Chimie

Chapitre C1 : La réaction chimique.

Ce chapitre réintroduit les notions élémentaires de chimie des solutions. Il nous permet de comprendre et de quantifier les réactions entre les éléments chimiques.

I. La matière et ses transformations.

1. Composition de la matière :

La matière résulte de l'assemblage de nombreux éléments microscopiques : **Les éléments chimiques**.

Exemples :

Ces éléments sont recensés de la classification périodique des éléments établie par Mendeleiev en 1869. Chaque colonne regroupe des éléments de même famille avec des propriétés similaires.

Les éléments chimiques peuvent s'associer pour créer des molécules, polymères ou cristaux.

Les composés chimiques peuvent également être chargés (même si dans l'ensemble la matière reste globalement neutre) : ce sont les **ions**.

- **Cation** : ion chargé positivement :
- **Anion** : ion chargé négativement :

Un ensemble d'atome, de molécule ou d'ions identiques forme une **espèce chimique**.

2. Les états physiques de la matière :

La matière peut être observé de façon courante dans **trois états physiques** différents :

- *L'état solide (exemple : eau sous forme de glace) (peu de mouvement des entités)*
- *L'état liquide*
- *L'état vapeur ou gaz (les entités sont quasi-libres)*

L'état solide peut se présenter sous plusieurs formes (appelées variétés allotropiques) :

- **Le solide cristallin** : les espèces chimiques y sont agencées de manière **ordonnée** et forment souvent une structure périodique en forme de polyèdres (cf chapitre C4).

  Exemples :

- **Le solide amorphe** : les espèces chimiques y sont agencées de manière totalement **désordonnée**. (Ce phénomène apparaît souvent à cause d'un refroidissement très rapide du liquide).

  Exemple :

- **Le solide semi-cristallin** : il est constitué de zones cristallines et de zones amorphes.

  Exemple :

On appelle **phase**, une forme de la matière dont l'aspect macroscopique est **le même en tout point**.

Les états physiques d'un corps pur (constitué d'une seule espèce chimique) constituent des phases différentes.

Deux solides ou deux liquides non miscibles forment des phases différentes. En revanche, les **gaz** sont miscibles en toute proportion et un mélange de gaz constitue une **unique phase**.

Pour chaque espèce chimique envisagée, on précisera leur phase par la notation :

- (s) si c'est un solide (Exemple : Chlorure de sodium $NaCl_{(s)}$)
- (l) si c'est un liquide pur (Exemple : Mercure $Hg_{(l)}$)
- (g) si c'est un gaz (Exemple : $CO_{2(g)}$)
- (aq) si c'est un élément en solution aqueuse. (Exemple : Ion chlorure en solution $Cl^-_{(aq)}$)

3. Les transformations de la matière :

La matière peut subir 3 types de transformations qu'il convient de distinguer :

La transformation nucléaire :

Les éléments chimiques constituant la matière (notamment le noyau des atomes qui les composent) sont transformés. **De nouveaux éléments chimiques sont créés**.

Exemples :

Fission : $^{235}_{92}U + n \rightarrow {}^{92}_{36}Kr + {}^{141}_{56}Ba + 3n$ Fusion : $^{6}_{3}Li + {}^{2}_{1}H \rightarrow 2\ {}^{4}_{2}He$

La transformation chimique :

Le espèces chimiques réagissent entre elle pour en former de nouvelles. **L'enchaînement des éléments chimiques est modifié mais les éléments eux-mêmes sont conservés**.

Exemple :

C'est cette transformation qui nous intéresse dans le cours de chimie.

La transformation physique :

Cette transformation est également nommée changement d'état. Il s'agit simplement de la modification de l'état physique de la matière. **Les espèces chimiques restent inchangées**.

Exemples :

Fusion : Vaporisation :

Remarque :

Le passage d'un état solide à un autre est appelé **transformation allotropique**.

Exemple : $C_{(graphite)} \rightarrow C_{(diamant)}$

II. Description d'un système physico-chimique.

1. Définitions

Définition : **Un système est un objet ou un ensemble d'objet dont on réalise** l'étude. Tout ce qui ne fait pas parti du système constitue le milieu extérieur.

La description macroscopique (à notre échelle) de l'état d'un système se fait à l'aide d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques appelées **paramètres d'état**.

Pour décrire un système chimique, il faut ainsi indiquer :

- La nature et la quantité des espèces présentes.
- Leur état physique ou leur phase.
- La température T et la pression P notamment dans le cas de transformations faisant intervenir des gaz.

