

Thomas Barilero  
Matthieu Émond  
Rémi Le Roux

PARCOURS PRÉPAS

**CHIMIE**  
**PCSI**

## Création de couverture : Studio Dunod

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	--



© Dunod, 2021

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-082607-0

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

# Préface

Quelles ambitions doit nourrir un ouvrage généraliste de chimie destiné aux étudiants de classes préparatoires et de Licence universitaire ? D'abord qu'il soit conceptuellement construit et scientifiquement rigoureux. Et encore qu'il ne contienne ni raccourci ni impasse de raisonnement, afin de faciliter la compréhension et l'assimilation par les étudiants ; au-delà d'être pédagogiquement pertinent, il s'agit ici d'acquérir la confiance de ses lecteurs. Ensuite qu'il offre une diversité d'outils exigeants d'auto-évaluation facilitant l'apprentissage en autonomie, seul ou en petits groupes de camarades. Enfin, parce qu'il répond aussi à une demande de réussir au concours ou à l'examen, qu'il explicite les attendus des évaluateurs. Nul doute alors que l'ouvrage soit apprécié par ses lecteurs.

J'ai pris ainsi du plaisir et de l'intérêt à parcourir l'ouvrage intitulé « Chimie PCSI » dont Thomas BARILERO, Matthieu ÉMOND et Rémi LE ROUX viennent d'achever la rédaction. Dans cet ouvrage, j'ai apprécié le plan simple et les contenus concis, l'explicitation des méthodes à maîtriser, les extraits de rapports de concours, les questions de cours, les nombreux exercices corrigés de niveaux gradués, les approfondissements, les entrées sur documents incluant des protocoles expérimentaux, et les bilans d'apprentissage impliquant la validation des connaissances, des capacités, et des attitudes. J'ai aussi apprécié que d'anciens étudiants soient devenus de compétents collègues. Je suis confiant qu'à leur tour, Thomas BARILERO, Matthieu ÉMOND et Rémi LE ROUX puissent éprouver cette même satisfaction à découvrir leurs lecteurs mués en savants transmetteurs.

Ludovic JULLIEN

Professeur de chimie à l'UPMC

Directeur du Laboratoire PASTEUR (CNRS-ENS-UPMC)



# Table des matières

## Partie 1 Transformation de la matière

1	Description d'un système en transformation	3
2	Évolution d'un système en transformation vers un état final	33
3	Évolution temporelle d'un système chimique	75
4	Mécanismes réactionnels	121

## Partie 2 Architecture de la matière

5	Modèle de la liaison covalente	179
6	Interactions non covalentes et solvants	217

## Partie 3 Structure, réactivité et transformations en chimie organique

7	Représentations des molécules organiques	259
8	Stéréochimie	279
9	Analyse spectroscopique	315
10	Réactivité en chimie organique	351
11	Substitution nucléophile et $\beta$ -élimination	375
12	Addition nucléophile – stratégie de synthèse	401
13	Activation et protection de groupe caractéristique	429
14	Oxydoréduction en chimie organique – stratégie de synthèse	471

<b>Partie 4</b>	<b>Architecture de la matière condensée</b>	
<b>15</b>	Les solides cristallins	<b>513</b>
<b>Partie 5</b>	<b>Transformations chimiques en solutions aqueuses</b>	
<b>16</b>	Réactions acido-basiques en solution aqueuse	<b>553</b>
<b>17</b>	Dissolution et précipitation	<b>611</b>
<b>18</b>	Transformations rédox	<b>641</b>
<b>19</b>	Diagrammes E-pH	<b>691</b>
<b>Annexes</b>		
	Table IR	<b>743</b>
	Table RMN $^1\text{H}$	<b>744</b>
	Classification périodique des éléments	<b>745</b>

# Avant-propos

Cet ouvrage compte 19 chapitres qui couvrent l'intégralité du programme de PCSI. Chaque chapitre, pensé pour répondre à des objectifs multiples, comporte :

- un **résumé de cours** structuré où sont présentés les fondamentaux exigibles ;
- des **méthodes de résolution** à maîtriser ;
- la ou les **capacité(s) numérique(s)** au programme officiel ;
- des extraits de **rapports de concours** ;
- des **questions de cours** posées à l'oral des concours ;
- des **exercices** variés, de difficultés croissantes



**tester les bases ; s'entraîner ; approfondir**

répondant également aux nouvelles épreuves des concours :



**Résolution de problème**



**Utilisation de Python**



**Étude de document**



**Question ouverte**

- un bilan d'apprentissage par **compétences** exigibles : **connaissances, capacités** et **attitudes** ;
- des **corrigés détaillés**, correspondant à la rédaction que l'on attend d'un élève.

Compte tenu des évolutions du programme, cette nouvelle édition a renforcé les références aux approches informatiques au travers de l'illustration de toutes les capacités numériques au programme et de plusieurs exercices s'y rapportant.

*Mathieu Emond et Rémi Le Roux*



# Des vidéos pour vous aider à réussir en prépa

Pour réussir vos concours, vous devrez mettre en œuvre des compétences disciplinaires (*hard skills*), mais aussi des *soft skills*, ces compétences transversales qui vous permettront de tenir le bon rythme. La collection *Parcours Prépas* vous offre six vidéos pour vous préparer à réussir dès la première année et faire la différence le jour J par la maîtrise de votre énergie (physique, émotionnelle, mentale), par l'entretien de votre motivation et par vos méthodes de travail.

*Tout d'abord deux vidéos méthodologiques d'Alexis Brès. Professeur agrégé de sciences physiques et agrégé-préparateur, il intervient dans le concours d'entrée à l'ENS et pour la banque e3a-Polytech. Il rédige également des sujets d'écrits pour d'autres écoles d'ingénieurs.*



<http://dunod.link/jvy7mqd>

## **Vidéo 1 : Apprendre à apprendre Comment mobiliser efficacement son cours ?**

Comment apprendre un cours ? Comment savoir si on l'a vraiment compris ? Comment le mobiliser dans les TD et dans les épreuves ? Comment développer des « compétences analogiques » pour se forger une intuition de la solution et gagner un temps précieux ? Autant de questions-réponses abordées dans cette vidéo. Une méthodologie particulièrement adaptée à l'apprentissage des cours de physique, de mathématiques ou de sciences industrielles.



