

CHIM.1 : TRANSFORMATIONS CHIMIQUES D'UN SYSTEME

Plan du cours

I) Les systèmes chimiques	2
A) L'atome	2
B) Quantités de matière.....	3
C) Les états de la matière.....	4
II) Les transformations de la matière	4
A) Les différents types de transformation	4
B) Description d'un système physico-chimique	6
C) La réaction chimique	5
III) Constante d'équilibre thermodynamique	11
A) Loi d'action de masse et constante d'équilibre	11
B) Application à la composition d'un système à l'équilibre	13

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 7 : Transformations de la matière, bloc 1 : Transformations chimiques d'un système

L'objectif de cette partie est d'amener les étudiants à mobiliser de manière autonome les notions et modèles pour décrire, au niveau macroscopique, un système physico-chimique et son évolution. Il convient que les problématiques abordées, les illustrations et les applications prennent largement appui sur des transformations chimiques rencontrées dans la vie quotidienne, au laboratoire, en milieu industriel ou dans le monde du vivant.

Les concepts développés permettent l'étude quantitative de l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique, à partir d'une modélisation par une seule réaction chimique.

Cette réaction est décrite de manière symbolique par une équation de réaction à laquelle est associée une constante thermodynamique d'équilibre. Il s'agit de prévoir le sens d'évolution de systèmes homogènes ou hétérogènes et de déterminer leur composition dans l'état final.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Espèces physico-chimiques. Entités chimiques.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système et leur quantité de matière. Attribuer à une espèce physico-chimique une formule brute et un état physique.
Modélisation d'une transformation au niveau macroscopique par une réaction : équation de réaction.	Ecrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique.
Etat final d'un système siège d'une transformation : transformation totale ou non totale, équilibre chimique.	Distinguer une transformation totale d'une transformation aboutissant à un état d'équilibre chimique. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure, en phase condensée ou très diluée en solution aqueuse. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées.
Evolution d'un système, siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient de réaction, constante thermodynamique d'équilibre. Critère d'évolution spontanée, état final.	Déterminer le quotient de réaction dans l'état initial et dans l'état final, à partir de données. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre.

Nous allons dans ce chapitre décrire quelques bases de chimie, avec un rappel de la structure de la matière, en commençant par l'atome, le constituant « ultime » (du moins étymologiquement !) de la matière, son noyau et les caractéristiques des électrons, puis une description des systèmes chimiques et des réactions chimiques, qui conduisent d'un état initial (constitué de réactifs et parfois de constituants inertes, n'intervenant pas dans la réaction) vers un état final (constitué de produits et le cas échéant des constituants inertes). Nous allons ensuite établir le sens d'évolution d'un système chimique et étudier la composition du système à l'équilibre après réaction chimique en exploitant la constante d'équilibre caractéristique de la réaction après avoir introduit la notion d'activité chimique.

I) LES SYSTEMES CHIMIQUES

A) L'atome

1) Composition de l'atome

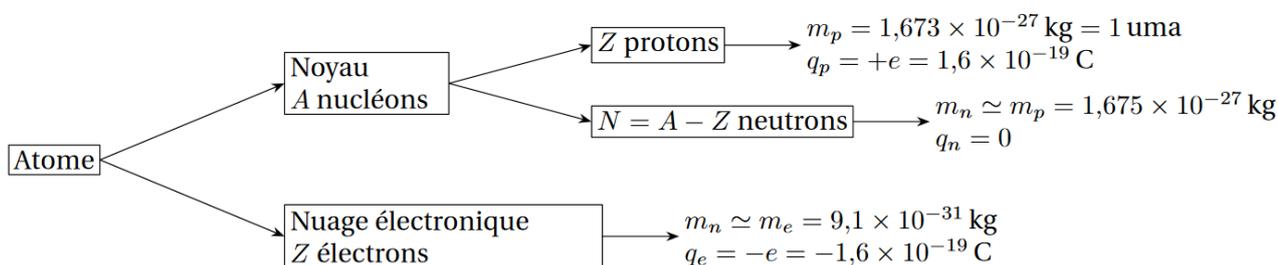
a) Nucléons et électrons

- **Atome** : Edifice électriquement **neutre**, constitué d'un **noyau** chargé positivement et entouré d'un cortège d'**électrons** chargés négativement.
- **Noyau** : Assemblage de **nucléons** = **protons + neutrons**
 - **Nombre de charge** (ou numéro atomique) **Z** : **Nombre de protons, chargés positivement**
 - **Nombre N** : **Nombre de neutrons, qui ne portent pas de charge électrique**
 - **Nombre de masse A** : $A = Z + N = \text{nombre de nucléons}$

b) Caractéristiques d'un atome

- **Charge** totale nulle.
- **Structure lacunaire** de l'atome : Noyau au centre de l'atome = balle de tennis au milieu d'un stade ; la matière est essentiellement constituée de vide.
- **Rayon de l'atome** $\approx 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$; **Rayon du noyau** $\approx 10^{-14} \text{ m} = 10 \text{ fermis}$ (1 fermi = 10^{-15} m).
- **Masse** $\approx 10^{-26} \text{ kg}$ **Masse volumique du noyau** : $\rho \approx 10^{17} \text{ kg.m}^{-3}$.

c) Caractéristiques de l'électron et des nucléons



2) Noyau et élément chimique

a) Notion d'élément chimique

- **Comportement chimique** d'un atome : ne dépend que de son **cortège électronique**, donc de son nombre de charge ou numéro atomique Z (le nombre d'électrons étant égal à Z pour une entité neutre).
- **Élément chimique** : ensemble des atomes et ions ayant le **même nombre de charge** (ou **numéro atomique**) Z .

♣ **Exemples** : $Z = 1 : \text{H}$; $Z = 2 : \text{He}$; $Z = 6 : \text{C}$, etc.

Espace 1

- **Symbole chimique** : défini par la donnée de l'élément chimique X et du nombre de masse A (le nombre de charge n'est pas toujours indiqué étant donné que la donnée de Z définit X et réciproquement) : A_ZX , par exemple ${}^{12}_6\text{C}$ ou ${}^{12}_{12}\text{C}$.

Remarque : Les différents éléments chimiques connus sont rangés dans un tableau (classification) périodique par de gauche à droite par numéro atomique Z croissant, avec 7 lignes ou périodes et 18 colonnes, de manière à placer dans la même colonne des éléments de propriétés physico-chimiques voisines, et tenant compte de la structure électronique fondamentale des éléments.

b) Isotopes

■ Isotopes :

Les isotopes sont des noyaux ayant un même numéro atomique Z mais des nombres de masse A différents (noyaux ayant le même nombre de protons, donc atomes ayant le même nombre d'électrons) :



⊕ **Exemple** : Oxygène : 3 isotopes ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$

- Hydrogène : 3 isotopes ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H} = \text{D}$ (deutérium) ; ${}^3_1\text{H}$ (tritium).
A l'état naturel, l'hydrogène contient 99,98% de ${}^1_1\text{H}$.¹
- Carbone : 3 isotopes ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$, ${}^{14}_6\text{C}$ (dits carbone 12, répandu à 98,9%, carbone 13, carbone 14...).

Remarque : Le comportement chimique étant lié au nuage électronique, les isotopes ont des comportements identiques².

B) Quantités de matière

1) Mole et masse molaire

a) La mole

- **Définition** : Une mole d'une entité contient exactement le **nombre d'Avogadro** $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ d'entités élémentaires.

- Lien entre nombre de particules N et nombre de moles n :

$$N = \mathcal{N}_A \cdot n$$

Espace 2

⊕ **Exemple** : Nombre de molécules CO dans $n = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de CO (monoxyde de carbone) :

$$N = \mathcal{N}_A \cdot n \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ molécules.}$$

Espace 3

Remarque : charge d'une mole de charges élémentaires : $Q = (-e)\mathcal{N}_A = 1 \text{ F (Faraday)} \approx 96500 \text{ C/mol}$.

b) La masse molaire

■ Masse molaire M

La masse molaire M d'un corps correspond par définition à la masse d'une mole de ce corps.

¹ **abondance isotopique** x_i : pourcentage molaire de l'isotope i dans une quantité représentative de l'élément. **abondance naturelle isotopique** x_i : abondance isotopique dans une quantité représentative de l'élément naturel.

² Presque tous les noyaux stables contiennent un peu plus de neutrons que de protons ; c'est l'instabilité (naturelle ou provoquée) de certains isotopes d'un élément donné qui est à l'origine de la radioactivité et de ses applications. On connaît actuellement 118 éléments chimiques, mais environ 1200 noyaux différents, dont 280 sont présents dans la nature, les autres étant créés artificiellement. Il existe également une vingtaine d'éléments ne comportant qu'un unique isotope naturel (F, Na, Al...).

³ Définition de la mole jusqu'à 2018 : quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 g de carbone ${}^{12}_6\text{C}$

Exemples : masses molaires de l'atome d'hydrogène ${}^1_1\text{H}$: $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; de l'atome d'oxygène : ${}^{16}_8\text{O}$: $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ de l'eau : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

Une mole d'hydrogène pèse 1 gramme, une mole d'oxygène 16 grammes et une mole d'eau 18 grammes.

Soit m la masse d'un échantillon d'une espèce chimique de masse molaire M .

■ Relations entre masse et quantité de matière	
Masse molaire d'une espèce : $M = \frac{m}{n}$	
Nombre de moles de cette espèce : $n = \frac{m}{M}$	avec :
n : quantité de matière (en mol) ;	m : masse de l'échantillon (en kg ou g).
M : masse molaire (en kg.mol^{-1} ou en g.mol^{-1}).	



Vérifier l'homogénéité !

Exemple : Calculer la masse de 3.10^{-2} mol d'eau H_2O de masse molaire $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$:
 $m = nM = 0,54 \text{ g}$.

Espace 4

c) Masse molaire atomique

- **Masse molaire d'un isotope donné :** la masse m_{atome} est quasi égale à la masse m_{noyau} de son noyau (masse des électrons négligeable devant celle des nucléons), or la masse molaire d'un nucléon est d'environ 1 g.mol^{-1} . La masse molaire exprimée en g/mol d'un atome ou d'un ion est donc environ égale à son nombre de masse $A = Z + N$.
- **Masse molaire atomique : masse d'une mole d'atomes** d'un élément dans les **proportions isotopiques naturelles** ; soit $M = \sum_i x_i M_i$, i correspondant aux différents isotopes. C'est celle qu'on trouve dans la classification périodique.

Remarque : Les masses molaires atomiques sont en général voisines d'un nombre entier car l'un des isotopes est le plus souvent prépondérant et la masse molaire d'un nucléon est d'environ 1 g.mol^{-1} .

Masse molaire d'un isotope ${}^A_Z X$ de nombre de masse A : $A \text{ g.mol}^{-1}$.

Masse molaire moléculaire : masse d'une mole de molécules.



g et pas kg ! mais l'unité S.I. de M est bien le kg.mol^{-1} .

⊕ **Exemples :** $M(\text{H}) = 1,00797 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,01115 \text{ g.mol}^{-1}$; mais $M(\text{Cl}) = 35,453 \text{ g.mol}^{-1}$ (isotopes 35 et 37 en % comparables).

Exercice 1. : Masse, masse molaire et quantité de matière

L'eau a pour formule H_2O . On donne : ${}^1_1\text{H}$ et ${}^{16}_8\text{O}$

- 1) Quelle est la masse molaire de l'eau ?
- 2) Quelle est la quantité de matière contenue dans $3,60 \text{ g}$ d'eau ?
- 3) Quelle est la quantité de matière contenue dans $1,00 \text{ kg}$ d'eau ?
- 4) Quelle est la masse de $5,00.10^{-2} \text{ mol}$ d'eau ?

1) Masse molaire d'un atome : $A \text{ g.mol}^{-1}$ avec A nombre de masse de l'atome, soit $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, d'où $M(\text{H}_2\text{O}) = 2M(\text{H}) + M(\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$.

2) $n_1 = \frac{m}{M} = 0,2 \text{ mol}$; avec $m = 3,60 \text{ g}$.

3) $n_2 = \frac{m}{M} = 55,6 \text{ mol}$; avec $m = 1 \text{ kg}$ **attention aux unités !**

4) $m = nM = 0,9 \text{ g}$, avec $n = 5,00.10^{-2} \text{ mol}$ (La masse molaire étant en g/mol, on obtient une masse en g)

C) Les états de la matière

1) Ions et molécules

a) Ions

- **Ion :** espèce chimique électriquement chargée.

- **Valeur de la charge électrique** : indiquée en exposant à la fin de la formule chimique de l'ion, en multiple de la charge électrique élémentaire e .

Ion simple : constitué d'un **unique atome** ayant perdu ou gagné des électrons ; **complexe** sinon

⊕ **Exemples :**

Cl^-	ion chlorure	simple	atome Cl ayant gagné/perdu 1 électron
Na^+	ion sodium	simple	atome Na ayant gagné/perdu 1 électron
Fe^{2+}	ion fer II	simple	atome Fe ayant gagné/perdu 2 électrons
H_3O^+	ion oxonium	complexe ;	HO^- ion hydroxyde complexe

b) Molécules

- **Molécule** : assemblage chimique, électriquement neutre, d'au-moins deux atomes.
- **Liaison covalente** (ou **de covalence**) entre 2 atomes : **Mise en commun de deux électrons de valence** entre les deux atomes qui sont alors liés par un **doublet liant**.
- Liaison simple : mise en commun d'une unique paire d'électrons, représentée par un trait simple, sinon liaison multiple (doubles ou triples, représentées par 2 ou 3 traits).

