels	434
1.5	Mécanisme réactionnel et diagrammes d'énergie potentielle	437
2	Lois cinétiques des systèmes complexes	439
2.1	Méthode d'établissement des lois cinétiques	439
2.2	Analyse cinétique du système $A \rightarrow B \rightarrow C$	440
2.3	Approximation des états stationnaires	443
2.4	Étape cinétiquement déterminante	451
2.5	Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique	456
3	La catalyse	466
3.1	Mise en évidence du phénomène de la catalyse	467
3.2	Caractéristiques de la catalyse	468
3.3	La catalyse enzymatique	474
	Synthèse	481
	Activité Python	482
	Exercices	495
	Corrigés	511

9	Le solide cristallin	527
1	La cristallographie	527
1.1	Aperçu historique	527
1.2	L'étude expérimentale des cristaux	528
2	Le cristal parfait	530
2.1	Définitions	530
2.2	Mailles	531
2.3	Motif	533
3	Origine de la cohésion des solides	534
3.1	Unité et diversité des solides	536
3.2	Cristaux métalliques	536
3.3	Cristaux ioniques	538
3.4	Cristaux covalents	540
3.5	Cristaux moléculaires	542
3.6	Validité des modèles structuraux	544
4	Cristaux métalliques	545
4.1	Définitions	546
4.2	Principe de construction des assemblages compacts	547
4.3	Structure cubique faces centrées (<i>c.f.c.</i>)	548
4.4	Structure hexagonale compacte (<i>h.c.</i>)	554
4.5	Assemblage non compact : structure cubique centrée (<i>c.c.</i>)	558
4.6	Structures cristallines des principaux métaux	560
4.7	Les alliages	562
5	Cristaux covalents	565
5.1	Le diamant	565
5.2	Le graphite	567
6	Cristaux ioniques	569
6.1	Généralités	569
6.2	Structures AB	570
6.3	Structure type CsCl	571
6.4	Structure type NaCl	572
6.5	Structure type ZnS	573
7	Cristaux moléculaires	574
	Synthèse	577
	Exercices	579
	Corrigés	591
10	Équilibres acido-basiques – Titrages	607
1	Équilibres acido-basiques, généralités	607
1.1	Définitions préliminaires, constantes d'équilibre	607
1.2	Force d'un acide ou d'une base	612
1.3	Diagrammes de prédominance	614
1.4	Diagramme de distribution des espèces	615
1.5	Échange de proton H^+ : prévision du sens d'échange	618
2	Méthode de la réaction prépondérante	620
2.1	Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente	621
2.2	Mise en œuvre simplifiée de la méthode	621
2.3	Un premier exemple simple	623

3	État final d'équilibre : acides et bases	624
3.1	Monoacides et monobases forts dans l'eau	624
3.2	Acides faibles, bases faibles	624
4	État final d'équilibre : ampholytes, mélanges	628
4.1	Ampholyte (espèce amphotère)	628
4.2	Mélange acide faible/base conjuguée	629
4.3	Mélange acide faible/base non conjuguée	630
4.4	Mélange quelconque : exemple	632
5	Titrages acido-basiques	632
5.1	Généralités sur les titrages	632
5.2	Incertitudes en chimie des solutions	634
5.3	Suivi pH-métrique ou conductimétrique d'un titrage	639
5.4	Titration acide fort/base forte	640
5.5	Titration d'un acide faible par une base forte	648
5.6	Solutions tampons, pouvoir tampon	654
5.7	Titration de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)	655
6	Détermination d'une constante d'acidité	661
6.1	Résultat conductimétrique, titrages	661
6.2	Méthode spectrophotométrique	662
7	Mise en oeuvre expérimentale et simulation, première étude d'un déchet minier acide	663
7.1	Expérience réalisée, résultats	663
7.2	Interprétation, incertitude par la méthode Monte-Carlo	664
7.3	Simulation du titrage d'un acide sulfurique au contact d'ions sulfure	666
	Synthèse	668
	Exercices	670
	Corrigés	684
11	Équilibres de solubilité	699
1	Équilibre hétérogène en solution aqueuse	699
1.1	Conditions d'existence d'un solide	699
1.2	Diagrammes d'existence/absence de solide	702
1.3	Un premier diagramme de distribution des espèces	703
1.4	Solubilisation d'un gaz	704
1.5	Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure	706
2	Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité	707
2.1	Exemple, mise en évidence	707
2.2	Généralisation, loi de modération	707
3	Intervention des réactions de complexation	708
3.1	Existence de complexes	708
3.2	Mise en évidence expérimentale	709
3.3	Généralisation, écriture de la réaction prépondérante	710
3.4	Application : solubilité en milieu complexant	711
3.5	Exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution	711
4	Influence du pH sur la solubilité	712
4.1	Loi de modération - Réaction prépondérante généralisée	712
4.2	Exemples	713
4.3	Cas des hydroxydes - Hydroxydes amphotères	718

TABLE DES MATIÈRES

5	Titrages par précipitation	724
5.1	Principe du titrage	724
5.2	Expression $pAg = f(v)$	726
5.3	Détermination du point équivalent, suivi du titrage	727
5.4	Méthode de VOHLARD	729
5.5	Titration de mélanges	730
5.6	Titration du mélange H_3O^+/Mg^{2+}	732
6	Mise en œuvre expérimentale	733
6.1	Résultats expérimentaux	733
6.2	Interprétation	734
	Synthèse	737
	Exercices	739
	Corrigés	751
12	Oxydoréduction	765
1	Généralités sur l'oxydoréduction	765
1.1	Transfert électronique, vocabulaire	765
1.2	Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	768
1.3	Nombres d'oxydation	770
1.4	Vocabulaire	776
2	Étude des piles	777
2.1	Définitions, structure d'une pile	777
2.2	Étude de la pile DANIELL	778
2.3	Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction	780
2.4	Application à la pile DANIELL, capacité d'une pile	784
3	Types d'électrodes	786
3.1	Électrodes de première espèce	786
3.2	Électrodes de deuxième espèce	788
3.3	Électrodes de troisième espèce	790
4	Prévision du sens de réaction	791
4.1	Diagrammes de prédominance ou d'existence	791
4.2	Tracé d'un diagramme de distribution (répartition)	793
4.3	Prévision du sens d'échange d'électrons, calculs de K_T°	795
4.4	Stabilité d'un nombre d'oxydation	800
4.5	Détermination d'un potentiel standard inconnu	801
5	Titrages par réaction d'oxydoréduction	805
5.1	Titration d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}	805
5.2	Titration des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^-	810
6	Mise en œuvre expérimentale	812
6.1	Buts, expériences réalisées	812
6.2	Exploitations des expériences réalisées	816
	Synthèse	822
	Exercices	824
	Corrigés	834

13 Diagrammes potentiel-pH	851
1 Tracé du diagramme <i>E</i> -pH de l'eau	851
1.1 Convention de tracé	852
1.2 Diagramme <i>E</i> -pH de l'eau, tracé du diagramme	853
2 Diagramme <i>E</i> -pH du fer	855
2.1 Conventions, diagramme de situation	855
2.2 Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent	859
2.3 Utilisation du diagramme	861
3 Diagramme <i>E</i> -pH du zinc	864
3.1 Conventions, diagramme de situation	864
3.2 Équations des frontières	866
3.3 Utilisation du diagramme	867
4 Diagramme <i>E</i> -pH du cuivre	868
4.1 Conventions, diagramme de situation	868
4.2 Équations des frontières	869
5 Utilisation : analyse d'un protocole expérimental	873
5.1 Protocole expérimental et résultat obtenu	873
5.2 Interprétation, lecture de diagrammes <i>E</i> -pH	874
Synthèse	877
Exercices	878
Corrigés	893
14 Spectroscopies	907
1 Interaction matière-rayonnement	907
1.1 Énergie d'un système microscopique	907
1.2 Transition entre niveaux d'énergie	908
2 Spectroscopie infrarouge	911
2.1 Le modèle de l'oscillateur harmonique quantique	911
2.2 Cas des molécules polyatomiques	912
2.3 Vibration de valence caractéristique	915
2.4 Exemples d'analyse de spectres	918
3 Résonance magnétique nucléaire	919
3.1 Moments cinétiques et moments magnétiques de spin	919
3.2 Principe d'un spectromètre de RMN à onde continue	921
3.3 Informations données par un spectre	923
3.4 Le déplacement chimique	929
3.5 Couplages spin-spin	935
3.6 Marche à suivre pour l'analyse d'un spectre	945
Synthèse	949
Exercices	950
Corrigés	963
15 Activation et protection de groupes caractéristiques	975
1 Activation nucléophile	975
1.1 Nucléophilie et basicité	975
1.2 Comparaison nucléophilie/basicité	976
1.3 Application aux alcools et phénols	978
1.4 Alcools et alcoolates comme réactifs nucléophiles	981