<http://dunod.link/z0psk69>

## **Vidéo 2 : Écrit, oral : aborder sereinement la résolution d'un problème**

Si les exigences d'un sujet d'écrit et d'un oral peuvent sembler assez différentes, il existe des techniques communes pour aborder ces épreuves sans stress.

Cette vidéo fournit :

- des techniques pour apprivoiser la résolution d'un problème de physique : modalités de décryptage du sujet et de mobilisation du cours ;
- des recommandations sur le fond et la forme pour gagner la confiance des correcteurs ;
- des tactiques cohérentes pour gagner des points ;
- des points de vigilance concernant la préparation des khôlles et des oraux.

*Ensuite quatre vidéos « soft skills » pour aborder la prépa comme le ferait un sportif de haut niveau. Ces vidéos ont été conçues par Stéphane Fassetta, fondateur de Syrium, coach professionnel, préparateur mental de sportifs de haut niveau, professeur d'aïkido.*



<http://dunod.link/80x2gwu>

## **Vidéo 3 : Les cinq piliers de l'énergie, ou comment réussir le marathon de la prépa ?**

La prépa, c'est un peu comme le sport de haut niveau : plus le temps passe, plus le niveau ou les contraintes augmentent. Maîtriser son énergie, c'est donc faire un usage optimum

de ses ressources pour tenir le rythme des deux années, s'adapter à la diversité des situations et réussir ses épreuves. Cette vidéo présente les dimensions de notre énergie et les cinq piliers pour l'entretenir. La capacité à se ressourcer sur ces cinq piliers est une compétence à développer dès votre arrivée en prépa.



<http://dunod.link/sicy8u3>

#### ***Vidéo 4 : Gérer efficacement son temps en prépa***

En prépa, on manque toujours de temps. L'enjeu est donc de gérer efficacement cette ressource pour atteindre les objectifs de vos différentes échéances.

Cette vidéo fournit des repères pour :

- trouver sa propre organisation personnelle : techniques de planification, objectifs SMART, suivi de la progression dans les tâches ;
- développer sa capacité d'attention, essentielle à la compréhension, à la mémorisation, à la gestion de la charge mentale et à votre avancement ;
- connaître ses propres biorythmes pour un apprentissage efficient, en capitalisant sur les acquis de la chronobiologie.



<http://dunod.link/p5maym6>

#### ***Vidéo 5 : Gérer son stress et développer la confiance en soi pour les concours***

Comme dans le sport de haut niveau, la préparation d'un concours soumet votre énergie à rude épreuve. Si une certaine pression est stimulante pour doper ses performances, l'installation dans un stress chronique compromet à la fois votre santé et vos chances de réussite.

Cette vidéo permet :

- d'identifier les sources externes et internes de son propre stress ;
- de comprendre le rôle du stress comme mécanisme naturel d'adaptation de l'organisme face à une situation déstabilisante et/ou à fort enjeu ;
- d'apprendre à reconnaître certains symptômes physiques, émotionnels ou cognitifs du stress chronique pour prévenir l'épuisement ;
- de connaître les possibilités de régulation physique et mentale du stress pour agir ;
- d'entretenir passionnément sa motivation pour préserver durablement la confiance en soi, quelles que soient les contre-performances à l'entraînement.



<http://dunod.link/vncd3c5>

#### ***Vidéo 6 : Techniques respiratoires et de préparation mentale pour préparer les concours***

La capacité à se relaxer ou à récupérer quand il le faut est essentielle pour tenir le rythme de préparation d'un concours.

Grâce à cette vidéo :

- vous saurez mettre en œuvre différentes techniques respiratoires adaptées à la récupération et à la dynamisation physique ;
- vous disposerez de deux techniques de préparation mentale pour conserver un état d'esprit positif, limiter votre niveau de stress et améliorer vos capacités d'attention.

# **Partie 1**

## **Transformation de la matière**



# Description d'un système en transformation

## L'essentiel du cours

1. **Système et variables de description**
2. **États physiques et transformations physiques du corps pur**
  - 2.1. Notion de phase
  - 2.2. Les trois états principaux de la matière
  - 2.3. Les changements d'état
3. **Modélisation d'une transformation chimique**
  - 3.1. Système physico-chimique
  - 3.2. Réaction chimique
  - 3.3. Avancement d'une transformation chimique

## ■ Introduction

La chimie est une science de la nature, science de la matière et de sa transformation. Ce chapitre de **thermodynamique** a pour objectif de modéliser des transformations rencontrées dans la vie courante, en milieu industriel, au laboratoire ou dans le monde du vivant.

La fonte de la banquise au pôle Nord est une **transformation physique**. Il s'agit de la fusion de la glace. La combustion du butane (gaz de ville), la décharge d'une batterie de téléphone, la polymérisation d'un monomère qui permet l'élaboration industrielle d'un matériau polymère, la synthèse d'un médicament dans un laboratoire pharmaceutique, la respiration d'une plante, la fermentation d'un fruit, sont des exemples de **transformations chimiques**.

Un **système physico-chimique** doit être décrit, au niveau macroscopique, à l'aide de grandeurs physiques pertinentes. Une transformation chimique se modélise par une **équation de réaction**.

### ■ 1 Système et variables de description

Bien que le système (objet de notre étude) soit constitué d'un nombre astronomique d'entités, son état peut être décrit par un nombre restreint de **variables** (appelées **paramètres** si elles sont fixes).

#### Variable extensive

Variable qui est **proportionnelle à la taille** du système. Elle est **additive** quand on réunit deux sous-systèmes.

