

# Introduction à la chimie / Loi de l'équilibre chimique

## Introduction

La chimie est la branche des sciences physiques qui s'intéresse à *la matière* : ses propriétés, sa composition, sa structure et ses transformations.

Ethymologiquement, le mot chimie vient de l'alchimie (ce mot venant lui-même du mot arabe *al-kimiya*), une discipline présente dès l'antiquité et assez développée pendant le moyen-âge. L'alchimie était alors une pratique parfois scientifique et parfois ésotérique et spirituelle, dont les objectifs principaux étaient de transformer le plomb (ou d'autres métaux peu "nobles") en or, ou de fabriquer des élixirs d'immortalité (on parlait au moyen âge de la recherche de la "pierre philosophale"). Le français Antoine Lavoisier (1743 - 1794) est souvent considéré comme le fondateur de la chimie moderne, et la personne ayant transformé cette discipline en une véritable science (bien sûr, il n'a pas fait ça tout seul, mais c'est son nom qui est le plus resté).

La chimie est souvent considérée comme la science "centrale", qui permet de faire le lien entre les autres sciences naturelles : physique, biologie, médecine, géologie.

Le concept central de la chimie moderne est celui d'*atome* : la matière est constituée d'atomes, petites particules qui peuvent perdre ou gagner des électrons pour devenir des ions, ou bien s'associer entre elles pour donner naissance à des molécules. Le concept d'atome (en tant que constituant élémentaire de la matière) était présent dès l'antiquité dans certaines religions indiennes (notamment le Jaïnisme), puis chez les grecs avec le philosophe Démocrite, ainsi que dans l'Islam. Pourtant, il a fallu attendre les expériences du physicien français Jean Perrin sur le mouvement brownien en 1908 pour que tous les physiciens et chimistes acceptent définitivement l'existence des atomes.

Dans l'introduction de son célèbre cours de physique (donné à l'université américaine Caltech à Los Angeles), le physicien américain Richard Feynman (prix Nobel de physique en 1965) se demande, de toutes nos connaissances scientifiques actuelles, laquelle il faudrait sauvegarder si on ne pouvait en sauver qu'une seule. Il aboutit alors à la phrase suivante : « Toutes les choses sont faites d'atomes : petites particules qui s'agitent en permanence, s'attirant mutuellement à petite distance les unes des autres et se repoussant lorsqu'on veut les faire se pénétrer ». Cette petite phrase assez simple permet en effet à elle seule d'expliquer un très grand nombre de phénomènes de notre vie courante.

De nos jours, et notamment depuis l'apparition de la physique quantique, qui permet de décrire très précisément les atomes et leurs nuages électroniques, la distinction entre physique et chimie devient de plus en plus artificielle.

## I Les trois états de la matière

### 1) Description des trois états du corps pur

Définition : On appelle « *corps pur* » une substance constituée d'une seule espèce chimique (par opposition à un *mélange*, qui en contient plusieurs).

Par exemple, l'eau distillée est un corps pur puisqu'elle ne contient que des molécules de  $H_2O$  (si on néglige les traces d'ions hydroxide et oxonium) tandis que l'air est un mélange puisqu'il contient des molécules de  $N_2$  et de  $O_2$  (et des traces d'autres gaz).

On constate qu'un corps pur peut exister sous trois « états d'agrégation » différents, appelés l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Donnons rapidement les caractéristiques principales de ces trois états :

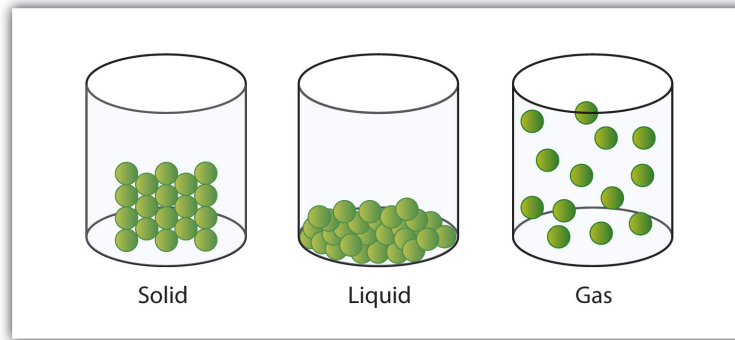


FIGURE 1 – Schéma donnant un ordre d’idée de la structure microscopique d’un solide (cristallin), d’un liquide et d’un gaz. Notez que dans les trois cas, les particules s’agitent en permanence : dans le cas du solide, il s’agit seulement de vibrations autour de leurs positions d’équilibre, dans le cas du gaz, elles peuvent parcourir des distances considérables (en comparaison avec leurs tailles) entre deux collisions

### Etat gazeux :

C’est l’état le moins dense et le plus désordonné de la matière. Un gaz, contrairement à un liquide ou un solide, occupe l’ensemble du volume qui lui est disponible.

Du fait de sa faible densité, les particules (molécules ou atomes) qui le composent sont assez éloignées les unes des autres. Ainsi, dans l’air dans les conditions habituelles (c’est à dire à une pression de  $1\text{bar}$  et une température de  $25^{\circ}\text{C}$ ), la distance moyenne entre deux molécules est d’environ  $3\text{nm}$  (cette distance paraît petite mais il faut la comparer à la taille de ces molécules, qui est d’environ  $0,3\text{nm}$ , soit 10 fois plus faible).

Il n’y a aucun ordre dans les positions respectives des particules. Du fait de l’agitation thermique, celles-ci se déplacent en permanence dans toutes les directions en s’entrechocant régulièrement. Dans l’air dans les conditions habituelles, une molécule de diazote se déplace en moyenne à  $500\text{m/s}$  et parcourt en moyenne une distance de  $100\text{nm}$  entre deux collisions (cette distance s’appelle le "libre parcours moyen").

Du fait de la "grande" distance entre les molécules, celles-ci interagissent très peu entre elles (en réalité, elles s’attirent légèrement, via des interactions de type électrostatique).

Le modèle dit «*du gaz parfait*» est un modèle de gaz idéalisé pour lequel on considère que les particules sont *ponctuelles* (c’est à dire que l’on néglige leur volume propre) et *sans interactions*.

