

CHAPITRE 9

Description d'un système en transformation

La matière, rencontrée couramment sous forme solide, liquide ou gazeuse, est susceptible de subir des transformations de nature physique, chimique, ou nucléaire. Nous mettrons l'accent sur les transformations chimiques, dont les applications sont nombreuses : élaboration de nouvelles substances et de nouveaux matériaux par synthèse, utilisation de l'énergie libérée par la réorganisation des liaisons chimiques pour se chauffer, processus biologiques, etc.

L'objectif principal de ce chapitre est d'apprendre à décrire un **système physico-chimique** par des grandeurs pertinentes afin d'étudier leurs variations entre un **état initial** l'**état final** atteint à l'issue d'une **transformation chimique**.

1 États et transformations de la matière

1.1 États de la matière

1.1.1 Description des trois principaux états

En fonction de la température, de la pression et de la composition (dans le cas de certains mélanges), la matière peut se présenter sous trois **états** physiques, définis à l'**échelle macroscopique** :

▷ À l'**état solide**, la matière possède une forme propre et ne s'écoule pas. À l'échelle microscopique, les forces d'interactions entre les entités sont très intenses. Les entités sont très proches les unes des autres et quasiment immobiles. Un solide peut être **cristallin** (empilement régulier des entités chimiques), **semi-cristallin** (certaines zones seulement sont cristallines) ou **amorphe** (entités chimiques non ordonnées).

▷ À l'**état liquide**, la matière occupe un volume limité et n'a pas de forme propre (un liquide épouse la forme du récipient qui le contient, jusqu'à sa surface). À l'échelle microscopique, les forces d'interactions entre les entités sont plutôt intenses. Les entités sont proches les unes des autres, leur mouvement est aléatoire et désordonné du fait de l'agitation thermique. Deux liquides peuvent être miscibles ou non.

▷ À l'**état gazeux** (ou **vapeur**), la matière n'a pas de forme propre : elle occupe tout le volume disponible. À l'échelle microscopique, les forces d'interactions entre les entités sont très faibles. Les entités sont éloignées les unes des autres et ont un mouvement aléatoire, rapide et désordonné du fait de l'agitation thermique. Deux gaz sont toujours miscibles.

Les états solide et liquide sont des états **condensés**, quasiment **incompressibles**. Les états liquide et gaz sont des états **fluides**, ils peuvent se déformer et s'écouler.

1.1.2 Notion de phase

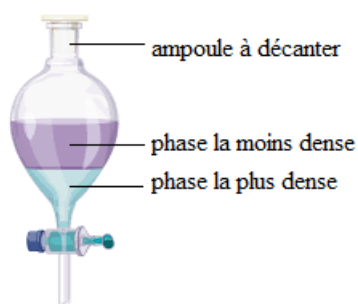
La notion d'état physique n'est pas suffisante pour décrire précisément l'aspect d'un **mélange** (par opposition à un **corps pur**, qui ne comporterait qu'une seule **espèce chimique**) : penser par exemple à deux liquides non miscibles.

Une **phase** est une zone de l'espace caractérisée par une même composition chimique et un même état physique, les grandeurs physiques y sont des fonctions continues des variables d'espace. Elle est caractérisée par l'organisation des entités chimiques à l'échelle microscopique.

Un **système homogène** contient une seule phase, tandis qu'un **système hétérogène** en contient plusieurs.

Exemples de phases :

- ▷ les états physiques (solide, liquide ou gaz) d'un corps pur ;
- ▷ le diamant et le graphite (deux **variétés allotropiques** du carbone) ;
- ▷ les liquides non miscibles dans une **ampoule à décanter**.



1.2 Transformations physiques

Une **transformation physique** (ou transition de phase), est un **changement d'état** d'un corps pur, ou une modification de la répartition des **espèces chimiques** dans différentes phases. Elle ne modifie pas la structure des **entités chimiques**.

Lors d'une transformation physique, comme il y a **conservation** des **entités** (nature et nombre), il y a conservation des éléments chimiques et donc de la **masse** et la **charge électrique** totales.

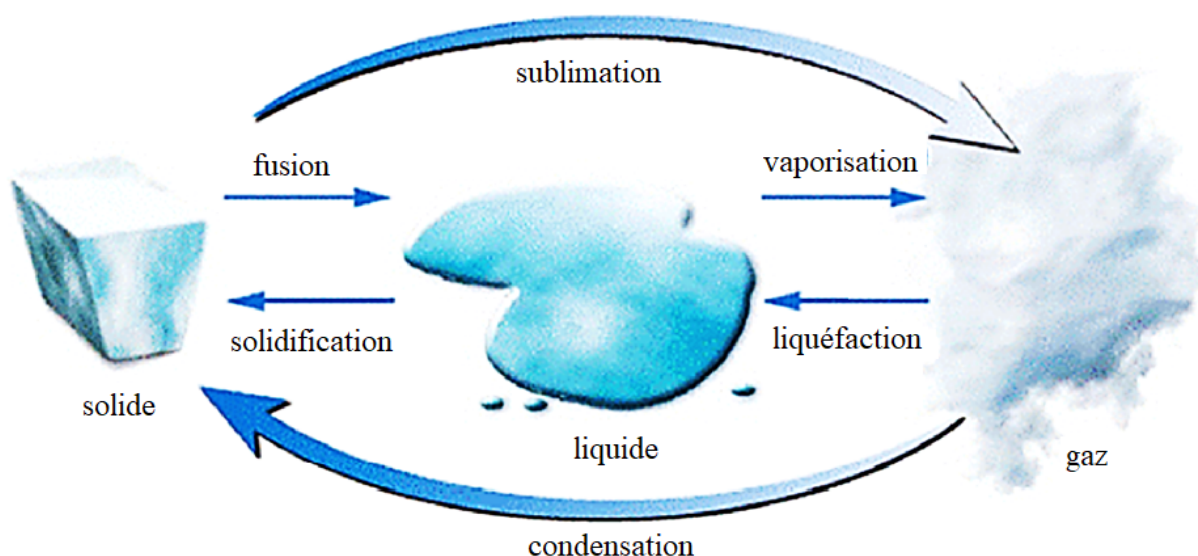
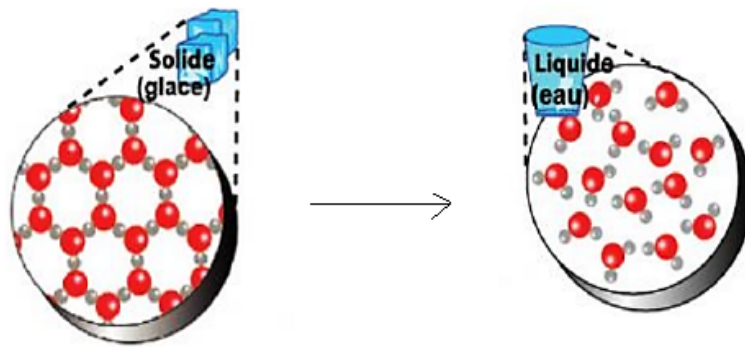