Le volume, la quantité de matière, la masse, la charge électrique, l'entropie, l'énergie interne...

#### Variable intensive

Variable qui est **indépendante de la taille** du système.

La température, la masse volumique, la pression, la concentration...

### ■ 2 États physiques et transformations physiques du corps pur

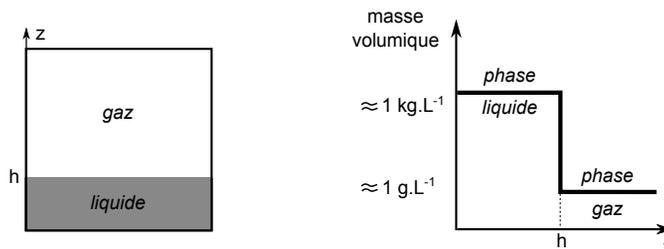
#### Transformation physique

Une **transformation physique** est un changement d'état, une transition de phase.

#### 2.1 Notion de phase

##### Phase

Une **phase** est une partie d'un système dans laquelle les paramètres intensifs évoluent de manière continue dans l'espace.



La masse volumique du système subit une discontinuité entre les phases liquide et gaz.

Un **système homogène** n'est constitué que d'une seule phase. Un **système hétérogène** est constitué de plusieurs phases.

## 2.2 Les trois états principaux de la matière

Les trois états principaux de la matière sont les états gazeux, liquide et solide. La **cohésion de la matière** est assurée par les interactions entre les entités chimiques.

Dans un **gaz**, les interactions entre entités chimiques sont négligeables. Un gaz a une faible densité et est compressible. Le **modèle du gaz parfait** (gaz dans lequel les entités sont ponctuelles et sans interactions) permet de décrire correctement un gaz à basse pression et haute température.

### Équation d'état du gaz parfait

$$PV = nRT \quad \text{où } R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

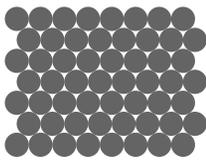
avec  $P$  la pression (en Pa),  $V$  le volume (en  $\text{m}^3$ ),  $n$  la quantité de matière (en mol) et  $T$  la température (en K).  $R$  est la constante du gaz parfait.

Dans un **liquide**, les interactions entre entités ne sont pas négligeables. Cependant, elles ne sont pas suffisamment importantes pour figer la matière : un liquide peut s'écouler. On peut considérer toutefois qu'un liquide n'est pas compressible.

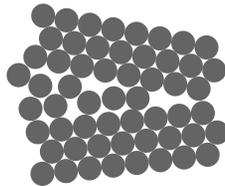
### Fluide

Un **fluide** est déformable. Les gaz et les liquides sont des fluides.

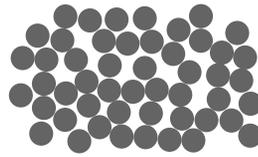
Dans un **solide**, les interactions entre entités sont fortes. Un solide a une forte densité. On peut considérer qu'un solide n'est pas compressible. Un solide peut être **cristallin** (empilements réguliers des entités chimiques), **semi-cristallin** (certaines zones seulement sont cristallines), **poly-cristallin** (nombreuses zones cristallines de formes et d'orientations variées) ou **amorphe** (entités chimiques non ordonnées).



solide cristallin



solide semi-cristallin



solide amorphe

Lors de la solidification rapide de la silice fondue, les entités chimiques n'ont pas le temps de s'empiler régulièrement, car la viscosité du milieu gêne leur déplacement. On obtient un solide amorphe, vitreux : le verre ( $T_{\text{fusion}} = 1000 - 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La silice existe aussi sous forme cristalline : c'est le quartz ( $T_{\text{fusion}} = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 6 Chapitre 1 - Description d'un système en transformation

Le **modèle du cristal parfait** permet de décrire un solide cristallin. Ce modèle sera développé dans le chapitre 16. Une même espèce chimique peut adopter, à l'état solide, différentes structures cristallines, appelées **variétés allotropiques**. On parle de **polymorphisme**.

$Fe_\alpha$ ,  $Fe_\beta$  et  $Fe_\gamma$  sont différentes variétés allotropiques du fer.

Le carbone solide  $C_{(s)}$  existe sous les formes cristallines « graphite » et « diamant ».

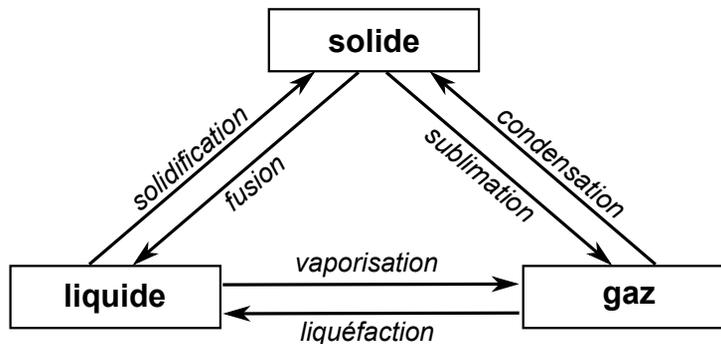
$C_{(graphite)} = C_{(diamant)}$  est une transformation physique.

### Phase condensée

Une **phase condensée** peut être considérée comme incompressible. Solides et liquides sont des phases condensées. On peut négliger les effets de la pression sur les phases condensées.

## 2.3 Les changements d'état

Un changement d'état d'un corps pur correspond au passage d'un état physique à un autre état physique. Les principaux changements d'état sont :



Les transformations suivantes sont des transformations physiques :

Fusion de la glace :  $H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)}$

Sublimation du diiode :  $I_{2(s)} = I_{2(g)}$

## ■ 3 Modélisation d'une transformation chimique

### Transformation chimique

Lors d'une **transformation chimique**, il y a rupture ou formation de liaisons chimiques, ou échange électronique.