⊕ **Exemples :**

$\text{H} - \text{H}$	ou H_2	dihydrogène	H_2O	eau
$\text{Cl} - \text{Cl}$	ou Cl_2	dichlore	C_8H_{18}	octane
$\text{H} - \text{Cl}$	ou HCl	chlorure d'hydrogène	CO_2	dioxyde de carbone
$\text{O} = \text{O}$	ou O_2	dioxygène	CO	monoxyde de carbone
$\text{N} \equiv \text{N}$	ou N_2	diazote		

2) Corps purs et mélanges

a) Système homogène, inhomogène

- Système **homogène** : système identique en tout point (si les paramètres le décrivant ont la même valeur partout) ;
- Système **inhomogène** : dans le cas contraire.

b) Corps pur

- **Constituant physico-chimique** : constituant chimique dans un état physique défini.
Attention : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ sont deux constituants physico-chimiques différents !
- **Corps pur** : corps ne comportant qu'une seule espèce chimique (par opposition aux **mélanges**).
- **Corps pur simple** : corps pur constitué d'un seul type d'atomes (Cu , H_2 , O_2) (par opposition au **corps pur composé** comme l'eau H_2O ou l'acide éthanóique CH_3COOH).
- **Mélange** : mélange de corps pur (exemple : l'air)

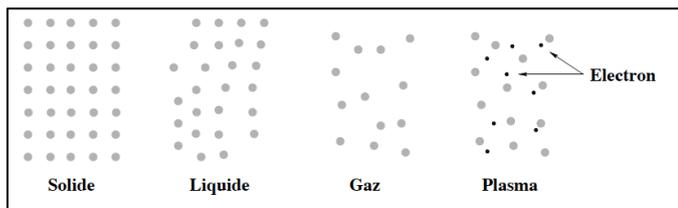
Remarque : la description des mélanges nécessite des paramètres de composition du mélange que nous décrirons plus bas (concentrations, titres, pressions partielles, etc.).

3) Notion de phase

a) Définition

- **Phase** : partie d'un système ayant **des propriétés physiques et chimiques qui varient continument** en chacun de ses points, un changement de phase s'accompagnant d'une discontinuité de certaines des grandeurs caractéristiques (densité notamment).

- Tout corps existe essentiellement sous 3 phases : solide, liquide et gaz (nous citerons d'autres états plus exotiques).



Les 4 principaux états physiques de la matière



Figure 2 Les particules d'un solide sont serrées les unes contre les autres. Elles restent au même endroit, mais elles vibrent constamment.

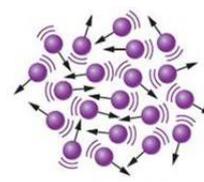


Figure 3 Les particules d'un liquide sont également près les unes des autres. Elles restent groupées, mais elles peuvent aller dans toutes les directions.

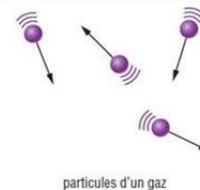


Figure 4 Les particules d'un gaz sont très éloignées les unes des autres. Elles ont beaucoup d'énergie et se déplacent rapidement dans toutes les directions. Les particules peuvent même sortir de leur contenant si ce dernier n'est pas scellé.

Ces différents états de la matière possèdent des propriétés physiques macroscopiques très différentes, car leur structure microscopique est très différente.

b) Gaz et plasmas

Gaz : forme fluide de la matière qui remplit tout le volume de son contenant.

A l'échelle microscopique :

- Gaz : ensemble de molécules pouvant se mouvoir les unes par rapport aux autres.
- Ordre de grandeur des distances intermoléculaires : $3 \cdot 10^{-9}$ m pour les gaz, $3 \cdot 10^{-10}$ m pour les liquides ; les attractions ont une très faible influence.
- Les molécules se déplacent presque librement entre 2 chocs à la vitesse moyenne $\langle v \rangle \approx 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, avec $\approx 10^8$ collisions par seconde ($\langle v \rangle$ dépendant de la température T).

Un **gaz se comprime donc facilement** et **se mélange complètement** avec les autres molécules de gaz.

Plasma⁴ : gaz de température suffisamment élevée pour qu'au moins une partie de ses composants soit ionisée ; il est donc formé d'atomes excités, d'ions et d'électrons.

c) Liquides

Liquide : autre forme fluide de la matière, occupant le volume fixé par le récipient qui le contient.

Dans un liquide, les molécules sont beaucoup plus rapprochées, les interactions sont plus intenses.

En conséquence, un liquide est **très faiblement compressible** et **beaucoup plus dense** qu'un gaz.

d) Etats solides

Solide : constitué d'un empilement régulier d'entités qui occupent des positions bien définies dans l'espace (aux vibrations près). Il possède une forme propre (**indéformable**), les interactions entre particules sont fortes ; il s'agit d'un état **condensé** et il est donc faiblement compressible et expansible.

Solide cristallin⁵ : constitué d'un empilement régulier d'entités, l'assemblage est périodique dans les 3 dimensions de l'espace (solide cristallin idéal⁶).

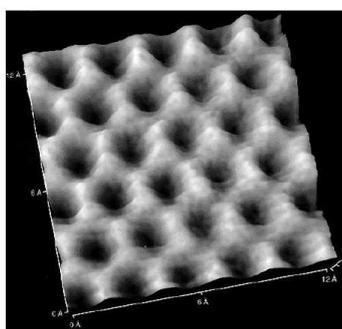
⁴ Il s'agit de l'état ionisé de la matière ; il constitue 99% de la matière visible de l'univers (les étoiles sont des plasmas) ; il est observé plus rarement sur Terre, mais il est possible de l'observer dans les éclairs, les flammes, les aurores boréales, ou l'intérieur d'un tube Néon. La présence d'électrons libres implique des propriétés magnétiques bien spécifiques permettant de le distinguer d'un gaz.

⁵ Le cristal réel présente des impuretés, la périodicité est parfois brisée. La plupart des minéraux et tous les métaux et les sels existent au moins dans une configuration cristalline ; certains solides peuvent exister sous différentes formes cristallines (on parle alors de : variétés allotropiques) leurs propriétés physiques peuvent alors être très différentes. Ainsi, graphite et diamant sont les 2 formes allotropiques du carbone. Dans un monocristal, les entités sont en contact les unes avec les autres, laissant des vides interstitiels de dimension inférieure à celle des entités, ce qui rend ces cristaux pratiquement indéformables.

⁶ Il existe des monocristaux naturels (pierres précieuses), mais les cristaux les plus courants s'éloignent de ce modèle et sont polycristallins (assemblages de micro-cristaux) ; de plus, ils présentent souvent des défauts ponctuels (lacune ou insertion d'une entité par exemple).

Il existe 4 grandes familles de cristaux, classées en fonction de la nature de la liaison chimique⁷ assurant la cohésion, qui va influencer les propriétés physico-chimiques des cristaux.

Nature du cristal	Cristal covalent	Cristal métallique	Cristal ionique	Cristal moléculaire
Nature de la liaison	Liaison covalente	Liaison métallique	Liaison ionique	Liaison de Van der Waals
Caractéristiques de la liaison - Nature des entités liées	électrons localisés entre 2 atomes appartenant aux non métaux (plus l'hydrogène) (chimie organique)	Entre métaux , avec délocalisation des électrons de valence, \approx ensemble d'ions positifs baignant dans une atmosphère d'électrons très mobiles (délocalisés)	Entre cations et anions qui s'attirent via les charges, l'ensemble étant électriquement neutre	Molécules liées par des interactions électrostatiques attractives peu énergétiques (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène).
Exemples	Graphite, diamant, SiO ₂	Fe ; Na, Cu ; Al, Co, Au	NaCl (sel de table), Al ₂ O ₃ , CsCl ; CaF ₂ ; ZnS	Eau (glace), CO ₂ (glace carbonique), diiode
Caractéristiques physico-chimiques	Isolants ou semi-conducteurs, durs, rigides, cassants, T° de fusion élevées	Bons conducteurs thermiques et électriques, denses, durs, malléables	durs et friables Isolants à basse T° et conducteurs à haute T° T° de fusion élevées	Solides peu durs et fragiles Isolants électriques Températures de fusion peu élevées.

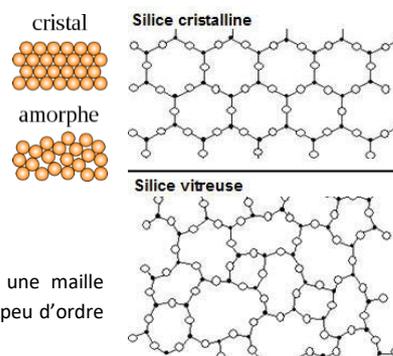


Surface de carbone graphite observée au microscope électronique

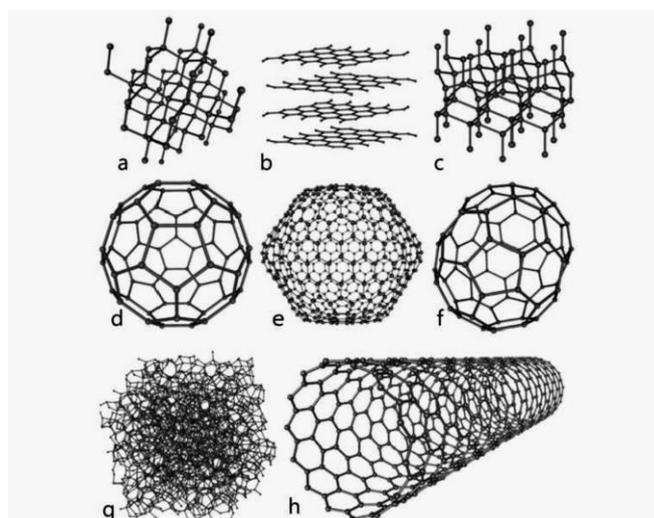
Solides **amorphes (ou verres)** : pas de structure ordonnée ; les atomes ne sont pas disposés d'une façon ordonnée et répétitive.

⊕ Exemples :

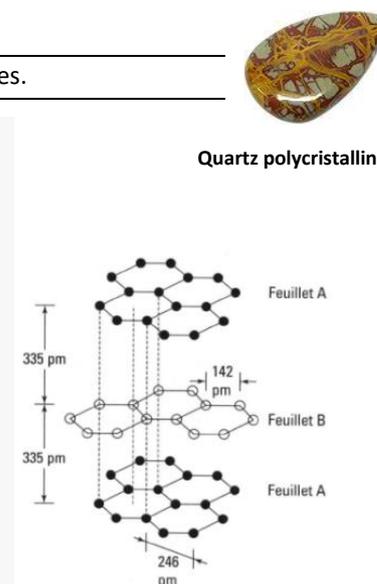
- caoutchouc, résine, plastiques solides vitreux
- Dans le verre, les atomes sont disposés dans une maille irrégulière qui n'a aucun ordre à longue distance. Le peu d'ordre dans le verre est inégal et localisé.
- Les longues chaînes des molécules de caoutchouc et de beaucoup de plastiques ressemblent au chaos de l'entrelacement d'une assiette de spaghetti.



Solides semi-cristallins⁸ : solide constitué de zones cristallisées et de zones amorphes.



Différentes formes allotropiques du carbone :
a- diamant, b- graphite, c- lonsdaleite, d-e-f- fullerene, g- carbone amorphe, h- nanotube et des hexagones.



white est une autre variété allotropique du carbone. mes sont disposés en feuillets. Dans chaque plan ils

⁷ Cette nature des liaisons mises en place entre les entités dépend de la nature des entités considérées, et en particulier de leur position dans la classification périodique.

⁸ Il existe d'autres états de la matière plus exotiques comme les cristaux liquides qui combinent certaines propriétés des liquides et certaines propriétés des solides cristallins. Ce sont des liquides constitués de molécules organiques de formes bien particulières (disques, bananes ou bâtonnets) qui peuvent adopter une orientation bien précise (les membranes biologiques comme la peau sont des cristaux liquides).

✦ Exemples⁹ : caoutchouc, résines, plastiques, solides vitreux

e) Phase condensée ; phase fluide

Il est parfois commode de regrouper 2 états physiques du corps pur sous une même rubrique.

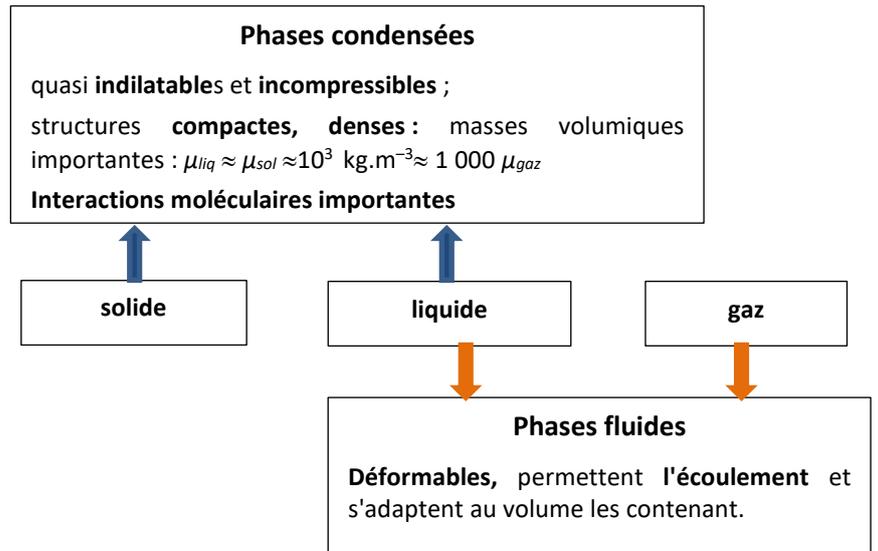
Exemple : masses volumiques de l'eau à $P = 1 \text{ atm}$:

$$\mu_{\text{liq}}(4^\circ\text{C}) = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3},$$

$$\mu_{\text{sol}}(0^\circ\text{C}) = 917 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3},$$

$$\mu_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = 0,5977 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} ;$$

<https://phet.colorado.edu/en/simulation/gas-properties>
<https://phet.colorado.edu/en/simulation/states-of-matter>



II) LES TRANSFORMATIONS DE LA MATIERE

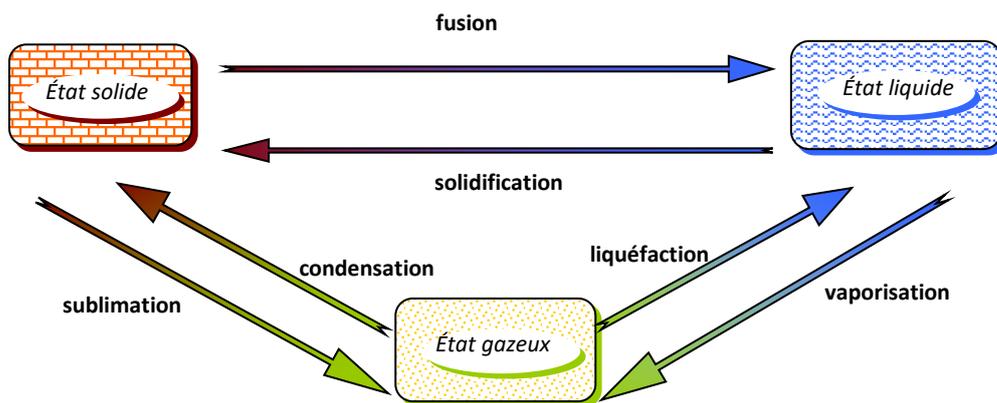
A) Les différents types de transformation

1) Les transformations physiques

- **Transformation physique** : transformation de l'état physique sans modification de la structure moléculaire ou nucléaire (modification des **interactions intermoléculaires**).
- **Energies mises en jeu** : de l'ordre de la **dizaine de kJ/mol**.