TABLE DES MATIÈRES

2	Activation électrophile : principes généraux	983
2.1	Mesure et prévision de la nucléofugacité	984
2.2	Activation <i>in situ</i>	985
2.3	Exaltation du caractère nucléofuge du groupe partant	986
3	Activation électrophile des alcools	991
3.1	Déshydratation acido-catalysée des alcools	991
3.2	Synthèse d'halogénoalcane à partir d'alcools	993
3.3	Utilisations d'esters sulfoniques et composés apparentés	995
4	Activation électrophile des carbonyles	996
4.1	Équation de réaction et exemples	996
4.2	Mécanisme réactionnel	998
4.3	Importance de l'acétalisation en chimie des carbohydrates	999
5	Protection de groupe caractéristique	1001
5.1	Principes de la protection	1001
5.2	Les (a)cétals, protecteurs des carbonyles	1002
5.3	Les éthers-oxydes, protecteurs des alcools	1003
	Synthèse	1004
	Exercices	1005
	Corrigés	1020
16	Réactions d'oxydoréduction en chimie organique	1035
1	Utilisation des concepts de l'oxydoréduction	1035
1.1	Écriture de demi-équations d'oxydoréduction	1035
1.2	Utilisation des nombres d'oxydation en chimie organique	1036
1.3	Potentiels standard d'oxydoréduction	1036
2	Oxydations des alcools	1037
2.1	Oxydation ménagée des alcools	1037
2.2	Oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques	1039
2.3	Autres oxydations chimiosélectives	1039
3	Réduction des composés carbonyles	1040
3.1	Équation de réaction et exemples	1040
3.2	Addition non perpendiculaire de DUNITZ-BÜRGEL	1041
3.3	Autres hydrures réducteurs	1041
3.4	Sélectivité aldéhyde/cétone pour la réduction en alcool	1042
4	Synthèse et rétrosynthèse en chimie organique	1043
4.1	Deux grandes catégories de réactions	1043
4.2	La formation des liaisons carbone-carbone	1044
4.3	Un exemple	1045
	Synthèse	1047
	Exercices	1048
	Corrigés	1060
	Index des scripts Python	1073
	Index	1075

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 chimie est une matière importante de la filière PCSI/PC. Elle partage avec les autres disciplines scientifiques des critères de méthode et d'exigence et possède bien sûr ses spécificités. La chimie, à l'instar de la physique, 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. Il est important de préciser 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 en donnent une description 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 PCSI. Vous abordez une nouvelle approche de la chimie et vous découvrirez 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 raisonnables des outils mathématiques nécessaires. En tant que science de description du réel, vous serez conduits à apprécier la validité des modèles utilisés. Il conviendra donc d'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. Enfin, la science moderne utilise les ressources de l'informatique et de la programmation. Ces outils sont une aide puissante dans plusieurs domaines : les calculs numériques pour résoudre des problèmes qui n'ont pas de solution analytique, le traitement des données expérimentales pour vérifier une loi présumée et l'aide à la représentation graphique. Vous devrez acquérir une maîtrise raisonnable du langage de programmation Python. Ce cours comprend de nombreux programmes qui illustrent les points précédents.

Le programme est divisé en seize 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 indication 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 $\text{S}_{\text{N}}1$ et $\text{S}_{\text{N}}2$, les lois de vitesse associées et le déroulement stéréochimique.
- Les diagrammes d'énergie associés aux mécanismes $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$, E1 et E2.

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 termes 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.

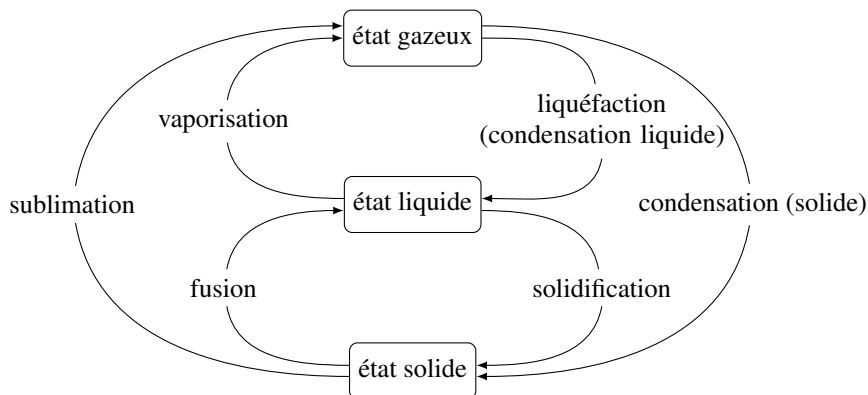


FIGURE 1.1 – Les différents changements d'état de la matière

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 :

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

$\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (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).

Cas des gaz réels

Les écarts de comportement des gaz réels par rapport au modèle du gaz parfait ont pour origine les faits suivants :

- les molécules de gaz ne sont pas ponctuelles, elles possèdent un volume propre. Le volume offert au gaz est par conséquent inférieur au volume V total ;
- Les molécules de gaz ne sont pas sans interaction. Il existe entre elles des forces d'attraction réciproque (forces de VAN DER WAALS, liaisons hydrogène, voir chapitre 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*).

VAN DER WAALS a proposé en 1873 une équation d'état décrivant les gaz réels, sous la forme :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = n^{\text{gaz}} RT$$

pour laquelle a et b sont des termes constants propres à chaque gaz. Le terme b (covolume) est assimilé au volume propre de l'ensemble des molécules de gaz. En cas d'insuffisance de cette dernière équation d'état, il sera possible d'utiliser l'équation d'état dite du Viriel, sous la forme :

$$pV_m^* = RT \left(1 + \frac{A}{V_m^*} + \frac{B}{V_m^{*2}} + \dots\right)$$

pour laquelle $A, B, \dots$ sont des fonctions de la température.

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 $p = 385.10^5$ 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 $p' = 250.10^5$ 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. Trois caractéristiques propres aux liquides peuvent être développées : existence d'une **tension superficielle**, de **capillarité** et d'une **viscosité**.

Définition

On appelle **tension superficielle** la résistance qu'oppose un liquide à l'augmentation de sa surface.

La tension superficielle est une force linéique (force répartie le long d'une ligne), elle est d'autant plus importante que les forces de cohésion internes au liquide sont intenses. Les liquides tendent à adopter des formes qui minimisent leur surface. Les gouttes de liquide tendent par conséquent vers une forme sphérique (forme présentant le plus petit rapport surface/volume).

Définition

On appelle **capillarité** d'un liquide l'ascension spontanée du liquide dans un tube capillaire dans le champ de pesanteur.

Le phénomène de capillarité est imputable à l'existence de forces de cohésion dans le liquide et à l'existence de forces d'adhésion (interaction attractive entre les molécules du liquide et celles de la paroi du récipient contenant le liquide). Si le diamètre du tube contenant le liquide est faible (capillaire), les forces d'adhésion dominent et peuvent permettre une ascension du liquide à une hauteur détectable. Une indication des forces relatives d'adhésion et de cohésion du liquide est la formation d'un **ménisque**, la surface courbe d'un liquide dans un tube étroit.

Ainsi, les bords du ménisque de l'eau dans un capillaire de verre sont courbés vers le haut (ils forment une surface concave) parce que les forces d'adhésion entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène ou les groupements -OH présents à la surface du verre ordinaire ont une intensité comparable (voire supérieure) aux forces de cohésion entre molécules d'eau. Dans un liquide comme le mercure, le **ménisque** est convexe (voir figure 1.2). Ce comportement est significatif d'un liquide dont les forces de cohésion sont supérieures aux forces d'adhésion au verre.