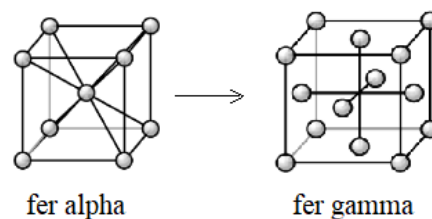
FIGURE 1 – Principaux changements d'état d'un corps pur

La fonte d'un glaçon peut se représenter ainsi à l'échelle microscopique :



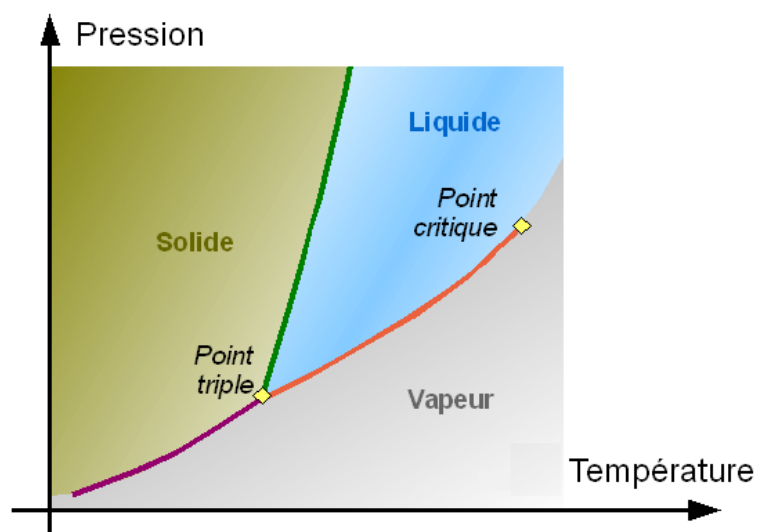
On l'écrit sous forme symbolique : $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ou $\text{H}_2\text{O}_{(s)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

Les transitions entre variétés allotropiques sont aussi des transitions de phase, moins couramment observables. Par exemple, la recalescence du fer (transition du fer α au fer γ) peut se représenter de la façon suivante à l'échelle microscopique :



On la note sous forme symbolique : $\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma$ ou $\text{Fe}_\alpha = \text{Fe}_\gamma$.

On peut représenter les différentes phases sur un **diagramme de phase**, par exemple en coordonnées pression-température (**diagramme PT**). Pour un corps pur, il a souvent l'allure suivante :



Chaque état de la matière correspond à une zone du diagramme. Les courbes qui les séparent sont associées à des changements d'état. Leur intersection est appelée **point triple** : les trois états de la matière coexistent à cette pression et cette température. Au-delà du **point critique**, la transition entre les états liquide et vapeur n'est plus observable : le fluide est **supercritique**.

<https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdC2E>

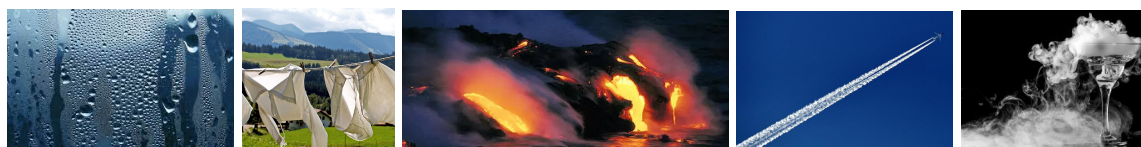
Exercice d'application 1 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Identifier la nature d'une transformation physique.

Pour chacun des changements d'état mentionnés ci-dessous :

- indiquer l'état initial et l'état final si le nom du changement d'état est donné. Préciser le nom du changement d'état s'il n'est pas rappelé.
- établir l'équation du changement d'état lorsque c'est possible.



1. Quand la température de la surface d'une vitre est inférieure à celle de l'air humide ambiant, de la buée se forme.
2. Le linge sèche au grand air.
3. Au contact de l'eau ou de l'atmosphère, la lave devient une roche.
4. Dans la haute atmosphère apparaissent souvent des sillages blancs à l'arrière des avions. Suite à la combustion du carburant, leurs réacteurs rejettent de la vapeur d'eau et des particules fines. Ces dernières favorisent la condensation ou la liquéfaction de la vapeur, formant ainsi ces nuages blancs.
5. Lors de la demi-finale de l'édition 2023 de l'émission télé Top Chef, Danny Khez-zar a mis ses adversaires au défi de réaliser une sublimation, technique parfois mise en œuvre en cuisine moléculaire.
6. Dans la vie courante, lorsqu'on met un sucre (saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$) dans une boisson et qu'on agite, on dit souvent que le sucre fond. Expliquer ce qui se passe à l'échelle microscopique et expliquer pourquoi le terme souligné dans la phrase précédente est incorrect.

1.3 Transformations chimiques

Lors d'une **transformation chimique**, il y a rupture et/ou formation de liaisons chimiques, ou un échange d'électrons entre entités.

Ainsi, une transformation chimique modifie la structure des entités chimiques mais pas celle des noyaux. Cela implique la conservation des éléments chimiques (nature et nombre), de la masse et de la charge électrique totales.

À l'échelle macroscopique, une transformation chimique se manifeste parfois par un changement de couleur ou d'aspect (apparition d'un **précipité** par exemple), de goût ou d'odeur, la formation de bulles, ou un changement de température associé à un **transfert thermique** (échange d'énergie avec l'environnement). Néanmoins, une transformation chimique n'a pas toujours de conséquence facilement observable.

Sur le plan théorique, on modélise une transformation chimique par une **réaction chimique** écrite sous la forme d'une **équation bilan**, qui traduit le bilan de matière global de la transformation chimique.

▷ Les espèces chimiques qui disparaissent au cours de la transformation chimique sont les **réactifs**, écrits à gauche d'un signe =.

▷ Les espèces chimiques qui se forment au cours de la transformation chimique sont les **produits**, écrits à droite du signe =.

▷ Les lois de conservation des éléments chimiques et de la charge électrique se traduisent par la présence de **coefficients stœchiométriques** dans l'équation bilan, qui doit être **équilibrée** (on dit aussi **ajustée**). Ces nombres rationnels indiquent les proportions dans lesquelles les espèces chimiques sont consommées et produites.

Par exemple, pour la réaction de précipitation entre les ions ferreux Fe^{2+} et les ions hydroxyde HO^- : $\text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2\text{HO}_{(aq)}^- = \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$.