■ Les transitions de phase ou changements d'état du corps pur

Nous nous limiterons aux **changements d'état** (évolution conduisant tout ou partie de système à évoluer d'une phase à une autre) les plus simples¹⁰.

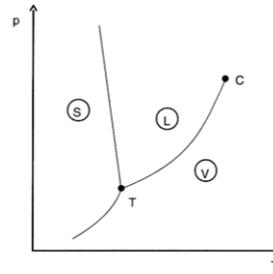


⁹ Dans le verre, les atomes sont disposés dans une maille irrégulière qui n'a aucun ordre à longue distance. Le peu d'ordre dans le verre est inégal et localisé. Les longues chaînes des molécules de caoutchouc et de beaucoup de plastiques ressemblent au chaos de l'entrelacement d'une assiette de spaghetti.

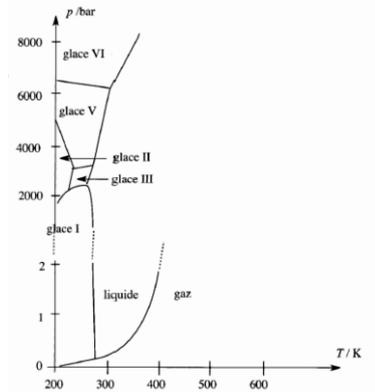
¹⁰ **Ebullition** (différent de la vaporisation) : correspond à une transition de phase liquide-gaz en **présence d'air**. La phase gazeuse n'est donc plus un corps pur. Le changement de phase a en général lieu au sein même du liquide, et implique donc la **formation de bulles**.

Transitions de phase **polymorphiques** : correspondant au passage d'une variété allotropique (ou variété cristalline) à une autre. Exemple : $\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma$.

Remarques : !!! Attention, pour les corps *solides ou liquides à température ordinaire* (comme l'eau) on parle souvent pour la transformation gaz → liquide de **condensation** et pour la phase gazeuse de **vapeur**.



Diagrammes P,T de l'eau, sur des plages de P plus ou moins étendues



2) Les transformations chimiques

Transformations chimiques :

- les ionisations (le passage à l'état plasma est une transformation chimique)
- les ruptures et / ou formations de liaisons entra atomes (modification des liaisons intramoléculaires : Il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances constituant le système).

Energies mises en jeu : de l'ordre de **plusieurs centaines de kJ/mol**.

Exemple : combustion du méthane : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

3) Les transformations nucléaires

a) Définition

- **Transformations nucléaires :** modifient les noyaux des atomes dont la cohésion est assurée par les interactions fortes.
- **Energies mises en jeu :** de l'ordre du GJ/mol.

Remarque : Lois de conservation (lois de Soddy) : toutes les réactions nucléaires obéissent aux lois de conservation suivantes :

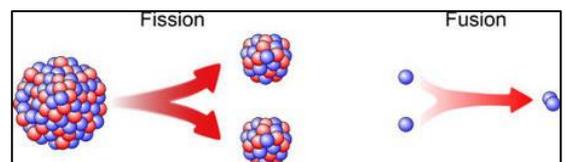
- conservation de la charge électrique : charge électrique du noyau père = (charge électrique du noyau fils + celle de la particule émise).
- conservation du nombre total de nucléons : $A_{\text{noyau père}} = A_{\text{noyau fils}} + A_{\text{particule émise}}$
- conservation de l'énergie totale.

b) Radioactivité : les réactions nucléaires spontanées

- **Radioactivité¹¹ :** Propriété qu'ont certains noyaux d'atomes de se transformer (désintégrer) spontanément pour donner un autre noyau, en émettant des particules et/ou des rayonnements électromagnétiques.
- **Radioactivité naturelle :** si le noyau « père » existe dans la nature.
- **Radioactivité artificielle :** si le noyau père n'existe pas dans la nature, et a été fabriqué au laboratoire par une réaction nucléaire provoquée.

c) Fusion et fission nucléaires

Il existe 2 possibilités de production d'énergie à partir de réactions nucléaires : la **fusion¹²** pour les noyaux légers (soleil, bombe H) et la



¹¹ Les noyaux stables sont peu nombreux par rapport à l'ensemble des noyaux possibles. Il existe environ 20 noyaux (ou nucléides) radioactifs naturels avant $Z = 82$; au-delà, tous les noyaux sont radioactifs.

¹² Il existe des fissions spontanées pour les éléments suffisamment lourds et des fissions provoquées par bombardements avec des particules suffisamment énergétiques

fission pour les noyaux lourds (centrales nucléaires), produisant beaucoup plus d'énergie à masse de combustible égale que la fission¹³.

B) Description d'un système physico-chimique

1) Caractéristiques des paramètres de description

a) Paramètres et équations d'état

- **Paramètres d'état** d'un système : grandeurs macroscopiques pouvant être modifiées lors d'une transformation quelconque du système.
- **Equation d'état** : relation particulière liant des paramètres d'état ;
- Equation d'état des **gaz parfaits** : $PV = nRT$ avec P pression en Pa, V volume en m^3 , n nombre de mole en mol, T température en K et R constante des gaz parfaits avec $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$

Espace 5

b) Paramètres intensifs et extensifs

Grandeur X **extensive** (ou *additive*) : proportionnelle à la **quantité de matière** du système qu'elle caractérise. Elle est donc doublée quand on double la « taille » (masse ou volume) du système.

L'égalité et la somme de 2 grandeurs de ce type sont définies : pour un système $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$: $X(\Sigma) = X(\Sigma_1) + X(\Sigma_2)$

⊕ **Exemples : L, m, S, n, V, U, S, E_m**

Grandeur **intensive** : définie comme le rapport de 2 grandeurs extensives, et définie localement (en un point du système) ; elle ne **dépend pas de la quantité de matière considérée**

Cas d'un système **homogène** $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$: $y(\Sigma) = y(\Sigma_1) = y(\Sigma_2)$;

dans le cas général, pas de relation simple entre $y(\Sigma)$, $y(\Sigma_1)$ et $y(\Sigma_2)$

⊕ **Exemples : $P, T, c_i, \rho, \text{etc.}$**

Espace 6

Le volume molaire d'un corps est l'une des grandeurs intensives associées au volume total qui est une grandeur extensive. Le volume molaire correspond au volume occupé par une mole de ce corps :

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \text{unité : L/mol.}$$

Espace 7

Cette grandeur est quasi exclusivement utilisée pour les gaz.

Cas du gaz parfait : $V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$, le volume molaire ne dépend donc que de la température et de la pression. Sous les conditions standards $T = 273 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ bar}$, on a $V_m \approx 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 2. Air dans une salle de classe

Données : Masse molaire de l'air : $M_{\text{air}} = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1) Rappeler la composition simplifiée de l'air. On considèrera dans la suite du problème que l'air se comporte comme un gaz parfait diatomique.
- 2) Estimer la masse d'air dans une salle de classe de dimensions $12 \text{ m} \times 6 \text{ m} \times 3 \text{ m}$.
- 3) Estimer le nombre de molécules gazeuses dans la salle. Le résultat sera donné avec un seul chiffre significatif.

Élément	hydrogène	hélium	azote	oxygène
Symbole	${}^1_1\text{H}$	${}^4_2\text{He}$	${}^{14}_7\text{N}$	${}^{16}_8\text{O}$

1) Composition simplifiée de l'air : 20% de dioxygène et 80% de diazote.

¹³ Réaction à l'œuvre de manière naturelle dans le Soleil et la plupart des étoiles de l'Univers. Aucune application industrielle n'a encore abouti, en dehors des armes nucléaires de type bombe H.

- 2) Hypothèses du modèle de gaz parfait : sphères dures de volume négligeable sans interactions entre elles.
Conditions de validité : pression faible et température élevée.

Equation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$, avec P pression en pascals, V volume en m^3 , n nombre de moles en mol, R constante des gaz parfaits en $J/mol/K$ et T température en Kelvin.

On assimile l'air à un gaz parfait ; le nombre de moles d'air est $n = \frac{pV}{RT}$

On fixe $p = 1 \text{ bar}$ et $T = 293 \text{ K}$

$$n = \frac{10^5 \times 12 \times 6 \times 3}{8,31 \times 293} = \frac{10^5 \times 8 \times 9 \times 3}{8,31 \times 293} = \frac{8}{8,31} \frac{27}{293} 10^5$$

$$n \approx 10^4 \text{ mol}$$

Masse m d'air : $m = nM_{\text{air}}$

A.N. : $m \approx 10^4 \times 29 \cdot 10^{-3}$ soit $m \approx 3 \cdot 10^2 \text{ kg}$

3) Nombre N de molécules d'air : $N = nN_A$

A.N. : $N \approx 10^4 \times 6 \cdot 10^{23}$ $N \approx 6 \cdot 10^{27} \text{ molécules}$

2) Paramètres physico-chimiques classiques

Les **paramètres physiques** intervenant sont en général la **température T** et la **pression P** ; on ne peut les définir pour **l'ensemble du système** que si elles sont **uniformes** (P et T identiques en tout point du système).

Dans le cas de systèmes physico-chimiques, il est nécessaire d'utiliser également des **paramètres de composition**

a) Vocabulaire autour des solutions

Solution : corps dissous dans un liquide appelé **solvant** ;

solution aqueuse : si ce solvant est l'eau (ce sera toujours le cas pour les solutions que nous étudierons).

Soluté : tout constituant d'une solution dont la concentration est très inférieure à celle du solvant.

b) Concentrations

■ Concentrations

- **Définition** : Dans le cas d'une phase homogène, la **concentration molaire** d'une espèce A_i est donnée par

$$c_i = [A_i] = \frac{n_{A_i}}{V_{\text{total}}}$$

Espace 8

Avec n_{A_i} nombre de moles de l'espèce A_i dans le volume V_{total} du système.

L'unité usuelle des concentrations en solution est la mol/L.

attention !! USI mol/m³ avec 1 mol/m³ = 10⁻³ mol/L

Espace 9

Remarques : On ne définit pas de concentration en eau dans une solution aqueuse car il s'agit du solvant ! on peut toutefois définir une concentration en eau sous forme vapeur dans un mélange gazeux par exemple, même s'il ne s'agit en général pas de la grandeur la plus adaptée à la description de la composition d'un mélange gazeux.

De la même manière, on ne peut pas définir de concentration pour un solide dans l'eau car il s'agit de deux phases distinctes ; le solide est pur dans sa phase.

- **Concentration en masse (ou massique)** d'un corps A_i dans une phase φ donnée : $c_{m,i} = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$

Unité S.I. : kg/m^3 avec $1 \text{ kg/m}^3 = 1 \text{ g/L}$

Exercice 3. Solutions aqueuses *

1) Fabrication d'une solution de chlorure de sodium :

On pèse une masse $m = 1,0 \text{ g}$ de chlorure de sodium NaCl solide. Ces cristaux sont placés dans une fiole jaugée de volume $V = 100 \text{ mL}$. On complète avec de l'eau distillée, le solide se dissout entièrement pour donner des ions sodium Na^+ et des ions chlorure Cl^- . Calculer les concentrations des ions en solution à l'équilibre.

$$M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

2) Mélange de 2 solutions

On mélange un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium NaCl entièrement dissous pour donner des ions sodium Na^+ et des ions chlorure Cl^- , de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de potassium KCl entièrement dissous pour donner des ions sodium K^+ et des ions chlorure Cl^- , de concentration $c_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer les concentrations dans le mélange.

3) Préparation de solutions diluées

On dispose d'une solution de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en composé A. On souhaite préparer un volume $V = 50 \text{ mL}$ d'une solution de A de concentration $c = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Indiquer le mode opératoire.

1) Fabrication d'une solution de chlorure de sodium :

Nombre n_0 de moles de chlorure de sodium introduites dans la solution : $n_0 = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M(\text{NaCl})}$

avec $M(\text{NaCl}) = M(\text{Na}) + M(\text{Cl}) = 58 \text{ g/mol}$: $n_0 = \frac{1}{58} \text{ mol} \approx 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

De plus, réaction de dissociation du sel dans l'eau : $\text{NaCl(s)} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

A l'état final, on a donc $n_F(\text{Na}^+) = n_F(\text{Cl}^-) = n_0$ et $[\text{Na}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{n_0}{V} = 0,17 \text{ mol/L}$

2) Mélange de 2 solutions

Les concentrations correspondent par définition au nombre de mole du soluté considéré sur le volume total, soit ici :

$$[\text{Na}^+]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Na}^+, \text{éq}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad [\text{K}^+]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{K}^+, \text{éq}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Les ions chlorure étant apportés par les deux solides :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Cl}^-, \text{éq}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3) Préparation de solutions diluées

Nombre de moles de A dans la solution diluée : $n_A = cV = 0,02 \times 0,05 = 10^{-3} \text{ mol}$

Lors d'une dilution, il y a conservation du nombre de moles total, il y a donc n_A moles de A dans la solution mère (solution concentrée initiale à la concentration c_0), soit $n_A = cV = c_0 V_0$, avec V_0 volume de la solution mère à prélever.