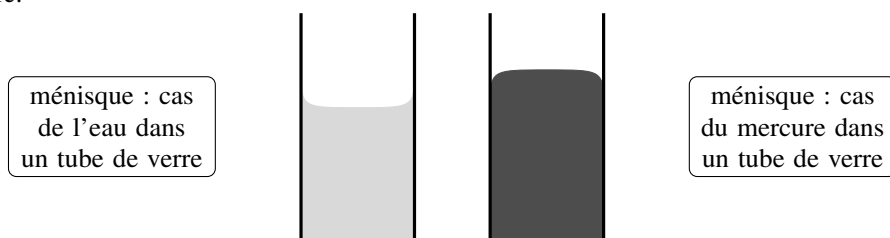


FIGURE 1.2 – Formes possibles du ménisque d'un liquide dans un tube de verre

Définition

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

Plus la viscosité est élevée, plus l'écoulement du liquide est lent. La viscosité du liquide est une indication de la force des interactions attractives entre molécules liquides. Ainsi, les

liquides bénéficiant d'importantes forces de cohésion internes ont souvent une viscosité élevée. Il est cependant difficile de prédire la viscosité parce qu'elle ne dépend pas seulement de la force des interactions, mais aussi de l'aptitude des molécules liquides à changer de position lorsque le fluide s'écoule. Nous citerons à titre d'exemple le glycérol liquide, ou propane-1,2,3-triol, dont les molécules sont fortement associées par liaison hydrogène (cette interaction attractive est décrite au chapitre 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*) et se révèlent lentes à former de nouvelles liaisons hydrogène lorsque le fluide s'écoule. À titre de comparaison, l'eau liquide se révèle peu visqueuse alors que les molécules sont largement liées par liaisons hydrogène. Dans le cas de l'eau, les molécules sont capables de réajuster rapidement le système de liaisons hydrogène qu'elles établissent avec les molécules voisines. La viscosité diminue habituellement lorsque la température augmente. Ainsi, l'eau s'écoule à travers un tube six fois plus vite à 100 °C qu'à 0 °C.

Pression de vapeur saturante d'un liquide

Nous envisageons un liquide *A* pur placé dans un cylindre fermé et maintenu à la température *T*. Le cylindre est muni d'un piston initialement au contact de la surface du liquide. En exerçant une force de traction sur le piston de façon à créer un espace vide au-dessus du liquide, on constate l'apparition de *A* à l'état gazeux au-dessus du liquide, remplissant l'espace dégagé par le mouvement du piston. La pression du gaz *A* situé au-dessus du liquide se stabilise à une valeur constante qui ne dépend que de la nature du liquide et de la température.

Définition

On appelle **pression de vapeur saturante** (ou tension de vapeur) d'un liquide *A* pur, et on note $p^*(A)$ (ou $p^{\text{sat}}(A)$), la pression du gaz sous laquelle on observe la coexistence entre la forme liquide et la forme gazeuse de *A*.

Plus la *valeur numérique* de la pression de vapeur saturante p^* est élevée, plus le liquide présente une forte aptitude à se transformer en gaz. À une température donnée, plus cette pression est élevée, plus le liquide est qualifié de **volatil**. À titre d'exemple, la pression de vapeur saturante de l'éther diéthylique est égale à 587 mbar à $\theta = 20$ °C tandis que la pression de vapeur saturante de l'eau est égale à 23 mbar à la même température. L'éther diéthylique se révèle donc être un liquide bien plus volatil que l'eau, cette conclusion est facilement vérifiable expérimentalement en laissant une bouteille d'éther diéthylique ouverte : en quelques heures la totalité de l'éther diéthylique se sera évaporée.

Cas particulier : les liquides ioniques

Les solvants liquides sont massivement utilisés dans l'industrie chimique (extraction de produits naturels, synthèse organique). De nombreux solvants présentent des risques d'intoxications car ils possèdent une pression de vapeur saturante élevée : à l'état liquide, ils sont par conséquent capables d'émettre une quantité notable de molécules à l'état gazeux. On a développé une nouvelle classe de liquides appelés **liquides ioniques**. Ces liquides sont capables de dissoudre des composés organiques mais se retrouvent très peu à l'état gazeux. Un liquide ionique typique est constitué par l'association d'un petit anion et d'un cation organique

relativement grand. Nous proposons à la figure 1.3 un exemple de ce type d'association.

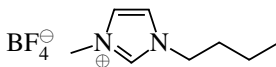


FIGURE 1.3 – Exemple de liquide ionique

Ce composé ne cristallise pas facilement, d'où son état de liquide à température ambiante et pression atmosphérique. L'attraction entre les cations et les anions a pour effet de diminuer considérablement la valeur de la pression de vapeur saturante, réduisant de ce fait la pollution de l'air par le solvant.

Cas particulier : les cristaux liquides

Un liquide, milieu isotrope, est transparent à la lumière (sauf dans le cas où les molécules constitutives du liquide absorbent celle-ci). En 1888, le botaniste Friedrich REINITZER constate que le benzoate de cholestéryle passe à la température de 145,5 °C de l'état solide à un état opaque mais liquide ; il se transforme à 178,5 °C en une phase liquide et transparente. Après avoir vérifié la pureté de son échantillon, il postule que le passage de l'état solide à l'état liquide procède ici en deux étapes, mettant en évidence la formation d'une nouvelle phase aux propriétés intermédiaires entre l'état liquide et l'état solide, appelée **cristal liquide**. L'arrangement spatial des molécules n'est ni celui du solide tridimensionnel ni celui du liquide : les cristaux liquides sont des substances qui **coulent** à la manière de liquides visqueux, mais dont les molécules présentent une **disposition ordonnée**. Ce sont des exemples de **mésophases**, états de la matière intermédiaires entre le liquide et le solide. Un exemple typique de cristal liquide est le *para*-azoxyanisole (voir figure 1.4), dont la structure en bâtonnet permet un agencement parallèle.

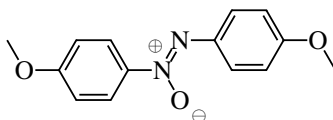


FIGURE 1.4 – Formule du *para*-azoxyanisole

Trois classes de cristaux liquides diffèrent par la disposition de leurs molécules constitutives.

- Phase nématique : il existe une direction de l'espace privilégiée et les molécules sont orientées préférentiellement selon cette direction. Il n'existe pas d'ordre de position mais un ordre d'orientation.
- Phase smectique : l'arrangement spatial s'organise par plans. Dans un plan, les molécules occupent des positions fixes (dans un plan, l'ordre est du type de celui observé dans les solides). Les plans sont indépendants les uns des autres.
- Phase cholestérique : les molécules forment des couches ordonnées, mais les molécules des couches voisines forment des angles différents et la disposition des molécules est hélicoïdale.

La figure 1.5 présente différents types de cristaux liquides, en représentant les molécules de façon simplifiée sous forme de bâtonnets.

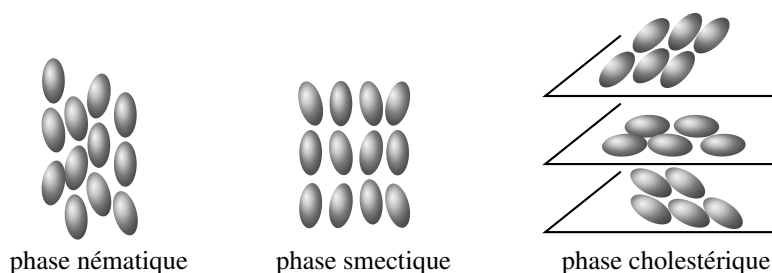


FIGURE 1.5 – Trois types de cristaux liquides



Le changement d'orientation des molécules d'un cristal liquide peut être provoqué par un champ électrique. Cette propriété est utilisée dans tous les dispositifs LCD (affichage par cristaux liquides : *Liquid Crystal Display*).

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 en deuxième période (voir chapitre 9, *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

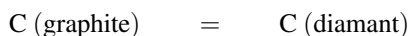
La forme stable de l'étain dans les conditions habituelles de température est l'étain blanc $\text{Sn}(\beta)$. Il s'agit d'un métal blanc largement utilisé. Au-dessous de 12 °C, la forme cristalline $\text{Sn}(\beta)$ devient instable. La forme stable est alors l'étain gris $\text{Sn}(\alpha)$. En présence 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.

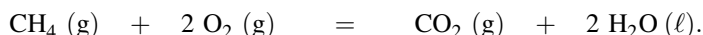
Bilan d'une transformation chimique, nombres stœchiométriques

L'équation-bilan informe sur :

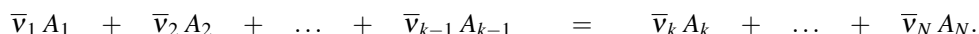
- la nature des **réactifs** (formule chimique et état physique) placés à gauche du bilan (à gauche d'un signe =);
- la nature des **produits** (formule chimique et état physique) placés à droite du bilan (à droite d'un signe =);
- les **proportions** dans lesquelles les réactifs réagissent et les **proportions**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



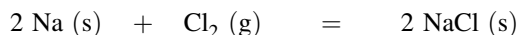
Les coefficients $\bar{v}_i$ sont les **nombres stœchiométriques** (ou **coefficients stœchiométriques**) **arithmétiques** (toujours positifs). Parmi les espèces chimiques notées ici A_i , il est usuel de distinguer celles du membre de gauche (i compris entre 1 et $k-1$), appelées **réactifs** (et parfois 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 :

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

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 :



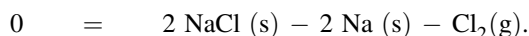
et nous indiquons les valeurs des **nombres stœchiométriques** (ou coefficients stœchiométriques) **arithmétiques** :

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

Les **nombres 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 :

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

avec n_i quantité de matière en constituant A_i observée lors de la mesure de l'avancement ξ et ν_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 :

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

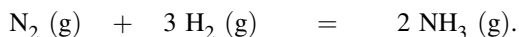


Le choix des quantités de matière initiales n_i^0 est à la libre convenance de l'opérateur, et ne peut en aucun cas être imposé par les nombres stœchiométriques.

