

Transformation de la matière

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

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

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

1 Les états de la matière

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

L'eau H_2O peut être observée de façon courante dans **trois états d'agrégation différents** : la glace (eau solide), l'eau liquide et la vapeur d'eau. La transformation de l'un de ces états en un autre peut être facilement observée. Par exemple en élevant la température du corps pur H_2O , la glace fond à 0 °C et l'eau liquide bout (vapeur d'eau) à 100 °C (sous pression atmosphérique). Toutes les espèces chimiques peuvent exister sous ces trois états d'agrégation, même si les conditions d'observation (pression et température) ne sont pas toujours facile-

ment accessibles à l'expérience. Nous résumons ci-après (figure 1.1) les noms des différents changements d'état d'agrégation de la matière.

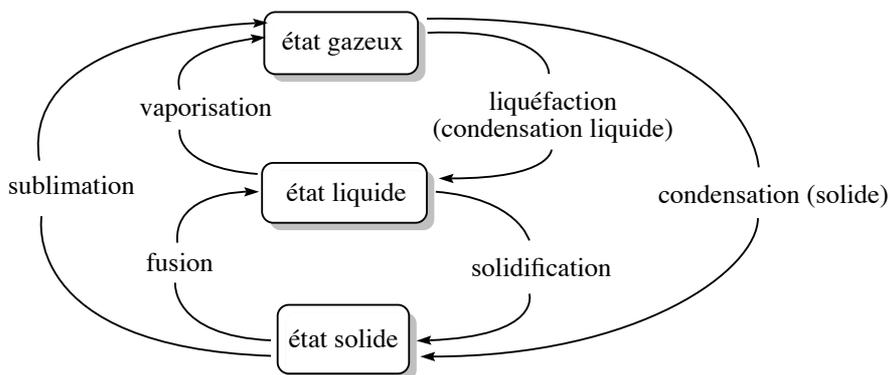


FIGURE 1.1 – Les différents changements d'états de la matière

Définition

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

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

1.2 Distinction microscopique entre états d'agrégation

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

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

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

1.3 Propriétés des gaz

Définition

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

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

Caractère moléculaire des gaz, modèle cinétique

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

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

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

Pression d'un gaz

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

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

La pression exercée par un gaz sur une surface provient des collisions de ses molécules avec la surface. La pression exercée par l'atmosphère est mesurée par un **baromètre**. La pression à l'intérieur d'une enceinte est mesurée par un **manomètre**. L'unité du système international (S.I.) pour la pression est le pascal (Pa) : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$. Il est parfois

commode d'utiliser le bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) qui est représentatif de la pression atmosphérique à altitude nulle.

Modèle du gaz parfait, équation d'état

Le gaz parfait est un **modèle de gaz** qui suppose que les molécules de gaz sont **sans interaction** les unes avec les autres, plongées dans un milieu **homogène** et **isotrope**. Le modèle sera d'autant mieux vérifié que l'on a de bonnes raisons de penser que les forces entre molécules de gaz sont de faible intensité. Les interactions entre molécules sont étudiées au chapitre 5 (*Forces intermoléculaires*).

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

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

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



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

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



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

Exercice résolu

Pression exercée par un gaz

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

Réponse :

La quantité de matière gazeuse est calculée par :

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

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

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

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

Définition

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

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

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

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

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

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

Cas des gaz réels

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

- les molécules de gaz ne sont pas ponctuelles, elles possèdent un volume propre. Le volume offert au gaz est par conséquent inférieur au volume V total.
- Les molécules de gaz ne sont pas sans interaction. Il existe entre elles des forces d'attraction réciproque (forces de VAN DER WAALS, liaisons hydrogène, voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*).

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

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

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

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

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

Mélange de gaz parfaits, pression partielle

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

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



Pour observer un mélange parfait de gaz parfaits, il ne suffit pas de mélanger deux gaz parfaits : ainsi le mélange de HCl(g) supposé gaz parfait avec NH₃(g) supposé gaz parfait n'engendre pas un gaz parfait. En effet, on observe une réaction chimique (réaction acido-basique) conduisant à la formation de cristaux de chlorure d'ammonium NH₄⁺Cl⁻.

Définition

La **pression** p_i exercée par le gaz $n^\circ i$ considéré individuellement est appelée **pression partielle** du gaz $n^\circ i$.

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

$$p_1 = \frac{n_1^{\text{gaz}} RT}{V}$$

et

$$p_2 = \frac{n_2^{\text{gaz}} RT}{V}.$$

Ainsi :

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

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

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_1^{\text{gaz}}$$

et :

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

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

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

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

Exercice résolu

Composition d'un mélange gazeux

Un mélange gazeux est constitué de diazote N_2 et de dioxygène O_2 , la composition de ce mélange est inconnue. La pression du mélange gazeux est égale à $p = 385.10^5$ Pa. Grâce à une réaction adaptée, la totalité du dioxygène est écartée du mélange, alors que le diazote demeure inaltéré. On mesure une nouvelle pression $p' = 250.10^5$ Pa. Calculer la fraction molaire en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

Réponse :

La pression du mélange initial s'exprime par :

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

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

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

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

1.4 L'état liquide

Caractéristiques physiques de l'état liquide

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

Il existe au sein de la phase liquide des forces attractives qui maintiennent les molécules proches les unes des autres (forces de cohésion type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène, voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*). L'état liquide est un état **fluide condensé, désordonné** sur une grande distance : même s'il peut arriver que quelques molécules s'organisent de façon régulière sous l'effet des forces de cohésion (forces attractives entre molécules), les molécules d'un liquide possèdent encore une certaine mobilité les unes par rapport aux autres. Trois caractéristiques propres aux liquides peuvent être développées : existence d'une **tension superficielle**, de **capillarité** et d'une **viscosité**.

Définition

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

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

Définition

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

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

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

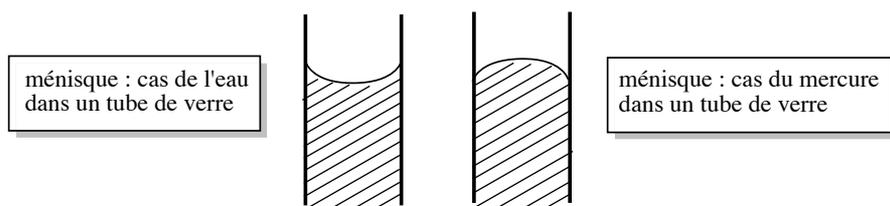


FIGURE 1.2 – Formes possibles du ménisque d’un liquide dans un tube de verre

Définition

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

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

liquides bénéficiant d'importantes forces de cohésion internes ont souvent une viscosité élevée. Il est cependant difficile de prédire la viscosité parce qu'elle ne dépend pas seulement de la force des interactions, mais aussi de l'aptitude des molécules liquides à changer de position lorsque le fluide s'écoule. Nous citerons à titre d'exemple le glycérol liquide, ou propane-1,2,3-triol, dont les molécules sont fortement associées par liaison hydrogène (cette interaction attractive est décrite au chapitre 5, *Forces intermoléculaires*) et se révèlent lentes à former de nouvelles liaisons hydrogène lorsque le fluide s'écoule. À titre de comparaison, l'eau liquide se révèle peu visqueuse alors que les molécules sont largement liées par liaisons hydrogène. Dans le cas de l'eau, les molécules sont capables de réajuster rapidement le système de liaisons hydrogène qu'elles établissent avec les molécules voisines. La viscosité diminue habituellement lorsque la température augmente. Ainsi, l'eau s'écoule à travers un tube six fois plus vite à 100 °C qu'à 0 °C.

Pression de vapeur saturante d'un liquide

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

Définition

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

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

Cas particulier : les liquides ioniques

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

ionique typique est constitué par l'association d'un petit anion et d'un cation organique relativement grand. Nous proposons à la figure 1.3 un exemple de ce type d'association.



FIGURE 1.3 – Exemple de liquide ionique

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

Cas particulier : les cristaux liquides

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

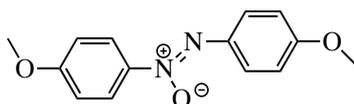


FIGURE 1.4 – Formule du *para*-azoxyanisole

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

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

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

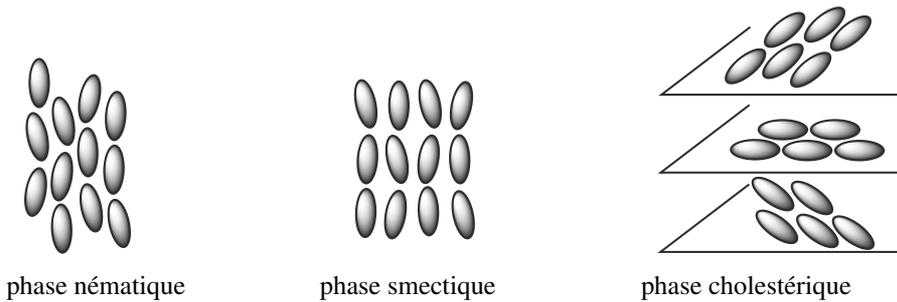


FIGURE 1.5 – Trois types de cristaux liquides



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

1.5 États solides

Le refroidissement d'un liquide conduit à sa solidification.