Finalement,

$$V_0 = \frac{cV}{c_0} = 10 \text{ mL}$$

Protocole : Prélever $V_0 = 10 \text{ mL}$ de la solution mère à la concentration c_0 (pipette jaugée), les verser dans une fiole jaugée de 50 mL et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, puis agiter pour homogénéiser.

c) Pressions partielles

■ Titre ou fraction molaire et massique

- **Titre ou fraction molaire x_i pour un corps A_i dans une phase φ donnée :** grandeur adimensionnelle correspondant au pourcentage molaire de A_i dans la phase φ

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot,\varphi}} = \frac{n_i}{\sum_{k \in \varphi} n_k}$$

Espace 10

D'où $\sum_{k \in \varphi} n_k = 1$ (sens φ : en tout 100%)

- **Titre ou fraction massique w_i d'un corps A_i dans une phase φ donnée :** grandeur adimensionnelle correspondant au pourcentage massique de A_i dans la phase φ

$$w_i = \frac{m_i}{m_{tot,\varphi}} = \frac{m_i}{\sum_{k \in \varphi} m_k}$$

D'où $\sum_{k \in \varphi} w_k = 1$

Si les masses molaires sont identiques, soit pour un corps pur, on a $x_i = w_i$.

Exercice 4. Paramètres de composition *

On considère le système constitué des composés suivants : phase liquide : eau (17 mol), éthanol (1 mol) ; phase gaz : eau (0,1 mol), éthanol (0,9 mol).

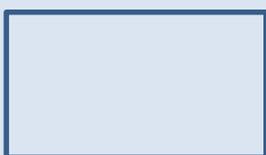
Calculer les fractions molaires et massiques de chaque constituant dans chacune des phases.

Données (masses molaires) : $M(\text{eau}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{éth}) = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$$| W_{\text{eau,l}} = 86,9 \% ; x_{\text{eau,l}} = 94,4 \% ; W_{\text{eau,g}} = 4,2 \% ; x_{\text{eau,g}} = 10 \%$$

■ Pression partielle

- **Définition : La pression partielle P_i d'un gaz A_i dans un mélange gazeux correspond à la pression qu'exercerait le gaz A_i s'il était seul dans le milieu considéré dans les mêmes conditions de température et de volume T, V .**



T, V
 P_{tot}



T, V
 P_x



T, V
 P_o

Espace 11

- Cas des gaz parfaits, **loi de Dalton** : en exploitant la définition de la pression partielle ainsi que l'équation d'état des gaz parfaits, on obtient :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1)$$

$$\text{Avec } n_i = x_i n_{tot} \quad P_i = x_i n_{tot, \text{gaz}} \frac{RT}{V} \quad \text{soit} \quad P_i = x_i P_{tot} \quad (2)$$

$$\text{Et } \sum_i P_i = (\sum_i x_i) P_{tot} \text{ d'où} \quad \sum_i P_i = P_{tot} \quad (3)$$

Remarques : Attention !!! penser à chaque fois à l'existence de 3 relations possibles sur P !

Par définition, $x_i < 1$ d'où $P_i < P_{tot}$: cohérent avec (3), permet de vérifier (2).

Exercice 5. Pressions partielles *

Dans un récipient indilatable de volume $V = 3 \text{ 000 L}$, on mélange du diazote et de l'argon dans les proportions suivantes : 1/3 d'argon et 2/3 de diazote. La pression totale est de 2 bar et la température de 27°C.

Déterminer les pressions partielles de chaque gaz, leur quantité de matière et la quantité totale de gaz à l'intérieur.

$$P_i = x_i P_{tot} \text{ soit } P_{N_2} = x_{N_2} P_{tot} \text{ avec } x_{N_2} = 2/3 \text{ soit } P_{N_2} = 1,39 \text{ bar} = \frac{n_{N_2} RT}{V} \text{ d'où } n_{N_2} = 160 \text{ mol et}$$

$$P_{Ar} = P_{tot} - P_{N_2} = 0,61 \text{ bar}; n_{tot} = \frac{P_{tot} V}{RT} = 240 \text{ mol et } n_{Ar} = 80 \text{ mol}$$

d) Densité

■ Densité d'un corps

La densité d'un corps est une grandeur adimensionnelle correspondant au rapport des masses volumiques du corps considéré et d'un corps de référence prises dans les mêmes conditions de pression et de température.

- pour les **phases condensées** : $d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$ avec $\rho_{eau} = 1 \text{ kg/L} = 10^3 \text{ kg/m}^3$ dans les CNTP (i.e. 1 atm et 0°C)
- pour les **gaz** : $d = \frac{\rho}{\rho_{air}}$

Espace 12

En assimilant les gaz à des gaz parfaits, et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits :

Espace 13

$$\text{Gaz : } PV_{gaz} = \frac{m_{gaz}}{M_{gaz}} RT \quad \text{air : } PV_{air} = \frac{m_{air}}{M_{air}} RT$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \rho_{gaz} = \frac{m_{gaz}}{V_{gaz}} = \frac{PM_{gaz}}{RT} \quad \rho_{air} = \frac{m_{air}}{V_{air}} = \frac{PM_{air}}{RT}$$

$$\text{Or } d_{gaz} = \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{air}} = \frac{M_{gaz}}{M_{air}} \quad \text{attention !! ssi G.P. !}$$

✦ Remarques :

- Masse molaire d'un mélange** : $M_{mel} = \frac{m_{mel}}{n_{tot}} = \frac{\sum_i n_i M_i}{n_{tot}} = \sum_i x_i M_i = M_{mel}$
- Masse molaire de l'air** : Composition généralement utilisée : 80% de N₂ + 20% de O₂, soit $M_{air} = 28,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
On retient généralement $M_{air} \approx 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 6. Densité *

- Calculer le volume d'éthanol liquide à prélever (dans les conditions CNTP) pour en avoir 3 mol.
- On considère un mélange gazeux de 2 mol de diazote et de 3 mol de dioxygène, calculer sa densité.

Données : éthanol $d = 0,80$, $M(\text{éthanol}) = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Composition de l'air : 20% de O₂ et 80% de N₂.

$$1) d = \frac{\rho_{eth}}{\rho_{eau}} \quad \text{d'où} \quad \rho_{eth} = d \cdot \rho_{eau} = \frac{m_{eth}}{V} = n_{eth} \cdot \frac{M_{eth}}{V}$$

$$2) \quad \text{soit} \quad V = \frac{n_{eth} M_{eth}}{d \rho_{eau}} = 172 \text{ mL}$$

$$3) \text{ H.G.P. : } M_{air} = \sum_i x_i M_i = 28,8 \text{ g/mol et } M_{mél} = \frac{2}{5} M_{N_2} + \frac{3}{5} M_{O_2} = 30,53 \text{ g/mol or } d = \frac{M_{mél}}{M_{air}} = 1,06$$

C) La réaction chimique

1) Equation bilan (ou équation chimique)

a) Définition

- Réaction chimique** : différents constituants réagissant entre eux dans des proportions précises pour former différents produits, avec **conservation des éléments chimiques** et de la **charge** (il doit y avoir le même nombre d'atomes de chaque élément présent dans les réactifs et dans les produits, tandis que la charge totale des réactifs est égale à celle des produits).
- On représente ces réactions chimiques à l'aide d'**équations-bilan** de la forme : réactifs = produits

L'équation bilan traduit la réorganisation de la matière et les coefficients doivent être ajustés (on dit qu'elle doit être équilibrée) pour respecter les conservations d'éléments et de charge.

⊕ **Remarques :**

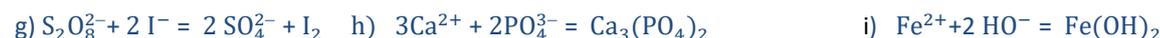
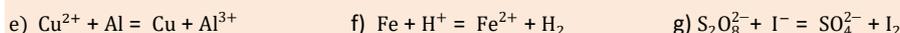
- Il y a également conservation de la masse¹⁴ au cours d'une réaction chimique (la masse totale des réactifs consommés est la même que celle des produits formés).
- **Etat physique** des corps indiqué par l'indice (**g**) pour les gaz, (**l**) pour les liquides et (**s**) pour les solides ; on utilise également (**aq**) pour les solutions aqueuses.
- Pour une description complète du système chimique, il faut préciser la **pression P** et la **température T**.
- **Cas des combustions** : réaction chimique au cours de laquelle un combustible (ou carburant) est oxydé par un comburant (dioxygène le plus souvent) avec un grand dégagement d'énergie thermique (chaleur). Il existe une grande variété de combustibles. Pour les hydrocarbures, qui contiennent du carbone C et de l'hydrogène H, les produits de la combustion seront le dioxyde de carbone CO₂ et l'eau H₂O (liquide ou vapeur selon les conditions de pression et de température). Si la combustion est incomplète, en cas de défaut de dioxygène, alors il peut se former du monoxyde de carbone CO.

⊕ **Exemples :**

- $\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)} = \text{H}_2_{(g)} + \text{CO}_2_{(g)}$
- Les ions Ag⁺ réagissent avec le cuivre Cu pour donner de l'argent Ag et des ions Cu²⁺. Equation-bilan de cette réaction (composés en solution dans l'eau, donc phase liquide) : $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} = 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$
- Le butane C₄H₁₀ brûle dans le dioxygène O₂ pour donner du dioxyde de carbone CO₂ et de l'eau H₂O. Equation-bilan de cette réaction (composés en phase gaz) : $\text{C}_4\text{H}_{10} + \frac{9}{2} \text{O}_2 = 4 \text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$

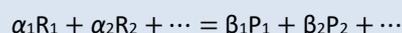
Exercice 7. Equations de conservations * (ATS)

Ajuster les coefficients stœchiométriques des réactions suivantes :



b) Coefficients (ou nombres) stœchiométriques

écriture générale d'une **équation de réaction** :



Les espèces de gauche sont les **réactifs**, celles de droite les **produits**.

Grandeurs α_i et β_i : nombres ou **coefficients stœchiométriques** (adimensionnels), traduisant la conservation de la matière ainsi que les **proportions dans lesquelles les réactifs sont consommés et les produits formés**

Attention !! les coefficients stœchiométriques sont indépendants des concentrations initiales !!

⊕ **Remarques :**

- Il est nécessaire d'ajuster les coefficients stœchiométriques d'une équation, c'est-à-dire de choisir ces nombres de manière à traduire la conservation de tous les éléments mis en œuvre.
- Les variations des nombres de moles sont **proportionnelles** aux *coefficients stœchiométriques* ; il en est donc de même pour les variations des concentrations molaires.

¹⁴ Conservation de la masse : énoncée par Lavoisier (1743-1794)

- Dans cette écriture, les **nombre**s stœchiométriques sont des nombres arithmétiques **positifs**. On ne les écrit pas quand ils sont égaux à 1.
- Pour une réaction chimique réelle donnée, il existe une infinité d'équations bilans possibles. Le plus souvent, on choisit celle avec les plus petits coefficients stœchiométriques entiers, mais on retient parfois un coefficient de 1 pour tel ou tel réactif jouant un rôle particulier (combustible dans une combustion par exemple, quitte à introduire des coefficients stœchiométriques fractionnaires).

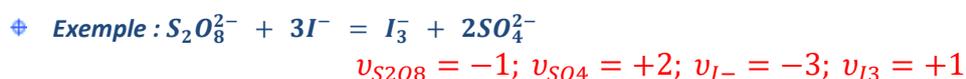


Dans certains cas, il est cependant plus commode d'utiliser des **nombre**s (ou **coefficient**s) stœchiométriques v_i **algébriques** : ils sont égaux aux coefficients stœchiométriques décrits ci-dessus pour les produits, et égaux aux opposés de ces coefficients stœchiométriques pour les réactifs.

Equation de réaction avec **coefficient**s stœchiométriques algébriques v_i :

$$0 = \sum_i v_i A_i$$

Avec $v_i > 0$: produit; $v_i < 0$: réactif



Espace 14

2) Réactions totales et réactions limitées (ou équilibres chimiques)

- Réaction **totale** : qui ne s'arrête qu'à la disparition complète de l'un des réactifs ;
- Réaction **limitée** : si tous les réactifs subsistent.
- C'est la valeur de la constante d'équilibre de la réaction qui va donner cette information (voir suite).

- ⊕ **Exemples** : Toute réaction de dosage est quasi-totale, tandis que les réactions d'estérification sont équilibrées.
- ⊕ **Remarque** : Symbole « égal » : indique qu'il s'agit d'équations mathématiques de conservation de la masse, indépendamment du sens de déroulement des réactions et de leur caractère total ou limité.

3) Tableau d'avancement d'une réaction chimique

a) Avancement d'une réaction (cas d'une réaction unique en réacteur fermé)

Soit une réaction chimique d'équation-bilan : $0 = \sum_i v_i A_i$

■ Avancement ξ (ou variable de De Donder) de la réaction

$$\frac{\Delta n_i}{v_i} = \xi \quad \Leftrightarrow \quad dn_i = v_i d\xi$$

Grandeur **extensive**. Unité SI : **mol**

pour un réactif, n_i diminue, $dn_i < 0, v_i < 0; d\xi > 0$ (ξ augmente)

pour un produit, n_i augmente, $dn_i > 0, v_i > 0; d\xi > 0$ (ξ augmente)

On a un avancement ξ unique pour une réaction donnée, qui donne accès à tous les nombres de mole n_i :

$$n_i(t) = n_i(0) + v_i \xi(t)$$

L'augmentation de ξ indique le degré d'avancement de la réaction : ξ = nombre de moles d'un réactif ou d'un produit de coefficient stœchiométrique 1 qui aurait été consommé ou produit.

Attention ! Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'équation-bilan choisie pour décrire la réaction étudiée, ainsi que des quantités de matière mises en jeu dans la réaction. Il est donc essentiel de préciser la réaction étudiée.

Exercice 8. Combustion de l'éthanol

La combustion de l'éthanol correspond à la réaction totale entre l'éthanol $C_2H_5OH_{(l)}$ et le dioxygène $O_{2(g)}$ pour former du dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$ et de l'eau $H_2O_{(l)}$.