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 :



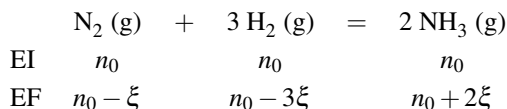
Le système initial est un mélange équimolaire de diazote, dihydrogène et ammoniac, la quantité de matière de chacun des participants est notée n_0 . Établir le tableau d'avancement du système en fonction de l'avancement ξ et de la quantité de matière n_0 .

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 $n_i(\xi_i^{\min}) = 0$:

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

On notera que $\xi_i^{\min}$ est une grandeur négative car le nombre stœchiométrique algébrique ν_i est positif pour un produit. Parmi l'ensemble des valeurs $\xi_i^{\min}$ calculées pour tous les réactifs, il faut retenir la plus grande (la moins négative), qui annule pour la première fois une quantité de matière. Cette valeur de l'avancement correspond à l'avancement minimal de la réaction : la réaction ne peut se poursuivre à avancement plus faible, car ceci supposerait la quantité de matière négative de l'un au moins des réactifs. Ainsi, **l'avancement minimal** de la réaction, correspond à :

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

Rendement d'une réaction

En envisageant le cas le plus fréquent d'une évolution avec augmentation de l'avancement, le **rendement** η (pourcentage) d'une réaction est défini par :

$$\eta = 100 \times \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad \text{pour } \xi > 0.$$

Comme l'avancement ξ est défini par :

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

pour un participant A_i , le rendement s'exprime par :

$$\eta = 100 \times \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i \xi_{\max}} = 100 \times \frac{\Delta n_i}{\Delta n_i^{\max}}$$

avec $\Delta n_i = n_i - n_i^0$ la variation de la quantité de matière en participant A_i entre l'état initial et l'état final observé (grandeur mesurée expérimentalement) et $\Delta n_i^{\max} = \nu_i \xi_{\max}$ (grandeur estimée à partir de la valeur de l'avancement maximal fixée par le réactif limitant correspondant à la variation de la quantité de matière en participant A_i pour un avancement $\xi_{\max}$).



Le calcul du rendement est une étape importante lors de la réalisation expérimentale d'une réaction chimique (travaux pratiques).

Exercice résolu

Calcul de l'avancement maximal d'une réaction

Reprendre le texte du précédent exercice résolu, identifier le réactif limitant et calculer l'avancement maximum de la réaction en fonction de n_0 . Expérimentalement on obtient en fin de réaction une quantité de matière en ammoniac qui a augmenté de 50 % par rapport à la valeur initiale. Calculer le rendement de la synthèse.

Réponse :

La quantité de matière en dihydrogène est la première à s'annuler. Le dihydrogène est le réactif limitant : l'annulation de sa quantité de matière correspond à l'avancement maximal de la réaction. Ici $\xi_{\max} = \frac{n_0}{3}$. La quantité de matière en ammoniac formée par la réaction vaut $\Delta n(\text{NH}_3) = \frac{n_0}{2}$. Dans le cas d'une réaction totale (disparition du réactif limitant), la quantité de matière en ammoniac formée par la réaction vaut $\Delta n^{\max}(\text{NH}_3) = 2\xi_{\max} = \frac{2n_0}{3}$.

Le rendement est égal à $\eta = 100 \times \frac{n_0/2}{2n_0/3} = 75 \%$.

Dans le cas des réactions menées à volume V constant dans un mélange homogène, il est possible de traduire le tableau d'avancement en quantités de matière en tableau d'avancement en concentrations (ou en avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$). Cette opération est réalisée en divisant chaque quantité de matière du tableau d'avancement (en quantités de matière) par le volume V du système.

Coefficient de dissociation

Dans le cas d'équations chimiques ne faisant intervenir qu'un seul réactif (et éventuellement le solvant), le **coefficient de dissociation** α est utilisé en lieu et place de l'avancement, afin de décrire la progression de la réaction chimique. Pour le **réactif** A_i qui se dissocie en produits, le coefficient de dissociation α du réactif A_i est défini par :

$$\alpha = \frac{n_i^0 - n_i}{n_i^0} = -\nu_i \frac{\xi}{n_i^0}.$$

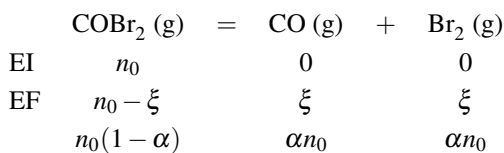
Ainsi, la quantité de matière n_j observée pour un participant A_j au bilan étudié s'exprime en faisant intervenir le coefficient de dissociation α du réactif A_i par :

$$n_j = n_j^0 - n_i^0 \alpha \frac{\nu_j}{\nu_i}.$$

Prenons l'exemple de la dissociation de $\text{COBr}_2(\text{g})$ en monoxyde de carbone gazeux et dibrome gazeux. L'équation-bilan est notée :



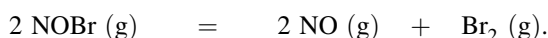
Le système initial contient initialement la quantité de matière n_0 en COBr_2 . Le tableau d'avancement faisant intervenir le coefficient de dissociation α de COBr_2 est représenté ci-dessous, avec : $\alpha = \frac{n_0 - n(\text{COBr}_2)}{n_0}$.



Exercice résolu

Tableau d'avancement d'une réaction de dissociation

Envisageons la dissociation de NOBr à l'état gazeux selon l'équation-bilan :

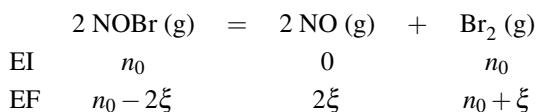


Le système initial est constitué d'un mélange équimolaire de NOBr gazeux et de dibrome gazeux. établir le tableau d'avancement en faisant intervenir le coefficient de dissociation α de NOBr.

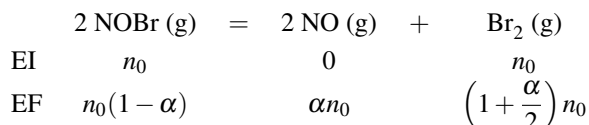
Réponse :

Attention à ne pas se laisser piéger par le coefficient stœchiométrique relatif à NOBr.

Définissez clairement le coefficient de dissociation, et établissez si besoin est le tableau d'avancement avec l'avancement ξ afin de faire intervenir sans erreur le coefficient de dissociation. Ainsi :



Comme : $\alpha = \frac{n_0 - n(\text{NOBr})}{n_0} = \frac{2\xi}{n_0}$, il vient pour le tableau d'avancement :

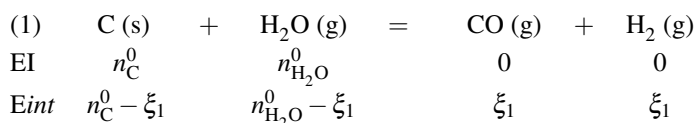


Avancement d'un système subissant plusieurs transformations chimiques

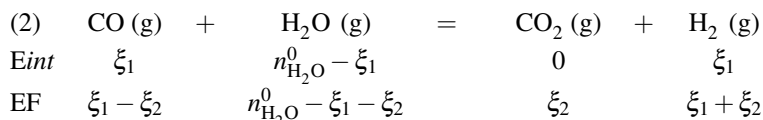
Dans certaines situations, il est nécessaire pour décrire l'évolution d'un système, d'introduire plusieurs réactions chimiques simultanées. À titre d'exemple, nous étudions le système siège de l'oxydation du graphite. Les réactions simultanées suivantes, notées respectivement (1) et (2), sont observées :



Chaque réaction est cause éventuelle de variation de quantité de matière d'un constituant. Il est nécessaire d'introduire deux avancements : ξ_1 pour la réaction (1) et ξ_2 pour la réaction (2). Les quantités de chaque espèce chimique s'expriment en fonction des quantités de matière initiales et des deux avancements ξ_1 et ξ_2 . La démarche à suivre est de partir des conditions initiales, d'effectuer la réaction (1), puis en repartant des quantités de matière obtenues, d'effectuer la réaction (2). Ceci donne, en notant *Eint* l'état intermédiaire obtenu après prise en compte de la réaction (1) :



puis en tenant compte de la réaction (2) :



Les quantités de matière dans l'état final sont données par :

- $n(\text{C}) = n_{\text{C}}^0 - \xi_1$;
- $n(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \xi_1 - \xi_2$;
- $n(\text{CO}) = \xi_1 - \xi_2$;
- $n(\text{H}_2) = \xi_1 + \xi_2$;
- $n(\text{CO}_2) = \xi_2$.

