

ÉCOLE POLYTECHNIQUE UNIVERSITAIRE DE MONTPELLIER
DÉPARTEMENT PEIP

Cours de thermochimie

Julien FAUCHER
22 octobre 2014

HLCH301

Table des matières

1	Transformations chimiques	1
1.1	Équation bilan	1
1.2	Proportions stœchiométriques	2
1.3	Évolution de la composition d'un système	2
1.3.1	Avancement de la réaction ξ ou x	2

Chapitre 1

Transformations chimiques

1.1 Équation bilan

Lorsque l'on écrit une équation bilan, il faut toujours veiller à respecter les lois de conservation de la matière :

- Conservation de la masse et donc des atomes,
- Conservation de la charge électronique totale.

On peut écrire une équation bilan de plusieurs façons. La façon la plus classique est celle où les réactifs sont à gauche de l'équation et les produits à droite. Une autre possibilité est de l'écrire comme cela :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

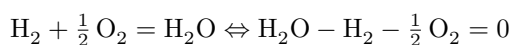
où B_i est un composant et ν_i son coefficient stœchiométrique algébrique, négatif si le composant est un réactif.

Notation : On notera les réactifs ν_i et B_i et les produits ν'_i et B'_i

En fait, on a :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 \Leftrightarrow \sum_i \nu_i B_i + \sum_i \nu'_i B'_i = 0 \Leftrightarrow \sum_i -\nu_i B_i = \sum_i \nu'_i B'_i$$

Par exemple :

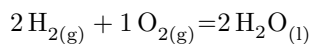


De même, pour les variations de grandeurs thermodynamique, on aura :

$$\Delta_{\text{R}} G = \sum_i \nu_i \Delta G_i$$

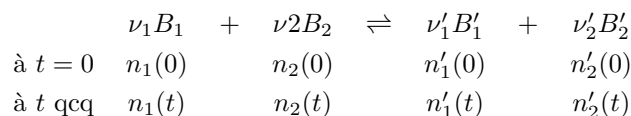
Notation : On essaiera toujours d'avoir le plus petit des coefficients stœchiométriques égal à 1

Attention : Dans une réaction chimique, il faut indiquer l'état physique des réactants, par exemple :



1.2 Proportions stœchiométriques

Soit la réaction générique et le tableau d'avancement suivants :



la réaction se produit dans des proportions stœchiométriques si on a $\frac{n_1(0)}{|\nu_1|} = \frac{n_2(0)}{|\nu_2|}$ et $\frac{n'_1(0)}{|\nu'_1|} = \frac{n'_2(0)}{|\nu'_2|}$. Si ce n'est pas le cas, le réactant pour lequel ce rapport est le plus petit est en défaut et celui pour lequel ce rapport est le plus grand est en excès.

Remarque : Le réactant en défaut est aussi appelé réactant limitant

1.3 Évolution de la composition d'un système

Dans le cas d'une réaction totale, ou réaction quantitative, à l'équilibre le réactant limitant n'existe plus qu'à l'état de traces.

Remarque : On a $\Delta_{\text{R}}G^0 = -RT \ln K_{\text{eq}}$ or

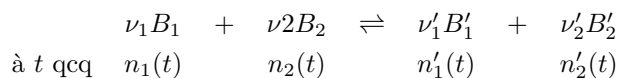
$$K_{\text{eq}} = \prod_i C_i^{\nu_i} = \frac{\prod_i C_i^{\nu'_i}}{\prod_i C_i^{\nu_i}}$$

donc, si $C_1 = 0$ alors $\Delta_{\text{R}}G^0 = \infty$

Dans le cas d'une réaction réversible, tous les réactants restent présent en quantités "visibles" à l'équilibre.

1.3.1 Avancement de la réaction ξ ou x

Soit la réaction Soit la réaction générique et le tableau d'avancement suivants :



alors on a

$$\xi(t) = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

on en déduit $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$

Glossary

avancement État de la réaction à un instant donné. i, 2

réactant Composé entrant en jeu lors d'une réaction chimique. 1, 2

réaction réversible Réaction pour laquelle tous les réactants sont présents à l'équilibre. 2

réaction totale Réaction pour laquelle le réactant limitant n'existe plus qu'à l'état de traces. 2