Dans ce cadre, on montre que la pression, le volume, la température et la quantité de matière du gaz sont reliés par l’équation d’état suivante, appelée *loi des gaz parfaits* ou parfois loi de Boyle-Mariotte :

$$PV = nRT$$

où :

- $P$  est la pression en Pascals ( $1\text{Pa} = 10^{-5}\text{bar}$ )
- $V$  est le volume en  $\text{m}^3$
- $n$  est la quantité de matière, en  $\text{mol}$
- $T$  est la température en Kelvins
- $R$  est une constante de proportionnalité, appelée «*constante des gaz parfaits*», de valeur  $R = 8,31\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Du fait qu'il néglige les interactions entre molécules ainsi que leur volume propre, le modèle du gaz parfait décrit bien les gaz très dilués (i.e. à faible pression). En pratique, l'air dans les conditions habituelles est bien décrit par le modèle du gaz parfait mais de l'air comprimé à 200bar dans une bouteille de plongée serait assez mal décrit par ce modèle.

Question 1 : Calculer le volume occupé par une mole d'air, puis par un kilogramme d'air, à 1 bar et 25°C.

Etat liquide :

C'est un état dense de la matière (dans les conditions habituelles l'eau est environ mille fois plus dense que l'air). Ainsi, les particules sont très proches et "se touchent" en permanence (ou presque). Les interactions attractives entre les particules ne peuvent donc plus être négligées. C'est un état désordonné de la matière. Les particules s'agitent en permanence comme dans un gaz mais, comme elles sont extrêmement rapprochées, les collisions sont quasi-incessantes et le libre parcours moyen est très faible. Contrairement au gaz, le liquide n'occupe pas forcément la totalité du volume disponible. Par contre, il épouse les formes du récipient qui le contient (autrement dit, le liquide est difficilement compressible mais facilement déformable).

Etat solide :

C'est également un état dense de la matière. Sa densité est du même ordre que celle du liquide, en général légèrement supérieure (à l'exception notable de l'eau, pour laquelle l'état solide est moins dense que l'état liquide, comme le sait toute personne qui a vu un glaçon flotter sur son verre d'eau). Tout comme pour l'état liquide, les molécules sont "très proches" (essentiellement, elles se touchent) et s'agitent du fait de l'agitation thermique. La différence majeure avec le liquide est que pour le solide, les molécules ne font qu'osciller (ou "vibrer") autour de leur position d'équilibre, et restent donc toujours autour du même endroit. Ainsi un solide est difficilement déformable et n'épouse pas la forme de son conteneur.

Selon comment sont arrangées les particules, on distingue deux catégories de solides :

- Les solides *cristallins* : ce sont les solides les plus courants, qui possèdent un ordre à l'échelle microscopique : les particules (atomes ou molécules) sont disposées selon une structure périodique appelée le "réseau" du cristal. Comme exemples de solides cristallins, on peut citer tous les métaux (le fer, l'argent, le cuivre...), la glace (eau solide), le sel (cristal de chlorure de sodium), le diamant, le graphite...

Il arrive que certains corps purs puissent cristalliser selon plusieurs structures différentes : cette propriété s'appelle *l'allotropie*. Un exemple célèbre est la carbone, qui, lorsqu'il cristallise selon une structure cubique donne du diamant, et lorsqu'il cristallise selon une structure hexagonale donne du graphite (deux matériaux aux propriétés pourtant très différentes!).

- Les solides *amorphes*, pour lesquels il n'existe pas d'ordre à l'échelle microscopique. Ces solides sont donc très similaires à des liquides, à la différence qu'ils "ne coulent pas". Le verre (qui est constitué essentiellement de silice  $SiO_2$ ) est un exemple classique de solide amorphe.

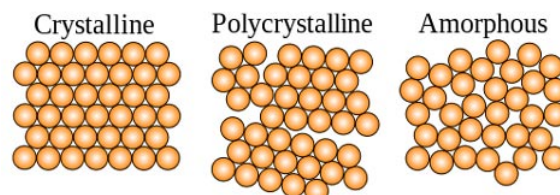


FIGURE 2 – Structure microscopique d'un solide cristallin, d'un solide polycristallin (c'est à dire constitué de petites zones cristallines disposées de façon désordonnée les unes par rapport aux autres), et d'un solide amorphe

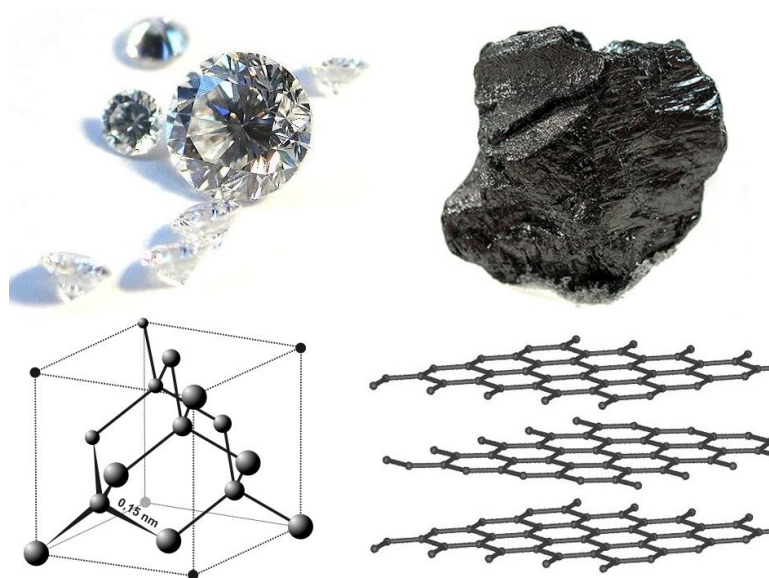


FIGURE 3 – Diamant et graphite : deux formes allotropique du carbone, vues à l'échelle macroscopique (en haut) et microscopique (en bas). La seule différence entre ces deux matériaux est la façon dont sont arrangés entre eux les atomes de carbone.