Solide cristallin

Dans un **solide cristallin**, les molécules, atomes ou ions constitutifs se rangent les uns par rapport aux autres selon une position géométrique **régulière**. Le solide est ainsi constitué par la répétition régulière de **motifs structuraux**. Il est possible de déterminer expérimentalement la position des atomes, ions ou molécules dans un solide cristallin en dirigeant des rayons X sur le cristal. Les électrons de la matière qui reçoivent ces ondes électromagnétiques ré-émettent des ondes et le signal reçu par l'observateur contient des informations exploitables qui permettent de déterminer la position des atomes dans le solide. Les solides cristallins peuvent être classés en fonction des forces qui unissent les particules dont ils sont constitués.

- Cristaux métalliques : un **solide métallique** est cristallin. La liaison métallique peut être appréhendée en première approximation par l'interaction coulombienne attractive entre les électrons de valence (électrons externes) des atomes métalliques, délocalisés sur la totalité du système cristallin et les ions métalliques positifs résultant du détachement des électrons de valence à partir des atomes du métal.
- Cristaux ioniques : la cohésion d'un **solide ionique** peut s'expliquer par l'attraction électrostatique entre des ions de charges opposés. Dans un cristal ionique, chaque ion est entouré par des ions de charge opposée.
- Cristaux moléculaires : un **solide moléculaire** est constitué par des molécules neutres liées par des forces attractives de type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène (voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*).
- Cristaux covalents : un **solide covalent** (ou macrocovalent) est constitué par des particules maintenues ensemble par liaisons covalentes. Le carbone solide, à l'état de diamant ou de

graphite, est un exemple de ce type de structure.

Le solide cristallin donne lieu à un étude précise en deuxième période (voir chapitre 6, *Le solide cristallin*).

Existence de variétés allotropiques

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

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

Solide amorphe

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

Solide semi-cristallin

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

Le **taux de cristallinité** massique (x_m) correspond à la masse de polymère à l'état cristallin (m_c) rapportée à la masse totale de polymère (m_t) :

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

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

2 Les transformations de la matière

2.1 Transformation physique. Diagramme d'état (p, T)

Nature d'une transformation physique, exemples

Définition

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

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

Transition vitreuse

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

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

Transition entre deux allotropes métalliques : recalescence du fer

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

Au fur et à mesure que la température augmente par effet JOULE, le fil se dilate. Comme sa section restant constante, la longueur du fil augmente et la masse descend. Le chauffage est poursuivi jusqu'à ce que le fil devienne rouge, afin d'atteindre une température supérieure à 906 °C. En arrêtant le passage du courant dans le fil, le fil commence à refroidir et se contracte. On voit la masse remonter jusqu'à la température de 906 °C, pour laquelle le fer change de forme allotropique pour passer de la variété γ à la variété α moins dense. Le fil se dilate et la masse redescend alors brusquement. En poursuivant la diminution de température, on constate enfin que le fil recommence à se contracter régulièrement et la masse remonte.

Transition entre deux allotropes métalliques : peste de l'étain

La forme stable de l'étain dans les conditions habituelles de température est l'étain blanc Sn(β). Il s'agit d'un métal blanc largement utilisé. Au-dessous de 12 °C, la forme cristalline Sn(β) devient instable. La forme stable est alors l'étain gris Sn(α). En présence d'un germe, l'étain blanc se transforme alors en étain gris. Cette transformation s'accompagne d'une diminution importante de la densité, et donc d'une augmentation du volume : l'objet subissant

la transformation se fissure, puis devient pulvérulent. Les germes susceptibles de permettre la transition n'existent généralement pas à température positive, ce qui permet la conservation d'objets en étain blanc, la transformation de la forme β en forme α étant très lente.

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

Transition entre deux allotropes du carbone

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



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

Diagramme de phases du corps pur : présentation

Définition

Le **diagramme de phases** d'un corps pur est la représentation graphique des conditions de température T et de pression p auxquelles les différentes phases sont thermodynamiquement stables.

Le plan est divisé en régions correspondant aux **domaines d'existence** de chaque état. Un diagramme de phase laisse apparaître des **frontières** entre domaines. Ces frontières indiquent les conditions de pression et de température pour lesquelles deux phases coexistent (on dit que les deux phases sont en **équilibre**). Nous présentons à la figure 1.6 la forme du diagramme d'état (p, T) pour la plupart des corps purs, à l'exception notable de l'eau.

L'attribution des différentes zones délimitées par les frontières fournies aux domaines d'existence des phases solide, liquide ou gaz est facilement réalisée : à basse pression et/ou forte température le corps pur est présent à l'état gazeux tandis qu'à forte pression et/ou basse température le corps pur est présent à l'état solide. Tout point situé sur une frontière identifie des conditions (p, T) pour lesquelles il y a coexistence entre deux phases. Il s'agit alors en fait d'une situation d'équilibre dit **équilibre dynamique** : en permanence des molécules du corps pur quittent et gagnent chacune des phases coexistantes, sans pour autant modifier la composition globale du système diphasé.

La frontière notée (V) est appelée **courbe de vaporisation**, la frontière notée (S) est appelée **courbe de sublimation**, et la courbe notée (F) est appelée **courbe de fusion** du corps pur. La courbe de vaporisation entre les domaines d'existence du liquide et du gaz représente une fonction du type $p(T)$ pour laquelle on observe la coexistence entre les phases liquide et gaz.

Il s'agit de la **pression de vapeur saturante** fonction de de la température. Nous pouvons interpréter la transformation physique d'un système à partir d'un diagramme d'état (p, T) : voir la figure 1.7.

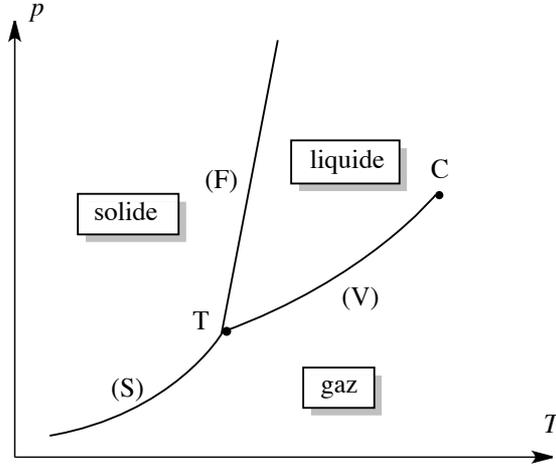


FIGURE 1.6 – Allure générale d'un diagramme de phases (p, T)

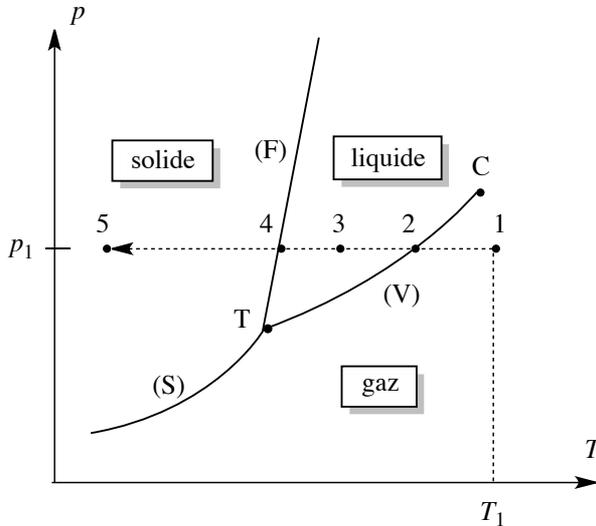


FIGURE 1.7 – Transformation physique étudiée

Le point 1 de coordonnées (T_1, p_1) correspond à la situation du système initial que nous proposons d'étudier. Ce système est entièrement gazeux car le point 1 appartient au domaine d'existence du corps pur gazeux. Ce système fermé (n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur) subit une diminution de la température à pression constante. Le point représentatif de l'état du système sur le diagramme présenté (de coordonnées (p, T)) se déplace

sur la droite horizontale d'équation $p = p_1$ et rencontre successivement les points 2, 3, 4 et 5. Au point 2, il y a coexistence de la phase gaz et de la phase liquide (liquéfaction du gaz). Au point 3 le système ne contient qu'une phase liquide. Au point 4 il y a coexistence de la phase liquide et de la phase solide (solidification du liquide), et au point 5 le système est entièrement solide. Les températures T_2 (au point 2) et T_4 (au point 4) qui peuvent être lues sur un diagramme de phase sont respectivement les **températures d'ébullition** (ou de liquéfaction) et de **fusion** (ou de condensation) du corps pur à la pression d'étude p_1 .