Nous généralisons cette procédure au cas d'un constituant X intervenant dans **plusieurs transformations chimiques** de bilans fournis. La quantité de matière $n(X)$ en constituant X dans l'état final d'évolution est donnée sous la forme :

$$n(X) = n_X^0 + \sum_i v_{i,X} \xi_i.$$

avec n_X^0 la quantité de matière en constituant X dans l'état initial. L'avancement ξ_i désigne l'avancement du i -ème bilan et $v_{i,X}$ est le **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant X dans le i -ème bilan. La sommation est réalisée sur tous les bilans fournis.

2.3 Description d'un système physico-chimique

Définition

Un **système physico-chimique** est défini par la donnée des constituants physico-chimiques qui le composent. Un **constituant physico-chimique** est une espèce caractérisée par sa formule chimique et par son état physique.

Plusieurs grandeurs physiques permettent de décrire la composition d'un système physico-chimique.

Cas du corps pur, activité du corps pur

Un corps pur est constitué par une seule et même **espèce chimique**. Il convient de ne pas confondre le **corps pur** avec le **corps simple** (espèce chimique constituée par un seul et même **élément chimique**). Des grandeurs physiques évidentes permettent de décrire un système constitué par un corps pur : sa masse m , son volume V , sa quantité de matière $n = \frac{m}{M}$ avec M masse molaire. Pour un corps pur gazeux, sa pression p peut être facilement mesurée. La **masse volumique** ρ du corps pur est définie par :

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

avec m et V la masse et le volume correspondant de corps pur. Un paramètre pourra être utilisé de façon parallèle à la masse volumique : il s'agit de la **densité** d du corps pur. La densité est égale au rapport de la masse volumique du corps pur à la masse volumique de référence, les deux masses volumiques étant prises dans les mêmes conditions de température et de pression :

$$d = \frac{\rho}{\rho^{\text{ref}}}.$$

La masse volumique de référence ρ^{ref} correspond à la masse volumique de l'eau lorsque le corps pur est un **solide** ou un **liquide**. Dans les conditions habituelles (pression atmosphérique et température ambiante), cette masse volumique est voisine de $\rho^{\text{ref}} = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Lorsque le corps pur est un **gaz**, la masse volumique de référence est celle de l'air gazeux. Nous retiendrons dans le cas d'un corps pur gazeux l'expression utile de la densité sous la forme :

$$d = \frac{M}{M(\text{air})}$$

avec M masse molaire du corps pur et $M(\text{air})$ la masse molaire de l'air (voisine de $M(\text{air}) = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'**activité** a_i d'un constituant physico-chimique A_i est une grandeur thermodynamique **sans dimension** dont l'utilisation apparaîtra clairement dans la suite du cours. Cette notion sera développée en deuxième année, mais nous accepterons à ce stade de notre étude que l'**activité** est une grandeur dont l'expression dépend de l'**état physique** du constituant. Ainsi, l'activité d'un corps pur A_i à l'état condensé (solide ou liquide) est égale à :

$$a_i = 1.$$

Pour un corps pur gazeux à la pression p (supposé gaz parfait) :

$$a_i = \frac{p}{p^\circ}.$$

avec $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$, appelée **pression standard**. Les pressions p et p° sont exprimées dans la même unité : ainsi l'activité du gaz parfait pur se confond *numériquement* avec la pression du gaz exprimée en bar. Notons que dans le cas d'un système hétérogène (plusieurs phases) faisant intervenir des phases **solides/liquides purs**, l'expression $a_i = 1$ reste valable.

Cas d'un mélange : description

La composition d'un mélange peut être indiquée par l'utilisation de grandeurs physiques adaptées. Le cas du mélange gazeux a été évoqué au début du chapitre : son état peut être indiqué en précisant la valeur de la **pression totale** et des **pressions partielles** des différents constituants du mélange. De façon équivalente, l'état du mélange gazeux peut être décrit par la

donnée de la pression totale et des **fractions molaires** des différents constituants du mélange gazeux. Nous complétons cette description par l'expression de la **densité** d d'un mélange gazeux. L'expression de la densité d d'un gaz pur est généralisée au cas du mélange sous la forme :

$$d = \frac{\sum_i x_i^g M_i}{M(\text{air})}.$$

avec M_i la masse molaire du i -ème gaz du mélange gazeux, présent dans le mélange avec une fraction molaire x_i^g . La sommation porte sur chacun des constituants gazeux du mélange. La notion de **fraction molaire** d'un constituant A_i , introduite dans le cas de la phase gaz, peut être généralisée à toute phase φ , sous la forme :

$$x_i^\varphi = \frac{n_i^\varphi}{\sum_i n_i^\varphi}$$

avec x_i^φ la fraction molaire du constituant A_i dans la phase φ , n_i^φ la quantité de matière du constituant A_i dans la phase φ et $\sum_i n_i^\varphi$ la quantité de matière totale de la phase φ . Nous remarquons que la somme des fractions molaires de tous les constituants de la phase est égale à 1 :

$$\sum_i x_i^\varphi = 1.$$

De façon tout à fait voisine, la **fraction massique** d'un constituant A_i dans une phase donnée est définie par :

$$w_i^\varphi = \frac{m_i^\varphi}{\sum_i m_i^\varphi}$$

avec w_i^φ la fraction massique du constituant A_i dans la phase φ , m_i^φ la masse du constituant A_i dans la phase φ et $\sum_i m_i^\varphi$ la masse totale de la phase φ . Nous remarquons que la somme des fractions massiques de tous les constituants de la phase est égale à 1 :

$$\sum_i w_i^\varphi = 1.$$

Le cas de la **solution** retient l'attention. Une solution est un système physico-chimique dans lequel un constituant (le **solvant**) est en très net excès. Les constituants présents en faible quantité sont les **solutés**. La composition d'une solution en soluté peut être indiquée en précisant la **concentration** (molaire) volumique c en soluté, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

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

avec n la quantité de matière en soluté et V le volume de la solution.

Exercice résolu

Facteurs de dilution

Vous disposez d'une solution de concentration $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} , vous souhaitez préparer pour la vérification de la loi de BEER-LAMBERT trois solutions de concentrations $c_1 = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_2 = 0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_3 = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en utilisant de l'eau distillée, une fiole jaugée de volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ et des pipettes graduées. Calculer le volume de la solution de concentration $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} que vous allez prélever à chaque fois afin de réaliser les solutions de concentrations $c_1 = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_2 = 0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_3 = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Réponse :

Il s'agit d'un exercice de manipulation des facteurs de dilution. La concentration finale souhaitée s'exprime par :

$$c_i = \frac{n_i}{V_0}$$

avec n_i la quantité de matière prélevée : $n_i = c v_{\text{prélevé}}$. Ainsi :

$$c_i V_0 = c v_{\text{prélevé}} \quad \text{et} \quad v_{\text{prélevé}} = \frac{c_i V_0}{c}.$$

Pour fabriquer les solutions demandées, il conviendra de prélever successivement $v_{\text{prélevé}} = 10,0 \text{ mL}$, $15,0 \text{ mL}$ et $20,0 \text{ mL}$ et de compléter à chaque fois le volume par de l'eau distillée afin d'atteindre le trait de jauge de la fiole jaugée (volume total égal à $V_0 = 50,0 \text{ mL}$).

Activité dans un mélange gazeux ou une solution diluée

L'activité a_i d'un composé gazeux A_i appartenant à un mélange parfait de gaz parfaits est donnée par :

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$$

avec $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$, appelée **pression standard**. La pression p_i est la **pression partielle** du gaz A_i dans le mélange gazeux. Les pressions p_i et p° sont exprimées dans la même unité : ainsi l'activité du gaz parfait en mélange se confond *numériquement* avec la pression partielle du gaz exprimée en bar.



L'hypothèse du mélange parfait de gaz parfaits est pour nous supposée toujours vérifiée.

