

TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Cours ET2 – J. Joubert



► Plan du cours

1. Transformation vs. réaction

- 1.1. Définitions
- 1.2. Équation de réaction
- 1.3. Constante d'équilibre

2. Évolution vers l'équilibre

- 2.1. Critère d'évolution
- 2.2. Composition à l'équilibre

► Compétences spécifiques

- Écrire une équation de réaction modélisant une transformation donnée.
- Déterminer une constante d'équilibre
- Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans un état d'avancement quelconque
- Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange
- Exprimer le quotient réactionnel
- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique
- Identifier un état d'équilibre chimique
- Déterminer la composition d'un système

1. Transformation vs. réaction

1.1. Définitions

Définition : une transformation est définie par le changement d'un état initial (quelconque) à un état final (quelconque) et des conditions appliquées au système.

En chimie, le terme est le plus souvent utilisé pour un phénomène macroscopique.

Exemple :

Combustion du graphite dans l'air :

La transformation d'un système peut être modélisée par une ou plusieurs équations de réaction.

Une équation de réaction précise la **nature** des constituants physico-chimiques modifiés par la transformation et les **proportions** de ces constituants.

Exemple :

1.2. Équation de réaction

L'équation de réaction indique les proportions des constituants physico-chimiques qui sont transformés. Les proportions sont indiquées par les **nombre**s stœchiométriques.

Exemple :

Plusieurs possibilités existent pour les nombres stœchiométriques : on peut multiplier ou diviser l'équation de réaction. Il faut toujours conserver les proportions.

Exemple :

ATTENTION ! Les nombres stœchiométriques doivent être ajustés.

Exemple :

1.2. Équation de réaction (suite)

L'équation de réaction permet de prévoir les quantités de matière des constituants physico-chimiques transformés par cette réaction.

Définition : pour une réaction quelconque $0 = \sum_k \nu_k A_k$, on définit l'avancement de la réaction ξ :

$$\xi =$$

Unité de ξ : _____

Remarque : la définition de ξ est indépendante du constituant A_k .

L'avancement maximum ξ_{max} est limité par le **réactif en défaut**.

$$\xi_{max} = \min_{k \in \{réactifs\}} \left| \frac{n_{k,0}}{\nu_k} \right|$$

Exemples :

Définition : on appelle **état d'équilibre** l'état du système pour lequel il n'y a pas d'évolution spontanée des grandeurs intensives.

(définition incomplète qui sera précisée plus tard)

Propriété : à l'équilibre, ξ peut être quelconque. Il dépend des conditions de la transformation.

$$0 \leq \xi_{eq} \leq \xi_{max}$$

Exemple :

Transformation de 100 mL de solution aqueuse de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C sous 1 bar

Équation de réaction :

$$\xi_{max} = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\xi_{eq} = \underline{\hspace{2cm}}$$

Définition : on appelle **avancement volumique** la grandeur $x = \frac{\xi}{V}$ (en mol.L^{-1}).

Cette grandeur est utilisée pour les transformations à volume constant (transformations isochores) en phase liquide.

Définition : on appelle **taux d'avancement** de la réaction la grandeur $\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$ (sans unité)

Comment déterminer ξ , x ou τ ?

1.3. Constante d'équilibre

Définition : à une température donnée, une équation de réaction est associée à une grandeur sans dimension appelée **constante thermodynamique d'équilibre**, noté $K^\circ(T)$. La constante $K^\circ(T)$ détermine la position de l'équilibre (ξ_{eq}).

Propriété : pour une réaction $0 = \sum_k \nu_k A_k$

$$K^\circ =$$

La grandeur a_k est appelée **activité** du constituant physico-chimique A_k .

L'expression de l'activité dépend de la nature du constituant physico-chimique.

Expression de l'activité de quelques constituants physico-chimiques :

Constituant A_k	Activité a_k
Gaz parfait pur	$\frac{P}{P^\circ}$
Gaz parfait dans un mélange idéal	$\frac{P_k}{P^\circ}$
Soluté	$\frac{C_k}{C^\circ}$
Solvant	1
Corps condensé seul dans sa phase	1
Corps condensé dans un mélange idéal	x_k

1.3. Constante d'équilibre (suite)

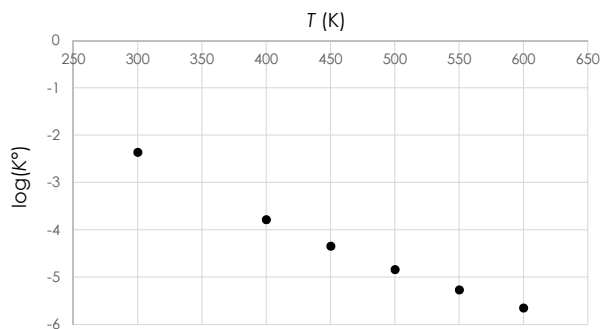
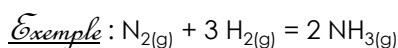
Exemples :

Quelques cas particuliers :

Produit ionique de l'eau :

Constante d'acidité :

Évolution de K° avec la température :



Remarque :

- ▶ si K° augmente quand T augmente, la réaction est **endothermique** ;
- ▶ si K° diminue quand T augmente, la réaction est **exothermique**.

