

## Chapitre

# Transformation chimique et équilibre chimique

## 1.1 Description d'un système isogène d'une transformation chimique

### 1.1.1 Description d'un système

- Au repos : On considère que le système est immobile
- Fermé : n'échange pas de matière avec l'extérieur mais échange d'énergie : exemple : montage au reflux/becher
- En contact avec une seule source de chaleur à température constante

### Variables pour décrire l'état physique

Température, Pression, Volume. Il suffit d'obtenir 2 des 3 pour connaître l'évolution du système

### Variables pour décrire la composition

On écrit les constituants physicochimiques, notés  $A_i$  avec leur état en indice.



#### Définition 1.1 : Fraction molaire

$$x_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{\sum n_j^{(\alpha)} = n_{tot}} \leq 1$$

avec  $\alpha$  la phase

### Phase

Pour le nombre total de mole, il faut bien calculer les quantités de matière présente dans la phase et non dans tout le milieu : pour un gaz, on ne prend que les gaz et pour un liquide qu'un liquide !



### Définition 1.2 : Grandeur intensive

Grandeur indépendante de la quantité de matière : Température, Pression, Concentration, Fraction molaire

### Définition 1.3 : Grandeur extensive

Grandeur dépendante de la quantité de matière : Quantité de matière, masse

## 1.1.2 Pression partielle

On utilise le modèle des gaz parfaits.  La pression peut indiquer des éléments stoechiométriques. 

### Théorème 1.1 : Mélange des gaz parfaits

On écrit pour chaque gaz  $i$  la même relation. Tout se passe comme si chaque gaz occupait la totalité du volume.

$$p_i V = n_i R T$$

#### Attention

Dans le modèle des gaz parfaits, les molécules n'ont pas d'influence sur les autres sauf quand elles se rentrent dedans.

#### Astuce

En effet, si la quantité de matière reste constante durant la réaction, la pression reste constante. Il faut alors que la somme des coefficients stoechiométriques des gaz soit nulle.

La pression totale  $p$  est la somme des pressions partielles  $p_i$ .

## 1.1.3 Modélisation de la transformation

On prend en compte les proportions dans lesquelles sont consommés les réactifs et sont formés les produits, les charges et les éléments

**Définition 1.4 : Écriture formelle et coefficient**

$0 = \sum \nu_i A_i$  avec  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique algébrisé de  $A_i$ . Si  $A_i$  est un produit ( $\nu_i > 0$ ) ou un réactif ( $\nu_i < 0$ ).

Écriture formelle :

## 1.1.4 Avancement d'une réaction

**Définition 1.5 : Avancement molaire**

$$\frac{n_i - (n_i)_0}{\nu_i} = \xi \iff n_i = (n_i)_0 + \nu_i \xi$$

**Définition 1.6 : Avancement volumétrique**

$$x = \frac{\xi}{V_{tot}}$$

On peut donc écrire  $[A_i] = [A_i]_0 + \nu_i x$ .

L'avancement maximal, noté  $\xi_{max} \geq 0$  est l'avancement calculé si la transformation est totale dans le sens direct.

L'avancement minimal, noté  $\xi_{min} \leq 0$  est l'avancement calculé si la transformation est totale dans le sens indirect. On peut également se servir du taux d'avancement : !

**Astuce**

Pour le trouver, on compare le rapport  $|\frac{n_0}{\nu}|$  de chaque réactif et on prend le plus petit, qui est l'avancement maximal.

**Définition 1.7 : Taux d'avancement**

$$\alpha = \frac{\xi - \xi_{min}}{\xi_{max} - \xi_{min}}$$

**Attention**

En effet, à un instant  $t$ ,  $\alpha_t = \frac{\xi_t}{\xi_{max}}$ , donc  $\xi_t = \alpha_t \xi_{max}$ . C'est utile quand on n'a pas la valeur des quantités initiales de matière.

## 1.1.5 Taux de conversion

**Taux de conversion**

Le taux de conversion  $\alpha_i$  est défini par rapport à un constituant

alors que le taux d'avancement est le même pour tous les réactifs.

Si les proportions initiales de A et de B sont différentes des proportions stoechiométriques , seul le taux de conversion du réactif minoritaire sera égal au taux d'avancement de réaction.

On peut cependant l'utiliser pour obtenir une nouvelle expression de l'avancement. On a  $\alpha_{i,t} = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}}$



### Taux de conversion

Le taux de conversion est défini par rapport à un constituant alors que le taux d'avancement est le même pour tous les réactifs. On peut cependant l'utiliser pour obtenir une nouvelle expression de l'avancement. On a  $\alpha_{i,t} = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}}$

## 1.2 Composition du système dans l'état final

### 1.2.1 Transformation totale/limitée

Dans une transformation totale, un des réactif est totalement consommé.

- dans le sens direct :  $\xi_{EF} = \xi_{max}$  et  $\alpha = 1$
- dans le sens indirect :  $\xi_{EF} = \xi_{min}$  et  $\alpha = 0$

En revanche, dans une transformation limitée, toutes les réactifs sont encore présents à l'état final :  $\xi_{min} < \xi_{EF} < \xi_{max}$  et  $0 < \alpha_{EF} < 1$

### Constante d'équilibre d'une réaction chimique

Il y a équilibre quand le milieu n'évolue plus alors que tous les réactifs et produits sont présents. Il y a un équilibre dynamique. ✓



#### Définition 2.1 : Constante d'équilibre

$$K = \prod (A_i)_{eq}^{\nu_i}$$

#### ✓ Exemple

La constante d'équilibre se calcule toujours à la fin de la réaction et n'évolue pas! (C'est le quotient de réaction qui évolue)

avec  $a(A_i)_{eq}$  est l'activité du constituant physicochimique  $A_i$  à l'équilibre et  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique algébrisé.

$A_i$	$a(A_i)$
Gaz parfait	$\frac{p_i}{p^0}$
Soluté	$\frac{C_i}{C^0}$
Solvant	1
Solide pur	1
Mélange	$x_i$

## 1.2.2 Calcul de K

On la calcule à partir des éléments de la réaction pour une température donnée et elle ne dépend pas des quantités de matière initiales.

En multipliant les réaction par des coefficients, on peut trouver le K d'une réaction avec des combinaisons linéaires. Si on a  $K_1$  pour une réaction et qu'on multiplie l'équation par 2, on a  $K_1^2$ . On écrit le K de la réaction.

Si on peut écrire l'équation de réaction (1) comme  $(2) \times n + (3) \times m$ , alors  $K(1) = K(2)^n \times K(3)^m$ .

Pour de petites valeurs, on a  $pK = -\log(K)$ .



### En pratique pour les gaz

On a :  $a = \frac{p_i}{P_0} = \frac{x_i P_t}{P_0} = \frac{n_i P_t}{n_t P_0}$ . Il faut que la pression soit en bar pour être dans la même unité que  $P_0$ .

## 1.2.3 Composition dans l'état final

Si  $K > 10^4$ , la réaction est considérée comme totale et  $\xi_{EF} = \xi_{max}$ . Si  $K < 10^{-4}$  la réaction est considérée comme totale dans le sens indirect et  $\xi_{EF} = \xi_{min}$ . Si  $K$  est entre les deux valeurs, on doit résoudre une équation.