Le cas de la **solution** diluée retient l'attention. Le solvant est un constituant très proche de l'état de corps pur (il est en très net excès). Son activité est prise égale à 1. Ceci signifie que les

propriétés thermodynamiques du solvant sont très peu modifiées par la présence des solutés. Nous négligeons ces modifications. L'activité a_i des **solutés** en solution diluée correspond au rapport de la concentration molaire du soluté et d'une concentration de référence. Ainsi :

$$a(\text{solvant}) = 1 \quad \text{et} \quad a_i = \frac{c_i}{c^\circ} \quad \text{avec } i \text{ soluté.}$$

avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les concentrations c_i et c° sont exprimées dans la même unité : ainsi l'activité du soluté en solution diluée se confond *numériquement* avec la concentration exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Distinction grandeur extensive/grandeur intensive

Il est utile de classer les grandeurs caractéristiques d'un système en deux catégories : les grandeurs **extensives** et les grandeurs **intensives**. Une grandeur extensive est directement liée à la taille du système tandis qu'une grandeur intensive est indépendante de la taille du système. Dans le cadre des systèmes étudiés, une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière du système tandis qu'une grandeur intensive est indépendante de la quantité de matière du système. Ainsi en envisageant un système S obtenu par la réunion de deux sous-systèmes S_A et S_B de même nature, une grandeur X est dite extensive lorsque $X(S) = X(S_A) + X(S_B)$.

Parmi les grandeurs introduites précédemment, la table 1.1 récapitule les grandeurs qui sont extensives et celles qui sont intensives.

Grandeurs extensives	grandeurs intensives
masse m	température T
quantité de matière n	pression p
volume V	masse volumique ρ
	concentration c
	fraction molaire x

TABLE 1.1 – Grandeurs extensives et grandeurs intensives

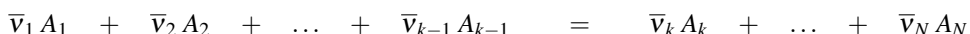
Considérons un corps pur décrit par une grandeur extensive X . Le rapport de deux grandeurs extensives décrivant le corps pur est une grandeur intensive. Ainsi, une grandeur du type $Y = X/V$ est dite volumique, une grandeur du type $Y = X/m$ est dite massique et une grandeur du type $Y = X/n$ est dite molaire. Ces grandeurs Y sont des grandeurs intensives.

3 Étude de la transformation chimique

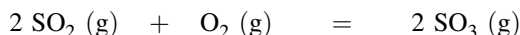
3.1 Équilibre chimique, constante d'équilibre

Introduction historique

L'évolution de **certain**s systèmes physico-chimiques subissant une transformation chimique traduite par un bilan du type :



conduit à un état pour lequel la composition du système n'a plus tendance à évoluer, alors que toutes les substances engagées dans la transformation (réactifs et produits) sont encore présentes (même en proportion infinitésimale). On parle alors de situation d'**équilibre chimique**. Un équilibre chimique est un **équilibre dynamique** : cela signifie que lorsque le système a atteint l'équilibre chimique, les réactions directe et inverse continuent à se produire, mais les produits se forment par réaction directe aussi vite qu'ils sont consommés par réaction inverse. En 1864, les Norvégiens C. GULDBERG (mathématicien) et P. WAAGE (chimiste) découvrirent une relation mathématique entre les paramètres de composition relatifs aux espèces présentes à l'équilibre chimique. Dans le cas de la réaction en phase gaz :



réalisée à température fixée ($T = 1000 \text{ K}$) à partir de différents mélanges initiaux, la composition à l'équilibre (pressions partielles à l'équilibre) est donnée par les résultats :

$p^{\text{eq}}(\text{SO}_2) / \text{bar}$	$p^{\text{eq}}(\text{O}_2) / \text{bar}$	$p^{\text{eq}}(\text{SO}_3) / \text{bar}$
0,660	0,390	0,0840
0,0380	0,220	0,00360
0,110	0,110	0,00750
0,950	0,880	0,180
1,44	1,98	0,410

GULDBERG et WAAGE remarquèrent que la grandeur :

$$\frac{p^{\text{eq}}(\text{SO}_3)^2}{p^{\text{eq}}(\text{SO}_2)^2 p^{\text{eq}}(\text{O}_2)}$$

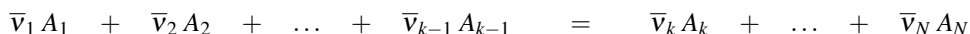
demeure **constante** à température fixée, quel que soit le système initial, en conservant la même unité pour les pressions. La grandeur constante sans dimension K° :

$$K^\circ = \frac{(p^{\text{eq}}(\text{SO}_3)/p^\circ)^2}{(p^{\text{eq}}(\text{SO}_2)/p^\circ)^2 (p^{\text{eq}}(\text{O}_2)/p^\circ)}$$

a été privilégiée, elle caractérise la composition du mélange à l'équilibre **pour une température donnée**. La constante K° est appelée **constante d'équilibre** de la réaction à la température d'étude T . La **loi d'action de masse** précise que la composition du mélange réactionnel à l'équilibre peut être exprimée par une constante d'équilibre.

Expression générale d'une constante d'équilibre

La constante d'équilibre est vérifiée pour un équilibre établi dans un système fermé (qui n'échange pas de matière avec l'extérieur). Elle dépend évidemment de la **réaction** (et de l'écriture du bilan relatif à la transformation qui doit obligatoirement être indiqué) et de la **température** T pour laquelle la situation d'équilibre est observée. Considérons la transformation chimique traduite par le bilan :



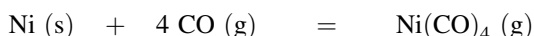
avec $\bar{v}_i$ nombre stœchiométrique arithmétique (positif). Lorsque l'équilibre chimique est atteint à la température T , la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ est donnée par :

$$K^\circ(T) = \frac{\prod_{i=k}^{i=N} (a_{A_i}^{\text{éq}})^{\bar{v}_i}}{\prod_{i=1}^{i=k-1} (a_{A_i}^{\text{éq}})^{\bar{v}_i}} = \prod_{i=1}^{i=N} (a_{A_i}^{\text{éq}})^{v_i}$$

avec $a_{A_i}^{\text{éq}}$ **activité à l'équilibre** du constituant A_i et v_i **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant A_i ($v_i > 0$ pour un produit et $v_i < 0$ pour un réactif). La *valeur numérique* de $K^\circ(T)$ peut être issue de considérations thermochimiques et de l'utilisation de grandeurs thermochimiques tabulées (voir cours de deuxième année).

Il est absolument **indispensable** d'intégrer que les activités qui interviennent dans l'expression de la constante d'équilibre sont les **activités à l'équilibre** (lorsque l'équilibre est établi, *a priori* en fin d'évolution d'un système physico-chimique). Nous proposons ci-après quelques exemples d'écritures de constantes d'équilibre.

- Situation 1. Le nickel constitue une phase solide pure (activité égale à 1), l'équilibre étudié correspond au bilan :



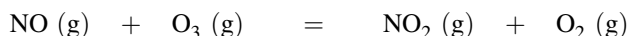
et :

$$K_1^\circ(T) = \frac{p^{\text{éq}}(\text{Ni(CO)}_4)/p^\circ}{(p^{\text{éq}}(\text{CO})/p^\circ)^4}.$$



Notons que les pressions partielles sont traditionnellement exprimées en bar dans les constantes d'équilibre, de sorte que l'on omet souvent les grandeurs p° dans l'écriture des constantes d'équilibre.

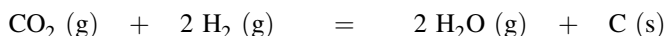
- Situation 2. L'équilibre étudié correspond au bilan :



et :

$$K_2^\circ(T) = \frac{(p^{\text{eq}}(\text{NO}_2)/p^\circ)(p^{\text{eq}}(\text{O}_2)/p^\circ)}{(p^{\text{eq}}(\text{NO})/p^\circ)(p^{\text{eq}}(\text{O}_3)/p^\circ)}.$$

• Situation 3. Le carbone constitue une phase solide pure (activité égale à 1), l'équilibre étudié correspond au bilan :



et :

$$K_3^\circ(T) = \frac{(p^{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O})/p^\circ)^2}{(p^{\text{eq}}(\text{CO}_2)/p^\circ)(p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p^\circ)^2}.$$

• Situation 4. En solution aqueuse diluée, l'équilibre étudié correspond au bilan :



et :

$$K_4^\circ(T) = \frac{([\text{Cu}^{2+} (\text{aq})]^{\text{eq}}/c^\circ)([\text{NH}_3]^{\text{eq}}/c^\circ)^4}{([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]^{\text{eq}}/c^\circ)}.$$



Les concentrations sont implicitement exprimées en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en chimie des solutions. On omet souvent les grandeurs c° dans l'écriture des constantes d'équilibre.