### 3.1 Système physico-chimique

Un **corps pur** est un système chimique qui ne contient qu'un seul **constituant chimique** (ou **espèce chimique**). Un **mélange** contient plusieurs constituants chimiques. Une **solution** est un système chimique dans lequel l'un des constituants joue un rôle particulier : il est ultra-majoritaire, c'est le **solvant**. Les constituants minoritaires en solution sont appelés **solutés**.

Une feuille d'aluminium, de l'eau distillée sont des systèmes chimiques qui peuvent être considérés comme des corps purs.

Un morceau de laiton (alliage cuivre/zinc), l'air (environ 80 % de diazote  $N_2$  et 20 % de dioxygène  $O_2$ ) sont des mélanges.

L'eau minérale est une solution aqueuse : l'eau est le solvant, les ions sont des solutés.

La donnée d'un **constituant chimique** et d'un **état physique** permet de définir un **constituant physico-chimique**.

État physique	gaz	liquide	solide	soluté en solution aqueuse
Notation	$A_{(g)}$	$A_{(l)}$	$A_{(s)}$	$A_{(aq)}$

Les systèmes physico-chimiques peuvent être décrits par différents **paramètres intensifs**.

### Fraction molaire $x_i$ d'un constituant chimique $i$ dans un mélange

En notant  $n_i$  la quantité de matière du constituant chimique  $i$  et  $n_{\text{tot}}$  la quantité de matière totale de la phase considérée :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad (\text{sans unité})$$

Avec  $n_{\text{tot}} = \sum_i n_i$ , on obtient  $\sum_i x_i = 1$ .

### Fraction massique $w_i$ d'un constituant chimique $i$ dans un mélange

En notant  $m_i$  la masse du constituant chimique  $i$  et  $m_{\text{tot}}$  la masse totale de la phase considérée :

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} \quad (\text{sans unité})$$

Avec  $m_{\text{tot}} = \sum_i m_i$ , on obtient  $\sum_i w_i = 1$ .

## 8 Chapitre 1 - Description d'un système en transformation

### Masse molaire $M_i$ d'un constituant chimique $i$

En notant  $m_i$  la masse du constituant chimique  $i$  (en g) et  $n_i$  sa quantité de matière (en mol) :

$$M_i = \frac{m_i}{n_i} \quad (\text{en g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Pour un corps pur, l'expression devient  $M = \frac{m}{n}$ .

Il est possible de calculer la masse molaire moyenne d'un mélange gazeux ou d'un mélange d'isotopes :

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

En supposant que l'air est constitué de 80 % de diazote  $\text{N}_2$  et 20 % de dioxygène  $\text{O}_2$  :

$$M_{\text{air}} = 0,2M_{\text{O}_2} + 0,8M_{\text{N}_2} \approx 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La masse molaire du cuivre peut être calculée à partir des abondances isotopiques naturelles :

$$M_{\text{Cu}} = 0,7M_{63\text{Cu}} + 0,3M_{65\text{Cu}}$$

### Masse volumique $\rho$ d'une phase

En notant  $m_{\text{tot}}$  la masse d'un système homogène (en kg) et  $V_{\text{tot}}$  son volume (en L) :

$$\rho = \frac{m_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{\sum_i m_i}{V_{\text{tot}}} \quad (\text{en kg}\cdot\text{L}^{-1})$$

Pour un corps pur homogène, l'expression s'écrit  $\rho = \frac{m}{V}$ .

La masse molaire de l'eau à 4 °C et pression ambiante est :

$$\rho_{\text{eau}} = 1,000 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1} = 1000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

*Remarque : Ne pas confondre masse volumique et concentration massique  $c_{m,i} = \frac{m_i}{V_{\text{tot}}}$ .*

**Concentration molaire  $c_i$  d'un constituant chimique  $i$  dans une phase**

En notant  $n_i$  la quantité de matière du constituant chimique  $i$  (en mol) et  $V_{\text{tot}}$  le volume du système homogène considéré (en L) :

$$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{tot}}} \quad (\text{en mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

Pour un corps pur homogène, l'expression s'écrit  $c = \frac{n}{V}$ .

Quelle est la concentration molaire de l'eau liquide ?

$$c_{\text{eau}} = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_{\text{eau}}V} = \frac{\rho_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \approx 56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**Pression partielle  $P_i$  d'un constituant chimique  $i$  en phase gazeuse, loi de Dalton**

Au sein d'un mélange de gaz parfaits, la **pression partielle**  $P_i$  de chaque gaz est égale à la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans la même enceinte, le volume et la température demeurant inchangés.

$$P_i = \frac{n_iRT}{V} \quad (\text{en Pa})$$

Avec  $P_{\text{tot}}V = n_{\text{tot}}RT$ , on obtient la **loi de Dalton** :

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}P_{\text{tot}} = x_iP_{\text{tot}}$$

On peut vérifier que  $\sum_i P_i = P_{\text{tot}}$ .

En supposant que l'air est constitué de 80 % de diazote  $\text{N}_2$  et 20 % de dioxygène  $\text{O}_2$ , pour  $P_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$  :

$$P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar} \quad P_{\text{N}_2} = 0,8 \text{ bar}$$

**Densité  $d$  d'une phase condensée**

En notant  $\rho$  la masse volumique du système homogène considéré :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \quad (\text{sans unité})$$

**Densité  $d$  d'un mélange gazeux**

En notant  $\rho$  la masse volumique du système homogène considéré :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{air}}} \quad (\text{sans unité})$$

avec  $\rho$  et  $\rho_{\text{air}}$  mesurés à même pression et même température.

Si on considère les gaz parfaits, on a  $\rho = MP/RT$  et  $\rho_{\text{air}} = M_{\text{air}}P/RT$ . On obtient donc :

$$d = \frac{M}{M_{\text{air}}} \quad (\text{sans unité})$$

où  $M$  est la masse molaire moyenne du mélange gazeux et  $M_{\text{air}} \approx 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.2 Réaction chimique

Une transformation chimique est modélisée par une **équation de réaction** :

$$\sum_i R_i (\text{état physique}) = \sum_i P_i (\text{état physique})$$

$R_i$  (état physique) est un **réactif** et  $P_i$  (état physique) est un **produit** de réaction. L'ensemble des constituants physico-chimiques présents lors d'une réaction chimique est appelé **milieu réactionnel**. Le contenant du milieu réactionnel est le **réacteur** (un ballon ou un bécher par exemple).