Diagramme de phases du corps pur : points particuliers

Nous repérons deux points particuliers sur la diagramme de phases (p, T) :

- Point T : le point T de coordonnées (p_T, T_T) est appelé **point triple**. Il correspond à la situation de pression et de température pour laquelle les trois phases (solide, liquide, gaz) coexistent.
- Point C : le point C de coordonnées (p_C, T_C) est appelé **point critique**. Il s'agit de l'extrémité de la **courbe de vaporisation** qui s'arrête brusquement. Un fluide très proche de son point critique change de façon continue de l'état liquide à l'état gazeux, causant des fluctuations de densité d'une région à l'autre. Ces fluctuations diffusent fortement la lumière (comme un brouillard) et le système paraît laiteux. Cet effet est appelé **opalescence critique**. Pour des températures supérieures à T_C ou des pressions supérieures à p_C , la phase gaz se confond avec la phase liquide sous forme d'une phase uniforme appelée **fluide supercritique**. Ce fluide supercritique remplit le récipient qui le contient et il n'y a plus d'interface liquide/gaz.

Exemple de diagramme de phases : cas de l'eau

La caractéristique principale du diagramme d'état de l'eau est située sur la **courbe de fusion** (frontière entre les domaines d'existence du solide et du liquide). En effet, la courbe de fusion est décroissante, ce qui signifie que la température de fusion de l'eau diminue au fur et à mesure que la pression augmente (voir figure 1.8). Ce comportement, contraire à celui observé pour la plupart des corps purs, est à corrélérer au fait que la masse volumique de l'eau solide est inférieure à la masse volumique de l'eau liquide. Les coordonnées du point triple et du point critique sont :

$$T (273,2 \text{ K} ; 0,008 \text{ bar}) \quad C (647,2 \text{ K} ; 221,0 \text{ bar}).$$

Pour une pression supérieure à la pression atmosphérique, la température de congélation de l'eau est inférieure à $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, si on soumet de la glace à une pression extérieure alors que la température demeure constante, on peut provoquer la transformation de la glace en liquide. Ainsi, en Arctique, il est possible d'observer de l'eau liquide sous les épaisses calottes de glace (parfois plusieurs kilomètres d'épaisseur) même à une température très inférieure à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (la pression est alors considérable).

Le diagramme d'état (p, T) de l'eau permet de comprendre le procédé de **lyophilisation**, qui consiste à éliminer l'eau des aliments (en général d'origine végétale) en vue de leur conservation. En abaissant la température, les aliments gorgés d'eau sont solidifiés à pression constante ($A \rightarrow B$). Une brusque détente produite à température constante (diminution de la

pression $B \rightarrow C$) et une augmentation de la température ($C \rightarrow D$) provoquent la sublimation de l'eau. On obtient des aliments exempts d'eau à l'issue de ces transformations successives, résumées sur le diagramme précédent (évolution du système depuis le point A, jusqu'au point D). Notons qu'une transformation directe qui conduirait directement du point A au point D n'est pas satisfaisante pour les aliments dont on souhaite extraire l'eau (la détente provoque une explosion des cellules végétales).

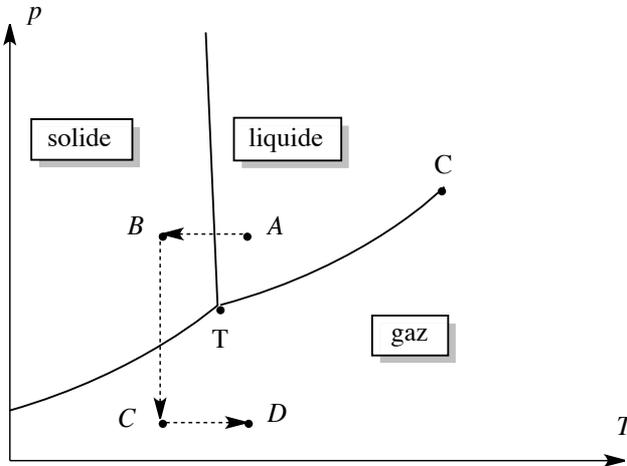


FIGURE 1.8 – Cas particulier du diagramme de phases de l'eau

Nous avons présenté une version simplifiée du diagramme de phases de l'eau. Il faut savoir que la réalité des diagrammes de phases des corps purs est bien plus complexe, notamment à cause de l'existence de variétés allotropiques à l'état solide. Nous présentons à la figure 1.9 page 18 le diagramme de phases de l'eau faisant apparaître différentes variétés allotropiques de la glace (désignées sous la forme glace I, glace II, glace III, *etc.*). On notera le changement d'échelle sur l'axe des ordonnées à 2 bar.

Exemple de diagramme de phases : cas du dioxyde de carbone

Le diagramme d'état du dioxyde de carbone est du type général présenté (courbe de fusion croissante). Les coordonnées du point triple et du point critique sont :

$$T (217 \text{ K} ; 5,11 \text{ bar}) \quad C (304 \text{ K} ; 72,8 \text{ bar}).$$

Notons que la pression atmosphérique est inférieure à la pression du point triple, de sorte que le dioxyde de carbone liquide n'existe pas dans les conditions habituelles de pression (il faut appliquer une pression au moins égale à $p = 5,11 \text{ bar}$). Le dioxyde de carbone solide exposé à l'air libre se **sublime**. On utilise le dioxyde de carbone dans les extincteurs chimiques, dans lesquels il existe à l'état liquide à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sous forte pression. En s'échappant de l'extincteur, $\text{CO}_2(\ell)$ est transformé en $\text{CO}_2(\text{g})$ sous la pression atmosphérique. Les vapeurs plus denses que l'air aident à étouffer le feu. Par ailleurs, la transformation liquide-gaz s'accompagne d'un important refroidissement, ce qui aide à éteindre le feu (le brouillard produit correspond

à la congélation de la vapeur d'eau présente dans l'air). Le dioxyde de carbone sous sa forme **supercritique** est utilisé dans un nombre croissant de procédés industriels en tant que solvant. La température T_C et la pression p_C sont facilement accessibles et il est peu coûteux. Le grand avantage du dioxyde de carbone sous forme supercritique vient du fait qu'aucun résidu nocif ne reste après évaporation du solvant. Il peut ainsi être utilisé pour la préparation d'aliments ou de produits pharmaceutiques. On l'utilise par exemple pour extraire la caféine du thé, ou encore pour réaliser des nettoyages à sec (ce qui évite l'utilisation de solvants chlorés fortement toxiques).

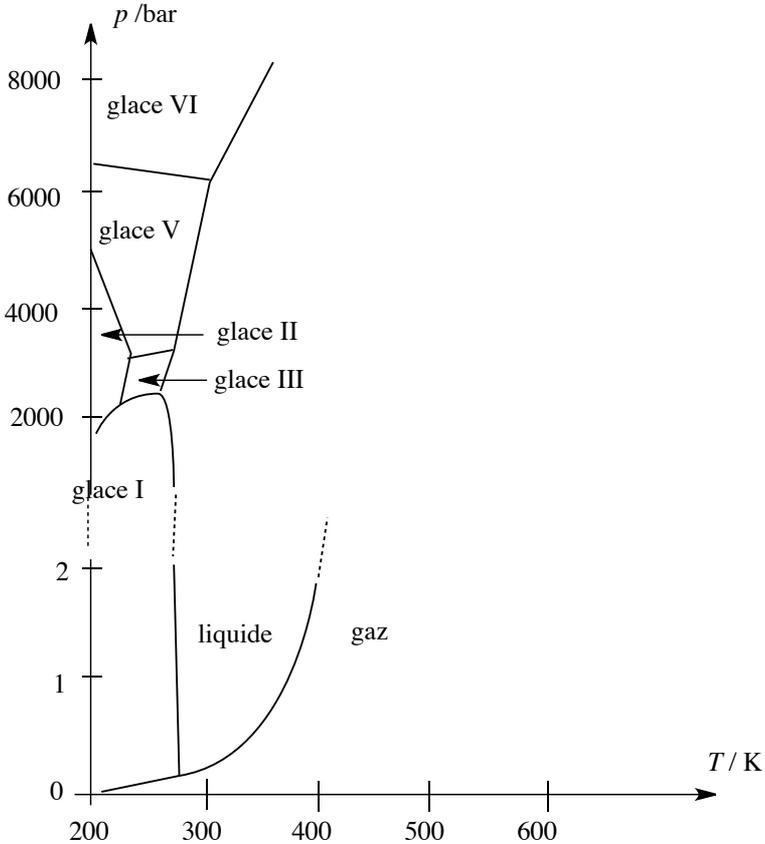


FIGURE 1.9 – Allure générale du diagramme de phases de l'eau

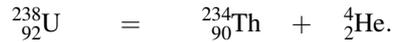
2.2 Transformations nucléaires

De nombreux **noyaux** sont instables et émettent spontanément des **particules subatomiques** et des **radiations** de haute énergie. Ce processus appelé **radioactivité** est un exemple de transformation (ou décomposition) nucléaire. C'est en 1896 que le scientifique français H. BECQUEREL constata qu'un morceau de minerai d'uranium pouvait imprimer sa propre

image sur une plaque photographique en absence de toute lumière. La radioactivité se manifeste par l'émission par le noyau de particules α (noyaux d'atomes d'hélium ${}^4_2\text{He}$ se déplaçant à vitesse élevée), de particules β^- (électrons) ou de particules β^+ (positons, voir plus loin). L'émission de particules est souvent accompagnée de radiation de haute énergie (rayons γ). La radioactivité est un phénomène aussi bien naturel qu'artificiel : il est observé dans des noyaux rencontrés à l'état naturel (comme l'uranium), et dans des noyaux instables issus de procédés nucléaires artificiels.

