

TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Cours ET2 – J. Joubert, Z. Chen

- ▶ 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

- ▶ Compétences spécifiques

- ▶ 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 () à un () et des conditions appliquées au système.

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

Exemple: Combustion du **graphite** ($C_{(gr)}$) dans l'air :

État initial

État final

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

3

1.1. Définitions (suite)

La **transformation** d'un système peut être modélisée par
 équations de réaction.

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

Exemple: Combustion du **graphite** ($C_{(gr)}$) dans l'air : on peut écrire



COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

4

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 **nombres stœchiométriques**.

Exemple:

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

5

1.2. Équation de réaction (suite)

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

Exemple:



ATTENTION ! Les **nombres stœchiométriques doivent être ajustés**.

Exemple:



COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

6

1.2. Équation de réaction (suite)

L'**équation de réaction** [] 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 [] du **constituant** A_k .

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

7

1.2. Équation de réaction (suite)

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

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

Exemples :



COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

8

1.2. Équation de réaction (suite)

Définition: on appelle **état d'équilibre** l'état du système pour lequel il d'**évolution spontanée** des .
(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 : _____

$$\xi_{max} = \text{_____} \quad \xi_{eq} = \text{_____}$$

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

9

1.2. Équation de réaction (suite)

Définition: on appelle **avancement volumique** la grandeur
(en).

Cette grandeur est utilisée pour les transformations à
 (transformations) en **phase liquide**.

Définition: on appelle **taux d'avancement** de la réaction la
grandeur $\tau = \frac{\text{_____}}{\text{_____}}$

Comment déterminer ξ , x ou τ ?

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

10

1.3. Constante d'équilibre

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

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

$$K^\circ(T) =$$

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

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

11

1.3. Constante d'équilibre

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

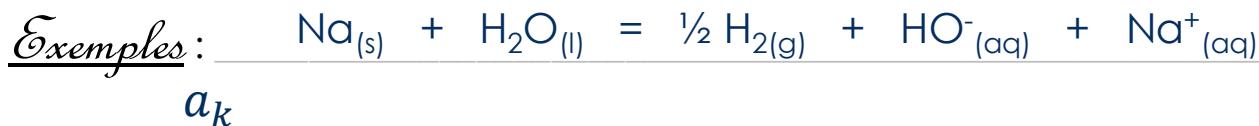
Expression de l'**activité** de quelques constituants physico-chimiques :

Constituant A_k	Activité a_k
Gaz parfait pur	<input type="text"/>
Gaz parfait dans un mélange idéal	<input type="text"/>
Soluté	<input type="text"/>
Solvant	<input type="text"/>
Corps condensé seul dans sa phase	<input type="text"/>
Corps condensé dans un mélange idéal	<input type="text"/>

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

12

1.3. Constante d'équilibre (suite)



a_k

Cas 1 : v_k

Cas 2 : v'_k

Quelques cas particuliers :

Produit ionique de l'eau :

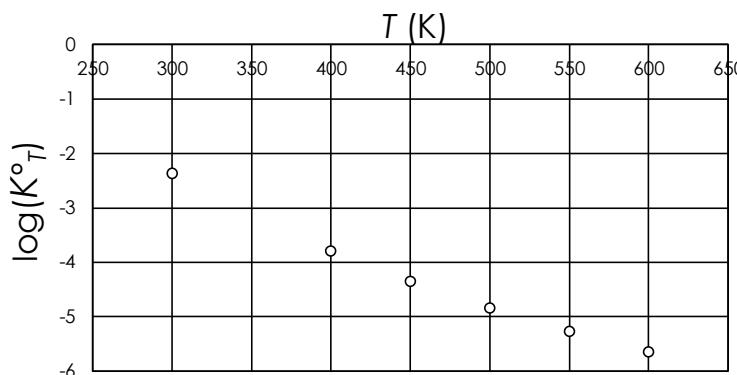
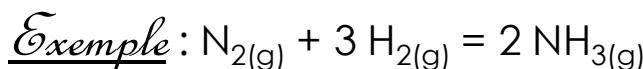
Constante d'acidité :

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

13

1.3. Constante d'équilibre (suite)

Évolution de K°_T avec la température :



Remarque:

- ▶ si K°_T quand T **augmente**, la réaction est ;
- ▶ si K°_T quand T **augmente**, la réaction est .