Lors d'une transformation chimique, il y a conservation des atomes et conservation de la charge. Il faut toujours ajuster un bilan réactionnel, il faut ajuster la **stœchiométrie**.

**Nombres (ou coefficients) stœchiométriques  $v_i$**

Dans une équation de réaction, les **nombres stœchiométriques** sont algébriques :

$$0 = \sum_i v_i A_i$$

$v_i < 0$  si  $A_i$  est un réactif et  $v_i > 0$  si  $A_i$  est un produit.



Dans cette équation de réaction :  $v(\text{N}_2) = -1$  ;  $v(\text{H}_2) = -3$  ;  $v(\text{NH}_3) = +2$

### 3.3 Avancement d'une transformation chimique

#### Avancement $\xi$

L'**avancement**  $\xi$  d'une réaction (en mol) est une variable qui permet de calculer les quantités de matière des espèces chimiques au cours d'une transformation chimique.

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

$n_{i,0}$  est la quantité de matière initiale du constituant  $i$  (en mol);  $\nu_i$  est le nombre stœchiométrique associé à  $i$ ;  $n_i$  est la quantité de matière de  $i$  au cours de la transformation.

La connaissance de  $n_{j,0}$ ,  $\nu_j$  et  $n_j$  d'un constituant  $j$  particulier permet de calculer  $\xi$  :

$$\xi = \frac{n_j - n_{j,0}}{\nu_j}$$

La donnée des quantités initiales de chaque constituant et de l'avancement  $\xi$  de la réaction permet alors de définir complètement la composition du système.

#### Signe de l'avancement $\xi$

Si  $\xi > 0$ , alors la réaction évolue dans le sens direct  $\xrightarrow{1}$ .

Si  $\xi < 0$ , alors la réaction évolue dans le sens indirect  $\xleftarrow{-1}$ .

Lorsqu'une réaction évolue dans le sens direct ( $\xi > 0$ ), il y a consommation des réactifs ( $\nu_i < 0$ ,  $n_i$  diminue) et formation des produits ( $\nu_i > 0$ ,  $n_i$  augmente).

Lorsqu'une réaction évolue dans le sens indirect ( $\xi < 0$ ), il y a consommation des produits ( $\nu_i > 0$ ,  $n_i$  diminue) et formation des réactifs ( $\nu_i < 0$ ,  $n_i$  augmente).

#### Tableau d'avancement

Écrire un **tableau d'avancement**, c'est donner, dans un tableau, les quantités de matière des constituants physico-chimiques d'un système au cours de sa transformation chimique.  $t = 0$  désigne l'état initial.  $t$  désigne un état intermédiaire.  $t_\infty$  désigne l'état final.

Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac :

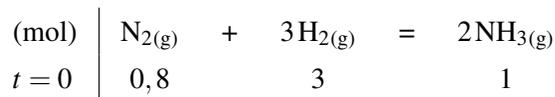
(mol)	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3\text{H}_{2(\text{g})}$	=	$2\text{NH}_{3(\text{g})}$
$t = 0$	0,8		3		1
$t$	$0,8 - \xi$		$3 - 3\xi$		$1 + 2\xi$
$t_\infty$	$0,8 - \xi_f$		$3 - 3\xi_f$		$1 + 2\xi_f$

$\xi_f$  désigne l'avancement final.

## 12 Chapitre 1 - Description d'un système en transformation

La valeur numérique de l'avancement est bornée puisque les quantités de matière des constituants chimiques ne peuvent pas être négatives.

$$\xi_{\min} \leq \xi \leq \xi_{\max}$$



$$\xi_{\max} = \min\left(\frac{0,8}{1}; \frac{3}{3}\right) = 0,8 \text{ mol} \qquad \xi_{\min} = \max\left(-\frac{1}{2}\right) = -0,5 \text{ mol}$$

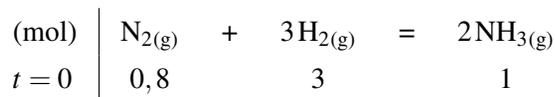
On aura ici  $-0,5 \text{ mol} \leq \xi \leq 0,8 \text{ mol}$ .

### Réactif limitant, produit limitant, proportions stœchiométriques

Le **réactif limitant** est le réactif qui permet de calculer  $\xi_{\max}$ . Le **produit limitant** est le produit qui permet de calculer  $\xi_{\min}$ . Deux réactifs ou deux produits  $i$  et  $j$  sont en **proportions stœchiométriques** si :

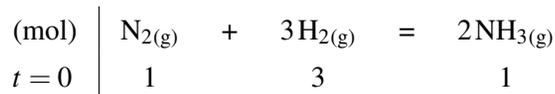
$$\frac{n_i}{\nu_i} = \frac{n_j}{\nu_j}$$

*Exemple 1 :*



$\text{N}_2$  est le réactif limitant.

*Exemple 2 :*



Dans ce cas, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

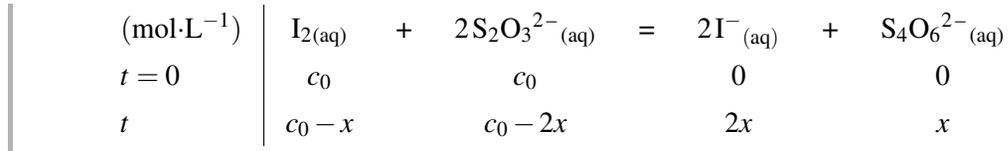
D'autres paramétrages de l'avancement d'une réaction sont possibles.