## 2) Changements d'état

Le passage d'un état d'agrégation à un autre s'appelle "changement d'état" ou "transition de phase". Il s'agit d'une transformation physique car les espèces chimiques mises en jeu (atomes, molécules ou ions) restent inchangées, c'est seulement leur arrangement les uns par rapport aux autres qui est modifié.

Les noms des différents changements d'états sont indiqués sur la figure 4.

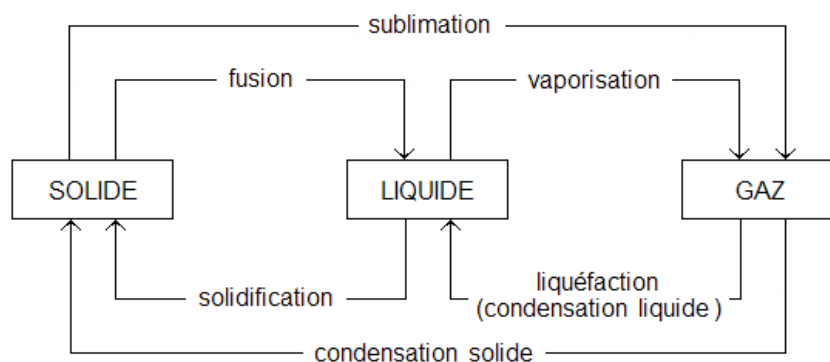


FIGURE 4 – Vocabulaire des changements d'état

Pour étudier plus précisément ce qui se passe lors d'un changement d'état, réalisons l'expérience suivante : on chauffe de la glace (prise dans un congélateur à  $-18^{\circ}\text{C}$ ) en mesurant régulièrement la température (le tout ayant lieu à la pression atmosphérique de  $1\text{bar}$ ). La courbe représentant les variations de la température en fonction du temps a l'allure de la figure 5.

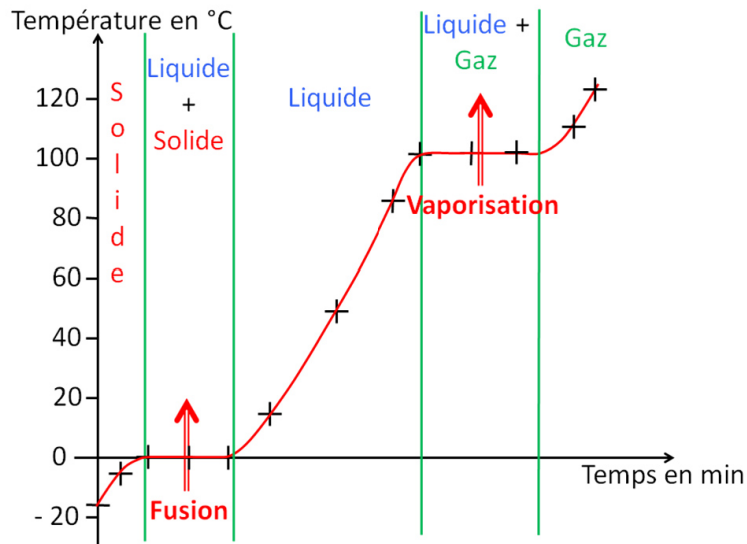


FIGURE 5 – Evolution de la température en fonction du temps lorsqu'on chauffe de l'eau (initialement sous forme de glace) sous la pression constante de 1bar

On observe sur cette courbe un premier palier, correspondant à la fusion de la glace : pendant toute la durée de la transformation de la glace en eau, la température reste constante, égale à  $0^{\circ}\text{C}$  (on retrouve un autre palier plus tard lorsque l'eau liquide se vaporise).

Autrement dit, à une pression donnée (ici 1 bar), il existe une unique valeur de la température telle que deux états de la matière peuvent coexister. Dans un diagramme où l'on mettrait la température en abscisse et la pression en ordonnée (diagramme P - T), ceci se traduit par une courbe le long de laquelle on peut avoir coexistence de deux états.

La figure 6 donne l'allure du diagramme (Pression, Température) pour un corps pur.

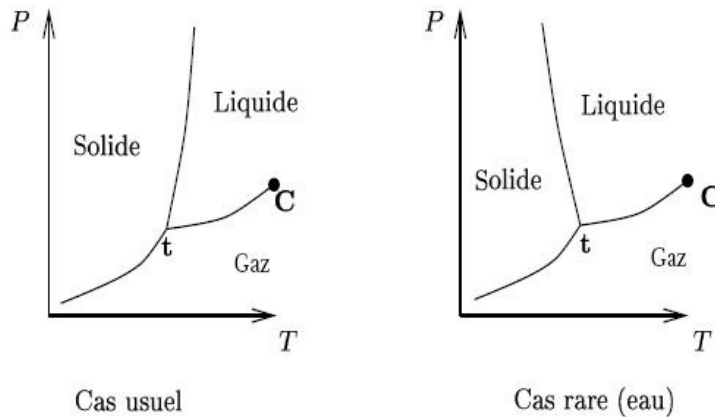


FIGURE 6 – Diagramme P - T pour un corps pur quelconque (à gauche) et cas particulier de l'eau (à droite)

Il faut être capable de retrouver sans problème les zones du liquide, du solide et du gaz sur un tel diagramme. C'est facile :

- Le gaz se rencontre plutôt quand la pression est basse et la température est élevée
- Le solide (état compact et ordonné) se rencontre plutôt quand la pression est élevée et la température faible

— Le liquide est l'état intermédiaire

On voit que ce diagramme fait apparaître deux points particuliers :

- Le point triple T, qui correspond à l'unique couple de valeurs (Pression, Température) pour lequel les trois états du corps pur peuvent coexister. Par exemple, pour l'eau, la coexistence à l'équilibre de glace, d'eau liquide et de vapeur d'eau n'est possible qu'à la température de  $273,16K$  et la pression de  $611,73Pa$ .
- Le point critique C, qui marque la fin de la courbe de coexistence liquide - gaz : au delà du point critique, on ne peut plus distinguer l'état liquide de l'état gazeux, et on dit que l'on a affaire à un "fluide supercritique".