- 1) Equilibrer l'équation de la réaction.
- 2) Pour 1 mole d'éthanol C_2H_5OH consommée, combien de moles des autres espèces sont-elles formées ou consommées ? Même question pour ξ moles d'éthanol C_2H_5OH consommées.
- 3) Pour 1 mole de dioxyde de carbone CO_2 formée, combien de moles des autres espèces sont-elles formées ou consommées ?



2) Pour 1 mole d'éthanol C_2H_5OH consommée, 3 moles de dioxygène O_2 sont également consommées et 2 moles de dioxyde de carbone CO_2 ainsi que 3 moles d'eau H_2O sont formées.

3) Pour ξ mole d'éthanol C_2H_5OH consommée, 3ξ moles de dioxygène O_2 sont également consommées et 2ξ moles de dioxyde de carbone CO_2 ainsi que 3ξ moles d'eau H_2O sont formées.

4) Pour 1 mole de carbone CO_2 formée, 0,5 mol d'éthanol C_2H_5OH et 1,5 moles de dioxygène O_2 sont également consommées et 1,5 moles d'eau H_2O sont formées.

	Consommation de $C_2H_5OH_{(l)}$	Consommation de $+ 3 O_{2(g)}$	formation de $= 2 CO_{2(g)}$	formation de $+ 3 H_2O_{(l)}$
mol	1	3	2	3
mol	ξ	3ξ	2ξ	3ξ
mol	0,5	1,5	1	1,5

Soient deux réactifs A_i et A_j d'une même réaction, de coefficients stœchiométriques respectifs α_i et α_j .

- Réactifs en **proportions équimolaires**, ou **mélange équimolaire** : mêmes nombres de mole : $n_i = n_j$
- Réactifs en **proportions stœchiométriques** : tels que $\frac{n_i}{\alpha_i} = \frac{n_j}{\alpha_j}$.
- Réactifs en **proportions quelconques** : en l'absence de relation particulière entre les nombres de mole de ces réactifs.

Remarque : lorsque deux réactifs sont en proportions stœchiométriques initialement, ils restent en proportions stœchiométriques à tout instant.

b) Le tableau d'avancement

Le **tableau d'avancement** est l'outil principal pour étudier les variations de composition d'un système au cours d'une réaction chimique.

Il est composé de 3 ou 4 lignes, comprenant

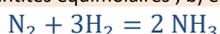
- . l'équation bilan ;
- . la composition du système en mole à l'état initial ;
- . la composition du système en mole à l'instant t , en faisant intervenir l'avancement de la réaction
- . la composition du système en mole à l'instant final.

Attention ! Dans la ligne de l'état initial, il faut indiquer la composition réelle du système à l'instant $t = 0$ (nombre de moles de chaque réactif ou produit présents à l'instant initial), qui ne correspond a priori pas aux nombres stœchiométriques, sauf cas particuliers.

Remarque : Il s'agit de la même démarche que pour cuisiner des gâteaux : les nombres stœchiométriques correspondent aux proportions de la « recette » (par exemple : 4 œufs pour 200 g de beurre, 100 g de farine, 100 g de sucre et 200 g de chocolat), tandis que l'état initial correspond aux « réserves dans la cuisine » (par exemple, une douzaine d'œufs, 250 g de beurre, 800 g de sucre, 1 kg de farine, et zéro gâteau cuisiné à l'instant $t = 0$).

Exercice 9. Equation-bilan *

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de l'ammoniac à partir du diazote et du dihydrogène. Faire le bilan de matière pour un état d'avancement ξ lorsque les réactifs sont initialement a) en quantités équimolaires ; b) en proportions stœchiométriques.



- a) quantités équimolaires : même nombre de mole pour chacun des réactifs



E.I. (mol)	n_0	n_0	0
E à t (mol)	$n_0 - \xi$	$n_0 - 3\xi$	2ξ

b) proportions stœchiométriques : $\frac{n_{0,N_2}}{1} = \frac{n_{0,H_2}}{3} = n_0$
 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

E.I. (mol)	n_0	$3n_0$	0
E à t (mol)	$n_0 - \xi$	$3n_0 - 3\xi = 3(n_0 - \xi)$	2ξ

c) Espèce limitante

- **Réactif limitant** : espèce en défaut limitant l'avancement de la réaction chimique dans le cas d'une **réaction totale**.
- Dans ce cas, la valeur maximale ξ_{max} de l'avancement en fin de réaction est celle qui entraîne la consommation totale du réactif limitant.

■ Méthode de détermination du réactif limitant

- Calculer l'avancement maximal possible pour chaque réactif en le considérant totalement consommé : $\xi_{max,i} = \frac{n_{i,0}}{|v_i|}$
- le/les réactifs limitants sont alors ceux dont l'avancement maximal est le plus faible.

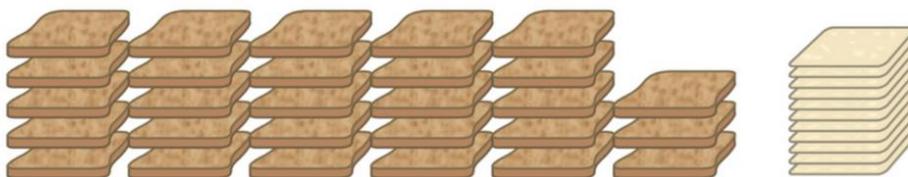
1 sandwich = 2 slices of bread + 1 slice of cheese



Provided with:

28 slices of bread

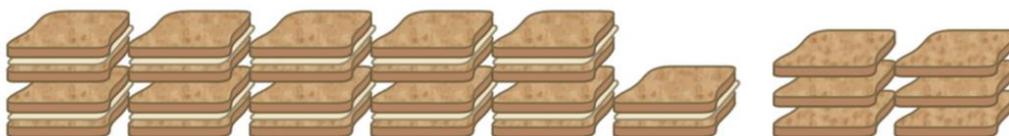
+ 11 slices of cheese



We can make:

11 sandwiches

+ 6 slices bread left over



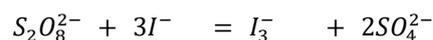
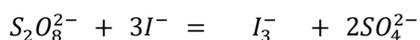
Réf : <https://ecampusontario.pressbooks.pub/genchempourlesgeegees/chapter/1-3-stoichiometrie-des-reactions/>

La fabrication de sandwiches peut illustrer la notion de réactif limitant

Dans l'exemple du schéma, le réactif limitant est **le pain**

Pour être dans les proportions stœchiométriques, il faut **deux fois plus de tranches de fromage que de tranches de pain**

⊕ **Exemple :**



E.I. (mol)	1	3	0	0	E.I. (mol)	3	3	0	0
E à t (mol)	$1 - \xi$	$3 - 3\xi$	ξ	2ξ	E à t (mol)	$3 - \xi$	$3 - 3\xi$	ξ	2ξ

Réactifs en **proportions stœchiométriques** (ou **mélange stœchiométrique**) : ces 2 réactifs arrivent à épuisement ensemble (si réaction est totale).

Mélange équimolaire (même nombre de moles initial pour chacun des réactifs) : \exists 1 réactif limitant (vrai \forall proportions autres que stœchiométrique)

Exercice 10. Espèce limitante *

Considérons la réaction totale suivante en milieu de pH tamponné ($[H^+] = \text{cte}$) : $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$, avec initialement 0,1 mol de IO_3^- et 0,2 mol de I^- . Quelle est l'espèce limitante ? la valeur maximale de l'avancement ?

1)

	avancement (mol)	IO_3^-	+	$5I^-$	+	$6H^+$	=	$3I_2$	+	$3H_2O$
Etat initial	0	0,1		0,2		Cte		0		0
A t	ξ	$0,1 - \xi$		$0,2 - 5\xi$		Cte		3ξ		3ξ
A t_∞ (état final)	ξ_{max}	$0,1 - \xi_{max}$		$0,2 - 5\xi_{max}$		Cte		$3\xi_{max}$		$3\xi_{max}$
	16	$0,1 - 0,04 = 0,06$		0		Cte		$3 \times 0,04 = 0,12$		$3 \times 0,04 = 0,12$

Si IO_3^- est l'espèce limitante, dans l'état final $0,1 - \xi_{max,1} = 0$ soit $\xi_{max,1} = 0,1$ mol ;

Si I^- est l'espèce limitante, dans l'état final $0,2 - 5\xi_{max,2} = 0$ soit $\xi_{max,2} = \frac{0,2}{5}$ mol $< \xi_{max,1} = 0,1$ mol ;

C'est donc I^- qui est l'espèce limitante, avec $\xi_{max,2} = \frac{0,2}{5}$ mol = 0,04 mol

c) Avancement volumique

Si le volume du système est constant, on peut alors décrire le système en utilisant les concentrations des espèces plutôt que les quantités de matière.

■ Avancement volumique (ou avancement en concentration)

$$x(t) = \frac{\xi}{V} \quad x(t) \text{ en mol/L (attention !! pas USI)}$$

pour un réactif : $c_i(t) = c_{i,0} - \alpha_i x(t)$; pour un produit : $c_i(t) = c_{i,0} + \beta_i x(t)$

Exercice 11. Bilans de réaction *

Considérons la réaction de combustion de l'éthanol qui est une réaction totale : $C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$ que l'on va noter pour simplifier sous la forme $A + 3B = 2C + 3D$.

Décrire la composition du système à un instant t quelconque en fonction de l'avancement volumique x puis au bout d'un temps infini ; on considèrera les deux états initiaux (E.I.) suivants :

Concentrations des espèces (en mol.L ⁻¹)		A	B	C
Cas a)	E.I.	0,1	0,3	0
Cas b)	E.I.	10^{-2}	10^{-1}	10^{-3}

	avancement (mol.L ⁻¹)	C_2H_5OH	+	$3O_2$	=	$2CO_2$	+	$3H_2O$
E.I. Initial cas a)	0	0,1		0,3		0		0
A t	x	$0,1 - x$		$0,3 - 3x$ $= 3(0,1 - x)$		2x		3x
A t_∞ (état final E.F.)	x_{max}	0		0		$2x_{max}$		$3x_{max}$
	$x_{max} = 0,1$	0		0		0,2		0,3
E.I. Initial cas b)	0	10^{-2}		10^{-1}		10^{-3}		0
A t	x	$10^{-2} - x$		$10^{-1} - 3x$		$10^{-3} + 2x$		3x
A t_∞ (état final E.F.)	x_{max}	0		$10^{-1} - 3x_{max}$		$10^{-3} + 2x_{max}$		$3x_{max}$
	10^{-2}	0		$7 \cdot 10^{-2}$		$2,1 \cdot 10^{-2}$		$3 \cdot 10^{-2}$

d) Degré d'avancement d'une réaction chimique

■ Degré d'avancement d'une réaction

Le degré (ou taux) d'avancement α de la réaction chimique est une variable sans dimension caractérisant l'avancement par rapport au réactif limitant. α correspond au pourcentage de réactif limitant A_i ayant réagi :

$$\alpha = \frac{n_{i,0} - n_i(t)}{n_{i,0}}$$

Espace 15

α généralement utilisé dans les cas suivants :

- réactions de dissociation (appelé alors **taux de dissociation** ou **degré de dissociation**),

- réactions quelconques lorsque les réactifs sont initialement présents en proportions stœchiométriques.

On a alors : $\forall i$ réactif, $n_i(t) = n_{i,0}(1 - \alpha)$ et si $V = cte$ $c_i(t) = c_{i,0}(1 - \alpha)$

Exercice 12. Réaction en phase gazeuse * ou **

Le pentachlorure de phosphore PCl_5 est principalement utilisé comme agent de chloruration dans les synthèses de produits colorants ou pharmaceutiques ; son utilisation se développe peu en raison de sa toxicité et des difficultés de manipulation associées.

On étudie la réaction de dissociation de n_0 moles de pentachlorure de phosphore PCl_5 (initialement à la pression initiale P_0) en trichlorure de phosphore PCl_3 et en dichlore Cl_2 . On supposera la température et le volume constants.

Donner l'expression à un instant t quelconque de la pression partielle en PCl_5 en fonction du taux de dissociation α de PCl_5 et de la pression initiale P_0 , puis celle de la pression totale en fonction de ces mêmes grandeurs.

	$PCl_5(g)$	=	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$	$n_{tot, gaz}$
Et	n_0		0		0	n_0
Et	$n_0(1 - \alpha)$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$	$n_0(1 + \alpha)$

$$P_{PCl_5}(t) = n_{PCl_5}(t) \frac{RT}{V} = n_0 \alpha \frac{RT}{V} ;$$

$$P_{Tot}(t) = n_{tot, gaz}(t) \frac{RT}{V} = n_0(1 + \alpha) \frac{RT}{V}$$

De plus, $P_0 = n_0 \frac{RT}{V}$, soit $P_{PCl_5}(t) = n_0 \alpha \frac{RT}{V} = \alpha P_0$; $P_{Tot}(t) = n_0(1 + \alpha) \frac{RT}{V} = (1 + \alpha)P_0$

III) CONSTANTE D'EQUILIBRE THERMODYMIQUE

A) Loi d'action de masse et constante d'équilibre

1) Notion d'activité chimique

■ Activité a_i

L'activité a_i d'un constituant A_i dans un système physico-chimique est une grandeur sans dimension caractérisant une espèce physico-chimique dans un mélange.

Nous admettons les expressions suivantes pour l'activité des différentes espèces que nous rencontrerons :

Espace 16

Etat	Activité a_i	Commentaires
Mélange de gaz parfaits	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$	P_i pression partielle en bar P° pression standard ; $P^\circ = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
Solution diluée	$a_{\text{solvant}} = 1$ $a_{\text{soluté}} = c_i/c^\circ$	c_i = concentration du soluté C° concentration standard ; $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$
Phase condensée pure	$a_i = 1$	Cas des solides en particulier

Exercice 13. Calculs d'activités (M. Champion)

- L'air contient, en première approximation, 20% de molécules de O_2 et 80% de molécules de N_2 . Sous une pression atmosphérique standard, déterminer l'activité des deux molécules.
- On place maintenant dans un récipient isolé une mole d'air et une mole de dioxyde de carbone gazeux, le tout sous une pression atmosphérique. Déterminer l'activité des trois molécules.
- On dissout 30 mg de sulfate de sodium hydraté ($Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$) dans de l'eau. Le volume de la solution est de 500 mL.
 - Déterminer la quantité de matière en solution en sulfate de sodium.
 - Déterminer les activités des ions $Na_{(aq)}^+$ et $SO_{4(aq)}^{2-}$.
- Un alcool à 5% en volume contient, en première approximation, 5% d'éthanol CH_3CH_2OH en volume et 95% d'eau.