### Avancement volumique $x$

$$x = \frac{\xi}{V} \quad (\text{en mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$\xi$  est l'avancement (en mol),  $V$  est le volume du système homogène considéré (en L).

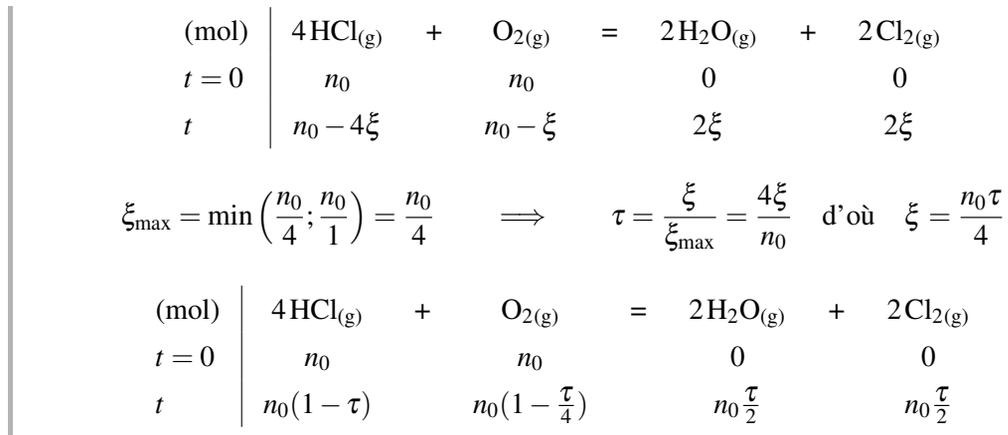
Ce paramétrage est particulièrement utile lorsque le volume du système homogène est constant.



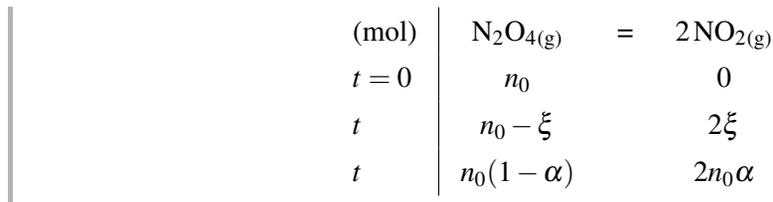
### Taux d'avancement $\tau$ , rendement

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad (\text{sans unité})$$

$\xi$  est l'avancement (en mol),  $\xi_{\max}$  est l'avancement maximal (en mol).  $\tau$  est un pourcentage. Le taux d'avancement final d'une transformation est appelé **rendement** de réaction.



Si la transformation chimique est une dissociation, le taux d'avancement est appelé taux de dissociation (noté  $\alpha$ ).



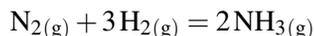
## Les méthodes à maîtriser

**Méthode 1.1 : Écrire un tableau d'avancement dans le cas d'une réaction mettant en jeu des gaz supposés parfaits. Exprimer la pression totale et les pressions partielles en fonction de l'avancement de la réaction.**

1. Dresser le **tableau d'avancement**. Ne pas oublier de faire figurer l'**état physique** de tous les réactifs et produits de la réaction ;
2. Ajouter éventuellement une colonne pour les gaz présents dans le réacteur mais n'intervenant pas dans la réaction (**gaz inertes**) ;
3. Ajouter une colonne correspondant à la **quantité de matière totale de gaz** ;
4. La pression totale s'exprime en utilisant l'**équation d'état du gaz parfait** ;
5. Les pressions partielles s'expriment en utilisant la **loi de Dalton**.

### Exemple d'application

Soit la synthèse de l'ammoniac :



Écrire le tableau d'avancement, exprimer la pression totale et les pressions partielles en fonction de l'avancement de la réaction dans les cas suivants :

1. À l'état initial, on introduit  $n(\text{N}_2)_0 = 1 \text{ mol}$  et  $n(\text{H}_2)_0 = 3 \text{ mol}$ .
2. À l'état initial, on introduit  $n(\text{air})_0 = 1 \text{ mol}$  et  $n(\text{H}_2)_0 = 3 \text{ mol}$ .

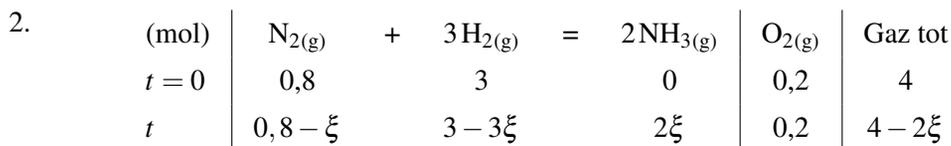
1.

(mol)	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+	$3\text{H}_{2(\text{g})}$	=	$2\text{NH}_{3(\text{g})}$	Gaz tot
$t = 0$	1		3		0	4
$t$	$1 - \xi$		$3 - 3\xi$		$2\xi$	$4 - 2\xi$

$$P_{\text{tot}} = \frac{(4 - 2\xi)RT}{V}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} P_{\text{tot}} = (1 - \xi) \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} P_{\text{tot}} = (3 - 3\xi) \frac{RT}{V} \qquad P_{\text{NH}_{3(\text{g})}} = \frac{2\xi}{4 - 2\xi} P_{\text{tot}} = 2\xi \frac{RT}{V}$$



$$P_{\text{tot}} = \frac{(4 - 2\xi)RT}{V}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{0,8 - \xi}{4 - 2\xi} P_{\text{tot}} = (0,8 - \xi) \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{NH}_3(\text{g})} = \frac{2\xi}{4 - 2\xi} P_{\text{tot}} = 2\xi \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} P_{\text{tot}} = (3 - 3\xi) \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,2}{4 - 2\xi} P_{\text{tot}} = 0,2 \frac{RT}{V}$$



exercice 5

## Lu dans les derniers rapports

- Écrire une réaction chimique et faire un bilan de matière proprement est absolument indispensable pour quiconque étudie un minimum de chimie. **(CCP)**
- L'écriture d'équations de réaction ajustées, présentant les états physico-chimiques de chaque espèce, n'est pas toujours bien menée. **(ENS)**
- Il est par exemple particulièrement inacceptable de voir des équations-bilan fréquemment non-équilibrées, en espèces et/ou en charges. **(X)**
- Les examinateurs ont noté encore cette année qu'une partie des candidats n'avait quasiment aucune méthodologie pour équilibrer rapidement une réaction même simple. Certains candidats peuvent passer plus de 15 minutes pour équilibrer une équation, ce qui est extrêmement pénalisant pour le reste de l'épreuve. **(X)**
- On note beaucoup de difficultés à utiliser la notion de taux de conversion (ou de dissociation) dans un tableau d'avancement. **(CCP)**