Types de radioactivités observées

Le premier type de radioactivité est la radioactivité de type α : il s'agit du phénomène de libération de particules α par le noyau. C'est précisément le phénomène observé dans le cas de l'uranium (isotope ${}^{238}_{92}\text{U}$). Le processus est décrit par l'**équation nucléaire** :

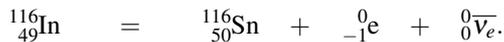


Le produit qui apparaît est du thorium Th car le **numéro atomique** Z qui résulte du départ de la particule α est égal à $Z = 92 - 2 = 90$. La réaction est une **transmutation nucléaire** (transformation d'un élément chimique défini par son numéro atomique en un nouvel élément chimique défini lui aussi par son numéro atomique).



Lors de l'écriture d'une équation nucléaire, il convient de veiller à la **conservation du nombre de protons et du nombre de neutrons**.

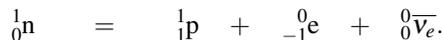
Le deuxième type de radioactivité est la radioactivité de type β^- : il s'agit du phénomène de libération d'électrons extrêmement rapides. Dans les équations nucléaires, les électrons sont notés ${}^0_{-1}e$ (-1 indique la charge négative). Afin de respecter les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, PAULI a constaté dès 1930 que la réaction s'accompagne de l'émission de particules appelées **antineutrinos** (électroniques) et notées ${}^0_0\bar{\nu}_e$. Nous proposons l'exemple de décomposition de l'indium (isotope ${}^{116}_{49}\text{In}$) :



Notons la conservation du nombre de masse et l'augmentation de une unité du numéro atomique.



Les électrons ne préexistent pas dans le noyau, le processus correspond à la transformation d'un neutron en proton dans le noyau dont le bilan suivant peut rendre compte :



Dans le bilan précédent p désigne le proton et n désigne le neutron.

Le troisième type de radioactivité est la radioactivité de type β^+ : il s'agit du phénomène de libération de positons. Le positon (ou positron) est l'antiparticule de l'électron : il s'agit

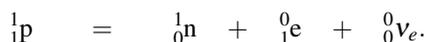
d'une particule de même masse que l'électron, mais de charge opposée. Dans les équations nucléaires le positon est noté 0_1e . Là encore, afin de respecter les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, PAULI a constaté dès 1931 que la réaction s'accompagne de l'émission de particules appelées **neutrinos** (électroniques) et notées ${}^0_0\nu_e$. Nous proposons l'exemple de décomposition du potassium (isotope ${}^{38}_{19}\text{K}$) :



Notons la conservation du nombre de masse et la diminution de une unité du numéro atomique.



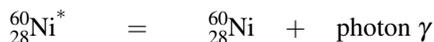
Les positons ne préexistent pas dans le noyau, le processus correspond à la transformation d'un proton en neutron dans le noyau dont le bilan suivant peut rendre compte :



Pour un noyau de numéro atomique Z donné, il existe une valeur de $(A - Z)$ désignant le nombre de neutrons dans le noyau, qui assure la stabilité maximale des noyaux. Si un noyau possède un excès de neutrons par rapport à cet optimum, on observe des désintégrations de type β^- . Si un noyau possède un défaut de neutrons (ou un excès de protons, ce qui est équivalent), on observe des désintégrations de type β^+ . Il arrive fréquemment que l'émission de particules s'accompagne de l'émission de rayonnement γ très énergétique car les noyaux produits lors d'une transformation nucléaire sont souvent dans un état excité et ils émettent un rayonnement γ en se désexcitant. Ce rayonnement γ peut éventuellement être canalisé et utilisé. Nous proposons un exemple d'utilisation médicale : on utilise le cobalt (isotope ${}^{60}_{27}\text{Co}$) pour le *scalpel gamma*, technique permettant de détruire une tumeur dans un endroit comme le cerveau, quand la chirurgie est impossible. Dans une thérapie par scalpel gamma, les rayons γ issus de la décomposition du noyau ${}^{60}_{27}\text{Co}$ selon le bilan :



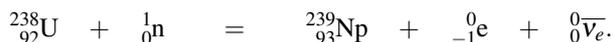
et :



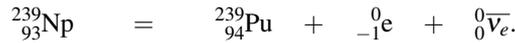
sont concentrés sur une tumeur localisée, permettant sa destruction. Dans les équations précédentes, ${}^{60}_{28}\text{Ni}^*$ désigne un noyau excité.

Réactions nucléaires provoquées

Il est possible de provoquer **artificiellement** des réactions nucléaires, par exemple en bombardant certains noyaux par des neutrons. Par cette méthode sont produits des noyaux artificiels, situés au-delà de l'uranium dans la classification périodique des éléments (éléments transuraniens). Par exemple, le neptunium est formé par le processus :



Le neptunium Np évolue en plutonium Pu selon :



Exercice résolu

Désintégrations des isotopes du sodium

1. Le sodium (isotope ${}_{11}^{24}\text{Na}$) subit une désintégration β^- . Écrire l'équation de transmutation nucléaire. Quel élément chimique est produit ?

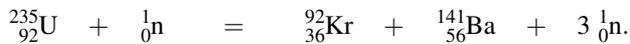
2. Le sodium (isotope ${}_{11}^{22}\text{Na}$) subit une désintégration β^+ . Écrire l'équation de transmutation nucléaire. Quel élément chimique est produit ?

Réponse :

1. La réaction s'écrit : ${}_{11}^{24}\text{Na} = {}_{12}^{24}\text{Mg} + {}_{-1}^0\text{e} + {}_0^0\overline{\nu}_e.$

2. La réaction s'écrit : ${}_{11}^{22}\text{Na} = {}_{10}^{22}\text{Ne} + {}_0^0\text{e} + {}_0^0\nu_e.$

Certains isotopes sont capables de se **fragmenter** en noyaux plus petits : on parle alors de réaction de **fission nucléaire**. Le phénomène peut être observé en bombardant de l'uranium (isotope ${}_{92}^{235}\text{U}$) par des neutrons. Le processus nucléaire s'écrit :



La quantité d'énergie libérée est très importante. Les neutrons libérés par le processus peuvent venir percuter de nouveaux noyaux d'uranium ${}_{92}^{235}\text{U}$, une **réaction en chaîne** est amorcée, libérant une énergie considérable. La maîtrise de la réaction en chaîne permet l'utilisation du processus dans une **centrale nucléaire**.

Exercice résolu

Transformations nucléaires

1. RUTHERFORD a réalisé en 1919 la première transmutation artificielle en bombardant des noyaux d'azote (isotope ${}_{7}^{14}\text{N}$) avec des particules α . Les produits obtenus sont un proton et un nouveau noyau. Écrire l'équation de transmutation nucléaire. Quel élément chimique est produit ?

2. Le cobalt (isotope ${}_{27}^{60}\text{Co}$) utilisé pour le traitement de certaines tumeurs cérébrales (thérapie par *scalpel gamma*) est synthétisé en bombardant du fer (isotope ${}_{26}^{58}\text{Fe}$) par des neutrons. On observe la formation d'électrons et d'atomes de cobalt. Écrire l'équation de transmutation nucléaire.

Réponse :

1. La réaction s'écrit : ${}_{7}^{14}\text{N} + {}_2^4\text{He} = {}_8^{17}\text{O} + {}_1^1\text{p}.$

L'élément chimique produit est l'oxygène.

2. La réaction s'écrit : ${}_{26}^{58}\text{Fe} + 2 {}_0^1\text{n} = {}_{27}^{60}\text{Co} + {}_{-1}^0\text{e} + {}_0^0\overline{\nu}_e.$

2.3 Transformations chimiques

Définition

À l'occasion d'une **transformation chimique**, il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre atomes.

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

Bilan d'une transformation chimique, nombres stœchiométriques

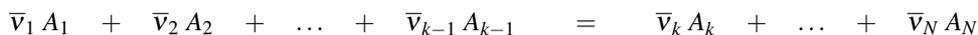
L'équation-bilan informe sur :

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

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



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



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

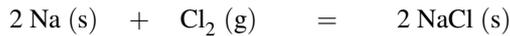
réactants) de ceux du membre de droite (i compris entre k et N) appelés **produits**. Afin d'introduire mathématiquement cette distinction (deux catégories), il est usuel d'introduire des **nombre stœchiométriques** (ou **coefficients stœchiométriques**) **algébriques** (affectés d'un signe) v_i tels que :

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

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

$$0 = \sum_i v_i A_i$$

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



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

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

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

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

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



Avancement de la réaction, existence d'un réactif limitant

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

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

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

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

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



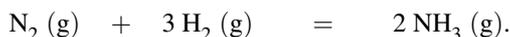
Le choix des quantités de matière initiales n_i^0 est à la libre convenance de l'opérateur, et ne peut en aucun cas être imposée par les nombres stœchiométriques.