- a) Déterminer les masses molaires de l'éthanol et de l'eau.
 b) Sachant que la masse volumique de l'éthanol est de $790 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, déterminer les activités de l'eau et de l'éthanol.

2) Quotient réactionnel (ou quotient de réaction)

Considérons un mélange quelconque dans lequel se produit la réaction $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$ ou encore en introduisant les coefficients stœchiométriques algébriques : $0 = \sum_i \nu_i A_i$

■ Quotient de la réaction Π ou Q_r

Par définition, le quotient Q_r de la réaction peut être défini à tout instant t de la réaction (y compris hors équilibre thermodynamique) comme le produit de l'activité de chaque produit exposant son coefficient stœchiométrique non algébrique sur le produit de l'activité de chaque réactif exposant son coefficient stœchiométrique non algébrique :

$$\Pi(t) = Q_r(t) = \frac{\prod_{\text{produits}} a_i^{\beta_i}(t)}{\prod_{\text{réactifs}} a_i^{\alpha_i}(t)}$$

ou encore avec les coefficients stœchiométriques algébriques

Espace 16

$$\Pi(t) = Q_r(t) = \prod_i a_i^{\nu_i}(t)$$

avec $\nu_i > 0$ pour un produit, $\nu_i < 0$ pour un réactif.

Remarques :

- Le quotient Q_r de la réaction est une grandeur adimensionnelle.
- Il peut être défini pour tout état quelconque du système, a priori différent de l'équilibre.
- Tout comme l'avancement de la réaction, il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'équation-bilan choisie pour décrire la réaction étudiée, ainsi que des quantités de matière mises en jeu dans la réaction et de l'instant t considéré.
- Si on considère la réaction inverse, par définition $Q_{r,\text{inverse}} = 1/Q_r$.

✦ **Exemple :** Considérons la réaction de synthèse de l'ammoniac $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$:

$$Q_r = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} \underset{\substack{\text{mélange} \\ \text{gazeux}}}{=} \frac{p_{NH_3}^2 P^{o2}}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

$$Q_r \underset{P_i = x_i P_{tot}}{=} \frac{x_{NH_3}^2 P^{o2}}{x_{N_2} x_{H_2}^3 P_{tot}^2} \underset{x_i = \frac{n_i}{n_{tot,gaz}}}{=} \frac{n_{NH_3}^2 n_{tot,gaz}^2 P^{o2}}{n_{N_2} n_{H_2}^3 P_{tot}^2}$$

Espace 17

3) Loi d'action de masse ou relation de Guldberg et Waage

a) Enoncé

Considérons un mélange quelconque dans lequel se produit la réaction $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$ ou encore en introduisant les coefficients stœchiométriques algébriques : $0 = \sum_i \nu_i A_i$

■ Constante d'équilibre thermodynamique $K^\circ(T)$ d'une réaction

Il s'agit d'une grandeur sans dimension caractéristique de la réaction étudiée, ne dépendant que de la réaction considérée et de la température, notée $K^\circ(T)$ (et pas des conditions initiales, de la présence de catalyseurs, etc.).

Quelles que soient les proportions initiales en réactifs et produits, les activités du système à l'équilibre chimique vérifient la **loi d'action des masses (L.A.M.)** ou **relation de Guldberg et Waage**¹⁵: le quotient de réaction à l'équilibre atteint une valeur constante ne dépendant que de la température et correspondant par définition à la constante d'équilibre du système.

$$\pi_{\text{éq}} = Q_{r,\text{éq}} = \prod_i a_i^{v_i} = K^\circ(T) = \text{cte}(T)$$

Espace 18

Remarques :

- L'équilibre chimique peut être atteint au bout d'un temps très long, non observé expérimentalement. Lorsque la réaction chimique est trop lente pour atteindre l'équilibre en un temps raisonnable, on dit qu'il y a blocage cinétique
- Cette loi n'est applicable qu'en présence de **tous** les réactifs et produits de la réaction. Si l'un des constituants a entièrement disparu, la réaction est **totale** dans un sens ou dans l'autre. On dit alors qu'il y a **rupture d'équilibre**.
- L'utilisation classique de la loi d'action de masse consiste à déterminer l'état final d'un système chimique à partir de sa composition initiale et de la connaissance de la constante d'équilibre. A l'inverse, la mesure expérimentale de l'état final d'un système après une réaction chimique donne accès à sa constante d'équilibre.

e) Combinaison de réactions

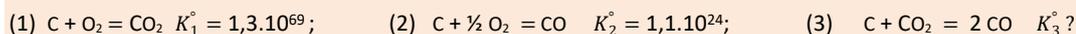
- Si l'équation bilan (E) d'une réaction peut s'obtenir par **combinaison linéaire** des bilans (E_j) de réactions connues, la constante K° de la réaction de bilan (E) = ∑ α_j(E_j) s'écrit comme $K^\circ = \prod_j K_j^{\alpha_j}$
- Cas particulier de la réaction inverse d'une réaction de constante K° :

$$(E') = -(E) \quad \Rightarrow \quad K^{\circ'} = (K^\circ)^{-1} = \frac{1}{K^\circ}$$

- Cas particulier d'une réaction de bilan (E) : 0 = ∑ v_iB_i de constante K° dont on double les coefficients stœchiométriques : on obtient la réaction de bilan (E') : 0 = ∑ 2v_iB_i de constante $K^{\circ'} = K^{\circ 2}$

Exercice 14. Relations entre constantes d'équilibre *

Considérons les trois réactions ci-dessous de constantes d'équilibres K_i° : exprimer K₃° en fonction de K₁° et K₂°.



(3) = 2 × (2) – (1) soit $K_3^\circ = \frac{K_2^{\circ 2}}{K_1^\circ}$

B) Application à la composition d'un système à l'équilibre

1) Sens de variation du quotient réactionnel

On va s'intéresser à la manière dont varie le quotient réactionnel Q d'une réaction 0 = ∑_i v_iA_i évolue avec l'avancement ξ. On se place pour expliquer le raisonnement dans le cas où les composés sont des solutés en solution diluée, avec un volume de solution qui ne varie pas.

$$Q = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{Vc^\circ} \right)^{v_i}$$

En faisant une différenciation logarithmique afin d'étudier les variations associées :

¹⁵ Dans le cas de *plusieurs réactions chimiques simultanées*, la loi d'action de masse doit être vérifiée pour chacune ; **attention**, la quantité à l'équilibre d'un constituant B_i dépend des avancements ξ₁, ξ₂,... des diverses réactions.

$$d(\ln Q) = \frac{dQ}{Q} = d\left(\ln \left[\prod_i a_i^{v_i}\right]\right) = \sum_i v_i d(\ln(a_i)) = \sum_i v_i \frac{da_i}{a_i} = \sum_i v_i \frac{dn_i}{n_i} = \sum_i v_i \frac{v_i d\xi}{n_i} = d\xi \left(\underbrace{\sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}_{>0}\right)$$

Puisque $Q > 0$, on a donc dQ et $d\xi$ de même signe : lorsque Q augmente, ξ augmente, il y a donc avancement de la réaction dans le sens direct, et inversement (ξ est ainsi une fonction croissante du quotient réactionnel).

Puisque la loi d'action des masses stipule que le système tend à vérifier $Q_{\text{éq}} = K^\circ$, on peut alors discuter du sens d'évolution du système à partir d'une situation hors équilibre.

2) Sens d'évolution d'un système chimique

Lorsque tous les réactifs et produits sont initialement en présence, il existe un quotient initial de réaction, qui doit alors être comparé à K° pour déterminer le sens d'évolution du système.

■ **Méthode de détermination du sens d'évolution d'un système chimique**

Si $Q_r < K^\circ$: **réaction dans le sens direct (ξ augmente)**

Si $Q_r > K^\circ$: **réaction dans le sens indirect (ξ diminue)**

Si $Q_r = K^\circ$: **état d'équilibre du (Σ)**

Espace 21

On retient généralement ce résultat sous forme de graphique :

Attention !!! Il est **impossible de se fier à la seule valeur de K° pour conclure**. On peut très bien avoir une constante d'équilibre $K^\circ \gg 1$ et voir la réaction évoluer dans le sens indirect si les quantités initiales sont telles que le quotient de réaction Q_r est encore plus grand que K° .

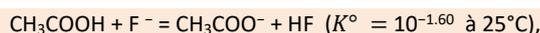
Lorsque **seuls les réactifs sont présents pour des produits en solution diluée ou gazeux**, le quotient de réaction initial est toujours nul : $Q_r = 0$, on a donc toujours $Q_r < K^\circ$, soit toujours une **réaction dans le sens direct**. *Espace 22*

Si au cours de l'évolution l'un des composés vient à disparaître (a priori disparition d'un dernier grain de solide), on parle de rupture d'équilibre. C'est la seule situation où il y a réaction totale au sens strict du terme.

Exercice 15. Sens d'évolution d'un système *

Prévoir le sens d'évolution et la composition à l'équilibre des réactions suivantes :

1) Réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et les ions fluorure :



- Conditions initiales : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{F}^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HF}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Conditions initiales : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{F}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HF}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Conditions initiales : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{F}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HF}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2) L'hydroxyde de calcium est un additif alimentaire (E526) utilisé comme régulateur alimentaire de pH et affermissant/stabilisant dans de nombreux produits. Il s'agit également du principal constituant de la chaux dite éteinte, qui est utilisée pour absorber le dioxyde de carbone CO_2 (appareils d'anesthésie, alimentation, etc.) - D'après Wikipédia

Réaction de formation de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$:

1. On a :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{F}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HF}]}$$

(a) donc $Q = 0 < K^\circ$ on évolue dans le sens direct Le tableau d'avancement se met sous la forme (en introduisant le taux de conversion) :

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
$t = 0$	c_0		c_0		0		0
$t \neq 0$	$c_0 - x$		$c_0 - x$		x		x
$t \neq 0$	$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 - \alpha)$		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$

La loi d'action des masses s'écrit alors :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \Rightarrow \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \sqrt{K^\circ} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}} = 13,7\%$$

On trouve $\alpha > 0$ ce qui est cohérent avec une réaction dans le sens direct!

(b) donc $Q = 1 > K^\circ$ on évolue dans le sens indirect

Le tableau d'avancement se met maintenant sous la forme (en introduisant le taux de conversion) :

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
$t = 0$	c_0		c_0		c_0		c_0
$t \neq 0$	$c_0 - x$		$c_0 - x$		$c_0 + x$		$c_0 + x$
$t \neq 0$	$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 + \alpha)$		$c_0(1 + \alpha)$

La loi d'action des masses s'écrit alors :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{(1 + \alpha)^2}{(1 - \alpha)^2} \Rightarrow \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} = \sqrt{K^\circ} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{K^\circ} - 1}{1 + \sqrt{K^\circ}} = -72,6\%$$

On trouve $\alpha < 0$ ce qui est cohérent avec une réaction dans le sens indirect!

(c) donc $Q = 10^{-2} < K^\circ$ on évolue dans le sens direct

Le tableau d'avancement se met maintenant sous la forme (en introduisant le taux de conversion) :

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
$t = 0$	c_0		c_0		$0,1 c_0$		$0,1 c_0$
$t \neq 0$	$c_0 - x$		$c_0 - x$		$0,1 c_0 + x$		$0,1 c_0 + x$
$t \neq 0$	$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(0,1 + \alpha)$		$c_0(0,1 + \alpha)$

La loi d'action des masses s'écrit alors :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{(0,1 + \alpha)^2}{(1 - \alpha)^2} \Rightarrow \frac{0,1 + \alpha}{1 - \alpha} = \sqrt{K^\circ} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{K^\circ} - 0,1}{1 + \sqrt{K^\circ}} = 5\%$$

On trouve $\alpha > 0$ ce qui est cohérent avec une réaction dans le sens direct!

2. On a cette fois :

$$Q = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{12}}{8} > K^\circ$$

donc on évolue dans le sens indirect. Ce qui n'est pas possible puisqu'on n'a pas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Donc le système reste dans l'état initial (hors équilibre).

En conclusion, en l'absence de produits dans le mélange initial (cas de loin le plus classique), la réaction a lieu dans le sens direct, et on adoptera directement la démarche présentée ci-dessous. Lorsque des produits sont également présents dans le mélange initial, il faut avant tout bilan comparer Q_r et K° . Dans le cas d'une réaction dans le sens indirect, le plus simple consiste à réécrire l'équation de réaction dans le sens inverse pour conserver un avancement positif, la nouvelle constante d'équilibre étant $1/K^\circ$. On peut alors adopter la démarche ci-dessous.

3) Etude quantitative de la composition à l'équilibre du système

La connaissance de la constante d'équilibre d'une réaction donne accès à la **composition** du système à l'équilibre, connaissant les *conditions initiales*. Pour cela, il faut déterminer l'avancement ξ ou x ou le taux d'avancement α de la réaction. Le choix du paramètre déterminé dépend à la fois de la **question posée** et de la **nature du mélange initial** (en général α pour un mélange initial où les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques, ξ ou x pour un mélange quelconque).

Exercice 16. Utilisation de la L.A.M. ; cas d'une réaction acido-basique avec un acide moyen * ou **

On étudie la réaction en solution aqueuse de l'acide méthanoïque à la concentration à $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sur l'eau :

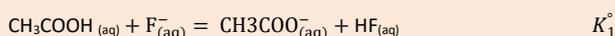
$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, et on mesure à l'équilibre $\text{pH} = 2,9$ soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} \text{ mol.L}^{-1}$.

En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_A , puis déterminer la composition à l'équilibre du système.