1.3. Constante d'équilibre (suite)

Propriété : la constante d'équilibre $K^\circ_{(R)}$ d'une équation de réaction (R), combinaison linéaire de k équations

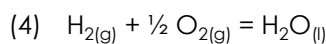
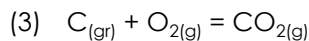
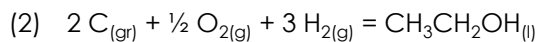
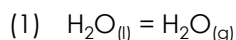
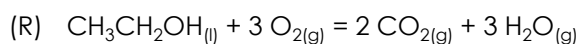
$$(R) = \sum_{i=1}^k \alpha_i (i)$$

s'exprime sous la forme :

$$K^\circ_{(R)} =$$

Remarque : cette propriété sera démontrée plus tard dans le cours de thermodynamique

Exemples :



J. JOUBERT – COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

9

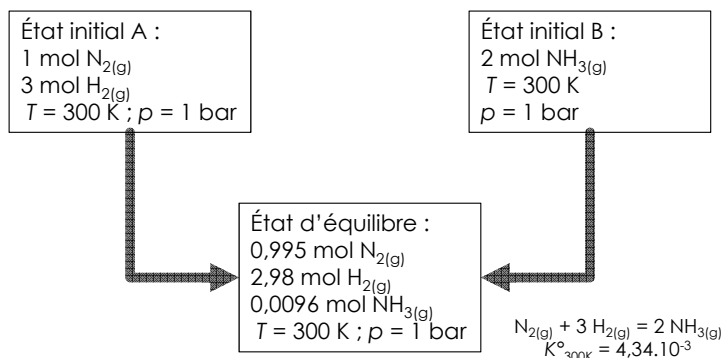
2. Évolution vers l'équilibre

2.1. Critère d'évolution

Les transformations sont **renversables** : elles peuvent se produire dans les deux sens. Le sens dépend des conditions initiales.

La transformation évolue en direction de l'équilibre.

Exemple :



Le sens réactif \rightarrow produit est appelé **sens direct**.

Le sens produit \rightarrow réactif est appelé **sens inverse** (ou indirect).

Remarque : le sens de la transformation dépend du sens d'écriture de l'équation de réaction.

Définition : Pour une équation de réaction de la forme

$$0 = \sum_k \nu_k A_k$$

On appelle **produit de réaction** (ou quotient de réaction) la grandeur sans dimension

$$Q =$$

ATTENTION ! En général $Q \neq K^\circ$

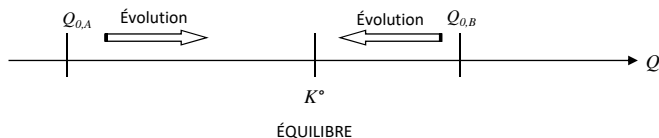
J. JOUBERT – COURS ET2 – 2. ÉVOLUTION VERS L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE

10

2.1. Critère d'évolution

Propriétés :

- ▶ Si $Q < K^\circ$, il y a une évolution dans le sens direct.
- ▶ Si $Q > K^\circ$, il y a une évolution dans le sens inverse.
- ▶ $Q_{eq} = K^\circ$



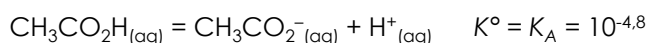
Justification :

Cas particuliers :

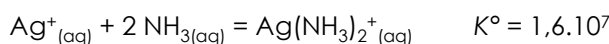
Pour une équation de réaction avec des nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles,

- ▶ si K° est très grand ($K^\circ > 10^3$), on a en général $Q \ll K^\circ : \xi \rightarrow \xi_{max}$. On dit que la réaction est **quantitative**.
- ▶ si K° est très petit ($K^\circ < 10^{-3}$), $\xi_{eq} \ll \xi_{max}$

Exemples :



$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow x_{eq} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$[\text{Ag}^+_{(aq)}]_0 = \frac{1}{2} \cdot [\text{NH}_{3(aq)}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \\ \Rightarrow x_{eq} = 0,0988 \text{ mol.L}^{-1}$$

2.2. Composition à l'équilibre

Les quantités de matière des constituants physico-chimiques sont reliées à l'avancement. On peut représenter ceci par un **tableau d'avancement** (ou bilan de matière).

Exemples :

Méthode pour trouver la composition d'un système à l'équilibre :

- ▶ Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation ;
- ▶ Évaluer sa constante d'équilibre ;
- ▶ Écrire un tableau d'avancement ;
- ▶ Reporter les expressions du tableau d'avancement dans l'expression de la constante K° ;
- ▶ Résoudre l'équation mathématique.

Remarque : pour résoudre l'équation mathématique, on peut faire des approximations (si $K^\circ \ll 1$ ou $K^\circ \gg 1$)