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

Exercice résolu

Tableau d'avancement d'une réaction

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



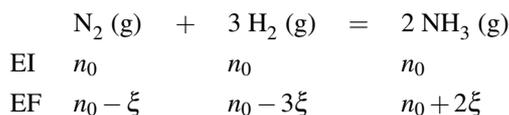
Le système initial est un mélange équimolaire de diazote, dihydrogène et ammoniac, la quantité de matière de chacun des participants est notée n_0 . Établir le tableau d'avancement du système en fonction de l'avancement ξ et de la quantité de matière n_0 .

Réponse :

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

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

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



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

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

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

matière négative de l'un au moins des réactifs. Ainsi, l'**avancement maximal** de la réaction, correspond à :

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

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

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

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

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

Rendement d'une réaction

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

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

Comme l'avancement ξ est défini par :

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

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

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

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



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

Exercice résolu

Calcul de l'avancement maximal d'une réaction

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

Réponse :

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

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

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

Coefficient de dissociation

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

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

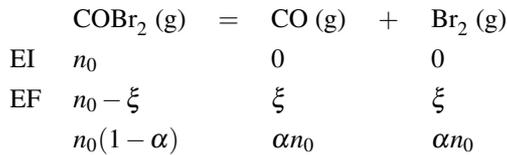
Ainsi, la quantité de matière n_j observée pour un participant A_j au bilan étudié s'exprime en faisant intervenir le coefficient de dissociation α du réactif A_i par :

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

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



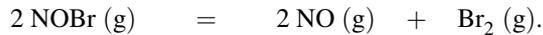
Le système initial contient initialement la quantité de matière n_0 en COBr_2 . Le tableau d'avancement faisant intervenir le coefficient de dissociation α de COBr_2 est représenté ci-dessous, avec : $\alpha = \frac{n_0 - n(\text{COBr}_2)}{n_0}$.



Exercice résolu

Tableau d'avancement d'une réaction de dissociation

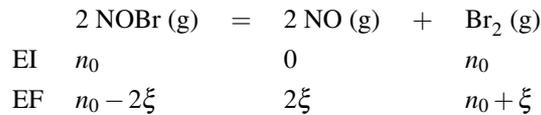
Envisageons la dissociation de NOBr à l'état gazeux selon l'équation-bilan :



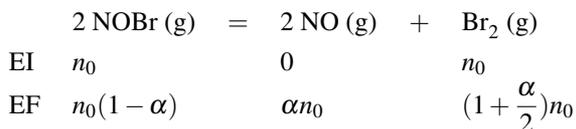
Le système initial est constitué d'un mélange équimolaire de NOBr gazeux et de dibrome gazeux. Établir le tableau d'avancement en faisant intervenir le coefficient de dissociation α de NOBr .

Réponse :

Attention à ne pas se laisser piéger par le coefficient stœchiométrique relatif à NOBr . Définissez clairement le coefficient de dissociation, et établissez si besoin est le tableau d'avancement avec l'avancement ξ afin de faire intervenir sans erreur le coefficient de dissociation. Ainsi :



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

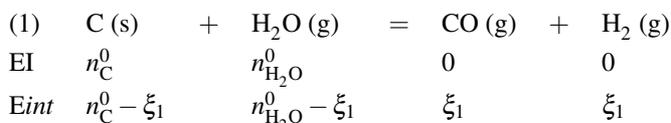


Avancement d'un système subissant plusieurs transformations chimiques

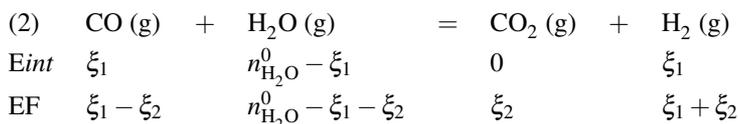
Dans certaines situations, il est nécessaire pour décrire l'évolution d'un système, d'introduire plusieurs réactions chimiques simultanées. À titre d'exemple, nous étudions le système siège de l'oxydation du graphite. Les réactions simultanées suivantes, notées respectivement (1) et (2), sont observées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



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



puis en tenant compte de la réaction (2) :



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

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

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

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

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

2.4 Description d'un système physico-chimique

Définition

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

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

Cas du corps pur, activité du corps pur

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

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

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

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

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

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

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

L'**activité** a_i d'un constituant physico-chimique A_i est une grandeur thermodynamique **sans dimension** dont l'utilisation apparaîtra clairement dans la suite du cours. Cette notion sera développée en deuxième année, mais nous accepterons à ce stade de notre étude que l'**activité**

est une grandeur dont l'expression dépend de l'**état physique** du constituant. Ainsi, l'activité d'un corps pur A_i à l'état condensé (solide ou liquide) est égale à :

$$a_i = 1.$$

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

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

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

Cas d'un mélange : description

La composition d'un mélange peut être indiquée par l'utilisation de grandeurs physiques adaptées. Le cas du mélange gazeux a été évoqué au début du chapitre : son état peut être indiqué en précisant la valeur de la **pression totale** et des **pressions partielles** des différents constituants du mélange. De façon équivalente, l'état du mélange gazeux peut être décrit par la donnée de la pression totale et des **fractions molaires** des différents constituants du mélange gazeux. Nous complétons cette description par l'expression de la **densité** d d'un mélange gazeux. L'expression de la densité d d'un gaz pur est généralisée au cas du mélange sous la forme :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Exercice résolu

Facteurs de dilution

Vous disposez d'une solution de concentration $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} , vous souhaitez préparer pour la vérification de la loi de BEER-LAMBERT trois solutions de concentrations $c_1 = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_2 = 0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_3 = 0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en utilisant de l'eau distillée, une fiole jaugée de volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ et des pipettes graduées. Calculer le volume de la solution de concentration $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} que vous allez prélever à chaque fois afin de réaliser les solutions de concentrations $c_1 = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_2 = 0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_3 = 0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Réponse :

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

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

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

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

Activité dans un mélange gazeux ou une solution diluée

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

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

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



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

Le cas de la **solution** diluée retient l'attention. Le solvant est un constituant très proche de l'état de corps pur (il est en très net excès). Son activité est prise égale à 1. Ceci signifie que les propriétés thermodynamiques du solvant sont très peu modifiées par la présence des solutés. Nous négligeons ces modifications. L'activité a_i des **solutés** en solution diluée correspond au rapport de la concentration molaire du soluté et d'une concentration de référence. Ainsi :

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

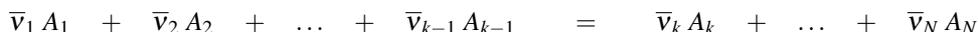
avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les concentrations c_i et c° sont exprimées dans la même unité : ainsi l'activité du soluté en solution diluée se confond *numériquement* avec la concentration exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 Étude de la transformation chimique

3.1 Équilibre chimique, constante d'équilibre

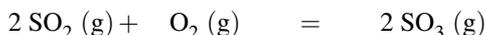
Introduction historique

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



conduit à un état pour lequel la composition du système n'a plus tendance à évoluer, alors que toutes les substances engagées dans la transformation (réactifs et produits) sont encore présents (même en proportion infinitésimale). On parle alors de situation d'**équilibre chimique**. Un équilibre chimique est un **équilibre dynamique** : cela signifie que lorsque le système a atteint l'équilibre chimique, les réactions directe et inverse continuent à se produire, mais les produits se forment par réaction directe aussi vite qu'ils sont consommés par

réaction inverse. En 1864, les norvégiens C. GULDBERG (mathématicien) et P. WAAGE (chimiste) découvrirent une relation mathématique entre les paramètres de composition relatifs aux espèces présentes à l'équilibre chimique. Dans le cas de la réaction en phase gaz :



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

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

GULDBERG et WAAGE remarquèrent que la grandeur :

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

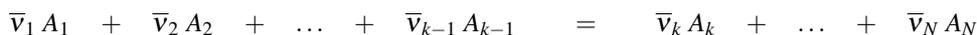
demeure **constante** à température fixée quel que soit le système initial, en conservant la même unité pour les pressions. La grandeur constante sans dimension K° :

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

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

Expression générale d'une constante d'équilibre

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



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

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

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

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

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



et :

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



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

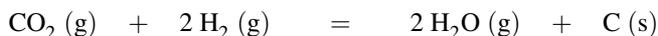
• Situation 2 : l'équilibre étudié correspond au bilan :



et :

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

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



et :

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

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



et :

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



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

- Situation 5 : en solution aqueuse diluée, l'équilibre étudié correspond au bilan :



et :

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

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

- Situation 6 : en solution aqueuse diluée, l'équilibre étudié correspond au bilan :



et :

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

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

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



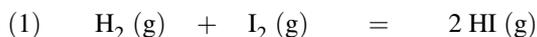
de constante d'équilibre $K^\circ = 6.10^{34}$ à 298 K. Au contraire, une faible valeur de K° peut signifier qu'à l'équilibre peu de réactifs ont été transformés en produits. Nous citerons à titre d'exemple la réaction en solution aqueuse diluée :



de constante d'équilibre $K^\circ = 1,5.10^{-13}$ à 298 K. La valeur de K° peut donner une idée de la **position de l'équilibre** (état final plutôt favorable aux réactifs ou aux produits). Attention cependant à un raisonnement trop rapide, car la position d'un état d'équilibre est un problème plus complexe, dépendant non seulement de la *valeur numérique* de la constante d'équilibre, mais aussi de la stœchiométrie de la réaction et de l'état initial du système.