Pour établir l'équation d'une réaction de façon méthodique, il faut :

- Identifier les **espèces physico-chimiques** (les espèces chimiques et leur état physique) initialement présentes dans le milieu réactionnel.
- Identifier les espèces physico-chimiques présentes dans le milieu réactionnel à l'état final. Comme à l'étape précédente, on peut s'appuyer sur la connaissance du système étudié ou faire des hypothèses, qu'on vérifierait en réalisant des **tests qualitatifs** de présence d'espèces chimiques.
- Parmi les espèces présentes au départ, celles dont la quantité de matière diminue sont les réactifs. Celles dont la quantité de matière augmente sont les produits. Les espèces chimiques dont la quantité de matière ne varie pas ne sont pas prises en compte dans le bilan. Ce sont soit des **espèces chimiques spectatrices**, qui ne participent pas à la réaction, soit des **catalyseurs**, consommés puis régénérés en mêmes proportions au cours de la transformation.
- Écrire l'équation de la réaction puis l'équilibrer en s'appuyant sur les lois de conservation (des éléments chimiques et de la charge électrique totale).

Exercice d'application 2 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.

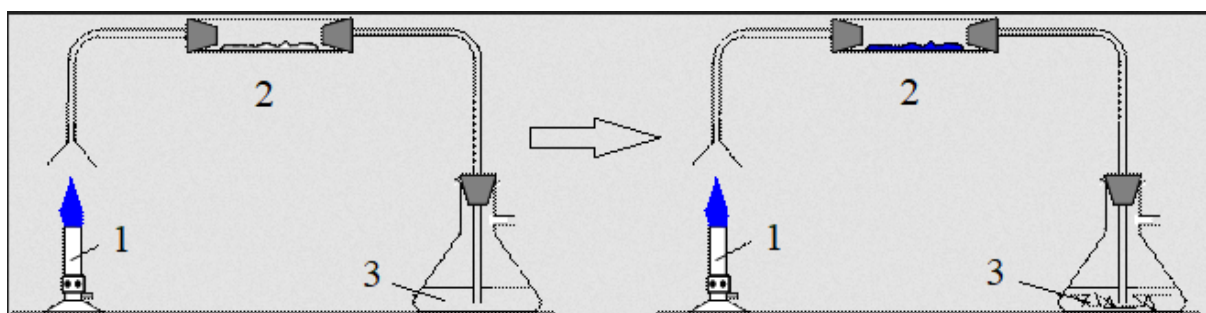
Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.

Exemple 1 : combustion du méthane

Dans certaines cuisines, on trouve des brûleurs à gaz pour chauffer poêles et casseroles. La transformation chimique mise en jeu, dont on met à profit le caractère **exothermique**, est la combustion du méthane (CH_4).



Cette combustion peut être étudiée grâce au dispositif expérimental schématisé ci-dessous :



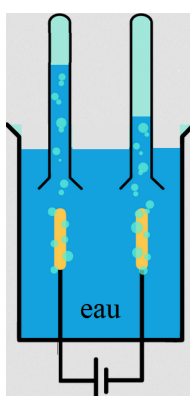
Le méthane gazeux (le **combustible**) réagit avec le dioxygène de l'air (le **comburant**) lorsqu'on les met en présence d'une flamme qui apporte l'énergie nécessaire pour déclencher la combustion. Le sulfate de cuivre anhydre passe du blanc-gris au bleu au passage des gaz produits dans le tuyau (2). L'eau de chaux se trouble au passage des produits dans l'erenmeyer (3).

1. Identifier les réactifs et les produits de la transformation chimique. Identifier au moins une espèce chimique spectatrice.
2. Écrire la réaction qui modélise la combustion du méthane.
3. Réécrire la réaction de combustion du méthane en représentant les entités par leurs schémas de Lewis.

Exemple 2 : électrolyse de l'eau

On réalise l'**électrolyse** de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition chimique sous l'effet d'un courant électrique. La cuve d'électrolyse contient de l'eau distillée à laquelle on a ajouté un peu d'acide sulfurique.

On obtient deux gaz : l'un (recueilli dans le tube à essais de gauche sur le schéma ci-dessous) ravive la flamme d'une allumette incandescente, l'autre (recueilli dans le tube à essais de droite) détone à l'approche d'une allumette enflammée.



1. Identifier les deux gaz produits lors de cette expérience.
2. Écrire l'équation de la réaction chimique.
3. Préciser le rôle de l'acide introduit dans l'eau en début d'expérience.

Exemple 3 : corrosion d'un métal par un acide

L'expérience suivante illustre la **corrosion** d'un métal par un acide : lorsqu'on met dans un tube à essais un clou en fer (Fe) puis qu'on y verse de l'acide chlorhydrique

suffisamment concentré, on observe un dégagement gazeux qui détone si on le met au contact d'une flamme. La solution, elle, prend une légère teinte verte. Si on y verse de l'hydroxyde de sodium, on observe un précipité verdâtre.

Ions recherchés	cuiivre II Cu^{2+}	fer II Fe^{2+}	fer III Fe^{3+}	zinc Zn^{2+}	Chlorure Cl^-	sulfate SO_4^{2-}
Solution test	Hydroxyde de sodium	Hydroxyde de sodium	Hydroxyde de sodium	Hydroxyde de sodium	Nitrate d'argent	Chlorure de baryum
Résultat du test positif.						
Précipité	bleu	vert	orange-rouille	blanc	blanc qui noircit à la lumière	blanc

1. Identifier les espèces physico-chimiques présentes en début et en fin de réaction.
2. Écrire et ajuster l'équation de la réaction de corrosion du fer.

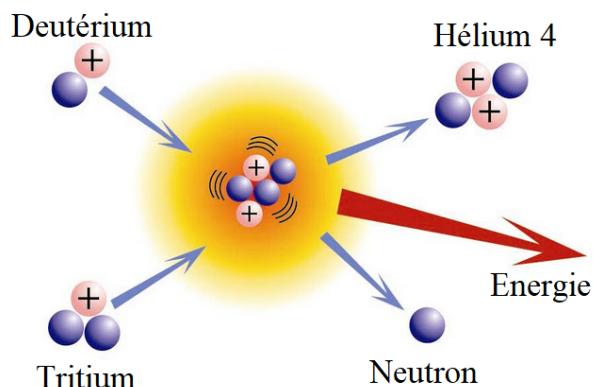
1.4 Transformations nucléaires

Une **transformation nucléaire** modifie la structure des noyaux des atomes (nucléus = noyau en latin). Il y a conservation du nombre total de nucléons et de la charge électrique totale (lois de Soddy), mais pas de la masse, qui peut être partiellement convertie en énergie (selon la relation d'Einstein $E = mc^2$) et transportée hors du noyau par un rayonnement électromagnétique ou une émission de particules. L'absence de loi de conservation des éléments chimiques conduit à des transmutations et permet la synthèse d'éléments artificiels.

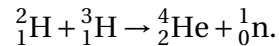
Les trois principaux types de transformations nucléaires sont la **fusion**, la **fission** et la **radioactivité**.