La figure 7 est un autre schéma d'un diagramme  $(P, T)$ , qui fait apparaître plus clairement l'état de fluide supercritique.

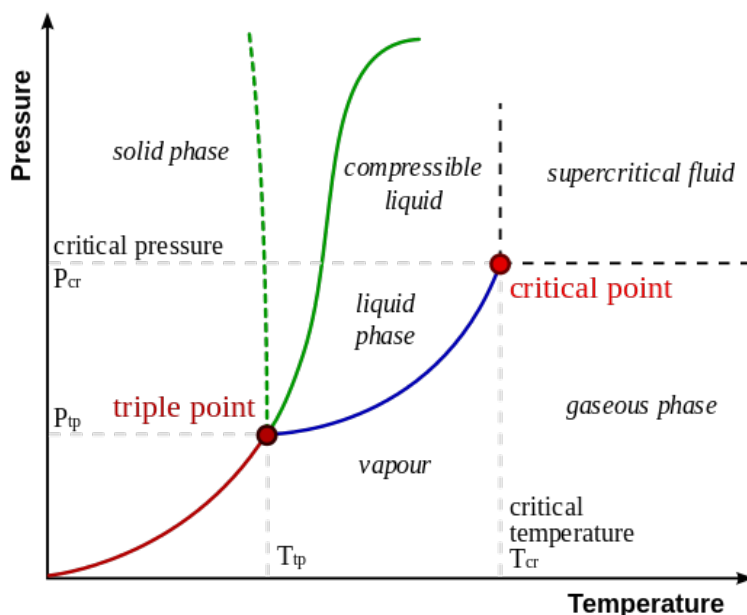


FIGURE 7 – Diagramme P - T (le cas particulier de l'eau est en pointillés)

On constate sur ces diagrammes que l'eau se distingue à nouveau des autres corps purs par la pente de la courbe de coexistence liquide - solide : cette courbe est croissante pour quasiment tous les corps purs, sauf pour l'eau, pour laquelle elle est légèrement décroissante. Ceci est lié au fait que la glace est moins dense que l'eau. Ainsi, quand on "appuie" sur de la glace (c'est à dire que l'on augmente la pression), elle a tendance à fondre pour occuper moins de place (alors qu'on a le comportement inverse pour les autres corps purs).

## II Transformations chimiques et transformations nucléaires

On vient de parler de transformations physiques (changements d'états), qui n'affectent pas la nature des espèces chimiques mises en jeu. Voyons à présent deux autres types de transformations, qui affectent la matière plus "en profondeur".

## 1) Transformations chimiques

Les transformations chimiques sont les transformations qui concernent les *nuages électroniques* des atomes. Au cours d'une réaction chimique, les atomes peuvent :

- Perdre des électrons pour devenir des cations ou en gagner pour devenir des anions
- Mettre en commun des électrons pour former des liaisons covalentes et donner ainsi naissance à des molécules

Les noyaux des atomes restent donc inchangés lors d'une réaction chimique, et donc les éléments chimiques sont conservés. On rappelle qu'un élément chimique est caractérisé par une valeur donnée du "numéro atomique", qui est le nombre de proton. Ainsi, par exemple, le magnésium *Mg* est caractérisé par un noyau contenant 12 protons. L'ion  $Mg^{2+}$  est donc toujours une forme de l'élément magnésium. Lorsqu'on équilibre une réaction chimique, il faut donc toujours s'assurer qu'il y a conservation des éléments chimiques (c'est à dire que, pour chaque élément mis en jeu, on en a le même nombre parmi les réactifs et parmi les produits).

## 2) Transformations nucléaires

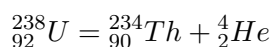
Comme le nom l'indique, les transformations nucléaires sont celles qui concernent les noyaux des atomes. Ainsi, lors d'une transformation nucléaire, un élément peut donner d'autres éléments (et le plomb pourrait donc éventuellement donner de l'or, comme en rêvaient les alchimistes du moyen age!).

Les premières découvertes de réactions nucléaires datent de la découverte de la *radioactivité* par les français Henri Becquerel (en 1896, avec de l'uranium), puis Pierre et Marie Curie (avec du radium).

La radioactivité est un phénomène au cours duquel un noyau instable (appelé radioisotope ou radio-nucléide) se décompose et donne des noyaux plus petits et plus stables en émettant des rayonnement très énergétiques (et donc très dangereux et cancérogènes).

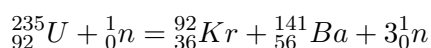
Historiquement (mais cette nomenclature est restée), les rayonnements émis ont été appelés rayonnements  $\alpha$  (ce sont en fait des noyaux d'Hélium, composées de deux protons et de deux neutrons), rayonnements  $\beta$  (ce sont en fait des électrons) et rayonnements  $\gamma$  (ce sont des ondes électromagnétiques de très hautes énergies).

Un des radiotopes les plus fréquents sur Terre est l'uranium  $^{238}_{92}U$ , qui se désintègre selon la réaction nucléaire suivante (en émettant un noyau de Thorium et une particule  $\alpha$ ) :



(notez la conservation du nombre total de protons et du nombre total de neutrons).

On parle de "*fission nucléaire*" lorsqu'un noyau "lourd" se fragmente en de plus petits noyaux. La fission d'un gros noyau instable peut avoir lieu spontanément, ou être "induite", en général par l'absorption d'un neutron par le noyau lourd. Citons par exemple la fission induite de l'uranium 235, selon la réaction :



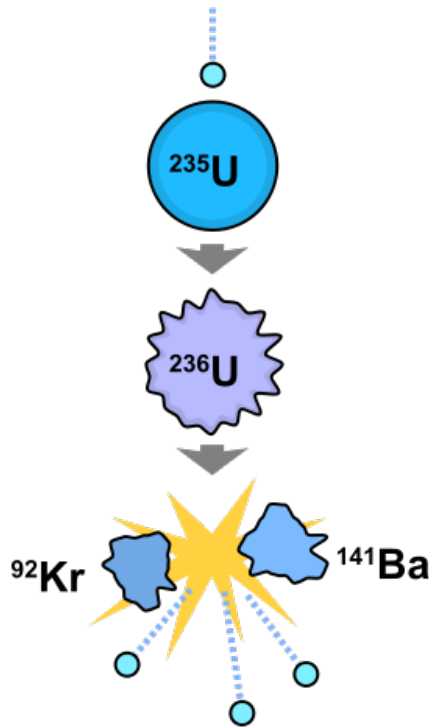


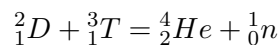
FIGURE 8 – Principe de la fission stimulée de l'uranium 235, selon lequel fonctionnent les centrales nucléaires (et les bombes atomiques)