2. Quantité de matière d'un constituant

On pourrait dénombrer le nombre d'éléments présents mais ce nombre serait considérable.

En chimie, on a ainsi choisi de décrire la composition d'un système à l'aide de la **quantité de matière** *n* de chacun des constituants.

Propriétés :

- La quantité de matière s'exprime en **mol** et se note *n*.
- Une mole correspond à N_A éléments où $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1} est le **nombre d'Avogadro**
- On appelle masse molaire (notée M), la masse d'une mole de l'espèce considérée.
  Elle est indiquée dans la classification périodique.

3. Composition d'un système.

Selon l'état physique des éléments on peut exprimer la quantité de matière n_i de différentes manières, à l'aide des grandeurs physiques les plus facilement mesurables.

Lien avec la masse :

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

avec *m* la masse de l'élément considéré et *M* sa masse molaire.

- Pour un élément simple, la masse molaire est donnée dans la classification périodique.
- Pour une molécule ou un ion, la masse molaire s'obtient en additionnant les masses molaires atomiques de chacun des atomes qui la constituent.

Exemple : Calculer la quantité de matière correspondant à 1g de $CuSO_{4(s)}$ (Sulfate de cuivre)

En solution aqueuse :

On peut décrire la composition d'un système en solution à l'aide de la concentration des éléments :

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

(en mol/L) avec *n* la quantité de matière et *V* le volume total de la solution.

Exemple : *On dispose d'une solution de volume V = 50mL de sulfate de cuivre (Cu^{2+} + SO_4^{2-}) à la concentration C = $1{,}0.10^{-2}$mol/L. Déterminer la composition de la solution.*

En phase gaz :

A température et pression données, le volume occupé par une mole de gaz est indépendant de ce gaz. On le nomme volume molaire V_m (en $\mathrm{L.mol^{-1}}$). (C'est la loi d'Avogadro).

La quantité de matière d'un gaz est alors donnée par la relation :

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

avec V_i le volume occupé par le gaz exprimé en L.

A 20°C sous 1bar, $V_m \approx 24\ L.mol^{-1}$.

Exemple : *On dispose de 2 L de dioxygène O_2 à 20°C sous 1 bar. Calculer sa quantité de matière.*

On peut également décrire la composition d'un mélange de gaz à l'aide des pressions partielles :

La pression partielle (notée p_i) du constituant i gazeux dans un récipient est la pression qu'il exercerait sur les parois de ce récipient s'il s'y trouvait seul.

Les gaz sont souvent décrits par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$pV = nRT \Rightarrow p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

- Avec V le volume du récipient (en m^3),
- T la température en Kelvin (K)
- R la constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$

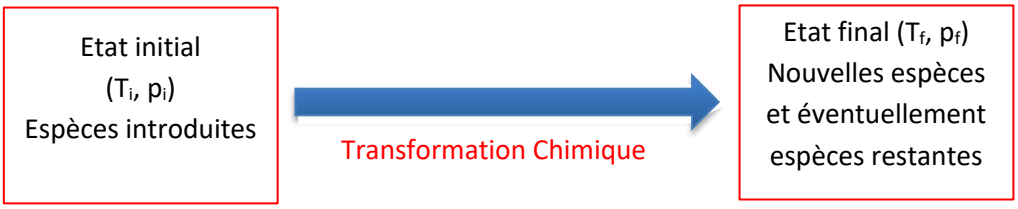
La loi de Dalton relie la pression partielle à la pression totale du système par :

$p_i = x_i P_{total}$ avec $x_i = \frac{n_i}{n_{totale\ gaz}}$ la fraction molaire du gaz.

Exemple : *L'air contient 20% de dioxygène. Quelle est la pression partielle de dioxygène dans l'air ?*

III. Comment modéliser une transformation chimique ?

1. Évolution d'un système chimique :



L'évolution d'un système chimique entre deux états d'équilibre s'accompagne donc de l'apparition de nouvelles espèces (les produits) et la disparition des espèces initiales (les réactifs).

Exemple : Si on mélange du sulfate de cuivre en solution $(Cu^{2+} + SO_4^{2-})$ avec de la soude $(Na^+ + HO^-)$ on observe la formation d'un précipité (solide) appelé hydroxyde de cuivre II : $Cu(OH)_2$

L'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ est apparu : **c'est le produit**.
Les ions cuivres et les ions hydroxydes ont été affectés par la transformation. **Ce sont les réactifs**.

Les ions sulfates SO_4^{2-} et sodium Na^+ n'ont pas participé à la réaction. **Ce sont des ions spectateurs**.