## Questions de cours

- Description d'un système physico-chimique. *(d'après CCP)*
- Caractérisation de l'avancement d'une réaction chimique. *(d'après Mines-Ponts)*

## Exercices

### Données communes aux exercices :

- nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- constante du gaz parfait :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- conversion de température :  $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$



### Tester les bases

#### Test 1.1 Nature d'une transformation

Reconnaître la nature des transformations suivantes :

1.  $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}^+_{(aq)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)}$
2.  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{I} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{I}^-$
3.  $\text{CO}_{2(s)} = \text{CO}_{2(g)}$
4.  $\text{Fe}_{(\alpha)} = \text{Fe}_{(\beta)}$
5.  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

#### Test 1.2 Composition de différentes solutions

1. Une solution d'acide sulfurique fumant correspond à une fraction massique en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 95 % dans l'eau ( $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Déduire sa densité sachant que sa concentration est de  $17,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
2. La masse volumique de l'eau de la mer Morte vaut  $1,24 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  pour un pourcentage massique en chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  de 27,5 % ( $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). En déduire la concentration volumique en chlorure de sodium dans cette eau.

#### Test 1.3 Composition de différents mélanges

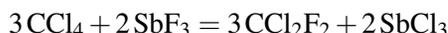
1. 25 mL de benzène ( $d_B = 0,88$ ,  $M_B = 78,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) sont mélangés à 50 mL de toluène ( $d_T = 0,87$ ,  $M_T = 92,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Déterminer les fractions molaires et massiques de tous les constituants du mélange.
2. Considérons un mélange de 1 mol de dioxyde de carbone et de 3 mol de dioxygène à l'état gazeux sous une pression totale de 1 bar et à  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ . Déterminer les pressions partielles de chacun des gaz. Calculer le volume de l'enceinte.

3. Soit une pièce de  $30 \text{ m}^2$  et de  $2,5 \text{ m}$  de hauteur qui contient de l'air assimilé à un mélange  $20 \% \text{ O}_2 + 80 \% \text{ N}_2$  (pourcentages rapportés à la quantité de matière). La pression vaut  $1 \text{ bar}$  et la température vaut  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Déterminer la masse volumique du mélange gazeux, puis les quantités de matière respectives de dioxygène ( $M_{\text{O}_2} = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et de diazote ( $M_{\text{N}_2} = 28,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

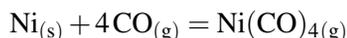
### Test 1.4 Tableaux d'avancement

Chacune des transformations évoquées ci-dessous sera considérée totale.

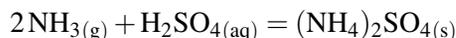
1. Le tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$  étant en excès, calculer la masse de  $\text{SbF}_3$  ( $178,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) nécessaire pour produire  $1,0 \text{ g}$  de Fréon-12,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  ( $121,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :



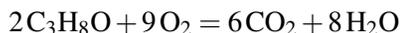
2.  $17,0 \text{ g}$  d'un échantillon de nickel impur réagissent avec un excès de monoxyde de carbone pour former  $6,25 \text{ L}$  de  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})}$  à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  sous  $1 \text{ bar}$ . Déterminer le pourcentage massique de nickel ( $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dans l'échantillon de nickel impur.



3. Quelle est la masse maximale de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $132,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) qui peut être formée à partir de  $17 \text{ kg}$  d'ammoniac  $\text{NH}_3$  ( $17,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et de  $200 \text{ kg}$  d'une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $98,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à  $49 \%$  en masse ?



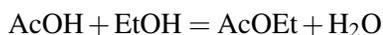
4. La combustion en phase gaz d'isopropanol  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  en présence de dioxygène s'écrit :



$3,0 \text{ g}$  d'alcool ( $60,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sont mis à réagir avec  $7,4 \text{ g}$  de dioxygène ( $32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Déterminer la quantité des espèces chimiques dans l'état final.

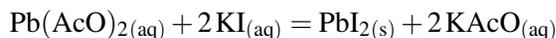
### Test 1.5 Tableaux d'avancement

1. Soit la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (noté  $\text{AcOH}$ ) :



Un excès d'acide éthanoïque ( $60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est utilisé pour déplacer la réaction dans le sens direct. En partant de  $m = 2,30 \text{ g}$  d'éthanol  $\text{EtOH}$  ( $46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), une masse  $m_f = 3,05 \text{ g}$  d'éthanoate d'éthyle  $\text{AcOEt}$  ( $88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est isolée en fin de réaction. Calculer le rendement de cette transformation.

2. 5,0 g d'iodure de plomb (II)  $\text{PbI}_2$  ( $461,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sont obtenus lorsque 10 g d'éthanoate de plomb (II)  $\text{Pb}(\text{AcO})_2$  ( $325,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sont mis en solution avec un excès d'iodure de potassium KI.



Quel est le rendement de la transformation ?