• Situation 5. En solution aqueuse diluée, l'équilibre étudié correspond au bilan :

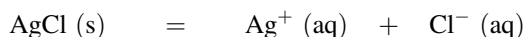


et :

$$K_5^\circ(T) = \frac{([\text{CH}_3\text{COO}^-]^{\text{eq}}/c^\circ)([\text{H}_3\text{O}^+]^{\text{eq}}/c^\circ)}{([\text{CH}_3\text{COOH}]^{\text{eq}}/c^\circ)}$$

car l'activité de l'eau (solvant) est égale à 1.

• Situation 6. En solution aqueuse diluée, l'équilibre étudié correspond au bilan :



et :

$$K_6^\circ(T) = ([\text{Ag}^+]^{\text{eq}}/c^\circ)([\text{Cl}^-]^{\text{eq}}/c^\circ)$$

car $\text{AgCl}(\text{s})$ possède une activité égale à 1.

La *valeur numérique* d'une constante d'équilibre peut parfois être interprétée. Ainsi, une valeur élevée de K° peut signifier qu'à l'équilibre les réactifs ont été largement transformés en produits. Nous citerons à titre d'exemple la réaction en phase gazeuse :



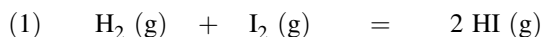
de constante d'équilibre $K^\circ = 6.10^{34}$ à 298 K. Au contraire, une faible valeur de K° peut signifier qu'à l'équilibre peu de réactifs ont été transformés en produits. Nous citerons à titre d'exemple la réaction en solution aqueuse diluée :



de constante d'équilibre $K^\circ = 1.5.10^{-13}$ à 298 K. La valeur de K° peut donner une idée de la **position de l'équilibre** (état final plutôt favorable aux réactifs ou aux produits). Attention cependant à un raisonnement trop rapide, car la position d'un état d'équilibre est un problème plus complexe, dépendant non seulement de la *valeur numérique* de la constante d'équilibre, mais aussi de la stœchiométrie de la réaction et de l'état initial du système.

Opérations sur la constante d'équilibre

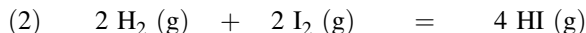
Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre K° est souvent fournie pour un bilan écrit avec les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possible. Ce point n'est pas du tout obligatoire. Considérons le bilan (1) :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_1^\circ(T) = \frac{(p^{\text{éq}}(\text{HI})/p^\circ)^2}{(p^{\text{éq}}(\text{H}_2)/p^\circ)(p^{\text{éq}}(\text{I}_2)/p^\circ)}.$$

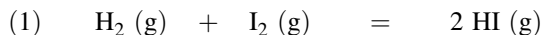
Si nous écrivons le bilan de la transformation chimique sous la forme (2) :



la constante d'équilibre devient :

$$K_2^\circ(T) = \frac{(p^{\text{éq}}(\text{HI})/p^\circ)^4}{(p^{\text{éq}}(\text{H}_2)/p^\circ)^2(p^{\text{éq}}(\text{I}_2)/p^\circ)^2} = (K_1^\circ(T))^2.$$

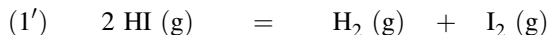
Ainsi il convient toujours d'écrire le **bilan étudié** avant l'écriture de toute constante d'équilibre, car la multiplication d'un bilan par un coefficient n quelconque a pour effet d'élever la constante d'équilibre à la puissance n . Pour une réaction de bilan donné et de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ donnée, il est possible d'exprimer de façon tout à fait évidente la constante d'équilibre de la réaction écrite en sens inverse. Considérons à titre d'exemple le bilan (1) :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_1^\circ(T) = \frac{(p^{\text{éq}}(\text{HI})/p^\circ)^2}{(p^{\text{éq}}(\text{H}_2)/p^\circ)(p^{\text{éq}}(\text{I}_2)/p^\circ)}.$$

La constante d'équilibre correspondant au bilan (1') :



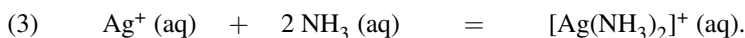
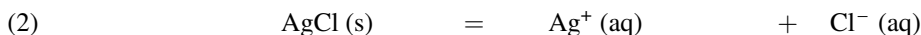
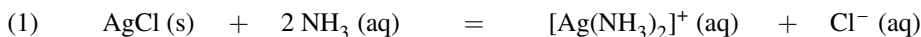
correspond à :

$$K_{1'}^\circ(T) = \frac{1}{K_1^\circ(T)}.$$

De la même façon, on montre que si un bilan (1) est la somme de deux bilans (2) et (3) de constantes d'équilibre connues ($K_2^\circ(T)$ et $K_3^\circ(T)$), la constante d'équilibre relative au bilan (1) correspond au **produit** des constantes d'équilibre :

$$K_1^\circ = K_2^\circ \times K_3^\circ.$$

Ce point peut être illustré sur l'exemple suivant (en solution aqueuse) avec trois équilibres de constantes d'équilibre respectivement égales à K_1° , K_2° et K_3° :



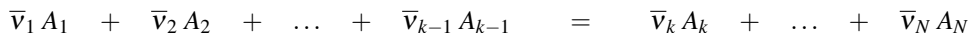
Ainsi :

$$\begin{aligned} K_1^\circ &= \frac{([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\circ)([\text{Cl}^-] / c^\circ)}{([\text{NH}_3] / c^\circ)^2} \\ &= ([\text{Ag}^+] / c^\circ)([\text{Cl}^-] / c^\circ) \frac{([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\circ)}{([\text{Ag}^+] / c^\circ)([\text{NH}_3] / c^\circ)^2} \\ &= K_2^\circ K_3^\circ. \end{aligned}$$

3.2 Évolution d'un système vers l'équilibre chimique

Définition du quotient de réaction (quotient réactionnel)

Le quotient de réaction Q relatif à une transformation chimique est défini pour une réaction chimique et un système associé. Il prend la **même forme mathématique que la constante d'équilibre**, mais fait intervenir des activités qui ne sont plus les activités à l'équilibre, mais **les activités** dans le système associé (c'est-à-dire à **un stade quelconque** de la réaction, souvent l'état initial). Tout comme une constante d'équilibre K° , un quotient de réaction Q est une grandeur **sans dimension**. Ainsi, pour la transformation chimique traduite par le bilan :



avec $\bar{\nu}_i$ nombre stœchiométrique arithmétique (positif), le **quotient de réaction** prend la forme :

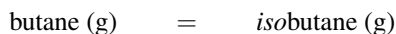
$$Q = \frac{\prod_{i=k}^{i=N} (a_{A_i})^{\bar{v}_i}}{\prod_{i=1}^{i=k-1} (a_{A_i})^{\bar{v}_i}} = \prod_{i=1}^{i=N} (a_{A_i})^{v_i}$$

avec a_{A_i} **activité** du constituant A_i lors du calcul du quotient de réaction (situation *a priori* hors équilibre chimique) et v_i **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant A_i ($v_i > 0$ pour un produit et $v_i < 0$ pour un réactif).

Prédire le sens d'évolution d'un système

Un système pour lequel les activités ne vérifient pas une constante d'équilibre n'est pas à l'équilibre chimique. Il **évolue vers l'équilibre** et atteint (s'il le peut) l'équilibre 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.

Illustrons cette idée sur l'exemple de la transformation possible du butane en *isobutane* (2-méthylpropane) ou de l'*isobutane* en butane, traduite par le bilan :



de constante d'équilibre $K^\circ = 0,6$ à 300 °C. On ne s'intéresse pas à la manière dont la réaction a lieu, on s'intéresse à l'état initial et à une possible évolution.

- Imaginons un système initial de quotient de réaction :

$$Q_0 = \frac{p(\text{isobutane})}{p(\text{butane})} = 0,5$$

le système qui n'est pas à l'équilibre **évolue**. Pour évoluer vers l'équilibre et vérifier en fin d'évolution $K^\circ = 0,6 = \frac{p^{\text{eq}}(\text{isobutane})}{p^{\text{eq}}(\text{butane})}$, la pression $p(\text{isobutane})$ doit augmenter tandis que la pression $p(\text{butane})$ doit diminuer. La réaction doit donc avoir lieu de façon à transformer du butane en *isobutane*. On dit que le système évolue dans le sens $\rightarrow$, sens 1 ou encore sens direct (la réaction observée est butane $\rightarrow$ *isobutane*).