1.4.1 Fusion nucléaire

Le processus microscopique à l'œuvre lors de la fusion du deutérium et du tritium, deux **isotopes** de l'hydrogène, peut être schématisé ainsi :



L'équation de la réaction correspondante est :



C'est un exemple de **fusion nucléaire**. Lors de cette transformation, deux noyaux "légers" s'assemblent (ils fusionnent) pour former un noyau plus lourd que chacun d'eux séparément. Cela se traduit par un **nombre de masse A** plus élevé dans le produit principal ${}^4\text{He}$ ($A = 4$) que dans chacun des réactifs ${}^2\text{H}$ ($A = 2$) et ${}^3\text{H}$ ($A = 3$).

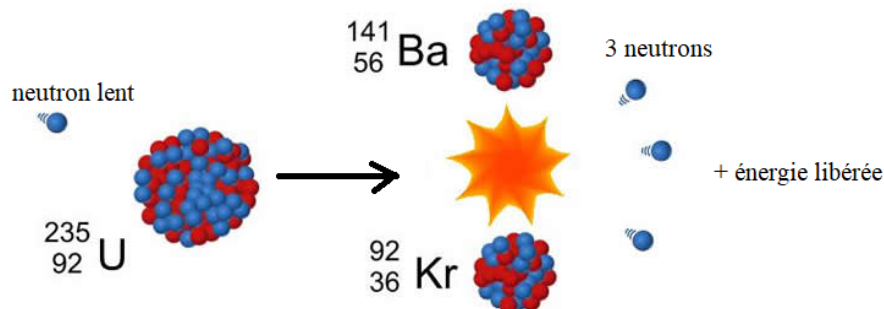
La fusion a lieu naturellement au cœur des étoiles, c'est elle qui fournit l'énergie qui sera rayonnée ensuite sous forme de lumière à la surface.

On ne sait pas (encore) contrôler la fusion nucléaire pour la mettre à profit dans des centrales nucléaires. Le projet ITER, lancé dans les années 1970, tente de réaliser de telles centrales, qui seraient beaucoup plus performantes et bien moins polluantes que les centrales nucléaires actuelles. En revanche, la fusion est à la base des bombes nucléaires à hydrogène (bombes H).

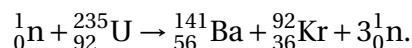
1.4.2 Fission nucléaire

Pour l'heure, les centrales électriques nucléaires utilisent un autre type de transformation nucléaire : les **réactions de fission**, au cours desquelles un noyau lourd se brise en plusieurs noyaux plus légers, typiquement sous l'effet de l'impact d'un neutron.

Un exemple d'une telle transformation, utilisée dans les centrales, peut être représenté ainsi de façon schématique :



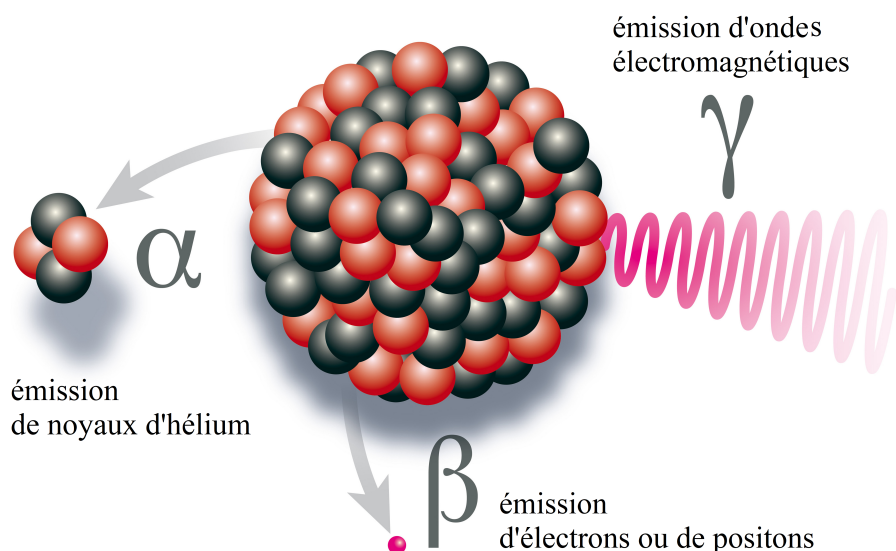
Sous forme d'équation :



Cette réaction libère des neutrons qui peuvent provoquer à leur tour d'autres fissions : on parle de réaction en chaîne. C'est ce type de mécanisme qui est utilisé dans la bombe A (bombe atomique, utilisée en 1945 à Hiroshima et Nagasaki).

1.4.3 Radioactivité

Contrairement à la fission et à la fusion, la **radioactivité** ne fait intervenir aucun processus externe : la désintégration des noyaux instables est spontanée. Il est impossible de prévoir à quel moment un noyau instable individuel va se désintégrer : la radioactivité est un phénomène fondamentalement **aléatoire**. Elle conduit à des émissions alpha, bêta ou gamma suivant les cas.



Par exemple, la désintégration de l'uranium 238 en thorium 234 s'écrit ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$ et met en jeu une émission α . Le rayonnement alpha est peu pénétrant, on peut l'arrêter avec une simple feuille de papier.

Le rayonnement bêta (β) existe en deux versions :

▷ Dans le cas du rayonnement β^+ , un positon est émis. On note le positon ${}^0_1\text{e}$, il est produit par exemple par la désintégration du phosphore 30, suivant la réaction : ${}^{30}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\text{Si}^* + {}^0_1\text{e}$.

▷ Dans le cas du rayonnement β^- , un électron est produit. On note l'électron ${}^0_{-1}\text{e}$, il est produit par exemple lors de la désintégration du carbone 14, suivant la réaction : ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N}^* + {}^0_{-1}\text{e}$.

Le rayonnement bêta est peu pénétrant, on peut l'arrêter avec une plaque d'aluminium de quelques millimètres d'épaisseur.

Dans les exemples ci-dessus, on a utilisé la notation * pour montrer que les noyaux fils issus de la désintégration des noyaux pères sont dans un état excité. Ils possèdent un surplus d'énergie qu'ils libèrent en émettant une radiation électromagnétique de très haute énergie : le rayonnement gamma. Ils reviennent alors dans un état de plus basse énergie. Par exemple, ${}^{30}_{14}\text{Si}^* \rightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + \gamma$. Le rayonnement gamma est très pénétrant, il faut un écran de plomb ou de béton plutôt épais pour l'arrêter. Il est responsable de cancers et leucémies.

Le nombre N de noyaux radioactifs dans un échantillon est modélisé par une fonction continue de la variable temps à l'échelle macroscopique. Il satisfait une équation différentielle de la forme $\frac{dN}{dt} + \lambda N = 0$, dont la solution est $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$, où N_0 représente le nombre de noyaux radioactifs dans l'échantillon à l'instant initial : la décroissance radioactive suit une loi exponentielle.

Le **temps de demi-vie**, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle le nombre de noyaux radioactifs est divisé par deux. Elle a la propriété suivante : $N(t = n \times t_{1/2}) = \frac{N_0}{2^n}$.

