

Table des matières

1 Le système chimique	1
1.1 Constituants physico-chimiques	1
1.2 La mole et les grandeurs molaires	1
1.3 Corps purs et mélanges	2
2 La réaction chimique	2
2.1 Les transformations chimiques	2
2.2 L'équation chimique	3
2.3 Le tableau d'avancement.	3
3 Constante d'équilibre et quotient de réaction	4
3.1 L'activité chimique	4
3.2 Le quotient de réaction	4
3.3 Loi d'action des masses et constante d'équilibre	5
3.4 Prédiction du sens d'une réaction chimique.	5
3.5 Réactions équilibrées et réactions totales	5
3.6 Exemples et applications.	6

1 Le système chimique

1.1 Constituants physico-chimiques

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

| *Exemple 1* : $H_2O_{(l)}$, $H_2O_{(s)}$, $CO_{2(g)}$, $C(\text{diamant})\dots$

1.2 La mole et les grandeurs molaires

Les réactions chimiques ont lieu à l'échelle des espèces chimiques, de l'ordre du nanomètre. À notre échelle macroscopique, on a besoin d'un outil pour dénombrer les espèces.

Définition. Une **mole** contient exactement $\mathcal{N}_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ entités élémentaires.

| **Remarque** : L'ancienne définition, qui n'est plus valide depuis novembre 2018, était « la mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0.012 kilogramme de carbone 12 ».

1.2.1 Masse molaire d'un nucléide

Il s'agit de la masse d'une mole du nucléide. Par exemple, pour le silicium 28, sa masse molaire vaut $M({}_{14}^{28}\text{Si}) = 27.98 \text{ g/mol} \approx 28 \text{ g/mol}$. Il s'agit environ du nombre de nucléon A du nucléide.

1.2.2 Masse molaire atomique d'un élément

Il s'agit de la masse d'une mole d'un élément en intégrant les isotopes de celui-ci. Généralement, c'est la masse molaire qu'on trouve sur le tableau périodique.

Application 1 : Le chlore naturel est constitué de 75.8 % de $^{35}_{17}\text{Cl}$ et de 24.2 % de $^{37}_{17}\text{Cl}$. Donner sa masse molaire.

1.2.3 Masse molaire moléculaire

Il s'agit de la masse molaire d'une molécule.

Application 2 : Sachant que $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ et que $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$, donner la masse molaire de H_2O .

1.2.4 Volume molaire

Il s'agit du volume occupé par une mole, son unité est le L/mol. Cette grandeur est surtout utile pour les gaz.

Dans le cas du gaz parfait, on verra que l'on a $V_m = V/n = RT/p$, le volume molaire ne dépend donc que de la température et de la pression. Sous les conditions standards $T = 273 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ bar}$, on a $V_m \approx 22.4 \text{ L/mol}$.

1.3 Corps purs et mélanges

Définition. Un **corps pur** est un constituant unique caractérisé par une formule chimique définie. Il peut être de deux type :

- ▷ un corps pur **simple** s'il est composé d'un seul type d'élément comme $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{Br}_{2(l)}$, $\text{O}_{2(g)}$...
- ▷ un corps pur **composé** s'il est composé de plusieurs types d'éléments comme $\text{NaCl}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{CO}_{2(g)}$...

Un **mélange** est un système physico-chimique constitué de plusieurs espèces chimiques.

1.3.1 La concentration

En chimie des solutions, généralement les espèces sont plongées dans une grande quantité de solvant. Pour notre part, nous utiliserons toujours le solvant eau.

Définition. Dans le cas d'une phase homogène, la **concentration** d'une espèce X est donnée par

$$c_X = [\text{X}] = \frac{n_X}{V}$$

avec n_X le nombre de moles de l'espèce et V le volume de la solution. Elle s'exprime généralement pour les solutions en mol/L.

Dans le cas totalement d'une espèce dissoute dans l'eau, on parle d'espèce sous phase **aqueuse**.

La notation $[\text{X}]$ est une notation standard de la concentration de l'espèce X.

🔴🔴🔴 **Attention !** Cette notation n'a AUCUN sens pour l'eau (car on ne peut dissoudre de l'eau dans l'eau) et pour un solide dans de l'eau (car il s'agit de deux phases distinctes).