### S'entraîner

#### Exercice 1.1 (d'après écrit équivalent Mines-Télécom 2009)

1. Le chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  ( $36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est très soluble dans l'eau, où il est entièrement dissocié en ions  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  et  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ . Justifier cette forte solubilité.
2. Sous la pression de 1 bar, à  $25^\circ\text{C}$ , on peut dissoudre 500 L de chlorure d'hydrogène (gaz supposé parfait) dans 1 L d'eau. Cette dissolution se fait avec changement de volume du liquide. On obtient une solution  $S_0$  dont la masse volumique est  $1,2 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .
  - (a) Déterminer la masse de chlorure d'hydrogène dissout dans un kilogramme d'eau. En déduire la fraction massique en HCl de la solution obtenue.
  - (b) Déterminer la concentration molaire en HCl de la solution  $S_0$ .

#### Exercice 1.2

On dispose d'une bouteille d'acide sulfurique ( $98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dont l'étiquette indique 95 % en masse dans l'eau, et dont la densité est de 1,8.

1. On souhaite préparer 100 mL d'une solution  $S_0$  de concentration d'environ  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
  - (a) Quel volume de la bouteille d'acide à 95 % faut-il utiliser ?
  - (b) Proposer un protocole pour réaliser cette opération.
  - (c) Quelle précaution particulière doit-on prendre ?

$S_0$  a été titrée. On a obtenu  $c_0 = 1,04 \pm 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

2. On veut diluer  $S_0$  au  $20^\circ$  et obtenir 200 mL de solution.
  - (a) Proposer un protocole pour fabriquer la solution diluée  $S_1$ .
  - (b) En supposant que l'incertitude relative sur tous les volumes mesurés est de 2 %, déterminer l'incertitude élargie, avec un taux de confiance de 95 %, sur la concentration de la solution  $S_1$ .
  - (c) Présenter la concentration de la solution  $S_1$  de façon adaptée.

**Exercice 1.3**

Le butane ( $C_4H_{10}$ ) est un gaz couramment utilisé comme combustible à usage domestique.

1. On considère la combustion du butane dans le dioxygène, qui forme du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.
  - (a) Écrire l'équation de la réaction.
  - (b) Quelle doit être la fraction molaire initiale du butane dans un mélange butane-dioxygène pour que ce mélange soit stœchiométrique ?
  - (c) Quelle doit être cette fraction molaire pour un mélange stœchiométrique butane-air ?
2. Un gaz peut s'enflammer et éventuellement exploser lorsque son abondance dans l'air est comprise entre ses limites d'explosivité (limite inférieure d'explosivité LIE et limite supérieure d'explosivité LSE). Pour le butane, ces limites valent 1,8 % et 8,4 % (volume de butane rapporté au volume du mélange butane-air).
  - (a) Pourquoi y a-t-il deux limites ?
  - (b) Une bouteille de butane ( $58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de 13 kg se vide entièrement dans un appartement de  $100 \text{ m}^2$ . En supposant que 10 % de la quantité totale du gaz s'est échappé de l'appartement, déterminer s'il y a un risque d'explosion.

**Exercice 1.4**

Le méthanol peut être synthétisé à partir du « gaz de synthèse » (mélange de dihydrogène  $H_2$  et de monoxyde de carbone  $CO$ ), en présence d'un catalyseur métallique solide.

1. Écrire la réaction de synthèse du méthanol en phase gaz.
2. Quelle est la relation entre les fractions molaires de  $H_2$  et de  $CO$  dans un mélange stœchiométrique ?
3. Les mélanges suivants sont-ils stœchiométriques pour cette réaction ?
  - (a)  $x(H_2) = x(CO) = 0,5$  ;
  - (b)  $x(H_2) = 0,4$  ;  $x(CO) = 0,2$  ;  $x(CH_3OH) = 0,4$ .
4. À partir d'un mélange de 1 mol de  $H_2$  et 1 mol de  $CO$ , exprimer le rendement de la réaction en fonction de l'avancement de la réaction.

### Exercice 1.5

On étudie la combustion de l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ) par le dioxygène, qui génère du dioxyde de carbone et de l'eau. Ce système homogène gazeux est contenu dans une enceinte thermostatée à  $T = 700\text{ K}$  et fermée par un piston mobile. La pression extérieure constante est  $P = 1,00\text{ bar}$ .

1. Écrire l'équation de réaction.
2. On part d'un mélange équimolaire de  $n$  moles d'éthanol pour  $n$  moles de dioxygène.
  - (a) Dresser un tableau d'avancement.
  - (b) Exprimer l'avancement maximal en fonction de  $n$  si la transformation est totale.
  - (c) Calculer la variation de volume du système entre l'état initial et l'état final si  $n = 10,0\text{ mol}$ .
3. On part d'un mélange stœchiométrique éthanol-dioxygène.
  - (a) Dresser un nouveau tableau d'avancement.
  - (b) Définir le taux de conversion en éthanol.
  - (c) Exprimer les fractions molaires des constituants en fonction de l'avancement molaire.
  - (d) Calculer la fraction molaire en eau lorsque la moitié d'un réactif a disparu.
4. On part d'un mélange équimolaire éthanol-air. Dresser un nouveau tableau précisant l'état initial et l'état final, en considérant la réaction totale.



### Approfondir



Résolution de problème



Utilisation de Python



Étude de document



Question ouverte

### Exercice 1.6



Dans l'épisode 5 de la cinquième saison de *Breaking Bad*, Walter et Jesse veulent dérober de la méthylamine  $CH_3NH_2$  (qui est en fait une solution aqueuse de méthylamine à 40 % en masse, de densité  $d = 0,897$ ,  $M_{CH_3NH_2} = 31\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en siphonnant une partie du contenu de la citerne d'un train (d'une contenance totale de 91000 L). Pour éviter que l'on ne se rende compte du vol lors de la pesée des wagons à l'arrivée du train, ils décident de prélever 3785 L de la solution de méthylamine et d'ajouter 3408 L d'eau. Walter précise à l'un de ses complices que l'opération va conduire à une dilution de 4 % de la solution initiale.

1. Vérifier que la valeur du volume d'eau ajouté est correcte.
2. Même question pour la dilution.