- Imaginons un système initial de quotient de réaction :

$$Q_0 = \frac{p(\text{isobutane})}{p(\text{butane})} = 3,0$$

le système qui n'est pas à l'équilibre **évolue**. Pour évoluer vers l'équilibre et vérifier en fin d'évolution $K^\circ = 0,6 = \frac{p^{\text{eq}}(\text{isobutane})}{p^{\text{eq}}(\text{butane})}$, la pression $p(\text{isobutane})$ doit diminuer tandis que la pression $p(\text{butane})$ doit augmenter. La réaction doit donc avoir lieu de façon à transformer de l'*isobutane* en butane. On dit que le système évolue dans le sens $\leftarrow$, sens 2 ou encore sens indirect (la réaction observée est butane $\leftarrow$ *isobutane*).

Ce résultat se généralise à toute transformation chimique.

- Si $Q < K^\circ$: la réaction a tendance à évoluer dans le sens de formation des produits (substances figurant à droite du bilan), afin de voir croître le quotient de réaction (et de se rapprocher de l'équilibre chimique).
- Si $Q > K^\circ$: la réaction a tendance à évoluer dans le sens de formation des réactifs (substances figurant à gauche du bilan), afin de voir décroître le quotient de réaction (et de se rapprocher de l'équilibre chimique).
- Si $Q = K^\circ$: le système est à l'équilibre, aucune évolution n'est observée.

On peut résumer graphiquement (figure 1.6) l'évolution des systèmes initiaux quelconques vers l'équilibre chimique en fonction de la valeur du quotient de réaction Q .

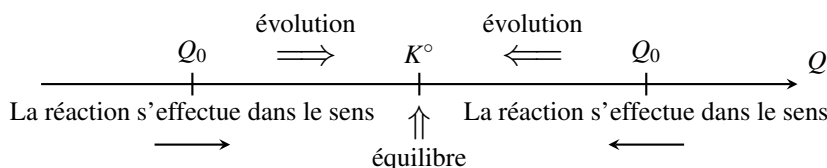
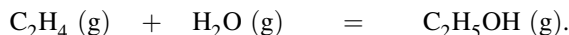


FIGURE 1.6 – Évolution d'un système vers l'équilibre chimique

Exercice résolu

Sens d'évolution d'une réaction

On considère la réaction en phase gaz à $T = 573 \text{ K}$ (300°C) dont le bilan s'écrit :



La constante d'équilibre à $T = 573 \text{ K}$ est $K^\circ = 4,0 \cdot 10^{-3}$.

Le mélange initial est un mélange équimolaire des trois gaz (1,0 mol de chaque gaz). La pression totale à l'intérieur de l'enceinte qui permet la réalisation de la réaction est maintenue constante et égale à 70 bar. Indiquer si une évolution du système est à prévoir, et si oui dans quel sens.

Réponse :

Nous calculons le quotient de réaction :

$$Q = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/p^\circ}{(p(\text{H}_2\text{O})/p^\circ)(p(\text{C}_2\text{H}_4)/p^\circ)} = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{p(\text{H}_2\text{O})p(\text{C}_2\text{H}_4)}$$

en omettant l'écriture de p° et en exprimant les pressions en bar. Les pressions dans l'état indiqué sont données par :

$$p(i) = x_i^g p = \frac{n_i}{\sum_i n_i} p.$$

Ainsi chaque pression est égale à $p(i) = \frac{70}{3} = 23,3 \text{ bar}$. Le quotient de réaction est égal à $Q = 4,3 \cdot 10^{-2}$. Comme $Q \neq K^\circ$ le système n'est pas à l'équilibre et évolue. Le quotient de

réaction est supérieur à la constante d'équilibre, on observe donc une évolution dans le sens de formation des réactifs.

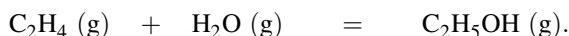
Programmation en langage Python

Il est possible de programmer en langage Python la recherche d'un état final d'évolution en utilisant la comparaison du quotient de réaction avec la constante d'équilibre. Ainsi, l'état initial est entré dans le programme puis une comparaison du quotient de réaction ainsi calculé, avec la constante d'équilibre, conduit à incrémenter ou décrémenter l'avancement de la réaction. Lorsque le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre, l'état d'équilibre est atteint.

Reprenons l'exemple étudié dans le cas simple de l'isomérisation du butane en isobutane à 300 °C. Le programme suivant permet d'entrer la composition initiale en butane (différente de zéro) et en isobutane à pression constante. Le programme propose la valeur de l'avancement lorsque l'équilibre est atteint.

```
# Entrée de l'état initial.
n0 = input("quantité initiale de butane ?")
n1 = input("quantité initiale d'isobutane ?")
n0 = float(n0)
# Transforme la chaîne de caractère entrée en nombre décimal.
n1 = float(n1)
# Calcul du quotient de réaction initial.
Q = n1 / n0
# Comparaison entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre,
# puis augmentation ou diminution de l'avancement.
while Q < 0.6:
    n0 = n0 - 0.001
    n1 = n1 + 0.001
    Q = n1 / n0
while Q > 0.6:
    n0 = n0 + 0.001
    n1 = n1 - 0.001
    Q = n1 / n0
print("le système est à l'équilibre et n(butane)=", n0, "n(isobutane)=",
n1)
```

Reprenons l'exemple de l'équilibre en phase gaz :



La constante d'équilibre est $K^\circ = 4,0 \cdot 10^{-3}$ à 573 K. Le mélange initial est un mélange équimolaire des trois gaz sous pression constante égale à 70 bar. Le quotient de réaction prend

$$\text{la forme } Q = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})p^\circ}{p(\text{C}_2\text{H}_4)p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})n_{\text{tot}}^s}{n(\text{C}_2\text{H}_4)n(\text{H}_2\text{O})} \times \frac{p^\circ}{p}.$$

Le programme Python proposé pour déterminer l'état final d'équilibre est le suivant :

```

# Entrée de l'état initial.
n0 = 1 # Quantité d'éthylène.
n1 = 1 # Quantité d'eau.
n2 = 1 # Quantité d'éthanol.
# Calcul du quotient de réaction initial.
Q = n2 * (n0 + n1 + n2) / (n0 * n1 * 70)
# Comparaison entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre,
# puis augmentation ou diminution de l'avancement.
while Q < 0.004:
    n0 = n0 - 0.001
    n1 = n1 - 0.001
    n2 = n2 + 0.001
    Q = n2 * (n0 + n1 + n2) / (n0 * n1 * 70)
while Q > 0.004:
    n0 = n0 + 0.001
    n1 = n1 + 0.001
    n2 = n2 - 0.001
    Q = n2 * (n0 + n1 + n2) / (n0 * n1 * 70)
print ("le système est à l'équilibre, n(éthylène)=", n0, "n(eau)=", n1,
      "n(éthanol)=", n2)

```

Le programme renvoie le résultat : le système est à l'équilibre, $n(\text{éthylène}) = 1,77 \text{ mol}$, $n(\text{eau}) = 1,77 \text{ mol}$ et $n(\text{éthanol}) = 0,23 \text{ mol}$.

La démarche présentée ici se généralise à toute réaction, en prenant la précaution d'éviter les états initiaux pour lesquels tous les réactifs sont absents. En effet, cette situation conduit à un quotient de réaction infini qui n'est pas pris en charge si le cas n'est pas spécifiquement prévu par le programme.

Influence de différents paramètres sur l'état d'équilibre d'un système

Considérons un équilibre chimique établi, de constante d'équilibre K° . Si la valeur d'une activité à l'équilibre est modifiée (par exemple par ajout de matière au système, ou par modification de la pression totale p de la phase gaz) à température constante, une des deux évolutions (directe ou inverse) a lieu et un nouvel état d'équilibre s'établit avec le temps. Les activités s'ajustent jusqu'à ce que le quotient de réaction redevienne égal à la constante d'équilibre K° , la constante d'équilibre demeurant inchangée. On dit alors que l'équilibre **se déplace**. Il est possible de déplacer un équilibre à composition et pression constantes par action sur la température. Comme la constante d'équilibre K° dépend de la température T , en modifiant la température T on modifie la constante d'équilibre K° .

Considérons un équilibre établi à la température T_1 , le quotient de réaction est confondu avec la constante d'équilibre $K^\circ(T_1)$. On modifie la température jusqu'à atteindre T_2 : la constante d'équilibre prend alors la valeur $K^\circ(T_2)$ *a priori* différente de $K^\circ(T_1)$. Le quotient de réaction n'étant plus égal à cette nouvelle constante d'équilibre, le système évolue, les activités s'ajustent jusqu'à ce que le quotient réactionnel devienne égal à la nouvelle constante d'équilibre $K^\circ(T_2)$. Ces notions permettent d'optimiser un procédé chimique, comme cela est illustré en fin de chapitre.