1.3.2 La pression partielle d'un gaz

Lors d'un mélange de gaz, la concentration n'est pas l'outil adapté à la mesure des quantités.

Définition. La **fraction molaire** x_X de l'espèce X est le nombre de moles de cette espèce n_X rapporté au nombre de moles total n_T soit

$$x_X = \frac{n_X}{n_T} .$$

Définition. Pour un mélange de gaz, on définit la **pression partielle** p_i d'un gaz i comme la pression qu'aurait l'échantillon si ce gaz était seul. On a

$$p_i = x_i p$$

avec x_i la fraction molaire du gaz i et p la pression totale de l'échantillon.

| **Application 3 :** Sachant qu'en première approximation, l'air est composé à 80% de N_2 et à 20% de O_2 , déterminer la pression partielle ambiante de chaque gaz.

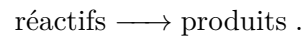
2 La réaction chimique

2.1 Les transformations chimiques

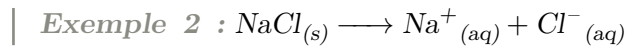
Définition. Au cours d'une transformation chimique, il a réorganisation des atomes au sein des molécules. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre les atomes. Ceux-ci ne sont ni détruits, ni créés.

2.2 L'équation chimique

Une transformation chimique correspond au passage d'un système chimique d'un état initial vers un état final. Cette transformation se note à l'aide d'une équation chimique bilan de la forme



L'équation bilan traduit macroscopiquement la réorganisation de la matière, avec conservation de tout élément. La réaction doit donc être **équilibrée**, il doit y avoir le même nombre d'atomes de chaque éléments dans les réactifs et dans les produits.



| **Application 4 :** Le gaz HCl réagit avec du dioxygène pour donner de la vapeur d'eau et du dichlore gazeux. Donner l'équation chimique correspondante.

Définition. On définit le **nombre stœchiométrique** ν_X (ou coefficient stœchiométrique) d'un élément X comme le nombre de fois où cet élément apparaît dans l'équation chimique. Il est **positif** pour les produits et **négatif** pour les réactifs. Ce nombre doit être pris le plus petit possible (entier ou éventuellement demi-entier).

| **Exemple 3 :** Dans l'exemple du chlorure de sodium, on a $\nu_{NaCl} = -1$, $\nu_{Na^+} = +1$ et $\nu_{Cl^-} = +1$.

| **Application 5 :** Donner les nombres stœchiométriques de la réaction de l'application précédente.

2.3 Le tableau d'avancement

Définition. Le **tableau d'avancement** est l'outil central pour étudier une réaction chimique.

Il est composé de 3 ou 4 lignes, comprenant

- ▷ l'équation bilan ;
- ▷ la composition du système en mole à l'état initial ;
- ▷ la composition du système en mole à l'instant t ;
- ▷ la composition du système en mole à l'instant final.

Remarque : Le tableau peut aussi être réalisé en concentration (mol/L) lorsque tous les produits et réactifs sont en solution dans le même volume V .

*** **Attention !** Dans la ligne de l'état initial, on met la quantité de moles qui a été placée dans le réacteur chimique (souvent le bécher). Il n'y a **aucune** raison de faire apparaître les nombres stœchiométrique dans cette ligne.

Définition. L'**avancement** (en mole) du système permet de caractériser le degré d'avancement de la réaction entre son état final et son état initial. Il se note, au temps t , $\xi(t)$.

La quantité de matière d'un élément X au temps t est donnée par

$$n_X(t) = n_X^0 + \nu_X \xi(t)$$

avec n_X^0 la quantité de matière initiale de l'élément et ν_X le nombre stœchiométrique de celui-ci.

Cette quantité de matière se comprend. Si on considère une réalisation de la réaction chimique, c'est-à-dire la rencontre du nombre exact d'atomes concernés, alors un nombre d'atomes de produits correspondant aux nombres stœchiométrique vont apparaître alors qu'un nombre d'atomes de réactifs correspondant aux nombres stœchiométrique vont disparaître.

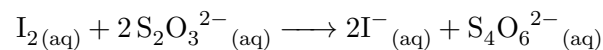
Propriété. L'avancement compte, en moles, combien de fois la réaction chimique a eu lieu au niveau microscopique.