On constate que cette réaction nécessite un neutron pour avoir lieu mais libère trois neutrons, qui seront susceptibles de faire réagir d'autres noyaux. On parle alors de "réaction en chaîne". Ainsi, si on envoie un neutron sur un échantillon contenant de grandes quantités de  $^{235}\text{U}$ , la réaction en chaîne s'amplifie progressivement et conduit à une explosion qui libère une énorme quantité d'énergie : c'est le principe de la bombe atomique.

On peut cependant absorber deux des trois neutrons libérés par la réaction, de façon à ce qu'un seul des trois neutrons produits ne puisse réagir avec un autre noyau d'uranium. La réaction a alors lieu à un taux constant, sans s'emballer : c'est le principe de la "fission contrôlée", qui a lieu dans les réacteurs de centrales nucléaires.

La *fusion nucléaire* est le processus inverse par lequel deux noyaux légers se combinent pour donner un noyau plus lourd. Cette réaction libère encore plus d'énergie que la fission !

Citons par exemple la principale réaction ayant lieu dans le soleil (et d'où il tire son énergie), où deux isotopes de l'hydrogène, le deutérium et le tritium, se combinent pour donner de l'hélium (et un neutron) :



Cette réaction a également lieu dans certaines bombes nucléaires appelées "bombes H", elle libère une énergie phénoménale et a l'avantage, par rapport à la fission de l'uranium, de ne pas générer de déchets radioactifs (l'hélium produit est parfaitement inoffensif). Ainsi, si on arrivait à faire cette réaction de façon contrôlée, tous nos problèmes énergétiques seraient définitivement résolus. Malheureusement, on n'a toujours pas trouvé de solution pour fabriquer un "réacteur à fusion" qui fonctionnerait. Le projet international ITER, basé à Cadarache dans les Bouches-du-Rhône a pour but de tenter de faire fonctionner un réacteur de fusion par confinement magnétique.



Remarque : Pour conclure cette section sur les différentes transformations de la matière, on peut constater que plus la transformation touche la matière "en profondeur", plus elle libère de l'énergie. Ainsi, l'énergie libérée par une réaction nucléaire est bien supérieure à celle libérée par une réaction chimique (une bombe atomique fait plus de dégâts qu'une bombe chimique), et une réaction chimique libère ou consomme également plus d'énergie qu'un changement d'état.

Nous allons à présent nous intéresser plus spécifiquement aux réactions chimiques.

### III Description d'un système physico-chimique

#### 1) Nécessité d'une description macroscopique

Tout système macroscopique (c'est à dire visible à l'oeil nu) contient un nombre de particules (atomes, ions ou molécules) au moins de l'ordre du nombre d'Avogadro  $N_A \simeq 6,02 \cdot 10^{23}$ . En quelque sorte, on peut dire que ce nombre permet de passer du monde microscopique des atomes au monde macroscopique des objets que l'on voit.

Il faut bien se rendre compte que ce nombre est monstrueusement grand. Ainsi, le nombre total d'être humains à avoir vécu sur cette planète depuis le début de l'humanité est complètement négligeable devant le nombre d'atomes contenu dans un de vos cheveux, et ce même si vous avez les cheveux très courts!

La conséquence pour les physiciens et les chimistes est qu'il est impossible de décrire un système physico-chimique par la position et la vitesse de chacune des particules qu'il contient (même si une telle description serait idéale car elle correspondrait à une connaissance parfaite du système).

Remarque : par "système physico-chimique", on entend par exemple la solution aqueuse contenue dans un bécher, l'essence dans le réservoir d'une voiture, le gaz contenu dans la pièce où vous êtes, la mine en graphite de votre crayon papier, votre estomac, etc...

Il faudra donc se contenter de caractériser le système par des *grandeurs macroscopiques*, qui sont des valeurs moyennes qui caractérisent le système dans son ensemble. Parmi les grandeurs les plus utilisées, citons la pression  $P$ , la température  $T$ , le volume  $V$ , la quantité de matière (ou nombre de moles)  $n$ , la concentration  $c = n/V$ .

Définition : paramètres intensifs et paramètres extensifs :

On peut ranger toutes les grandeurs citées précédemment dans deux catégories principales en regardant comment elles se comportent quand on réunit deux systèmes : supposons que l'on considère un système  $S_{tot}$  qui est la réunion de deux sous-systèmes  $S_1$  et  $S_2$  et considérons une grandeur macroscopique  $X$  qui caractérise ce système. On note  $X_{tot}$  la valeur de  $X$  pour le système total,  $X_1$  sa valeur pour  $S_1$  et  $X_2$  sa valeur pour  $S_2$ .

- si  $X_{tot} = X_1 + X_2$ , autrement dit si  $X$  est additive (sa valeur pour le système global est la somme de sa valeur pour chaque sous-système), on dit que  $X$  est une grandeur extensive. C'est le cas par exemple du volume, de la masse, de la quantité de matière...
- si ce n'est pas le cas, on dit que  $X$  est intensive. C'est le cas, entre autres, de la température, de la pression, de la concentration.

Exemple : Considérons deux salles de classe, chacune ayant un volume de  $100 \text{ m}^3$  et contenant de l'air à  $25^\circ\text{C}$  à la pression de 1 bar. Le volume de l'ensemble des deux salles est de  $100 + 100 = 200 \text{ m}^3$  mais la température de l'ensemble des deux salles est toujours de  $25^\circ\text{C}$  (et pas  $50^\circ\text{C}$ !) et la pression est de 1 bar.