La valeur de la demi-vie ne dépend pas de paramètres extérieurs comme la température, la pression ou un champ magnétique par exemple, mais uniquement du type de nucléide radioactif. Elle varie sur une vaste gamme d'ordres de grandeur.

isotope	demi-vie
uranium 238	$4,5 \times 10^9$ ans
plutonium 239	$2,4 \times 10^4$ ans
radon 226	1622 ans
radon 220	52 s
lithium 8	0,84 s
bismuth 214	$1,6 \times 10^{-4}$ s
lithium 4	$9,1 \times 10^{-23}$ s



FIGURE 2 – Quelques pionniers de la radioactivité : Antoine Henri Becquerel (1852-1908, PNP1903), Pierre (1859-1906, PNP1903) et Marie (1867-1934, PNP1903,PNC1911) Curie, Frederick Soddy (1877-1956, PNC1921), de la fission : Enrico Fermi (1901-1954, PNP1938), de la fusion : Hans Bethe (1906-2005, PNP1967)

Exercice d'application 3 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Identifier la nature d'une transformation.

La production annuelle d'énergie électrique en France s'élève à environ 2×10^{18} J. Une grande partie est d'origine nucléaire.

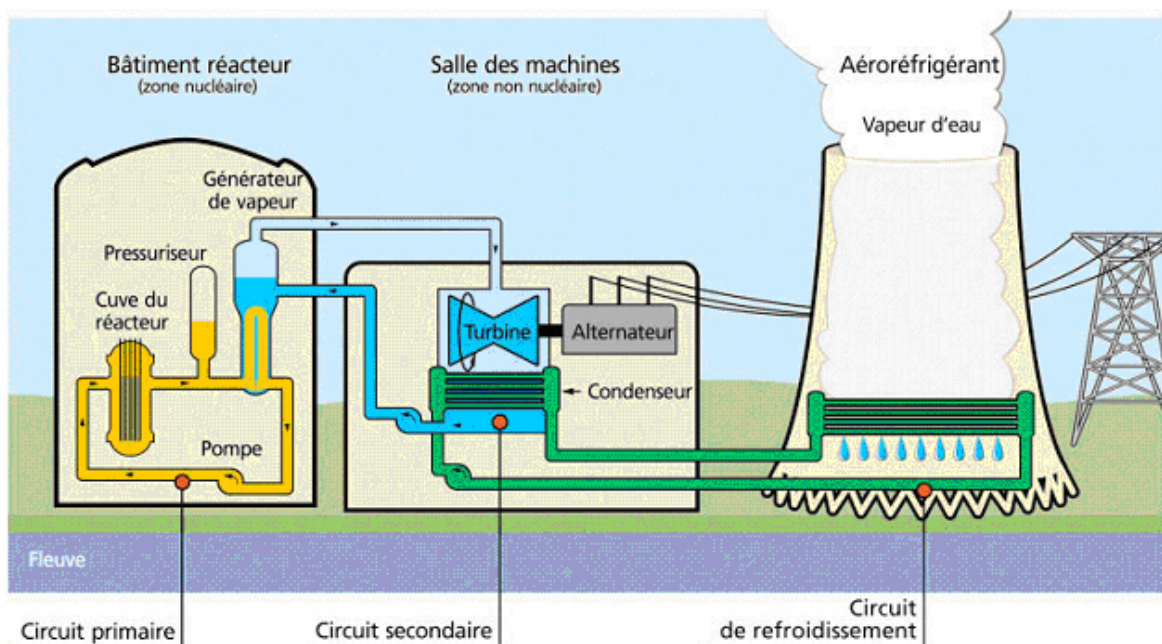
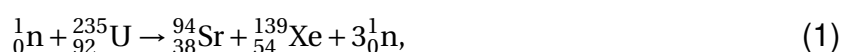


FIGURE 3 – Schéma d'une centrale nucléaire

Dans une centrale nucléaire, la production d'énergie se fait en plusieurs étapes :

1 : Dans la cuve du réacteur, la réaction utilisant l'uranium, dont l'équation est par exemple



libère une énergie importante permettant de chauffer un fluide dit "caloporteur" (transporteur de chaleur). Ainsi, la fission de 1,0 kg d'uranium libère $7,3 \times 10^{13}\text{J}$.

2 : Le fluide caloporteur vaporise l'eau circulant dans le circuit secondaire :



3 : La vapeur sous pression entraîne une turbine qui se met en rotation. La vapeur se liquéfie :



4 : La rotation de la turbine entraîne celle d'un alternateur, qui convertit l'énergie mécanique en énergie électrique.

Dans une centrale thermique à fioul, la combustion du fioul, principalement constitué d'une espèce chimique dont les molécules ont pour formule $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, permet de libérer de l'énergie thermique dont une partie est transformée en énergie électrique.

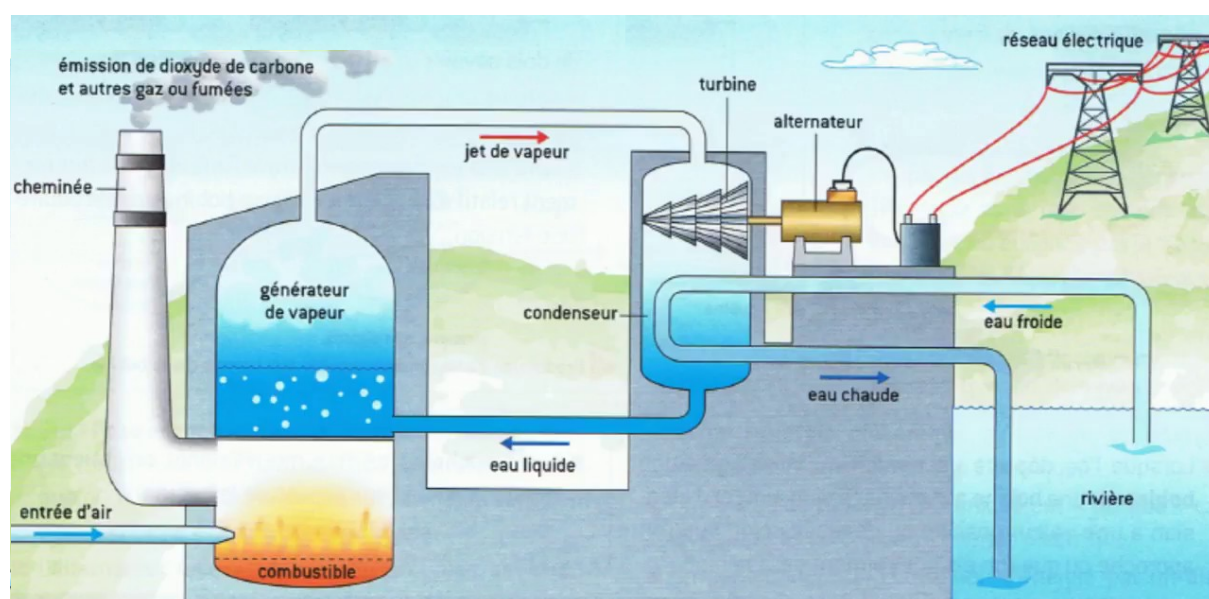
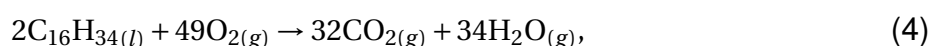


FIGURE 4 – Schéma d'une centrale à fioul

La combustion d'un kilogramme de fioul, selon l'équation de réaction :



libère $4,3 \times 10^7\text{J}$.