Par exemple, le tableau d'avancement de la réaction chimique de l'application 4 est réalisé figure 1.

	4HCl	+	O ₂	→	2H ₂ O	+	2Cl ₂
EI (mol)	n_1		n_2		n_3		n_4
t (mol)	$n_1 - 4\xi(t)$		$n_2 - \xi(t)$		$n_3 + 2\xi(t)$		$n_4 + 2\xi(t)$

Fig. 1 – Un tableau d'avancement.

Application 6 : Écrire le tableau d'avancement de la réaction



en considérant qu'il y a autant de réactifs à l'état initial et pas de produits.

3 Constante d'équilibre et quotient de réaction

3.1 L'activité chimique

L'activité chimique est un nombre thermodynamique sans dimension qui permet de quantifier l'influence de la quantité de matière sur la réalisation, ou non, d'une certaine équation chimique.

Définition. Si le constituant physico-chimique est

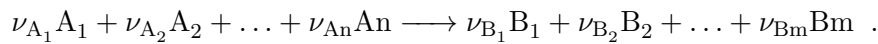
- ▷ solide, alors son activité vaut $a_s = 1$;
- ▷ liquide, alors son activité vaut $a_\ell = 1$;
- ▷ un solvant, par exemple l'eau liquide dans les solutions aqueuses, alors son activité vaut $a_{\text{solvant}} = 1$;
- ▷ une solution diluée de concentration inférieure à 1 mol/L, alors son activité vaut $a_i = \frac{c_i}{c_0}$ avec c_i la concentration (en mol/L) et $c_0 = 1$ mol/L;
- ▷ gazeux, alors son activité vaut $a_i = \frac{p_i}{p_0}$ avec p_i la pression partielle (en bar) et $p_0 = 1$ bar.

Les nombres c_0 et p_0 servent à adimensionner l'activité chimique des gaz et des solutions diluées.

On rappelle que 1 bar = 10⁵ Pa. Le bar reste l'unité la plus courante pour les pressions des gaz en chimie.

3.2 Le quotient de réaction

Définition. Soit la réaction chimique



On définit le **quotient de réaction** à l'instant t , noté $Q_r(t)$; par

$$Q_r(t) = \frac{\prod_{\text{produits}} a_{B_i}^{\nu_{B_i}}(t)}{\prod_{\text{réactifs}} a_{A_i}^{|\nu_{A_i}|}(t)}$$

soit le produit de l'activité des produits puissance leur nombre stœchiométrique divisé par le produit de l'activité des réactifs puissance la valeur absolue de leur nombre stœchiométrique. Le quotient de réaction est sans dimension.

*** **Attention !** Ce quotient ne peut être calculé qu'après avoir écrit le tableau d'avancement de la réaction. En effet, il dépend des nombres stœchiométriques, donc de l'écriture de la réaction

Si on considère la réaction inverse, par définition, on a $Q_{r,\text{inverse}} = 1/Q_r$.

3.3 Loi d'action des masses et constante d'équilibre

Définition. Toutes les réactions chimiques sont caractérisées par une **constante d'équilibre thermodynamique** qui dépend uniquement de la température notée $K(T)$.

La **loi d'action des masses** indique que, lorsque la réaction chimique est équilibrée, on a

$$Q_r = K(T) .$$

Une constante d'équilibre est sans dimension.

Propriété. Si on connaît la constante d'équilibre $K(T)$ d'une réaction chimique, alors par définition du quotient de réaction, la constante d'équilibre de la réaction inverse vaut $K_{\text{inverse}}(T) = 1/K(T)$.

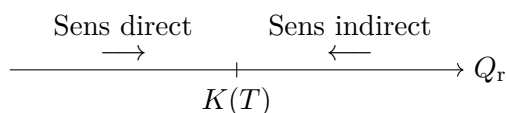
À l'équilibre chimique, la loi d'action des masses est vérifiée. Si on constate expérimentalement que ce n'est pas le cas, c'est que la réaction chimique est trop lente pour atteindre l'équilibre en un temps raisonnable. On parle de **blocage cinétique**.

3.4 Prédiction du sens d'une réaction chimique

Propriété. Pour prévoir le sens d'une réaction chimique, on calcule le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ puis

- ▷ si $Q_{r,i} < K(T)$, la réaction ira spontanément dans le sens **direct** ;
- ▷ si $Q_{r,i} > K(T)$, la réaction ira spontanément dans le sens **indirect**.

