

## Chapitre 18

# Quelques notions de chimie quantitative et de thermochimie

### Un peu d'histoire... De l'alchimie à la chimie moderne

L'origine de l'alchimie se situe dans l'Antiquité: les premiers alchimistes sont des métallurgistes et des teinturiers égyptiens.

Au cours des siècles, de nombreuses techniques de transformations des substances (alliage, polissage, dissolution, purification, distillation, condensation,...) sont accumulées; elles seront très utiles au démarrage de la chimie expérimentale.

Cependant, un très fort courant mystique empêche l'alchimie de devenir une science. Dans les croyances des alchimistes du Moyen-Age se mêlent magie et religion; ils croyaient pouvoir trouver et purifier une substance dont la perfection pourrait, entre autres, rendre à l'homme l'éternelle jeunesse du paradis perdu et transformer les métaux corruptibles (qui s'oxydent) en or.

Le passage de l'alchimie (constituée de recettes et de croyances mystiques) à la chimie moderne (une véritable science expérimentale) a nécessité d'une part qu'on abandonne les croyances irrationnelles et d'autre part qu'on utilise de manière systématique des outils précis pour mesurer les phénomènes.

Ces outils sont principalement la balance pour mesurer les masses ainsi que des thermomètres et des récipients pour mesurer des températures et des volumes.

### **Loi de Lavoisier:**

Lavoisier énonce le principe de la conservation de la matière de la façon suivante:

*"Rien ne se crée, rien ne se perd, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature".*

Cette formule signifie que lors d'une réaction chimique effectuée dans un système isolé ("opérations de l'art"), la quantité de matière mise en jeu ne diminue ni n'augmente de masse, quelles que soient les transformations subies.

### **Loi de Proust:**

Cette loi, dite aussi "Loi des proportions définies", indique que *pour former un composé, les éléments chimiques se combinent toujours dans des proportions invariables.*

Par exemple, le cuivre forme avec l'oxygène un oxyde noir (CuO) dont l'analyse indique la composition: 80% de cuivre et 20% d'oxygène (% en masse).

Une autre combinaison est possible: 89% de cuivre et 11% d'oxygène (% en masse). Cela conduit à un oxyde rouge de cuivre (Cu<sub>2</sub>O).

### **Loi de Dalton:**

C'est la loi des proportions multiples.

*Lors d'une combinaison de deux éléments, le rapport des masses de ces éléments est toujours en rapport simple.*

L'azote forme cinq composés avec l'oxygène:

- N<sub>2</sub>O, monoxyde de diazote: il contient pour 100 g de composé 63,6 g d'azote et 36,4 g d'oxygène et on a  $\frac{36,4}{63,6} = \frac{57}{100}$ ;

- NO, monoxyde d'azote: il contient 46,7 g d'azote et 53,3 g d'oxygène et on a  $\frac{46,7}{53,3} = \frac{114}{100}$ ;

- N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trioxyde d'azote: il contient 36,9 g d'azote et 63,1 g d'oxygène et on a  $\frac{36,9}{63,1} = \frac{171}{100}$ ;

- NO<sub>2</sub>, dioxyde d'azote: il contient 30,4 g d'azote et 69,6 g d'oxygène et on a  $\frac{30,4}{69,6} = \frac{228}{100}$ ;

- N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pentoxyde de diazote: il contient 25,9 d'azote et 74,1 g d'oxygène et on a  $\frac{25,9}{74,1} = \frac{285}{100}$ .

On constate que les proportions d'azote sont dans les rapports simples: 1, 2, 3, 4 et 5 (114 = 2 x 57; 171 = 3 x 57; 228 = 4 x 57; 285 = 5 x 57).

Les substances à l'état gazeux réagissent en respectant des lois analogues.

### Loi de Gay-Lussac:

En 1805, Gay-Lussac remarqua que les volumes des gaz entrant en réaction, de même que ceux produits, étaient toujours dans un rapport simple, en général inférieur à 10.

Pour obtenir de l'eau, on peut faire réagir de l'oxygène avec de l'hydrogène, tous deux à l'état gazeux. On observe qu'il faut un volume d'hydrogène double de celui d'oxygène.

Le volume de vapeur d'eau obtenu est aussi double de celui d'oxygène, tous ces gaz devant se trouver dans les mêmes conditions de température et de pression.

*Dans une réaction chimique, en phase gazeuse, il y a toujours un rapport simple entre les volumes des gaz qui réagissent.*

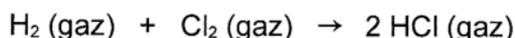
### Hypothèse d'Avogadro:

Un peu plus tard, en 1811, Avogadro proposa une hypothèse très simple pour expliquer la loi de Gay-Lussac:

*Dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de molécules.*

### Exemple:

La réaction, en phase gazeuse, de formation du chlorure d'hydrogène (gaz chlorhydrique) à partir du chlore et d'hydrogène gazeux s'écrit:



Cela signifie qu'un volume d'hydrogène réagit avec un volume de chlore pour donner deux volumes de chlorure d'hydrogène.