1. Identifier la nature physique, chimique ou nucléaire de chacune des réactions présentées dans les documents ci-dessus.

2. Pour chaque combustible (fioul et uranium), calculer la masse nécessaire à la production électrique annuelle en France.

3. Citer un défaut de chacun de ces types de centrale.

2 Description d'un système physico-chimique

Un **système physico-chimique** est la partie de l'Univers choisie comme objet d'étude. Il contient des espèces chimiques, caractérisées par leurs formules chimiques et leurs états physico-chimique (solide, liquide, gaz ou soluté).

La **composition** d'un système physico-chimique est décrite par la donnée des quantités de matière n_i ou des masses m_i de tous ses différents constituants A_i , où i est un nombre entier allant de 1 au nombre total d'espèces dans le mélange.

Il est néanmoins pertinent d'introduire et d'utiliser un certain nombre d'autres grandeurs chimiques :

▷ En notant n_i la quantité de matière du constituant A_i et $n_{tot} = \sum n_i$ la quantité de matière totale du mélange, la **fraction molaire** x_i de A_i a pour expression :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}.$$

Cette grandeur est sans unité et vérifie $\sum_i x_i = 1$.

▷ En notant m_i la masse du constituant chimique A_i et m_{tot} la masse totale du mélange, la **fraction massique** w_i de A_i a pour expression :

$$w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}.$$

Cette grandeur est sans unité et vérifie $\sum_i w_i = 1$.

▷ Pour un corps pur, la **masse molaire** a pour expression :

$$M = \frac{m}{n}.$$

▷ En notant m_i la masse du constituant chimique A_i et n_i sa quantité de matière, on définit la masse molaire du constituant A_i dans un mélange par :

$$M_i = \frac{m_i}{n_i}.$$

La **masse molaire moyenne** d'un mélange gazeux ou d'un mélange d'isotopes s'exprime alors :

$$M = \frac{m_{tot}}{n_{tot}} = \sum_i \frac{m_i}{n_{tot}} = \sum_i \frac{n_i M_i}{n_{tot}} = \sum_i \frac{n_i}{n_{tot}} M_i = \sum_i x_i M_i.$$

▷ La **masse volumique** d'une phase a pour expression :

$$\rho = \frac{m_{tot}}{V_{tot}},$$

où V_{tot} désigne le volume total du système.

▷ La **densité** d'une phase condensée se calcule en référence à l'eau liquide :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}.$$

▷ La densité d'un mélange gazeux se calcule en référence à l'air gazeux :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{air}},$$

avec ρ et ρ_{air} mesurées à même pression et même température que la densité.

La quantité de matière n contenue dans un volume V donné de gaz dépend de la pression P et de la température (absolue) T . On appelle **équation d'état** la relation entre ces quatre grandeurs pour un système donné.

Cette équation d'état est connue dans le cadre du **modèle du gaz parfait**, et s'écrit

$$PV = nRT,$$

où P est en pascal (Pa), V en mètre cube (m^3), n en mole (mol), $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ est la **constante des gaz parfaits**, et T est en kelvin (K).

Les hypothèses du modèle du gaz parfait sont que :

- les entités sont ponctuelles : elles n'ont pas de volume propre ;
- les entités n'interagissent pas entre elles.

Concrètement, c'est l'accord entre les prédictions du modèle du gaz parfait et l'expérience qui permet de juger de sa validité. Il est très précis à basse pression et haute température.

▷ Dans un mélange de gaz parfaits, on définit la **pression partielle** P_i de chaque gaz comme la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans la même enceinte, le volume et la température restant inchangés :

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

Les pressions partielles vérifient la **loi de Dalton** :

$$P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P_{tot} = x_i P_{tot}.$$

Une **solution** désigne le mélange d'un **soluté** (espèce chimique minoritaire) et d'un **solvant** (espèce chimique majoritaire). Souvent, le soluté est un solide ou un gaz, tandis que le solvant est un liquide. Si le solvant est l'eau, la solution est **aqueuse**.

Les grandeurs physiques qui caractérisent une solution sont :

▷ la **concentration en quantité de matière** (concentration molaire) du constituant A_i :

$$C_i = \frac{n_i}{V_{solution}}.$$

▷ la **concentration en masse** (concentration massique) du constituant A_i :

$$C_{m,i} = \frac{m_i}{V_{solution}}.$$

Le plus souvent, le constituant A_i est un soluté.

Les concentrations en quantité de matière et en masse sont reliées entre elles :

$$C_i = \frac{C_{m,i}}{M_i}.$$

Exercice d'application 4 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Décrire la composition d'un système à l'aide de grandeurs physiques pertinentes.

1. Rappeler la composition approchée de l'air puis calculer sa masse molaire M_{air} .
2. Calculer la pression partielle P_{O_2} du dioxygène et P_{N_2} du diazote dans l'air assimilé à un gaz parfait, à pression atmosphérique.
3. Calculer la masse volumique ρ_{air} de l'air à température et pression ambiantes.
4. Calculer le volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$ de l'air à température et pression ambiantes.
5. Montrer que la densité d'un gaz parfait vérifie : $d = \frac{M}{M_{air}}$. Expliquer pourquoi on gonfle les ballons vendus dans les fêtes foraines avec de l'hélium.
6. Calculer la masse molaire du chlore, sachant qu'il y a 75% d'isotopes ^{35}Cl et 25% d'isotopes ^{37}Cl . On donne la masse d'un nucléon : $m_n = 1,67 \times 10^{-27}\text{kg}$ et le nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$.
7. Calculer la concentration molaire de l'eau liquide.
8. Sur une bouteille d'eau purifiée vendue en pharmacie, on lit l'indication $1000\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Sur une bouteille de sérum physiologique (gouttes d'eau salée à mettre dans les yeux), on lit l'indication $9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer à quelle grandeur correspond chacune des valeurs lues sur les étiquettes.

3 Description de l'évolution d'un système chimique

3.1 Avancement d'une réaction

Pour décrire l'évolution d'un système chimique au cours d'une transformation, on souhaite exprimer la quantité de matière de chacune des espèces physico-chimiques présentes dans un état donné. On se focalisera sur l'**état initial** du système (juste avant que la transformation chimique ne débute) et sur son **état final** (quand il cesse d'évoluer, ou quand on arrête l'expérience).