On retiendra le graphique de Q_r ci-dessous.

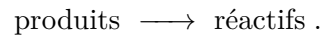


3.5 Réactions équilibrées et réactions totales

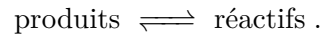
Si K est de l'ordre ou plus grand que 10^3 , alors à l'équilibre, l'activité des produits sera très grande devant l'activité des réactifs, les produits seront donc très majoritaires à l'équilibre. La réaction est totale.

À l'inverse, si K est de l'ordre ou plus petit que 10^{-3} , alors à l'équilibre, l'activité des réactifs sera très grande devant l'activité des produits, les réactifs seront donc très majoritaires à l'équilibre. La réaction est aussi totale, mais dans le sens indirect.

Propriété. Une réaction chimique est qualifiée de **totale** si sa constante d'équilibre est très grande devant 10^3 ou très petite devant 10^{-3} . Dans ce cas, on écrit la réaction dans le sens d'une constante d'équilibre supérieure à 1 et on note



Dans tous les autres cas, la réaction sera a priori qualifiée d'**équilibrée**. Elle peut aller dans les deux sens selon les quantités de produits et de réactifs mises en contact. On note



3.5.1 État final d'une réaction chimique totale

Définition. Certaines réactions sont dites **totales** c'est-à-dire qu'elles continuent jusqu'à épuisement d'un des réactifs. Le réactif qui s'épuisera sera dit **réactif limitant**.

Pour trouver le réactif limitant, on cherche l'avancement final ξ_f qui, dans le tableau d'avancement, conduira à une disparition d'un des réactifs. Il faut résoudre les équations $n_X^0 + \nu_X \xi_f$ pour tous les réactifs et choisir le ξ_f minimal. Si on ne prend pas le minimal, certains réactifs seront en quantité négative dans le tableau d'avancement, ce qui est absurde.

Par exemple, reprenons le tableau d'avancement de la figure 1 et supposons que $n_1 = n_2 = 1$ mol et que $n_3 = n_4 = 0$ mol. En supposant que la réaction est totale, on a l'avancement $\xi_f = 0.25$ mol si on épuise HCl ou $\xi_f = 1$ mol si on épuise O_2 . L'avancement final est donc le premier et HCl est le réactif limitant. On peut rajouter une ligne au tableau 2.

	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$			
EI (mol)	1	1	0	0
t (mol)	$1 - 4\xi(t)$	$1 - \xi(t)$	$2\xi(t)$	$2\xi(t)$
EF (mol)	0	0.75	0.5	0.5

Fig. 2 – Un tableau d'avancement dans le cas d'une réaction totale.

Remarque : La majeure partie des réactions sont équilibrées et non totales comme nous le verrons plus tard dans l'année. Le raisonnement détaillé dans ce paragraphe n'est à utiliser que dans le cas des réactions totales.

Définition. On dit que les réactifs sont en **proportion stœchiométrique** lorsque le nombre de mole initial de chaque constituant est tel qu'il n'y ait plus de réactifs si la réaction est totale.

Par exemple, dans la réaction précédente, cela correspond à 4 fois plus de HCl que de O_2 . Une telle proportion est directement proportionnelle aux nombres stœchiométriques présents dans l'équation bilan.

3.6 Exemples et applications

3.6.1 Méthode pour étudier une réaction chimique

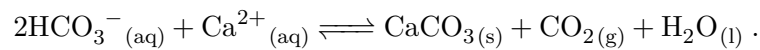
À partir de maintenant, quelle que soit la réaction chimique, soit on utilisera la méthode suivante.

Méthode pour étudier une réaction chimique :

1. **écrire la réaction chimique**, puis le tableau d'avancement en remplissant la ligne initiale et la ligne à l'instant t .
 - ▷ Si c'est spécifié dans l'énoncé ou si la constante d'équilibre est très grande devant 10^3 ou très petite devant 10^{-3} , considérer la réaction comme totale.
 - ▷ Sinon, il faut
 - (a) identifier l'état physique de chaque constituant pour écrire son activité;
 - (b) calculer $Q(t)$ avec l'avancement $\xi(t)$;
 - (c) vérifier si nécessaire le sens de la réaction en comparant $Q(0)$ et $K(T)$;
 - (d) résoudre l'équation $K(T) = Q_r$ pour trouver ξ_{eq} .
2. remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.