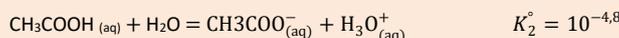
	AH	+	H_2O	=	A^-	+	H_3O^+	$K_A = 10^{-4,8}$
El.	0,01		/		0		0	
E.F.	$0,01 - x$		/		x		x	L.A.M. $K_A = \frac{x^2}{(0,01-x)c^0 \times 1}$ avec $x = 10^{-2,9} \text{ mol/L}$
A.N. : $K_A = 1,8 \cdot 10^{-4}$								

Exercice 17. Réactions acido-basiques (M. Champion)

On s'intéresse à une solution aqueuse obtenue à 298 K par mélange de 100 mL d'acide éthanóïque CH_3COOH (concentration initiale $c_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) et de 100 mL d'ions fluorure F^- (concentration initiale $c_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). La réaction susceptible de se produire s'écrit :



On donne les constantes d'équilibres K_2° et K_3° relatives aux équilibres suivants à 298 K :

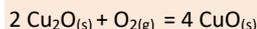


1. Exprimer la constante d'équilibre notée K_1° relative au premier équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre puis en fonction de K_2° et K_3° .
2. Déterminer la composition du mélange (réaction 1) à l'état d'équilibre.

Exercice 18. Oxydation par voie sèche : mélange hétérogène **

L'oxyde cuivrique $\text{CuO}_{(\text{s})}$ est utilisé comme pigment pour produire des lumières bleues en pyrotechnie, comme abrasif en optique, dans la fabrication de certaines piles électriques et dans l'une des étapes de la fabrication de la viscose ; il constitue également un matériau semiconducteur de type p (d'après Wikipédia).

Soit la réaction d'oxydation suivante produisant de l'oxyde cuivrique $\text{CuO}_{(\text{s})}$:



La constante de cet équilibre est égale à 1 à la température de 1160 K dite température d'inversion.

1. On étudie à 1160 K l'oxydation de 4 moles de Cu_2O par 5 moles d'air dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$.

Calculer la pression totale ainsi que la quantité de matière de chaque constituant à l'équilibre.

2. Même question avec 1 mole de Cu_2O pour 5 moles d'air

- 1) Composition du mélange initial : l'air contient 20 % de O_2 et 80% de N_2 , il y a donc initialement 4 moles de N_2 (composé inerte, spectateur) et 1 mole de O_2 .

Pression partielle initiale de O_2 : $P_{\text{O}_2, i} = \frac{n_{\text{O}_2, i} RT}{V} = 9,6 \times 10^5 \text{ Pa} = 9,6 \text{ bar}$

Bilan en moles	$2 \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	=	4	N_2	$n_{\text{tot, gaz}}$
E.I.	4		$5 \times \frac{1}{5} = 1$		0	$5 \times \frac{1}{5} = 4$	5
E.F.	$4 - 2\xi_{\text{éq}}$		$1 - \xi_{\text{éq}}$		$4 \xi_{\text{éq}}$	4	$5 - \xi_{\text{éq}}$

Quotient de réaction : $Q = \frac{\overset{=1}{a(\text{CuO}_{(\text{s})})^4}}{\underset{=1}{a(\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})})^2 a(\text{O}_{2(\text{g})})}} = \frac{P^\circ}{P(\text{O}_{2(\text{g})})} = \frac{1}{9,64} < K^\circ$. Evolution dans le sens direct.

A l'équilibre, L.A.M. : $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \frac{P^\circ}{P(\text{O}_2(\text{g}))_{\text{éq}}} \Rightarrow P(\text{O}_2(\text{g}))_{\text{éq}} = P^\circ = 1 \text{ bar}$ d'où $n_{\text{O}_2, \text{éq}} = \frac{P(\text{O}_2(\text{g}))_{\text{éq}} V}{RT}$

Or $n_{\text{O}_2, \text{éq}} = n_{\text{O}_2, i} - \xi_{\text{éq}}$ d'où $\xi_{\text{éq}} = n_{\text{O}_2, i} - \frac{P(\text{O}_2(\text{g}))_{\text{éq}} V}{RT} = 0,896 \text{ mol}$

Bilan en moles	2 Cu ₂ O _(s)	+ O _{2(g)}	=	4 CuO _(s)	N ₂	n _{tot, gaz}
E.F.	4 - 2ξ _{éq}	1 - ξ _{éq}		4	4	5 - ξ _{éq}
E.F.	2,21	0,104		3,58	4	4,104

Pression totale finale : $P_{\text{tot}, F} = \frac{n_{\text{tot, gaz}} RT}{V} = 39,5 \times 10^5 \text{ Pa} = 39,5 \text{ bar}$.

- 2) Avec la même démarche, on trouve le même avancement à l'équilibre car l'activité du solide reste de 1 quel que soit le nombre de moles initial. En revanche, cet avancement final n'est pas possible, car il y a avant cela disparition totale de Cu₂O_(s) avec rupture d'équilibre, l'avancement maximal étant $\xi_F = \xi_{\text{max}} = 0,5 \text{ mol}$. On a alors

$$P_{\text{tot}, F} = \frac{n_{\text{tot, gaz}} RT}{V} = \frac{(5 - \xi_{\text{max}}) RT}{V} = 43,4 \times 10^5 \text{ Pa} = 43,4 \text{ bar}$$

b) Caractère quantitatif d'une réaction chimique

Considérons une réaction en solution d'équation-bilan $A + B = C + D$, les composés A, B, C et D étant des solutés très dilués dans la solution et les réactifs A et B étant initialement à la même concentration c_0 en absence initialement de tout produit C ou D. Le taux d'avancement α de la réaction dépend de la constante d'équilibre K° .

Tableau d'avancement de la réaction :

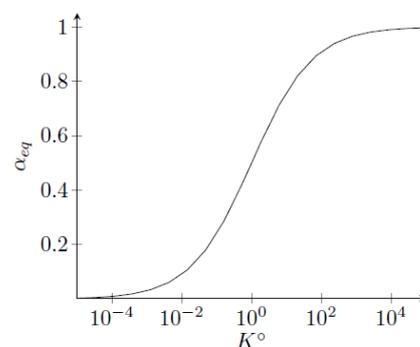
Bilan en moles	A	+ B	=	C	+ D
E.I.	c_0	c_0		0	0
E.F.	$c_0 - x_{\text{éq}}$	$c_0 - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$
E.F.	$c_0(1 - \alpha_{\text{éq}})$	$c_0(1 - \alpha_{\text{éq}})$		$c_0 \alpha_{\text{éq}}$	$c_0 \alpha_{\text{éq}}$

A l'équilibre, d'après la L.A.M. :

$$K^\circ = Q_{\text{éq}} = \frac{\alpha_{\text{éq}}^2}{(1 - \alpha_{\text{éq}})^2} \Leftrightarrow \frac{\alpha_{\text{éq}}}{1 - \alpha_{\text{éq}}} = \sqrt{K^\circ} \Leftrightarrow \alpha_{\text{éq}} = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}}$$

On peut alors tracer le graphe de $\alpha_{\text{éq}}$ en fonction de K° tel que ci-contre :

$K^\circ(T)$	10^{-4}	10^{-3}	1	10^3	10^4
α (%)	0,99	3,1	50	97	100



On pourra donc considérer la réaction comme :

quasi totale pour $K^\circ > 10^3$

très peu avancée pour $K^\circ < 10^{-3}$

Espace 23

Considérons à présent une réaction en solution d'équation-bilan $A = B + C$, avec pour état initial le composé A seul à la concentration c_0 . Le taux d'avancement α de la réaction dépend à nouveau de la constante d'équilibre K° de la réaction.

Tableau d'avancement de la réaction :

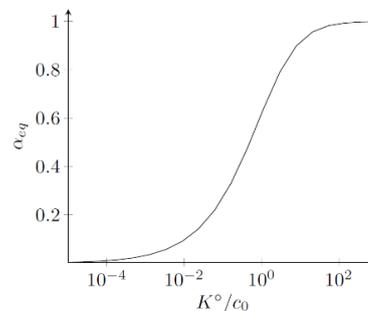
Bilan en moles	A	=	C	+ D
E.I.	c_0		0	0
E.F.	$c_0 - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$
E.F.	$c_0(1 - \alpha_{\text{éq}})$		$c_0 \alpha_{\text{éq}}$	$c_0 \alpha_{\text{éq}}$

A l'équilibre, d'après la L.A.M. :

$$K^\circ = Q_{\text{éq}} = \frac{c_0 \alpha_{\text{éq}}^2}{(1 - \alpha_{\text{éq}})^2} \Leftrightarrow \frac{\alpha_{\text{éq}}}{1 - \alpha_{\text{éq}}} = \frac{K^\circ}{c_0} \Leftrightarrow \alpha_{\text{éq}}^2 + \frac{K^\circ}{c_0} \alpha_{\text{éq}} - \frac{K^\circ}{c_0} = 0 \Leftrightarrow \alpha_{\text{éq}} = -\frac{K^\circ}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{K^\circ}{2c_0}\right)^2 + \frac{K^\circ}{c_0}}$$

On peut alors tracer le graphe de $\alpha_{\text{éq}}$ en fonction de $\frac{K^\circ}{c_0}$ tel que ci-contre :

$K^\circ(T) / c_0$ (L.mol ⁻¹)	10⁻⁵	10⁻⁴	10⁻³	1	10	10²
α (%)	0,32	1	3,1	62	92	99



On pourra donc considérer la réaction comme :

quasi totale pour $K^\circ / c_0 > 50$

très peu avancée pour $K^\circ / c_0 < 10^{-3}$

Exemples	Réaction quantitative	Réaction très peu avancée
$c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$	$K^\circ > 50$	$K^\circ < 10^{-3}$
$c_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$K^\circ > 0,05$	$K^\circ < 10^{-6}$

■ Conclusion :

L'avancement d'une réaction dépend des valeurs :

Espace 24

1) de la constante d'équilibre K°

2) des coefficients stœchiométriques ν_i (donc de l'équation-bilan)

3) des concentrations initiales (composition initiale)

Toutes choses égales par ailleurs, plus la constante d'équilibre K° est élevée, plus le taux de réaction est **élevé, et réciproquement**.

Ce type de conclusion doit être utilisé avec prudence, comme l'attestent notamment les résultats quantitatifs précédents.

c) Application aux bilans simplifiés

Dans l'établissement des tableaux d'avancement, on effectue souvent des hypothèses simplificatrices selon la valeur de K° .

- **Cas $K^\circ \ll 1$: réaction généralement très peu avancée** : On fait a priori l'hypothèse d'un avancement volumique de la réaction négligeable devant les concentrations initiales en réactif, et donc l'hypothèse de concentrations en réactif à l'état final non modifiées.
- **Cas $K^\circ \gg 1$: réaction généralement très avancée** : On fait a priori l'hypothèse que la quantité de réactif limitant finale est négligeable devant la quantité initiale, soit l'approximation $[R_{\text{limitant}}]_{\text{finale}} = \varepsilon = 0$ (réaction totale), ce qui donne accès à l'avancement de la réaction.

Attention !! l'hypothèse de réaction très peu avancée doit être vérifiée !! Afin de la valider, après avoir déterminé la composition finale du système dans le cadre de l'hypothèse, vérifier que les résultats obtenus sont cohérents avec l'hypothèse initiale.

Exercice 19. Réaction très avancée, très peu avancée * ou **

1) Les ions carbonates font partie du cycle du carbone sur Terre et jouent un rôle majeur dans le rétrocontrôle du climat en tant que puits de carbone. La dissolution du dioxyde de carbone (principal gaz à effet de serre) dans l'eau, notamment de océans, donne de l'acide carbonique H_2CO_3 (acidification des océans). Ces carbonates se retrouvent après sédimentation dans les océans essentiellement sous forme de carbonate de calcium (roches calcaires, coquilles de nombreux organismes dont le corail, etc.). L'acidification des océans vient notamment fragiliser ces organismes

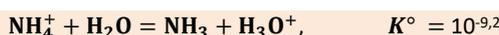
On considère la réaction en phase aqueuse diluée des ions carbonates avec des ions oxonium :



La concentration initiale en ions carbonate est de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle en ions oxonium est de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

2) Les ions ammonium sont présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants, à commencer par l'ammoniaque.

On met en solution des ions ammonium à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Ils réagissent avec l'eau selon l'équation bilan :



1. comme $K^\circ \gg 1$, on peut s'attendre à ce que la réaction soit quasi-totale. On remarque le réactif limitant est l'ion carbonate ce qui conduit à $x \simeq c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et au tableau d'avancement

$$\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

$t = 0$	c_0	c_1	0	—
$t \neq 0$	$c_0 - x$	$c_1 - 2x$	x	—
$t \rightarrow \infty$	ε	$c_1 - 2c_0$	c_0	—

On peut alors écrire la loi d'action des masses :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{\overbrace{a(\text{H}_2\text{O})^2}^{=1} a(\text{H}_2\text{CO}_3)}{a(\text{CO}_3^{2-}) a(\text{H}_3\text{O}^+)^2} = \frac{c_0(c^\circ)^2}{(c_1 - 2c_0)^2 \varepsilon} \Rightarrow \varepsilon = \frac{c_0(c^\circ)^2}{(c_1 - 2c_0)^2 K^\circ} \simeq 3 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

NB : on a bien $\varepsilon \ll c_0$ donc notre hypothèse de départ est bien vérifiée....

En conclusion, on a :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \varepsilon = 3 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{CO}_3^{2-}] \simeq c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = c_1 - 2c_0 = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. cette fois, on a $K^\circ \ll 1$ donc on s'attend à un équilibre très faiblement déplacé soit le tableau d'avancement simplifié ($x \ll c_0$)

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$$

$t = 0$	c_0	—	0	0
$t \neq 0$	$c_0 - x$	—	x	x
$t \rightarrow \infty$	c_0	—	x	x

On peut alors écrire la loi d'action des masses :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{NH}_3)}{a(\text{NH}_4^+) \underbrace{a(\text{H}_2\text{O})}_{=1}} \simeq \frac{x^2}{c_0 c^\circ} \Rightarrow x = \sqrt{K^\circ c_0 c^\circ} \simeq 10^{-5,6} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

NB : on a bien $x \ll c_0$ donc notre hypothèse de départ est bien vérifiée.... En conclusion, on a :

■ Point Méthode

- Vérifier le sens d'avancement de la réaction chimique (réactifs seuls avec produits en solution diluée ou gazeux : sens direct, sinon, comparer $Q_r(t = 0)$ et K°).
- Vérifier la valeur de la constante d'équilibre K° , et le cas échéant, faire l'hypothèse d'une réaction très avancée ($K^\circ \gg 1$) ou très peu avancée ($K^\circ \ll 1$)
- Etablir le tableau d'avancement de la réaction chimique ayant lieu dans le sens direct en tenant éventuellement compte des hypothèses simplificatrices précédentes.
- Exploiter la loi d'action de masse (L.A.M.) en résolvant l'équation $Q_{r,eq} = K^\circ$ pour déterminer ξ_{eq} ou α_{eq} ou x_{eq} .
- En déduire la composition finale du système.
- Dans le cas de l'hypothèse d'une réaction très peu avancée, vérifier la validité de l'hypothèse.