Opérations sur la constante d'équilibre

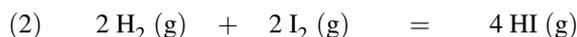
Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre K° est souvent fournie pour un bilan écrit avec les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Ce point n'est pas du tout obligatoire. Considérons le bilan (1) :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

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

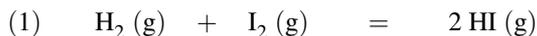
Si nous écrivons le bilan de la transformation chimique sous la forme (2) :



la constante d'équilibre devient :

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

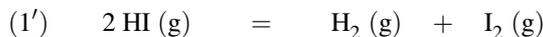
Ainsi il convient toujours d'écrire le **bilan étudié** avant l'écriture de toute constante d'équilibre, car la multiplication d'un bilan par un coefficient n quelconque a pour effet d'élever la constante d'équilibre à la puissance n . Pour une réaction de bilan donné et de constante d'équilibre $K^\circ(T)$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



dont la constante d'équilibre s'écrit :

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

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



correspond à :

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

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

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

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



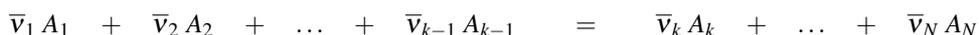
Ainsi :

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

3.2 Évolution d'un système vers l'équilibre chimique

Définition du quotient de réaction (quotient réactionnel)

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



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

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

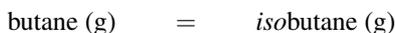
avec a_{A_i} **activité** du constituant A_i lors du calcul du quotient de réaction (situation *a priori* hors équilibre chimique) et v_i **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant A_i ($v_i > 0$ pour un produit et $v_i < 0$ pour un réactif).

Prédire le sens d'évolution d'un système

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

La comparaison de la *valeur numérique* du quotient de réaction avec la constante d'équilibre permet de déduire le sens d'évolution du système.

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



de constante d'équilibre $K^\circ = 2,5$ à 25°C . On ne s'intéresse pas à la manière dont la réaction a lieu : on s'intéresse à l'état initial et à une possible évolution.

- Imaginons un système initial de quotient de réaction :

$$Q_0 = \frac{p(\text{isobutane})}{p(\text{butane})} = 1,0$$

le système qui n'est pas à l'équilibre **évolue**. Pour évoluer vers l'équilibre et vérifier en fin d'évolution $K^\circ = 2,5 = \frac{p^{\text{eq}}(\text{isobutane})}{p^{\text{eq}}(\text{butane})}$, la pression $p(\text{isobutane})$ doit augmenter tandis que la pression $p(\text{butane})$ doit diminuer. La réaction doit donc avoir lieu de façon à transformer du butane en *isobutane*. On dit que le système évolue dans le sens \rightarrow , sens 1 ou encore sens direct (la réaction observée est butane \rightarrow *isobutane*).

- Imaginons un système initial de quotient de réaction :

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

le système qui n'est pas à l'équilibre **évolue**. Pour évoluer vers l'équilibre et vérifier en fin d'évolution $K^\circ = 2,5 = \frac{p^{\text{eq}}(\text{isobutane})}{p^{\text{eq}}(\text{butane})}$, la pression $p(\text{isobutane})$ doit diminuer tandis que la pression $p(\text{butane})$ doit augmenter. La réaction doit donc avoir lieu de façon à transformer de l'*isobutane* en butane. On dit que le système évolue dans le sens \leftarrow , sens 2 ou encore sens indirect (la réaction observée est butane \leftarrow *isobutane*).

Ce résultat se généralise à toute transformation chimique.

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

On peut résumer graphiquement (figure 1.10) l'évolution des systèmes initiaux quelconques vers l'équilibre chimique en fonction de la valeur du quotient de réaction Q .

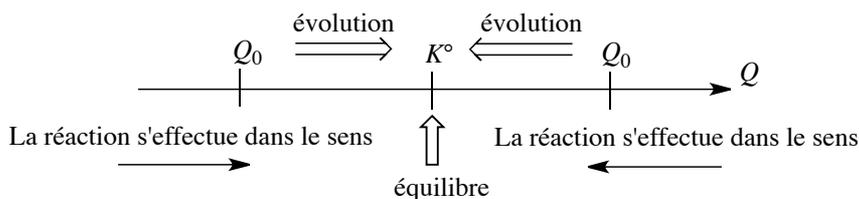
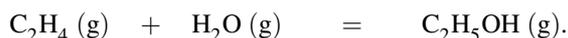


FIGURE 1.10 – Évolution d'un système vers l'équilibre chimique

Exercice résolu**Sens d'évolution d'une réaction**

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



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

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

Réponse :

Nous calculons le quotient de réaction :

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

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

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

Ainsi chaque pression est égale à :

$$p(i) = \frac{70}{3} = 23,3 \text{ bar}.$$

Le quotient de réaction est égal à :

$$Q = 4,3 \cdot 10^{-2}.$$

Comme $Q \neq K^\circ$ le système n'est pas à l'équilibre et évolue. Le quotient de réaction est supérieur à la constante d'équilibre, on observe donc une évolution dans le sens de formation des réactifs.

Déplacement de la position d'équilibre

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

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

Exercice résolu

Déplacements d'équilibre

On porte à 100 °C une solution aqueuse (volume total égal à $V_0 = 0,50$ L) contenant initialement une concentration en éthanoate d'éthyle égale à $c_0 = 0,81$ mol·L⁻¹. Lorsque l'équilibre s'établit, sa concentration n'est plus que de 0,046 mol·L⁻¹.

1. Calculer la constante d'équilibre K° à 100 °C pour la réaction dont le bilan s'écrit :



2. On ajoute sans variation de volume $n_0 = 0,50$ mol d'éthanoate d'éthyle dans le système à l'équilibre. Que se passe-t-il ? La position de l'équilibre est-elle déplacée ?

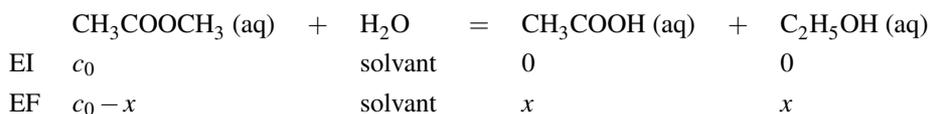
3. On ajoute sans variation de volume $n_0 = 0,50$ mol d'éthanol dans le système à l'équilibre. Que se passe-t-il ? La position de l'équilibre est-elle déplacée ?

Réponse :

1. La constante d'équilibre K° à 100 °C est donnée par :

$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^{\text{eq}}[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]^{\text{eq}}c^\circ} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^{\text{eq}}[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]^{\text{eq}}}$$

en exprimant les concentrations en mol·L⁻¹ et en omettant l'écriture de c° . Le tableau d'avancement volumique prend la forme :



avec $x = \frac{\xi}{V_0}$. La concentration en acide ou en alcool correspond à l'avancement volumique x de la réaction, savoir $x = 0,81 - 0,046 = 0,76 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Application numérique : $K^\circ = 13$.

2. On calcule le quotient de réaction après ajout :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]} = \frac{0,76^2}{1,046} = 0,56.$$

Comme $Q \neq K^\circ$ le système n'est pas à l'équilibre et évolue. Le quotient de réaction est inférieur à la constante d'équilibre, on observe donc une évolution dans le sens de formation des produits. La position de l'équilibre est déplacée dans le sens de formation des produits.

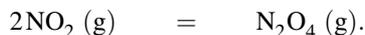
3. On calcule le quotient de réaction après ajout :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]} = \frac{0,76 \times 1,76}{0,046} = 29.$$

Comme $Q \neq K^\circ$ le système n'est pas à l'équilibre et évolue. Le quotient de réaction est supérieur à la constante d'équilibre, on observe donc une évolution dans le sens de formation des réactifs. La position de l'équilibre est déplacée dans le sens de formation des réactifs.

Le résultat de l'exercice précédent mérite un commentaire important car il illustre un résultat général. Une **loi de modération des équilibres** permet de comprendre que l'équilibre est déplacé successivement dans le sens de formation des produits et des réactifs.

Précisons la signification d'une **loi de modération**. Une loi de modération indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation. Ici la perturbation est l'ajout extérieur de composé chimique participant à l'équilibre établi. La position de l'équilibre est modifiée dans le sens de consommation de cet apport extérieur. L'influence d'une modification de la pression totale à température et composition constante peut être montrée sur un exemple simple. Considérons l'équilibre en phase gaz établi à la température T et sous la pression p :



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4}^g p^\circ}{(x_{\text{NO}_2}^g)^2 p}.$$

On modifie la pression jusqu'à atteindre la nouvelle pression p' , à composition constante et température constante. Le quotient de réaction à la nouvelle pression s'écrit :

$$Q = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4}^g p^\circ}{(x_{\text{NO}_2}^g)^2 p'}.$$

- Si $p' > p$, $Q < K^\circ$ et le système évolue dans le sens direct afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. La fraction molaire $x_{\text{N}_2\text{O}_4}^g$ augmente tandis que la fraction molaire $x_{\text{NO}_2}^g$ diminue.
- Si $p' < p$, $Q > K^\circ$ et le système évolue dans le sens indirect afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. La fraction molaire $x_{\text{N}_2\text{O}_4}^g$ diminue tandis que la fraction molaire $x_{\text{NO}_2}^g$ augmente.