3.6.2 Dépôts calcaires dans les appareils ménagers

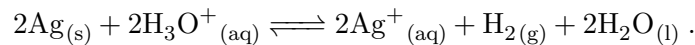
Application 7 : Les dépôts calcaires dans les appareils ménagers sont dus à la réaction chimique



Écrire le quotient d'équilibre de cette réaction en fonction des concentrations et de la pression partielle en CO_2 . En déduire la relation entre l'avancement final, la constante de réaction et les concentrations initiales des espèces chimiques.

3.6.3 Acidification de l'argent

Application 8 : Écrire la relation entre l'avancement d'équilibre et la constante d'équilibre de la réaction



Initialement, il y a n moles d'ions H_3O^+ et pas de produits. À l'équilibre, le gaz occupe un volume V à la température T .

3.6.4 Acide acétique et ions fluor en solution

Considérons la réaction matérialisée dans le tableau d'avancement ci-dessous. La constante de réaction est donnée à 298 K et vaut $K = 2.51 \times 10^{-3}$. À l'instant initial, on mélange un volume $V_0 = 1 \text{ L}$ à la concentration $c_1 = 10^{-1} \text{ mol/L}$ pour chaque réactif.

	$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) +$	$\text{F}^- (\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) +$	$\text{HF} (\text{aq})$
EI (mol)	$c_1 V_0$	$c_1 V_0$		0	0
t (mol)	$c_1 V_0 - \xi(t)$	$c_1 V_0 - \xi(t)$		$\xi(t)$	$\xi(t)$

La réaction n'est pas équilibrée et tous les constituants sont des espèces diluées. L'activité de toutes les espèces vaut donc la concentration divisée par $c_0 = 1 \text{ mol/L}$.

Ainsi, on a

$$a_{\text{CH}_3\text{COOH}}(t) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}](t)}{c_0} ; \quad a_{\text{F}^-}(t) = \frac{[\text{F}^-](t)}{c_0} ;$$

$$a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}(t) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-](t)}{c_0} ; \quad a_{\text{HF}}(t) = \frac{[\text{HF}](t)}{c_0} .$$

À l'aide du tableau d'avancement, on calcule est concentrations à l'instant t . Le volume total de la solution vaut $2V_0$. Il vient

$$a_{\text{CH}_3\text{COOH}}(t) = \frac{c_1 V_0 - \xi(t)}{2V_0 c_0} ; \quad a_{\text{F}^-}(t) = \frac{c_1 V_0 - \xi(t)}{2V_0 c_0} ;$$

$$a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}(t) = \frac{\xi(t)}{2V_0 c_0} ; \quad a_{\text{HF}}(t) = \frac{\xi(t)}{2V_0 c_0} .$$

On calcule le quotient de réaction à l'instant t , il vient

$$Q_r(t) = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}(t) a_{\text{HF}}(t)}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}(t) a_{\text{F}^-}(t)} = \frac{\frac{\xi(t)}{2V_0 c_0} \frac{\xi(t)}{2V_0 c_0}}{\frac{c_1 V_0 - \xi(t)}{2V_0 c_0} \frac{c_1 V_0 - \xi(t)}{2V_0 c_0}} = \left(\frac{\xi(t)}{c_1 V_0 - \xi(t)} \right)^2 .$$

On vérifie bien que le quotient est sans dimension.

On constate que $Q(0) = 0 < K(T)$, la réaction va bien dans le sens direct.

À l'équilibre, on a

$$K = Q_r = \left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{c_1 V_0 - \xi_{\text{eq}}} \right)^2,$$

soit, après calcul,

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{c_1 V_0 \sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}.$$

En faisant l'application numérique, on trouve $\xi_{\text{eq}} = 4.8 \times 10^{-3}$ mol. La quantité initiale de réactifs étant $c_0 V_0 = 10^{-1}$ mol, on constate que la réaction n'a que très peu eu lieu, car le nombre final de produits reste faible devant le nombre final de réactifs. Cela est dû à la faible valeur de la constante d'équilibre.