Une équation de réaction peut s'écrire avec des coefficients stœchiométriques algébriques sous la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

où A_i est la formule des entités de l'espèce chimique numéro i et ν_i est son coefficient stœchiométrique algébrique, avec par convention $\nu_i < 0$ pour un réactif et $\nu_i > 0$ pour un produit. Par exemple, $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} = 2\text{NH}_{3(g)}$ peut se réécrire sous la forme $-\text{N}_{2(g)} - 3\text{H}_{2(g)} + 2\text{NH}_{3(g)} = 0$. Ainsi, $\nu(\text{N}_2) = -1$, $\nu(\text{H}_2) = -3$ et $\nu(\text{NH}_3) = +2$.

L'**avancement** ξ (lettre grecque "xi") est une variable (exprimée en mole) qui permet de calculer les quantités de matière des espèces chimiques au cours d'une transformation chimique :

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi,$$

où $n_{i,0}$ est la quantité de matière initiale du constituant i et n_i sa quantité de matière dans l'état considéré.

Ainsi, la donnée des quantités de matière initiales de chaque constituant et de l'avancement ξ de la réaction permet de définir complètement la composition du système dans un état donné.

L'avancement est algébrique, s'il est positif la réaction a réellement lieu dans le **sens direct** ($\rightarrow$), tandis que s'il est négatif la réaction a réellement lieu dans le **sens indirect** ($\leftarrow$). En règle générale, on écrit les équations de réaction dans le sens où a lieu la transformation et l'avancement est alors positif.

3.2 Tableau d'avancement

3.2.1 But et construction du tableau

Les quantités de matière des réactifs et des produits de la réaction sont exprimées comme des fonctions de la variable avancement. Leurs valeurs à l'état initial et à l'état final constituent les données intéressantes du problème. Afin d'avoir une vision d'ensemble, on regroupe ces informations dans un **tableau d'avancement**.

Dans un tableau d'avancement, chaque ligne décrit la composition du système dans un état donné, lui-même caractérisé par une valeur d'avancement ξ (nulle à l'état initial, et notée ξ_f à l'état final). Chaque case correspond à la quantité de matière d'une espèce chimique donnée, dans un état donné.

Equation de la réaction :		+	=	+	
Etat	Avancement	Quantité de matière (mol)			
initial	0				
intermédiaire	ξ				
final	ξ_f				

FIGURE 5 – Structure d'un tableau d'avancement dans le cas courant où il y a deux réactifs et deux produits

Exercice d'application 5 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Décrire qualitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.

Déterminer la composition chimique du système dans l'état final.

Recopier et compléter le tableau d'avancement ci-dessus, dans le cas de la réaction associée à la combustion du méthane.

Il nous reste à comprendre comment déterminer la valeur de l'avancement final ξ_f , nécessaire pour calculer les quantités de matière à l'issue de la transformation et

décrire ainsi l'état final du système chimique. On traite séparément les deux cas de figure qui peuvent se présenter.

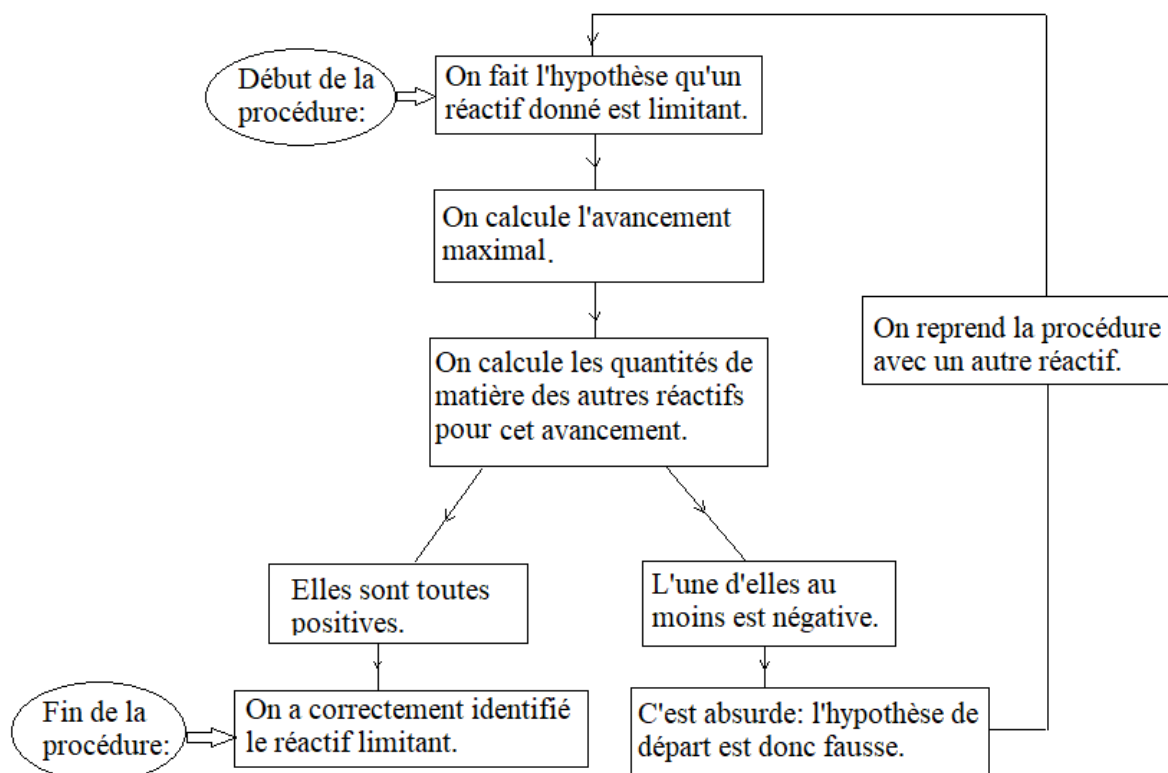
3.2.2 Cas d'une transformation totale

Une **transformation totale** se poursuit jusqu'à ce qu'on tombe à court de l'un (au moins) des réactifs, qu'on qualifie alors de **réactif limitant**.

Si on laisse à une transformation totale le temps de se poursuivre jusqu'à son arrêt, l'avancement final ξ_f est égal à la plus grande valeur d'avancement théoriquement possible, notée ξ_{max} , appelée **avancement maximal**. Pour cette valeur de l'avancement, la quantité de matière du (ou des) réactif(s) limitant(s) est nulle, par définition. C'est ce qui va nous permettre d'évaluer l'avancement maximal.

Si le réactif limitant a une quantité de matière initiale $n_{i,0}$ et un coefficient stœchiométrique ν_i , alors l'avancement maximal vaut $\xi_{max} = \frac{n_{i,0}}{|\nu_i|}$.