On retrouve une **loi de modération**, en ce sens que si la pression totale augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens de diminution de la quantité de matière gazeuse (passage de deux molécules gazeuses à gauche du bilan à une molécule gazeuse à droite du bilan), tandis que si la pression diminue, l'équilibre est déplacé dans le sens d'augmentation de la quantité de matière gazeuse (passage d'une molécule gazeuse à droite du bilan à deux molécules gazeuses à gauche du bilan).

3.3 Calcul des activités à l'équilibre

Dans la plupart des situations, nous connaissons la composition **initiale** d'un système, et la valeur de la constante d'équilibre. La meilleure façon de procéder consiste à écrire le **tableau d'avancement** de la réaction (en quantité de matière ou en concentration dans le cas d'un système homogène (monophasé) de volume constant).

À l'équilibre chimique, les activités des espèces chimiques participant à l'équilibre sont liées entre elles par la **constante d'équilibre**. Cette écriture de la constante d'équilibre conduit en général à une équation portant sur la seule variable **avancement** (ou avancement volumique) et permet de calculer la valeur de **l'avancement à l'équilibre**. Il est alors facile d'indiquer la composition du système à l'équilibre. La démarche à adopter est mise en évidence dans les deux exercices résolus suivants.

Exercice résolu

Avancement et équilibre

On étudie dans cette partie l'équilibre (1) en phase gazeuse :



La constante d'équilibre K° à 333 K est égale à $K^\circ(333 \text{ K}) = 13,2$. À $T_1 = 300 \text{ K}$, on introduit jusqu'à la pression $p_1 = 6000 \text{ Pa}$, dans un récipient de volume constant ($V = 2,00 \text{ L}$) initialement vide de l'oxyde d'azote NO. On ajoute dans ce récipient sans variation de volume une masse $m(\text{Br}_2) = 300 \text{ mg}$ de dibrome (liquide à la température d'introduction).

La température du mélange est portée à $T_2 = 333 \text{ K}$ où tous les constituants sont gazeux.

1. Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.
2. Calculer l'avancement de la réaction (1) à l'équilibre.
3. Calculer la pression totale dans le récipient lorsque l'équilibre est établi.

On indique que tous les gaz sont supposés gaz parfaits, $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la masse molaire du dibrome est donnée par $M(\text{Br}_2) = 159,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

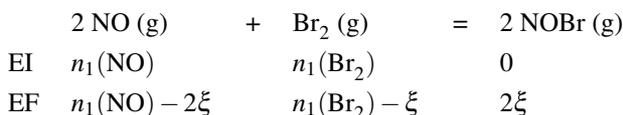
Réponse :

1. Pour la température $T_1 = 300 \text{ K}$, on calcule les quantités de matière :

$$n_1(\text{NO}) = \frac{p_1 V}{RT_1} \quad \text{et} \quad n_1(\text{Br}_2) = \frac{(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)}.$$

Application numérique : $n_1(\text{NO}) = 4,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_1(\text{Br}_2) = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

2. Nous réalisons le tableau d'avancement (en quantités de matière) à $T_2 = 333 \text{ K}$:



et la constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{(p^{\text{eq}}(\text{NOBr})/p^\circ)^2}{p^{\text{eq}}(\text{NO})/p^\circ)^2 (p^{\text{eq}}(\text{Br}_2)/p^\circ)} = \frac{4\xi^2 V p^\circ}{(n_1(\text{Br}_2) - \xi)(n_1(\text{NO}) - 2\xi)^2 RT_2}$$

car chaque pression partielle est donnée par : $p(i) = \frac{n_i RT_2}{V}$.

De façon *numérique*, l'équation s'écrit : $13,2 = \frac{0,289\xi^2}{(1,88 \cdot 10^{-3} - \xi)(4,81 \cdot 10^{-3} - 2\xi)^2}$, dont

la résolution fournit $\xi = 0,751 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

3. La pression totale dans le récipient lorsque l'équilibre est établi est donnée par :

$$p = \frac{(n_1(\text{NO}) + n_1(\text{Br}_2) - \xi)RT_2}{V}.$$

Application numérique : $p = 8220 \text{ Pa}$.

Exercice résolu**Équilibre de complexation**

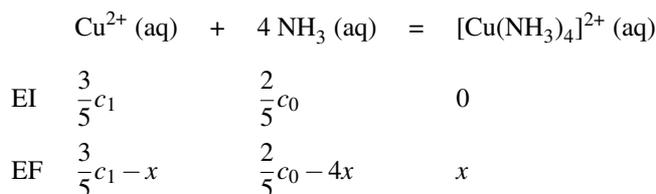
On considère à 298 K un bécher contenant 20 mL d'ammoniacque (solution aqueuse d'ammoniac) de concentration $c_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans lequel on ajoute 30 mL d'une solution d'ions Cu^{2+} à la concentration $c_1 = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On précise l'équation-bilan suivante et la constante d'équilibre correspondante ($K^\circ = 10^{12,6}$ à 298 K) :



Calculer toutes les concentrations à l'équilibre.

Réponse :

Nous réalisons le tableau d'avancement (en avancement volumique). L'état initial correspond à l'état après dilution mais avant réaction.



dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = 10^{12,6} = \frac{x}{\left(\frac{2}{5}c_0 - 4x\right)^4 \left(\frac{3}{5}c_1 - x\right)}$$

et permet en théorie de calculer x et donc de préciser l'état final d'équilibre. Le calcul est compliqué et peut être avantageusement simplifié en considérant la très importante valeur de la constante d'équilibre : une telle *valeur numérique* suppose un état d'équilibre très largement en faveur des produits. Nous supposons donc la quantité en réactif limitant (ici les ions Cu^{2+}) très proche de zéro (nous notons cette concentration très faible ε). Ainsi :

$$\begin{aligned}
 x &\approx \frac{3}{5}c_1 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]^{\text{eq}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 [\text{NH}_3]^{\text{eq}} &= \frac{2}{5}c_0 - 4x = 0,376 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.
 \end{aligned}$$

et :

$$K^\circ = 10^{12,6} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]^{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]^{\text{eq}4} \varepsilon}$$

qui permet le calcul de $\varepsilon = [\text{Cu}^{2+}]^{\text{eq}} = 7,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ce dernier exercice mérite un commentaire important. Dans le cas de réactions de forte constante d'équilibre ($K^\circ \gg 1$), il pourra être utile de **supposer** que la réaction a lieu jusqu'à ne laisser qu'une quantité résiduelle de réactif limitant. La réaction est dite **quantitative**, même si l'état final **demeure un état d'équilibre** (avec un réactif présent en quantité infinitésimale). De façon symétrique, une réaction de très faible constante d'équilibre ($K^\circ \ll 1$) pourra être supposée comme laissant inchangée la composition en réactifs, et produisant une quantité très faible de produits. Il faudra vérifier la validité de cette hypothèse par le calcul de toutes les concentrations.

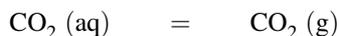
3.4 Cas des équilibres physiques, coefficient de partage

Équilibre liquide ou solution-vapeur

Certaines transformations physiques peuvent être étudiées comme une transformation chimique (réalisation d'un bilan de matière et écriture d'une constante d'équilibre). Tous les

raisonnements appliqués à la transformation chimique sont transposables.

Nous fournissons l'exemple de l'équilibre entre le dioxyde de carbone gazeux et le dioxyde de carbone dissous en solution aqueuse :



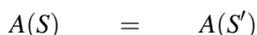
dont la constante d'équilibre à 293 K est égale à $K^\circ = 28$:

$$K^\circ = \frac{p^{\text{eq}}(\text{CO}_2)c^\circ}{[\text{CO}_2 (\text{aq})]p^\circ}$$

Imaginons une bouteille d'eau pétillante fermée, pour laquelle l'équilibre est réalisé à la température d'étude. La bouteille est débouchée : la pression en dioxyde de carbone au-dessus du liquide diminue et le quotient de réaction devient inférieur à la constante d'équilibre. On observe alors une évolution dans le sens direct et la formation de bulles de gaz dans la phase liquide. Ces bulles de gaz contiennent essentiellement du dioxyde de carbone qui quitte la phase liquide. Cette observation est évidemment très facile à réaliser en pratique.