Remarque : On constate que le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive : par exemple la masse et le volume sont extensives, mais la masse volumique, qui est le rapport des deux, est intensive.

## 2) Systèmes usuels

### a) Mélanges de gaz

Ce type de système est important car :

- L'air est un mélange de gaz : il contient environ 78% de diazote  $N_2$ , 20% de dioxygène  $O_2$  (qui nous permet de respirer et de faire du feu, et qui est régénéré par les plantes et les algues qui font de la photosynthèse), de la vapeur d'eau  $H_2O$  (environ 1%), de l'argon  $Ar$  qui est un gaz noble (environ 1%), du dioxyde de carbone  $CO_2$  (environ 0,04%) dont la récente augmentation de la concentration est responsable du réchauffement climatique actuel, et des traces d'autres gaz (méthane, ozone...)
- Dans l'industrie, de nombreuses réactions chimiques ont lieu en phase gazeuse (et concernent donc des mélanges de gaz). On ne fera pas ce type de réactions en Travaux Pratiques au lycée car le matériel pour les mettre en oeuvre est onéreux, et qu'il y a toujours un risque d'explosion quand on manipule des gaz.

Pour simplifier, on considèrera toujours le mélange de gaz comme un *mélange idéal de gaz parfaits*, c'est à dire que l'on supposera que chaque gaz du mélange se comporte comme un gaz parfait, et également que le mélange est idéal, ce qui signifie que les différents gaz n'interagissent pas entre eux.

Dans un tel mélange, chaque constituant est caractérisé par sa *pression partielle*, qui est tout simplement la pression qu'il exercerait s'il était seul dans le récipient (autrement dit, la pression qui règnerait si on enlevait tous les autres constituants du mélange et qu'on ne laissait que celui-là).

Pour un mélange idéal de gaz parfaits, la pression partielle  $p_i$  du constituant  $i$  vaut (d'après une loi appelée «loi de Dalton») :

$$p_i = x_i P_{tot}$$

où  $P_{tot}$  est la pression totale, et  $x_i$  est la *fraction molaire* du constituant  $i$  :  $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$ .

La somme des pressions partielles est alors égale à la pression totale puisque :

$$\sum_i p_i = \sum_i (x_i P_{tot}) = \sum_i \left( \frac{n_i}{n_{tot}} P_{tot} \right) = \frac{P_{tot}}{n_{tot}} \sum_i n_i = \frac{P_{tot}}{n_{tot}} n_{tot} = P_{tot}$$

Question 2 : combien vaut (en bar) la pression partielle du dioxygène dans la pièce où vous êtes (en considérant l'air qui vous entoure comme un mélange idéal de gaz parfaits) ?

### b) Mélanges de liquides

On s'intéressera ici exclusivement aux mélanges *homogènes* de liquides, ce qui signifie qu'il n'y a qu'une seule phase, et que donc tous les liquides mélangés étaient totalement miscibles.

À titre d'exemple, le vin est un mélange homogène (car l'eau et l'éthanol sont parfaitement miscibles) mais la vinaigrette n'est pas un mélange homogène (car l'huile et le vinaigre ne sont pas miscibles : si on attend assez longtemps on verra une phase organique "huile" flotter au dessus de la phase aqueuse "vinaigre").

Lorsqu'un des liquides est largement majoritaire, on l'appelle le *solvant*. Les autres constituants du mélange sont alors appelés les *solutés*.

Quand le solvant est l'eau on dit que l'on a affaire à une *solution aqueuse*. Ce cas est particulièrement important en pratique car l'eau est omniprésente sur Terre (la "planète bleue") et est indispensable à la vie.

Ainsi l'océan, l'eau d'une rivière ou du robinet sont des solutions aqueuses, de même que le vin, le coca-cola, ou le jus de fruit que l'on boit. Notre sang est une solution aqueuse et de manière générale toutes nos cellules contiennent des solutions aqueuses dans lesquelles ont lieu diverses réactions.

Nous sommes constitués d'eau à environ 60%, on pourrait donc pousser un peu et dire que «nous sommes tous des solutions aqueuses!».

D'où l'importance de ce type de systèmes dans l'industrie, en biologie, en médecine, etc...

De plus, ces systèmes sont assez faciles à manipuler et présentent d'assez faibles risques d'explosion, et nous les utiliseront donc beaucoup en TP.

Dans une solution, un soluté  $A_i$  est caractérisé par sa *concentration* :

$$[A_i] = \frac{n_i}{V}$$

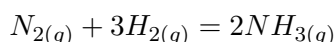
qui s'exprime en général en  $\text{mol.L}^{-1}$ , bien que le litre ne soit pas l'unité du système international pour les volumes (l'unité S.I. de volume est bien sûr le  $\text{m}^3$ ).

## IV Description d'une réaction chimique

### 1) L'équation bilan

À l'échelle macroscopique, une réaction chimique est caractérisée par une "équation bilan".

Par exemple la réaction de synthèse de l'ammoniac (très importante industriellement) a pour équation bilan :



Il est important de comprendre que cette équation traduit un bilan *macroscopique* : si je mélange une mole de diazote et trois moles de dihydrogène (et que la réaction est totale), j'obtiendrai deux moles d'ammoniac. Par contre, elle ne correspond en général pas à la réalité de ce qui se passe à l'échelle (microscopique) des molécules, qui est souvent beaucoup plus complexe : une molécule de  $N_2$  ne réagit pas avec trois molécules de  $H_2$  pour donner directement deux molécules de  $NH_3$  ! Il y a certainement plusieurs étapes, avec apparition puis disparition d'espèces intermédiaires appelées "intermédiaires réactionnels".

Dans une équation bilan, les nombres (pouvant être entiers ou fractionnaires) qui sont devant les différents réactifs ou produits s'appellent les *nombres (ou coefficients) stoechiométriques*. Dans l'exemple de la synthèse de l'ammoniac, le nombre stoechiométrique de  $N_2$  est 1, celui de  $H_2$  est 3 et celui de  $NH_3$  est 2.