### Notion de mole

Une réaction chimique dépend du nombre d'atomes ou de molécules, mais pas directement de la masse des substances réagissantes.

Pour rendre compte du nombre de molécules, on a défini une unité: la mole (abrégée mol).

La masse d'une mole de substance s'obtient en faisant la somme des masses atomiques des éléments constituant la molécule.

La masse d'une mole s'exprime en grammes.

### Exemples:

Calcul de la masse d'une mole d'eau (H<sub>2</sub>O):

2 atomes d'hydrogène (H):	2 x 1	=	2
1 atome d'oxygène (O):	1 x 16	=	16
masse d'une mole d'eau (H <sub>2</sub> O):			18 g

Calcul de la masse d'une mole de sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):

2 atomes de sodium (Na):	2 x 23	=	46
1 atome de soufre (S):	1 x 32	=	32
4 atomes d'oxygène (O):	4 x 16	=	64
masse d'une mole de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :			142 g

On a utilisé, dans ces exemples, des valeurs de masses atomiques arrondies.

## **Concentration**

Pour donner la mesure de la quantité de substance dissoute, on utilise la notion de concentration. Le solvant le plus courant est l'eau (H<sub>2</sub>O).

En souvenir d'Amadeo Avogadro, on appelle "nombre d'Avogadro" le nombre de molécules contenues dans une mole de n'importe quelle substance pure ou dans 22,4 litres de n'importe quel gaz ramené aux conditions ambiantes normales.

Ce nombre est très grand; il vaut:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

La concentration s'exprime en différentes unités.

La plus utilisée, en chimie, est la concentration molaire. C'est la quantité, exprimée en moles, de substance dissoute dans un litre de solution.

La concentration molaire s'abrège mol / l ou M.

La concentration d'une substance est notée en écrivant la formule brute entre crochets.

### **Exemple:**

[NaCl] = 1 mol / l (ou 1 M) signifie que la concentration de chlorure de sodium (sel de cuisine) vaut une mole par litre de solution.

## **Equilibre chimique**

Une réaction chimique va se dérouler jusqu'à atteindre un état d'équilibre, appelé équilibre chimique.

Voici une expérience qui illustre le principe d'équilibre:

On propose aux élèves d'une classe le jeu suivant:

A chaque signal du maître (toutes les minutes par exemple), le quart des élèves qui se trouvent dans la classe sortent dans le couloir, tandis que la moitié de ceux qui sont dans le couloir reviennent en classe (on arrondit le nombre d'élèves: 2,5 donne 3).

Si l'on démarre le jeu avec une classe de 20 élèves (tous en classe), on peut construire le tableau suivant:

temps	nombre d'élèves en classe	nombre d'élèves dans le couloir
départ t = 0	20	0
t = 1 min	15	5
t = 2 min	14	6
t = 3 min	13	7
t = 4 min	14	6
t = 5 min	13	7

On aboutit ainsi à un équilibre: 13 ou 14 élèves dans la classe, 6 ou 7 dans le couloir.

### **Principe de Le Chatelier:**

Lorsque l'état d'équilibre est atteint dans une réaction chimique, les concentrations des différentes substances en présence sont stables.

Que se passe-t-il si l'on modifie, par exemple, la concentration des solutions ou la pression des gaz ou la température ?

L'équilibre va être perturbé. La Nature réagit, selon une loi découverte par Le Chatelier, de façon à établir un nouvel état d'équilibre.

Le principe de Le Chatelier s'énonce ainsi:

*Si l'on tente de modifier l'état d'équilibre d'un système, il réagit de façon à annuler l'effet de cette variation. La réaction se déplace dans le sens capable d'absorber (de compenser) la variation imposée.*

## **Thermochimie**

D'une manière générale, pour briser des liaisons chimiques, il faut de l'énergie qui peut être fournie sous différentes formes: thermique, rayonnante, électrique, mécanique.

Par contre, la formation de nouvelles liaisons s'accompagne généralement d'un dégagement d'énergie.

Pour une réaction donnée, la quantité d'énergie mise en jeu est toujours la même, mais la part d'énergie thermique dépend de la manière dont la réaction se produit.

La plupart des réactions libèrent de l'énergie thermique: ce sont les réactions exothermiques.

D'autres, moins fréquentes dans la Nature, en absorbent: ce sont les réactions endothermiques.

### **Loi de Hess:**

*La chaleur produite ou absorbée par une réaction chimique ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non des étapes intermédiaires, à condition que celle-ci soit effectuée soit à pression constante, soit à volume constant.*