Extraction liquide-liquide, coefficient de partage

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant (solvant originel) dont elle est souvent difficile à séparer, à un autre solvant (solvant d'extraction) dont elle sera facilement isolable. Cette opération est réalisée par agitation de deux solvants non miscibles entre eux, en général dans une ampoule à décanter. Elle est efficace lorsque la substance à isoler (extraire) est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant originel. Par exemple, il est possible d'extraire une molécule organique en solution aqueuse par de l'éther diéthylique. Le passage d'une molécule A d'un solvant S à un solvant S' peut être envisagé comme une transformation physique dont le bilan s'écrit :



et qui aboutit à une situation d'équilibre traduite par la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{([A]_{S'}^{\text{eq}}/c^\circ)}{([A]_S^{\text{eq}}/c^\circ)} = \frac{[A]_{S'}^{\text{eq}}}{[A]_S^{\text{eq}}}$$

avec $[A]_{S'}^{\text{eq}}$ et $[A]_S^{\text{eq}}$ les concentrations en A à l'équilibre dans les solvants S' et S . Cette constante d'équilibre est appelée **coefficient de partage** de la molécule A entre les solvants S et S' . Lorsque $K^\circ \gg 1$, l'extraction de A dans le solvant S par le solvant S' est très efficace : à l'équilibre, pour des volumes de solvants comparables, A est très majoritairement présent dans le solvant S' . Soit V_S le volume de solvant S et $V_{S'}$ le volume du solvant d'extraction non miscible à S , n_0 est la quantité de matière initiale en A dans le solvant S et n_1 est la quantité

de matière en A dans le solvant S après extraction. Calculons n_1 à partir du coefficient de partage :

$$K^\circ = \frac{\frac{n_0 - n_1}{V_{S'}}}{\frac{n_1}{V_S}} \quad \text{et donc} \quad n_1 = n_0 \frac{1}{1 + K^\circ \frac{V_{S'}}{V_S}} < n_0.$$

et après k extractions (k opérations identiques), il reste dans le solvant d'origine :

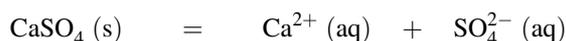
$$n_k = n_0 \left(\frac{1}{1 + K^\circ \frac{V_{S'}}{V_S}} \right)^k.$$

On montre ainsi *numériquement* que k extractions par le volume $\frac{V_{S'}}{k}$ en solvant d'extraction sont plus efficaces qu'une extraction unique par le volume $V_{S'}$ de solvant d'extraction. Notons le caractère approché du raisonnement qui ne tient pas compte des miscibilités réciproques des solvants entre eux. La non miscibilité de solvants est reprise au chapitre 5 (*Forces intermoléculaires*).

3.5 Cas des systèmes hétérogènes

Dans un système hétérogène, plusieurs phases coexistent. On rencontre des **systèmes hétérogènes** pour lesquels l'état final n'est pas un état d'équilibre chimique (état final hors équilibre chimique). En effet, la direction spontanée de l'évolution est toujours orientée dans le sens de rapprochement de l'équilibre chimique (le quotient de réaction tend vers la valeur de la constante d'équilibre) mais parfois l'état d'équilibre chimique est hors d'atteinte compte tenu des conditions initiales. Nous proposons ci-après deux exemples de cette situation.

Considérons l'équation-bilan :



de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-5}$ à 298 K. Le système initial est constitué par un mélange d'ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} (chaque ion est à la concentration $c_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le quotient de réaction est calculé par :

$$Q = ([\text{Ca}^{2+}]/c^\circ) ([\text{SO}_4^{2-}]/c^\circ) = 10^{-6} < K^\circ.$$

Le sens d'évolution est le sens direct, mais rien ne se passe dans la mesure où le solide CaSO_4 n'a pas été introduit de façon initiale. La constante d'équilibre n'est pas vérifiée en fin d'évolution.

Considérons désormais l'équation-bilan de sublimation du diiode :



Le diiode gazeux sera assimilé à un gaz parfait. La constante d'équilibre à $T = 373 \text{ K}$ est $K^\circ = 6,3 \cdot 10^{-2}$. Dans un récipient fermé de volume $V_0 = 5,0 \text{ L}$ préalablement vidé d'air, on

introduit n mol de diiode solide et on cherche à interpréter les événements qui ont lieu en fonction de la valeur de n . La température du récipient est maintenue constante et égale à 373 K. Lorsque l'équilibre de sublimation est établi, nous pouvons calculer la quantité de matière de diiode gazeux :

$$K^\circ = \frac{p^{\text{eq}}(\text{I}_2)}{p^\circ} = 6,3 \cdot 10^{-2}$$

qui permet de calculer $p^{\text{eq}}(\text{I}_2) = 6,3 \cdot 10^3$ Pa. Comme :

$$p^{\text{eq}}(\text{I}_2) = \frac{n^{\text{eq}}(\text{I}_2, \text{g})RT}{V_0}$$

il vient $n^{\text{eq}}(\text{I}_2, \text{g}) = 0,010$ mol.

- Nous cherchons à interpréter les événements qui ont lieu si on introduit $n = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol de diiode solide de façon initiale. Le quotient de réaction initial est égal à zéro, le système évolue dans le sens direct, mais l'équilibre ne pourra jamais être atteint dans la mesure où la quantité de matière en diiode introduit n'est pas suffisante, quand bien même il passe en intégralité en phase gaz. L'état final est un état hors équilibre de phase constitué de $n = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol de diiode gazeux. La réaction de sublimation a eu lieu de façon **totale**, jusqu'à annuler la quantité de matière en diiode solide.
- Nous cherchons à interpréter les événements qui ont lieu si on introduit $n = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mol de diiode solide de façon initiale. Le quotient de réaction initial est égal à zéro, le système évolue dans le sens direct et **peut atteindre l'équilibre** car la quantité de matière initiale en diiode est suffisante. Dans l'état final $n(\text{I}_2, \text{g}) = n^{\text{eq}}(\text{I}_2, \text{g}) = 0,010$ mol et $n(\text{I}_2, \text{s}) = 0,020$ mol.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Noms des différents changements d'états.
- Le modèle du gaz parfait.
- Équation d'état des gaz parfaits.
- Pression partielle d'un gaz en mélange de gaz.
- Connaître le lien entre pression partielle, pression totale et fraction molaire.
- Pression de vapeur saturante d'un liquide.
- Paramètres propres au liquide (tension superficielle, capillarité, viscosité).
- État solide cristallin, amorphe et semi-cristallin.
- Les différents types de radioactivités observés.
- Définition de l'avancement d'une réaction chimique.
- Définition de la masse volumique et de la densité (solide, liquide ou gaz).
- Définition de l'activité d'un composé i en fonction de son état physique et de la situation (mélange/corps pur).
- Constante d'équilibre d'une réaction.
- Quotient de réaction d'une réaction.
- Existence de réactions totales et de réactions équilibrées.
- Coefficient de partage.

SAVOIRS-FAIRE

- Convertir une pression exprimée en bar en pression exprimée en Pa (et inversement).
- Appliquer l'équation d'état des gaz parfaits pour calculer une pression.
- Appliquer l'équation d'état des gaz parfaits pour calculer une quantité de matière.
- Exprimer la pression partielle d'un gaz en mélange en fonction de la pression totale et des quantités de matière des gaz en présence dans le mélange.
- Reconnaître une transformation physique.
- Dessiner le diagramme de phases (p, T) de l'eau.
- Pour un diagramme de phases (p, T) tracé (3 domaines), attribuer les domaines du solide, du liquide et du gaz.
- Pour un diagramme de phases (p, T) tracé (3 domaines), identifier les courbes de fusion, sublimation, vaporisation.
- Pour un diagramme de phases (p, T) tracé (3 domaines), identifier le point triple et le point critique.
- Pour un diagramme de phases (p, T) tracé, interpréter le déplacement du point représentatif de l'état du système.
- Reconnaître une transformation nucléaire.
- Équilibrer une équation de décomposition radioactive.
- Reconnaître une transformation chimique.
- Identifier les coefficients stœchiométriques algébriques.

- Dresser un tableau d'avancement, identifier le réactif limitant.
- Dresser un tableau d'avancement, utiliser un coefficient de dissociation.
- Calculer un rendement.
- Dresser un tableau d'avancement dans le cas de plusieurs réactions simultanées.
- Écrire la constante d'équilibre d'une réaction donnée en fonction des activités à l'équilibre.
- Utiliser une constante d'équilibre : pour calculer une nouvelle constante d'équilibre (combinaison de réactions) ou pour déterminer l'état final d'équilibre d'un système en évolution.
- Calculer le quotient de réaction d'une réaction donnée et savoir comparer le résultat à la constante d'équilibre (sens spontané d'évolution du système en évolution).

MOTS-CLÉS

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> ● pression ● pression partielle ● fraction molaire ● pression de vapeur saturante ● solide amorphe ● solide cristallin ● variété allotropique ● diagramme d'états (p, T) ● point critique ● point triple ● radioactivité ● fission nucléaire | <ul style="list-style-type: none"> ● coefficient stœchiométrique algébrique ● avancement ● réactif limitant ● coefficient de dissociation ● activité d'un constituant ● constante d'équilibre ● quotient de réaction ● équilibre chimique ● déplacement d'équilibre ● loi de modération ● coefficient de partage. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|