Il est souvent pratique de définir les nombres stoechiométriques *algébriques* (i.e. pouvant être positifs ou négatifs), que l'on note souvent par la lettre grecque  $\nu$  ("nu"). Par convention, on les prends positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. Ainsi, toujours pour la synthèse de de l'ammoniac :

$$\begin{aligned}\nu_{N_2} &= -1 \\ \nu_{H_2} &= -3 \\ \nu_{NH_3} &= +2\end{aligned}$$

On voit que l'on peut écrire symboliquement l'équation bilan (en faisant passer tout le monde du côté des produits) :

$$0 = -N_{2(g)} - 3H_{2(g)} + 2NH_{3(g)}$$

Soit, de manière générale :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

où les  $A_i$  sont les différents réactifs et produits intervenant dans la réaction et les  $\nu_i$  sont les coefficients stoechiométriques algébriques.

## 2) Avancement de la réaction

Question 3 : on effectue la réaction de synthèse de l'ammoniac en mettant initialement  $2\text{mol}$  de  $N_2$  et  $5\text{mol}$  de  $H_2$ . À un instant  $t$  quelconque, on constate qu'il ne reste plus que  $4\text{mol}$  de  $H_2$ . À ce même instant  $t$ , combien de moles de  $NH_3$  et de  $N_2$  y a-t-il dans le mélange ?

Cette question est très simple, et pourtant il y a de fortes chances que votre cerveau ait sérieusement chauffé et se soit embrouillé en essayant d'y répondre.

Pour répondre à ce type de questions (c'est à dire relier entre elles les quantités de produits et de réactifs), le plus simple est toujours de faire un «tableau d'avancement» :

Equation bilan	$N_2$	+	$3H_2$	=	$2NH_3$
Quantités initiales	2		5		0
Quantités à l'instant $t$	$2 - \xi(t)$		$5 - 3\xi(t)$		$2\xi(t)$

Dans ce tableau, le paramètre noté  $\xi(t)$  (lettre grecque "xi") est appelé "avancement de la réaction à l'instant  $t$ ". Il s'exprime en  $\text{mol}$  et caractérise à quel point la réaction a eu lieu à l'instant  $t$  (plus  $\xi$  est grand, plus la réaction est avancée).  $\xi$  peut très bien être négatif : cela signifie simplement que la réaction a eu lieu dans le sens inverse de celui dont on l'a écrite.

Vous pouvez maintenant répondre à la question posée au début sans la moindre prise de tête : vous déterminez l'avancement  $\xi(t)$  en sachant que  $5 - 3\xi = 4$  puis vous déterminez la quantité de  $N_2$  qui vaut  $2 - \xi$  et celle de  $NH_3$  qui vaut  $2\xi$ .

Remarque : Attention à bien comprendre le tableau. Par exemple, la quantité  $5 - 3\xi(t)$  est la quantité de matière de  $H_2$  à l'instant  $t$ , et pas celle de  $3H_2$  comme les élèves le pensent parfois (à tort).

Généralisation : On voit sur l'exemple précédent que, pour tout réactif ou produit  $i$ , l'avancement de la réaction  $\xi(t)$  permet de relier la quantité de matière initiale  $n_i^0$  à la quantité de matière à l'instant  $t$  :  $n_i(t)$ . On a tout simplement :

$$n_i(t) = n_i^0 + \nu_i \times \xi(t) \quad (1)$$

où  $\nu_i$  est le coefficient stoechiométrique algébrique de l'espèce  $i$ .

Définition : On définit également l'avancement volumique de la réaction (à un instant quelconque  $t$ ) par :

$$x(t) = \frac{\xi(t)}{V} \quad (2)$$

L'avancement volumique  $x(t)$  est homogène à une concentration, et permet de faire des tableaux d'avancement directement sur les concentrations (sans devoir passer par les quantités de matière).

Définition : Si la réaction est totale, elle s'arrête quand un premier réactif est épuisé. Ce premier réactif à être épuisé s'appelle le *réactif limitant*.

Si les réactifs ont été introduits en *proportions stoechiométriques*, ils s'épuisent tous en même temps (ils sont tous limitants).

La plupart du temps, les réactions chimiques ne sont pas totales mais aboutissent à des équilibres où tous les réactifs et tous les produits sont présents. On définit alors le *rendement* de la réaction par :

$$\rho = \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}} \quad (3)$$

où  $\xi_{eq}$  est l'avancement (réel) de la réaction à l'équilibre et  $\xi_{max}$  est l'avancement maximal que l'on aurait obtenu si la réaction était totale.

Question 4 : Calculez le volume d'air nécessaire (à 1 bar et  $25^\circ C$ ) pour assurer la combustion complète d'un verre (200 mL) d'éthanol pur (sachant que la masse volumique de l'éthanol est  $\rho_{eth} = 0,789 kg/L$ ).

Question 5 : On considère à nouveau la réaction de synthèse de l'ammoniac. On mélange initialement  $m_{N_2}^0 = 10g$  de  $N_{2(g)}$  et une masse  $m_{H_2}^0 = 1,8g$  de  $H_{2(g)}$ . Lorsque la réaction est terminée (c'est à dire lorsqu'on a atteint l'équilibre), on constate que l'on récupère une masse  $m_{NH_3}^{eq} = 9,0g$  de  $NH_{3(g)}$ . Quel est le rendement de la réaction ?

## V La loi de l'équilibre chimique

On dit qu'un système chimique a atteint un état d'équilibre lorsque toutes les variables *macroscopiques* qui le caractérisent (pression, température, concentrations...) ne varient plus au cours du temps.

L'équilibre chimique est toujours un équilibre *dynamique* : à l'échelle microscopique, des réactions continuent à avoir lieu, mais il y a autant de réactions qui ont lieu dans le sens direct que dans le sens inverse et donc, à l'échelle macroscopique, les concentrations mesurées restent constantes (tout se passe comme s'il ne se passait plus rien, même si en réalité ça s'agit et ça réagit beaucoup à l'échelle microscopique, mais sans conséquences au niveau macroscopique).