ANNEXE 1 : ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE L'ATOME

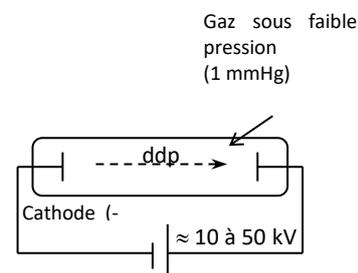
BREF HISTORIQUE

- ✗ **Cinq siècles avant J.C.** : Démocrite et Leucippe : « Toute matière est réductible à des parcelles indivisibles infiniment petites et invisibles douées d'une forme caractéristique de leurs propriétés et dont la réunion ou la dislocation se traduit par l'apparition des corps naturels » : c'est presque l'atomistique actuelle !
- ✗ **Premier siècle** : idées reprises par Lucrèce et au 4^{ème} siècle par Epicure (mais opposées à celles de Platon et d'Aristote qui avaient opté pour la théorie des 4 éléments : terre, air, eau et feu).
- ✗ **Fin 18^{ème}, début 19^{ème} siècle** : Dalton (1766-1844) ressuscite l'atomistique pour interpréter les lois de combinaison des éléments (atome = indivisible en grec). Avec les contributions de Lavoisier, Proust et Gay Lussac : développement de la 1^{ère} théorie atomique, dans laquelle les atomes sont les particules fondamentales de la matière qui peuvent s'associer (sans se diviser) de manière à former des molécules. Tout au long du 19^{ème} siècle, l'atome est un objet de querelles scientifiques, certains refusant de croire en l'existence d'une entité invisible...
- ✗ **1869** : Classification périodique des éléments par Mendeleïev.
- ✗ **1876-1878** : Introduction du terme rayons cathodiques, premiers tubes de Crookes.
- ✗ **Fin 19^{ème}, début 20^{ème} siècle** : discontinuité de la matière confirmée par de multiples résultats expérimentaux, ainsi que par les résultats obtenus par le biais de la théorie cinétique des gaz. Débuts de la mécanique et de la chimie quantique.
- ✗ **1906** : Thomson reçoit un prix Nobel pour son expérience de mesure du rapport charge/masse e/m pour l'électron ainsi que son travail sur la spectroscopie de masse et sur les isotopes.
- ✗ **1909** : expérience de Millikan de mesure de la charge élémentaire
- ✗ **1911** : Modèle planétaire de l'atome par Jean Perrin et Rutherford (qui a réalisé son expérience).
- ✗ De nos jours : preuves directes de l'existence des atomes : diffraction des rayons X et des électrons, utilisation de microscopes à effet tunnel permettant de « voir » les grosses molécules et quasiment les atomes...

1. LE CORTEGE ELECTRONIQUE

A) 1895 : Expérience historique de mise en évidence (Crookes et J. Perrin)

- **Rayonnement cathodique** : Lorsqu'on maintient une ddp de quelques kV entre 2 électrodes placées dans une ampoule de verre contenant un gaz sous faible pression, on observe un rayonnement issu de la cathode engendrant une fluorescence du verre. Ce rayonnement (dit cathodique) a d'abord été interprété comme un déplacement de particules négatives, mais anioniques.



Schutzer parle ensuite d'une *particule négative provenant de l'ionisation du gaz et commune à tous les gaz...*

- **Concept d'électricité négative** : Jean Perrin reprend l'expérience décrite ci-dessus en utilisant un cylindre de Faraday relié à un électroscope. Il constate que le rayonnement cathodique charge négativement l'électroscope, et est de plus dévié en présence d'un champ électrique ou magnétique, et ce quelle que soit la nature du gaz étudié ou des électrodes utilisées.

Il y a un flux de particules négatives contenues dans tout corps, y compris dans les gaz monoatomique : *il s'agit des électrons, qui sont donc l'un des constituants de l'atome.*

B) Détermination des caractéristiques de l'électron

- **Détermination du rapport charge/masse : expériences de Thomson et J. Perrin** : Mesure basée sur l'étude de l'action de la force de Lorentz ($F = q(E + v \wedge B)$) sur les électrons, la trajectoire de l'électron dépendant alors de E , B , et de q/m .
- **Détermination de la valeur de la charge : expérience de Millikan (1909)** : Millikan effectue des mesures très précises de la charge de l'électron (déterminée une 1^{ère} fois par Thomson) en faisant tomber des gouttelettes d'huile chargées entre les plaques d'un condensateur et en équilibrant le poids par l'attraction électrique. Il établit alors les résultats ci-dessous.

Les charges portées par les gouttelettes sont un multiple de e , dite charge élémentaire.

*Par hypothèse, l'électron est alors considéré comme la *particule élémentaire fondamentale de l'électricité.**

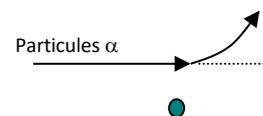
2. LE NOYAU ATOMIQUE

A) 1911 : Expérience historique de mise en évidence (Rutherford (1871-1937))

Rutherford bombarda une feuille d'or très mince de particules α radioactives, et constate 2 phénomènes :

- le faisceau α traverse la feuille d'or quasiment sans subir d'atténuation,
- une très faible partie des particules α subissent une déviation qui peut être très importante (supérieure à 90° !).

L'absence d'atténuation du faisceau révèle la **structure lacunaire** de la matière, tandis qu'un calcul de mécanique permet de relier l'angle de déviation de la particule α par un centre chargé au paramètre d'impact b , et montre que pour atteindre de tels angles de déviation, le paramètre d'impact doit être « **bien plus petit que la dimension de l'atome** ».



En 1911, Perrin et Rutherford proposent leur **modèle planétaire** de l'atome :

La masse de l'atome se trouve concentrée dans un volume assimilable à une sphère de rayon **très petit devant le rayon de l'atome**, appelé **noyau atomique, chargé positivement**, autour duquel **gravitent les électrons**, l'ensemble étant **électriquement neutre**.

- ⊕ **Remarque** : le noyau au centre de l'atome occupe le même espace qu'une balle de tennis au milieu d'un stade : la matière est essentiellement constituée de vide.

B) Le proton (découvert par Goldstein en 1886)

Goldstein a étudié des décharges électriques dans du dihydrogène raréfié, engendrant une ionisation des molécules et donc la formation de protons (noyaux d'hydrogène).

C) Le neutron (découvert par Chadwick en 1932)

- **Expérience de Chadwick (1932)** : Bombardement par des particules α d'une cible mince de béryllium : engendre un rayonnement qui n'est pas dévié par les champs électromagnétiques, donc un rayonnement électromagnétique ou un faisceau de **particules neutres (neutrons)**. Le bombardement de ces neutrons sur une paraffine (riche en hydrogène) implique l'expulsion de protons, dont la mesure de l'énergie cinétique par Chadwick permet la détermination de la masse des neutrons.

- ⊕ **Remarque** : masse de l'électron très inférieure à celle des nucléons, la masse de l'atome est donc essentiellement concentrée dans son noyau (électrons : ne représentent qu'environ 0,05% de l'ensemble).

D) Retour sur le noyau (aussi appelé nucléide)

Heisenberg (1933) émet l'hypothèse que **les noyaux** des atomes sont **constitués de protons et de neutrons**.

- ✗ **Dimension du noyau** : dimensions des nucléons (en les supposant *sphériques*) de l'ordre du fermi : rayon $r_{\text{proton}} \approx r_{\text{neutron}} \approx 1,2$ fermi. Valeur approchée de la taille du noyau : volume $V_{\text{noyau}} \approx$ somme $V_{\text{nucléons le composant}}$.

ANNEXE 2 : METHODES DE SEPARATION DES ISOTOPES

■ Intérêt de la séparation : exemples

- uranium 235 ${}^{235}_{92}\text{U}$: seul isotope intéressant pour les réactions de fission provoquées utilisées dans les centrales nucléaires ;
- eau lourde D_2O : ralentisseur de neutrons, ce qui n'est pas le cas de l'eau usuelle ;
- méthodes de datation par le carbone 14 : nécessitent de réaliser une analyse des proportions en différents isotopes...

■ Méthodes

Isotopes : même nuage électronique donc mêmes propriétés chimiques ; méthodes de séparation liées à leur différence de masse, engendrant de petites différences de propriétés physiques.

- ✗ **Spectrographie de masse** : les ions des deux isotopes sont séparés par action successive d'un champ électrique et d'un champ magnétique disposés orthogonalement (force de Lorentz). On montre que la déviation totale du faisceau d'ions incident est proportionnelle au rapport q/m de la charge à la masse de l'ion incident.
- ✗ **Effusion (ou diffusion) gazeuse** (cf. usine du CEA à Pierrelatte) : loi de Graham pour la diffusion : rapport des vitesses de diffusion de deux gaz à travers une paroi poreuse proportionnel à la racine carrée des rapports des masses molaires : $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$, les plus légers diffusant le plus vite.
Enrichissement de l'uranium 238 en uranium 235 : transformation du mélange en un gaz d'hexafluorure d'uranium ${}^{235}_{92}\text{UF}_6$, ${}^{238}_{92}\text{UF}_6$ (rapport des vitesses de diffusion = 1,006) puis diffusion au travers d'environ 1400 étages de parois poreuses afin d'obtenir de l'uranium enrichi à 3,25%.
- ✗ **Ultracentrifugation** : centrifugeuses tournant à plus de 100 000 tours/min, les isotopes les plus lourds tendant à se concentrer vers l'extérieur (forces d'inertie proportionnelles à la masse).
- ✗ **Distillation fractionnée** : la différence de masse entre les isotopes engendre une différence entre leurs températures d'ébullition ; cette propriété est utilisée pour fabriquer de l'eau lourde à partir d'un mélange en H_2O et D_2O .
- ✗ On fonde de grands espoirs sur une *séparation par laser*.

ANNEXE 3 : COHESION ET STABILITE D'UN NOYAU

1) Cohésion du noyau

La masse d'un noyau est toujours plus petite que la masse de tous ses nucléons pris séparément à l'infini les uns des autres.

- **Défaut de masse Δm du noyau :**

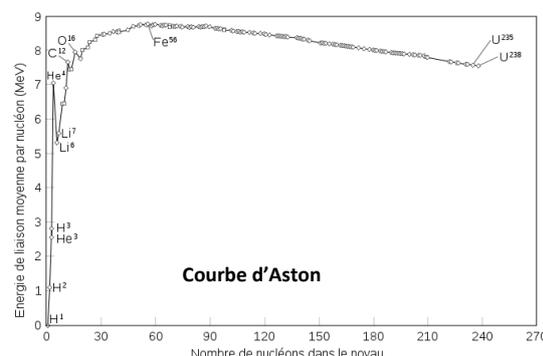
$$\Delta m = (N \cdot m_n + Z \cdot m_p) - m_{réelle, noyau}$$

- **Énergie de cohésion¹⁶ (ou de liaison) E_L :** énergie nécessaire pour dissocier un noyau en neutrons et protons et les amener à l'infini.

- Le défaut de masse est l'expression de l'énergie de cohésion du noyau ; d'après l'équivalence masse – énergie d'Einstein

: $E_L = \Delta m \cdot c^2$.

- **Energie de liaison moyenne par nucléon¹⁷ :** $\frac{E_L}{A} = \frac{\Delta m \cdot c^2}{A}$



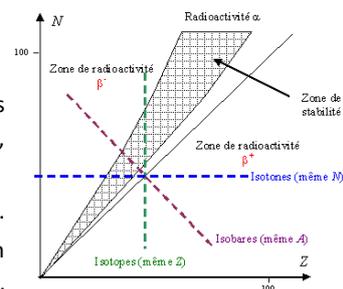
- **Remarque :** l'énergie de cohésion est généralement exprimée en MeV (1 MeV = 1,6022.10¹³ J).

2) Stabilité du noyau - radioactivité

- **Noyaux radioactifs :** Noyaux naturels ou créés artificiellement qui sont instables ; leurs nombres de masse A et / ou leurs nombres de charge Z évoluent dans le temps. Ils se transforment par émission de rayonnements vers un état énergétique plus stable, la nature de la transformation étant liée à différents facteurs.

- **Diagramme de Segré :**

- ✗ Les différents noyaux sont positionnés sur une carte en relief.
- ✗ 2 des coordonnées indiquent respectivement le nombre de protons et le nombre de neutrons du noyau, tandis que la 3^{ème} donne « son altitude », soit l'opposé de son énergie de liaison par nucléon (plus elle est élevée, plus le noyau est instable et sa demi-vie courte (cf. cinétique chimique).
- ✗ Les noyaux stables se trouvent au fond d'une vallée, les noyaux instables (ou radioactifs) occupent les pentes.
- ✗ Par différents processus les noyaux instables se transforment spontanément en noyaux plus stables et en particules caractéristiques constituant les rayonnements radioactifs (cf. chap. transformations de la matière).



¹⁶ Les constituants du noyau atomique (protons et neutrons) sont liés par une **interaction** (force) dite « forte », 100 fois plus intense que la force électrique qui tend à éloigner les protons chargés positivement. Plus le noyau est « lié », plus il est stable et plus il faut dépenser d'énergie pour séparer ses constituants.

¹⁷ L'énergie de liaison par nucléon permet de comparer les interactions mises en jeu dans différents noyaux atomiques.