La transformation est modélisée par une « équation de réaction »

$$Cu^{2+} + 2\ OH^- \rightleftarrows Cu(OH)_{2\ (s)}$$

- On ne fait pas figurer les ions spectateurs. On ne s'intéresse qu'aux espèces mises en jeu dans la transformation.
- **Le signe ⇄ traduit la possibilité au système d'évoluer dans les deux sens.**
- Le 2 placé devant HO^- assure la conservation de la charge.
- Interprétation : 1 molécule de Cu^{2+} réagit avec 2 molécules de OH^- pour former 1 molécule de $Cu(OH)_2$

Il y **conservation de la charge et des éléments** au cours de la transformation traduite par la loi de Lavoisier :

Au cours d'une transformation chimique, rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme.

Pour traduire cette conservation il faut donc « ajuster » l'équation à l'aide des coefficients stoechiométriques.

2. Rappel : Ajustement des coefficients stoechiométriques.

Les coefficients stoechiométriques se déterminent par étape.
Prenons pour exemple la réaction de combustion de l'éthanol dans le dioxygène :

$$C_2H_5OH_{(l)} + \quad O_{2(g)} \leftrightarrows \quad CO_{2(g)} + \quad H_2O_{(g)}$$

- On assure d'abord la conservation de l'élément qui n'intervient que dans une seule espèce de chaque membre → C puis H.
- On finit ensuite par les éléments restants → O
- Enfin, on vérifie la conservation de la charge.

Autres exemples :

$$C_8H_{18(g)} + \quad O_{2(g)} \leftrightarrows \quad CO_{2(g)} + \quad H_2O_{(g)}$$

$$MnO_{2(s)} + \quad Cl^-_{(aq)} + \quad H^+_{(aq)} \leftrightarrows \quad Mn^{2+}_{(aq)} + \quad Cl_{2(g)} + \quad H_2O_{(l)}$$

3. Coefficients stoechiométriques algébriques.

Reprenons la réaction : $C_2H_5OH_{(l)} + 3\ O_{2(g)} \leftrightarrows 2\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(g)}$

On peut écrire cette réaction sous la forme :

$$0 = -C_2H_5OH_{(l)} - 3\ O_{2(g)} + 2\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(g)}$$

Les coefficients stoechiométriques deviennent alors algébriques.

Généralisation : On peut écrire l'équation de réaction sous la forme : $0 = \sum_i \nu_i B_i$ avec ν_i le nombre stoechiométrique algébrique tel que : $\nu_i > 0$ si B_i est un produit et $\nu_i < 0$ si B_i est un réactif.

4. Avancement et tableau d'avancement.

Dans un système fermé, les variations Δn des quantités de matière des différents constituants sont dues aux réactions chimiques s'y déroulant. Ces variations ne sont pas indépendantes.

On appelle avancement d'une réaction, exprimé en mole, la grandeur :

$$\xi = \frac{\Delta n}{\nu}$$

Où Δn représente la variation de quantité du constituant à l'instant t et ν est le coefficient stoechiométrique algébrique.

Pour simplifier les notations, on peut utiliser un outil appelé un tableau d'avancement :

- *Ce tableau s'exprime en quantité de matière n.*
- *On remplit **la première ligne** avec les quantités initiales, déterminées à l'aide des données et des formules vues en II, **indépendamment des coefficients stoechiométriques**.*
- *La variation de quantité de matière de chaque constituant s'exprime en fonction de ξ : $\Delta n = \nu.\xi$*
  - *Pour C_2H_5OH : $\Delta n = -1.\xi$ donc $n = n_1 - 1.\xi$ (la quantité diminue pour un réactif)*
  - *Pour O_2 : $\Delta n = -3.\xi$ (on consomme cette espèce par « paquets de 3 ») donc $n = n_2 - 3.\xi$*
  - *Pour CO_2 : $\Delta n = +2.\xi$ (on produit cette espèce par « paquets de 2 ») donc $n = 0 + 2.\xi$*
  - *De même pour H_2O : $\Delta n = +3.\xi$ et $n = 0 + 3.\xi$*
- *On note ensuite ξ_f l'avancement à l'état final. Il sera déterminé à l'aide des données.*

Exemple : Combustion de 2 moles d'éthanol dans 5 moles de dioxygène :

	$C_2H_5OH(l)$	+ 3 O_2	⇆	2 CO_2 (g)	+ 3 H_2O
Etat initial					
Etat à t					
Etat final					

Remarques :

- Si la réaction a lieu dans le sens direct → , alors $\xi > 0$.
- Si la réaction a lieu dans le sens indirect ← , alors $\xi < 0$.
- Il peut déjà y avoir des produits présents. On remplace alors 0 par la bonne valeur dans le tableau d'avancement et on en tient compte par la suite.
- Si le volume du milieu réactionnel est constant et que les espèces sont en phase aqueuse, on peut travailler en concentration et introduire l'avancement molaire : $x = \xi/V$ (exprimé en mol/L)

5. Types de transformations :

Transformations totales :

Ce sont des transformations qui se produisent jusqu'à disparition totale de l'un des réactifs.
C'est le réactif limitant.