Pour déterminer l'avancement maximal, il nous faut d'abord identifier le réactif limitant. On peut mettre en œuvre l'algorithme suivant :



Un raisonnement plus éclairé permet d'éviter de tâtonner. En effet, s'il y a deux réactifs (qu'on appellera réactif 1 et réactif 2, de coefficients stœchiométriques respectifs ν_1 et ν_2), alors le "vrai" avancement maximal correspond au minimum des deux avancements maximaux calculés sous l'hypothèse que le réactif 1 est limitant et sous l'hypothèse que le réactif 2 est limitant :

$$\xi_{max} = \min(\xi_{max,1}; \xi_{max,2}) = \min\left(\frac{n_{1,0}}{|\nu_1|}; \frac{n_{2,0}}{|\nu_2|}\right).$$

Dans le cas particulier où tous les réactifs sont initialement introduits **dans les proportions stoechiométriques**, autrement dit dans des proportions qui respectent les coefficients stoechiométriques, et se comportent donc tous simultanément comme des réactifs limitants, on dit que **le mélange est stoechiométrique**.

Les réactifs sont alors tous complètement consommés au cours de la transformation chimique. Cela revient à dire que l'avancement maximal ne dépend pas du réactif pour lequel on le calcule, soit $\xi_{max,1} = \xi_{max,2}$. Ainsi, le fait que deux réactifs A_1 et A_2 soient introduits en proportions stoechiométriques se traduit par :

$$\frac{n_{1,0}}{|v_1|} = \frac{n_{2,0}}{|v_2|}.$$

Exercice d'application 6 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Décrire quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.

Déterminer la composition chimique du système dans l'état final.

On considère la réaction de combustion du méthane, supposée totale.

1. Identifier le réactif limitant, calculer les quantités de matière des réactifs et des produits dans l'état final, dans le cas où $n_{CH_4,0} = 1,0$ mol et $n_{O_2,0} = 3,0$ mol.

2. Faire de même dans le cas où $n_{CH_4,0} = 3,0$ mol et $n_{O_2,0} = 2,0$ mol.

3. Vérifier que le mélange est stoechiométrique dans le cas où $n_{CH_4,0} = 1,0$ mol et $n_{O_2,0} = 2,0$ mol. Calculer les quantités de matière dans l'état final.

4. Dans les trois cas étudiés ci-dessus, représenter graphiquement l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits en fonction de l'avancement.

3.2.3 Cas d'une transformation non totale

Il arrive que l'avancement final ξ_f d'une réaction que l'on détermine expérimentalement soit strictement inférieur à l'avancement maximal ξ_{max} calculé dans l'hypothèse d'une réaction totale. Autrement dit, la transformation s'arrête avant que le réactif limitant ne soit complètement consommé : les réactifs sont encore tous présents dans le milieu réactionnel à l'issue de la transformation. Dans ce cas, on dit de la transformation qu'elle est **non totale** ou **limitée**.

La mesure de l'une des quantités de matière (d'un réactif ou d'un produit) dans l'état final permet alors de remonter à la valeur de l'avancement final grâce au tableau d'avancement, et d'en déduire les valeurs des autres quantités de matière.

Exercice d'application 7 :

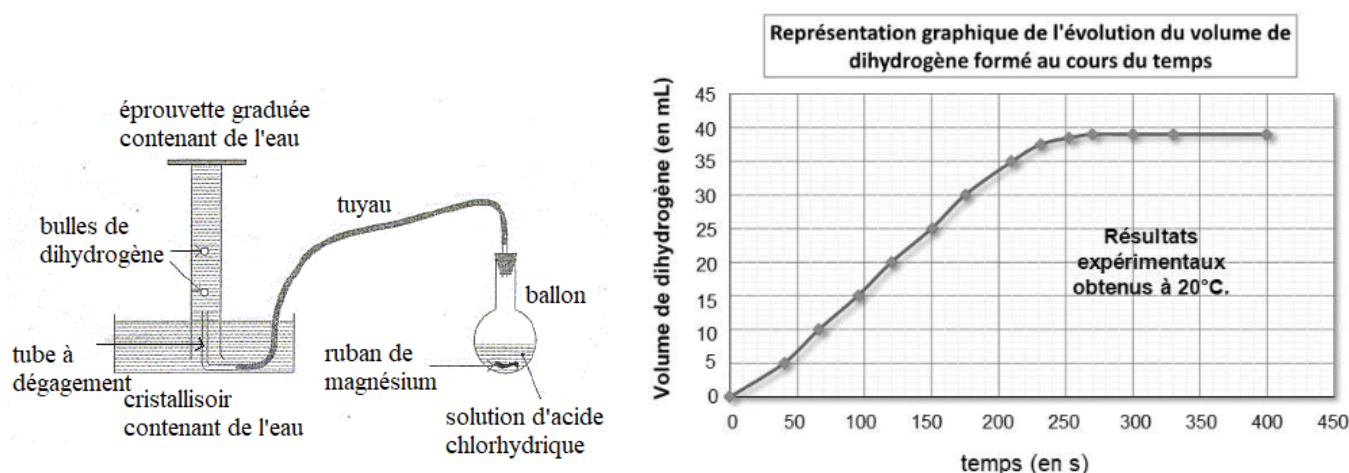
CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Décrire quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.

Déterminer la composition chimique du système dans l'état final.

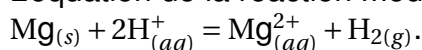
Le but de cet exercice est d'étudier une transformation chimique permettant de produire du dihydrogène. Pour observer cette transformation, on réalise le montage représenté ci-dessous.

On introduit dans un erlenmeyer un morceau de ruban de magnésium $\text{Mg}_{(s)}$, de masse $m = 40 \text{ mg}$, et un volume $V_a = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$), solution aqueuse S_a de concentration en ions $\text{H}^+_{(aq)}$ égale à $C_a = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



En réalisant l'expérience à 20°C , on recueille, par déplacement d'eau, un gaz que l'on peut identifier à du dihydrogène dont on relève à intervalle de temps réguliers le volume dégagé et l'on obtient le graphique représenté ci-dessus.

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique s'écrit :



Données :

- Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Masse molaire atomique du magnésium : $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Pictogrammes de sécurité :

Magnésium en ruban	Acide chlorhydrique	Dihydrogène
		

1. Quelle(s) précaution(s) faut-il prendre pour manipuler de l'acide chlorhydrique ?
2. Proposer un test pour s'assurer que le gaz formé au cours de cette transformation chimique est bien du dihydrogène.
3. Déterminer les quantités de matière initiales des réactifs.
4. Dresser le tableau d'avancement et identifier le réactif limitant de cette transformation chimique.
5. Montrer qu'en fin de transformation une quantité $n_{\text{H}_2} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de dihydrogène peut être formée sous l'hypothèse que la transformation est totale.
6. À partir des mesures effectuées :
 - déterminer quand la transformation peut être considérée comme terminée ;
 - relever la valeur du volume V_{H_2} de dihydrogène obtenu à la fin de l'expérience.
7. Peut-on considérer que la transformation étudiée est totale ?