Comme on l'a dit précédemment, quasiment aucune réaction chimique n'est réellement totale : les réactions chimiques aboutissent à des états d'équilibres où tous les réactifs et tous les produits sont présents simultanément. La question que l'on se pose est alors : dans quelles proportions ? On va voir que la "loi d'action des masses" ou "loi de Guldberg et Waage" permet de répondre à cette question.

### 1) Notion d'activité chimique

L'activité  $a_i$  d'un constituant  $A_i$  d'un système chimique est une grandeur *intensive* et *sans dimension* qui caractérise le comportement de  $A_i$  dans le système. Cette définition est extrêmement vague (et, honnêtement, ne veut pas dire grand chose) car, pour définir précisément l'activité chimique, on a besoin de notions de thermodynamique chimique beaucoup trop compliquées (et hors programme) à ce stade de l'année.

On se contentera donc pour l'instant d'apprendre par coeur les expressions des activités chimiques dans les différents cas couramment rencontrés.

— Si le système considéré est une solution :

— L'activité du solvant vaut 1

— L'activité d'un soluté  $A_i$  vaut :

$$a_i = \frac{[A_i]}{C^0} \quad (4)$$

où  $C^0$  est la "concentration standard", qui vaut par convention  $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ainsi, on voit que l'activité du soluté s'assimile à sa concentration en  $\text{mol/L}$ . En toute rigueur, cette expression n'est valable que si la solution est suffisamment diluée : si la solution est trop concentrée, il faut rajouter des termes correctifs à cette expression, mais cela est hors-programme.

— Si le système est un mélange idéal de gaz parfaits : l'activité d'un constituant du mélange s'écrit :

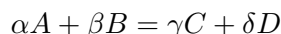
$$a_i = \frac{p_i}{P^0} \quad (5)$$

où  $p_i$  est la pression partielle du constituant et  $P^0$  est la "pression standard", qui vaut par convention  $P^0 = 1 \text{ bar}$ .

— Pour un solide ou un liquide seul dans sa phase (par exemple un précipité solide dans une solution aqueuse), l'activité vaut 1.

## 2) Quotient réactionnel

Considérons une réaction d'équation-bilan :



Par définition, on appelle *quotient réactionnel* à un instant donné la quantité :

$$Q_r = \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}$$

En d'autres termes, c'est le produit des activités des produits élevées aux puissances de leurs coefficients stoechiométriques divisé par le produit des activités des réactifs élevées aux puissances de leurs coefficients stoechiométriques (les activités étant sans unité, on en déduit que le quotient réactionnel est également sans unités).

En faisant intervenir les coefficients stoechiométriques algébriques  $\nu_i$ , on peut également écrire, de façon plus "compacte" :

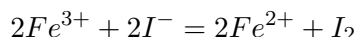
$$Q_r = \prod_{\text{réactifs et produits}} a_i^{\nu_i}$$

Le quotient réactionnel  $Q_r$  est défini à tout instant et il varie au cours de la réaction. On note  $Q_r^0$  le quotient réactionnel initial et  $Q_{r,eq}$  la valeur du quotient réactionnel à l'équilibre.

Question 6 :

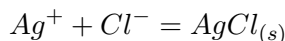
Ecrire le quotient réactionnel des réactions suivantes :

— Réaction d'oxydoréduction :

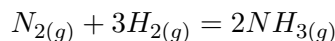


(toutes les espèces sont des solutés en solution aqueuse)

— Réaction de précipitation :



— Réaction de synthèse de l'ammoniac :



### 3) La loi de l'équilibre chimique ou "loi d'action de masse"

Cette loi a été établie en 1867 par les chimistes norvégiens Guldberg et Waage (on l'appelle d'ailleurs parfois "loi de Guldberg et Waage"). Pour la découvrir, ils se sont basés notamment sur les travaux du chimiste français Berthollet.

La loi est la suivante :

*La valeur du quotient réactionnel à l'équilibre ne dépend pas des quantités initiales de réactifs et de produits mais uniquement de la température. Cette valeur du quotient réactionnel à l'équilibre s'appelle la "constante d'équilibre" (thermodynamique) de la réaction et se note  $K(T)$  (ou parfois  $K^0(T)$ ).*

Autrement dit :

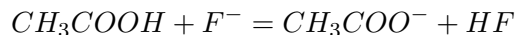
$$Q_{r,eq} = \prod (a_{i,eq})^{\nu_i} = K(T)$$

Question 7 : À  $25^{\circ}C$ , on prépare une solution contenant :

- de l'acide éthanóique  $CH_3COOH$
- des ions éthanóate  $CH_3COO^{-}$
- de l'acide fluorhydrique  $HF$
- des ions fluorure  $F^{-}$

de façon à ce qu'initialement, ils aient tous la même concentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ .

Ils réagissent entre eux selon la réaction :



de constante à  $25^{\circ}C$  :  $K = 2,5 \cdot 10^{-2}$ .

Calculer les concentrations des quatre espèces à l'équilibre.

### 4) Prévision du sens d'évolution d'une réaction

Pour savoir si une réaction va avoir lieu dans le sens direct ou le sens inverse, il suffit de comparer le quotient réactionnel initial  $Q_r^0$  et la constante d'équilibre  $K$  :

- si  $Q_r^0 < K$ , la réaction aura lieu dans le sens direct ( $\longrightarrow$ )
- si  $Q_r^0 > K$ , la réaction aura lieu dans le sens inverse ( $\longleftarrow$ )
- si  $Q_r^0 = K$ , la réaction n'a pas lieu puisque le système est déjà à l'équilibre!

Remarque : Si  $K \gg 1$ , on peut dire que la réaction est quasi-totale dans le sens direct, et si  $K \ll 1$ , on peut dire que la réaction est quasi-totale dans le sens inverse.

Question 8 : On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac (déjà rencontrée plusieurs fois dans ce cours). Sa constante d'équilibre à  $300^\circ\text{C}$  vaut  $K = 4,34 \cdot 10^{-3}$ . On mélange initialement du dioxygène gazeux, du diazote gazeux et de l'ammoniac gazeux, de façon à ce que leurs pressions partielles valent chacune 0,2 bar. Dans quel sens va évoluer la réaction ?