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

14

1.3. Constante d'équilibre (suite)

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

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

s'exprime sous la forme :

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

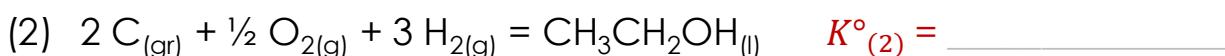
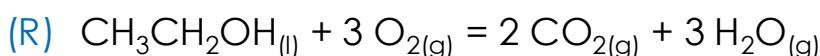
Remarque: cette propriété sera démontrée plus tard dans le cours de thermodynamique

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

15

1.3. Constante d'équilibre (suite)

Exemples :



$$(R) = (1) + (2) + (3) + (4)$$

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

COURS ET2 – 1. TRANSFORMATION VS. RÉACTION

16

2. Évolution vers l'équilibre

2.1. Critère d'évolution

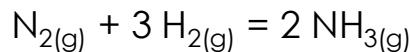
Les transformations sont : elles peuvent se produire dans les deux **sens**. Le **sens dépend** des **conditions** .

La transformation évolue en direction de .

Exemple :

État initial A :

1 mol $\text{N}_{2(\text{g})}$
3 mol $\text{H}_{2(\text{g})}$
 $T = 300 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$



$$K^\circ_{300\text{K}} = 4,34 \cdot 10^{-3}$$

État initial B :

2 mol $\text{NH}_{3(\text{g})}$
 $T = 300 \text{ K}$
 $p = 1 \text{ bar}$

État d'équilibre :
0,995 mol $\text{N}_{2(\text{g})}$
2,98 mol $\text{H}_{2(\text{g})}$
0,0096 mol $\text{NH}_{3(\text{g})}$
 $T = 300 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$

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

17

2.1. Critère d'évolution

Le sens → est appelé **sens**

Le sens → est appelé **sens** (ou).

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

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

18

2.1. Critère d'évolution

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**

$$Q_r =$$

ATTENTION ! En général $Q_r \neq K^\circ_T$

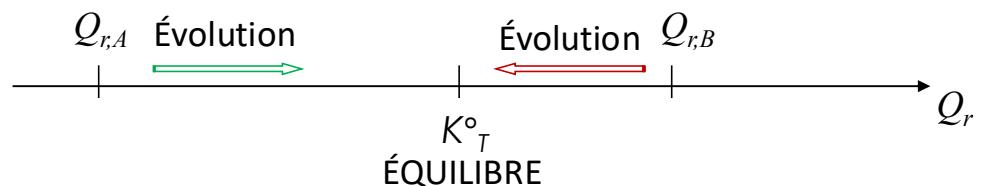
COURS ET2 – 2. ÉVOLUTION VERS L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE

19

2.1. Critère d'évolution

Propriétés :

- ▶ Si $Q_r < K^\circ_T$, il y a une **évolution** dans le **sens**
- ▶ Si $Q_r > K^\circ_T$, il y a une **évolution** dans le **sens**
- ▶



Justification :

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

20

2.1. Critère d'évolution

Cas particuliers :

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

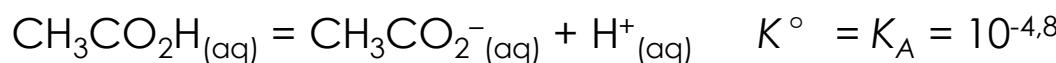
- si K° est très grand (), on a en général : .
On dit que la réaction est .
- si K° est très petit (,). On dit que la réaction est .

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

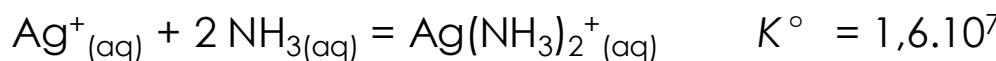
21

2.1. Critère d'évolution

Exemples :



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



$$[\text{Ag}^+(\text{aq})]_0 = \frac{1}{2} \cdot [\text{NH}_3(\text{aq})]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow x_{\text{eq}} = 0,0988 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

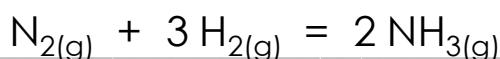
22

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:

Pour les réactions en gazeux



Pour les réactions en solution aqueuse



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

23

2.2. Composition à l'équilibre

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°_T** ;
- ▶ Résoudre l'**équation mathématique**.

Remarque: pour résoudre l'équation mathématique, on peut faire des approximations (si ou)

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

24