On remplace alors le signe ⇆ par une flèche →.
L'avancement final est appelé avancement maximal.

Pour déterminer l'avancement final, il suffit de déterminer le réactif limitant en comparant les valeurs du rapport $\frac{n_i}{|\nu_i|}$. On peut ensuite calculer toutes les quantités de matière à l'état final.

Exemple 1 : *Dans le cas de la combustion précédente :*

Exemple 2 : *On fait réagir* $1{,}0.10^{-2}$ mol *de Sulfate de Cuivre avec* $4{,}0.10^{-2}$ mol *d'hydroxyde de sodium selon le bilan suivant :* $Cu^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow Cu(OH)_{2(s)}$.
Donner la composition finale du système.

On appelle mélange stoechiométrique, un mélange dont les réactifs sont introduits dans les proportions des nombres stoechiométriques. A l'état final, tous les réactifs sont <u>consommés</u>.

Dans l'exemple précédent, le mélange aurait été dans les proportions stoechiométriques si l'on avait introduit $1{,}0.10^{-2}$*mol de Sulfate de Cuivre avec* $2{,}0.10^{-2}$ *d'hydroxyde de sodium.* ***Ce type de mélange reste un cas particulier !***

<u>Transformations équilibrées :</u>

Toutes les transformations ne sont pas totales. Elles s'arrêtent alors avant la disparition totale de l'un des réactifs. Il y a coexistence des réactifs et des produits.

On dit que le système atteint l'équilibre chimique.

La composition macroscopique du système n'évolue plus, mais l'équilibre est dynamique. En effet, au niveau microscopique, la réaction continue à avoir lieu mais dans chacun des sens $\rightarrow$ *et* $\leftarrow$ *d'où le signe* $\leftrightarrows$ *ou =.*

On caractérise alors l'avancement de ces réactions par le taux d'avancement :

$$\tau = \frac{\xi_f}{\xi_{max}}$$

Ce taux dépend en général des quantités initiales introduites. Il manque donc des données pour calculer les quantités à l'état final.

IV. L'équilibre chimique.

Lorsque la réaction n'est pas totale, on ne peut pas connaître facilement le sens d'évolution ainsi que la composition finale du système chimique. Il faut utiliser des constantes thermodynamiques (données dans les tables ou calculable à l'aide d'autres grandeurs).

1. Quotient de réaction :

Soit un système constitué, entre autres, des espèces A,B,C et D et au sein duquel se déroule la réaction d'équation :

$$\alpha A + \beta B \leftrightarrows \gamma C + \delta D$$

On définit le quotient de réaction Q associé à l'équation par la relation :

$$\boldsymbol{Q = \frac{(a(C))^{\gamma} \times (a(D))^{\delta}}{(a(A))^{\alpha} \times (a(B))^{\beta}}} = \left(\frac{\text{"activité des produits"}}{\text{"activité des réactifs"}}\right)$$

où $a(X)$ est l'activité du constituant X.

L'activité d'une espèce chimique est une grandeur **sans dimension** dont l'expression dépend de la nature et de l'état de l'espèce considérée.

- Pour un solvant (en général l'eau) :

$$a(H_2O_{(l)}) = 1$$

- Pour un soluté X en solution diluée :

$$a(X_{(aq)}) = \frac{[X]}{C°}$$

où $[X]$ est la concentration de l'espèce X exprimée en mol.L^{-1} et $C°$ est la concentration de référence telle que $\boldsymbol{C° = 1\ \text{mol.L}^{-1}}$

- Pour un gaz X supposé parfait :

$$a(X_{(g)}) = \frac{p_i(X)}{C°}$$

où $p_i(X)$ est la pression partielle du gaz X exprimée en bar et $p°$ est la pression standard telle que $\boldsymbol{p° = 1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa}}$.

- Pour un solide X ou un liquide X seul dans sa phase (non miscible) :

$$a(X_{(s)}) = 1$$

Exemples :

$$I_{2(aq)} + 2\,S_2O_{3(aq)}^{2-} = S_4O_62_{(aq)}^{-} + 2\,I_{(aq)}^{-}$$

$$Cu_{(aq)}^{2+} + 2\,HO_{(aq)}^{-} = Cu(OH)_{2(s)}$$

Remarques :

- Q est une grandeur sans dimension.
- L'expression de Q dépend de l'équation de cette réaction. Il est donc nécessaire d'écrire l'équation de la réaction avant de déterminer Q.

2. Sens d'évolution et constante d'équilibre.

Loi d'action de masse (ou loi de Guldberg et Waage) :

Tout système qui peut être le siège d'une réaction chimique donnée, évolue de façon telle que le quotient de réaction Q associé à cette équation tend vers une valeur K° qui ne dépend que de la température.

A l'équilibre : $Q_{eq} = K°$

Remarques :

- K° est appelée constante (thermodynamique) de réaction ou constante d'équilibre.
- C'est une grandeur sans dimension qui est tabulée. Elle sera soit donnée soit déterminée à l'aides de données thermodynamiques (pour les réactions acido-basiques et d'oxydoréduction).
- K° ne dépend pas des quantités initiales d'espèces introduites.

On admettra le résultat suivant (démontré en 2e année).

Si on a une réaction du type : $\textit{Réactifs} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \textit{Produits}$ on peut définir le quotient réactionnel Q à un instant t donné. Alors :

- **si Q < K° : le système tend à évoluer dans le sens direct $\xrightarrow{1}$.**
- **Si Q > K° : le système tend à évoluer dans le sens indirect $\xleftarrow[2]{}$.**
- **Si Q = K° : le système est à l'équilibre. Il n'évolue plus.**

Lien avec les transformations totales :

Une transformation sera dite **quasi-totale, ou quantitative**, si son taux d'avancement est proche de 1. Elle doit toujours évoluer dans le sens direct.

Il faut donc que $K°$ très grand.

En général, si $K° > 10^3$, on pourra considérer la transformation comme quasi-totale

(à condition de ne pas avoir des coefficients stœchiométriques trop différents).

Au contraire, si $K°$ est très faible ($K° < 10^{-3}$), la transformation est dite nulle. Le système n'évolue pas.

3. Application aux équilibres chimiques.

Pour connaître l'état final d'une réaction équilibrée de constante K° donnée, il faut trouver une relation mettant en jeu ξ_f (avancement final)

On procède alors de la manière suivante :

- A l'aide d'un tableau d'avancement, on exprime les quantités à l'état final en fonction de ξ_f.
- On exprime le quotient de réaction à l'état final.
- La relation à l'équilibre $Q_{eq} = K°$ nous donne alors une équation faisant intervenir ξ_f et $K°$ qu'il faudra résoudre pour trouver l'avancement final.
- On calcule ensuite à l'aide du tableau d'avancement, toutes les quantités de matières à l'état final.

Exemples :

On mélange un volume $V_1 = 25\ \text{mL}$ *d'une solution d'acide benzoïque* $C_6H_5COOH_{(aq)}$ *à la concentration* $C_1 = 1{,}2.10^{-2}\ \text{mol}$ *avec un volume* $V_1 = 25\ \text{mL}$ *d'une solution d'ions acétates* $CH_3COO^-_{(aq)}$ *à la concentration* $C_1 = 1{,}2.10^{-2}\ \text{mol}$.

L'équation de la réaction est :

$$CH_3COO^-_{(aq)} + C_6H_5COOH_{(aq)} \rightleftarrows CH_3COOH_{(aq)} + C_6H_5COO^-_{(aq)} \qquad K° = 3{,}20$$

1. *Déterminer la composition du système à l'état final.*

On recommence ensuite le mélange en introduisant simultanément :

- $V_0 = 25\ \text{mL}$ *d'ions acétates* $CH_3COO^-_{(aq)}$ *à la concentration* $C_1 = 2{,}5.10^{-3}\ mol.L^{-1}$
- $V_0 = 25\ \text{mL}$ *d'acide benzoïque* $C_6H_5COOH_{(aq)}$ *à la concentration* $C_1 = 2{,}5.10^{-3}\ mol.L^{-1}$
- $V_0 = 25\ \text{mL}$ *d'acide acétique* $CH_3COOH_{(aq)}$ *à la concentration* $C_2 = 5{,}0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$
- $V_0 = 25\ \text{mL}$ *d'ions benzoates* $C_6H_5COO^-_{(aq)}$ *à la concentration* $C_2 = 5{,}0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

2. *Déterminer le sens d'évolution de la réaction.*
3. *Déterminer la composition du système à l'état final.*