

ÉCOLE POLYTECHNIQUE UNIVERSITAIRE DE MONTPELLIER  
DÉPARTEMENT PEIP

---

# Cours de thermochimie

---

Julien FAUCHER  
8 décembre 2014

---

HLCH301

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Transformations chimiques</b>	<b>1</b>
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 $\xi$ ou $x$ . . . . .	2
1.3.2	Sens d'évolution . . . . .	3
1.3.3	Limites d'avancement . . . . .	3
1.3.4	Taux de conversion & coefficient de dissociation . . . . .	3



# 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 :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

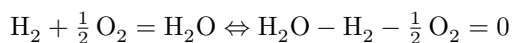
où  $B_i$  est un composant et  $\nu_i$  son coefficient stœchiométrique algébrique, négatif si le composant est un réactif.

**Notation :** On notera les réactifs  $\nu_i$  et  $B_i$  et les produits  $\nu'_i$  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 :

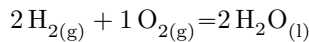


De même, pour les variations de grandeurs thermodynamique, on aura :

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

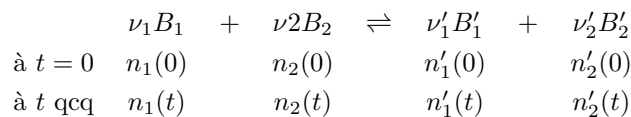
**Notation :** On essaiera toujours d'avoir le plus petit des coefficients stœchiométriques égal à 1

**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  $\Delta_{\text{r}}G^0 = -RT \ln K_{eq}$  or

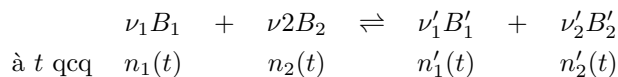
$$K_{eq} = \prod_i C_i^{\nu_i} = \frac{\prod_i C_i^{\nu'_i}}{\prod_i C_i^{\nu_i}}$$

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 $\xi$ 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  $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$

$\xi(t)$  est l'avancement de la réaction est exprimé en mole d'avancement<sup>1</sup>. On définit également l'avancement élémentaire

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

aussi appelé variable de DONDER.

### 1.3.2 Sens d'évolution

On peut déterminer le sens d'évolution d'un système thermochimique via l'avancement. En effet,

- Si  $\xi(t) > 0$  ou  $d\xi > 0$  l'avancement est "positif", le système évolue donc dans le sens direct ou sens 1 ( $\rightarrow$ ).
- Si  $\xi(t) < 0$  ou  $d\xi < 0$  l'avancement est "négatif", le système évolue donc dans le sens indirect ou sens -1 ( $\leftarrow$ ).

### 1.3.3 Limites d'avancement

On note  $\xi_{+\infty}$  la valeur théorique de l'avancement lorsque tous les réactants de la partie gauche de l'équation de réaction sont consommés. De même, on a  $\xi_{-\infty}$  la valeur lorsque tous les réactants de la partie droite sont consommés.

Notons  $t_f$  le temps tel que  $t_f - t_0$  soit la durée de la réaction. On a :

- Pour une réaction totale :  $\xi(t_f) = \xi_{\pm\infty}$  (suivant le sens de la réaction)
- Pour un équilibre :  $\xi(t_f) \in [\xi_{-\infty}; \xi_{+\infty}]$

On peut facilement calculer la valeur de  $\xi_{\pm\infty}$  en utilisant la formule de calcul de l'avancement sur le réactif limitant et avec  $n_i(t_f) = 0$ .

$$\xi_{\pm\infty} = \frac{-n_i(0)}{|\nu_i|}$$

### 1.3.4 Taux de conversion & coefficient de dissociation

Le taux de conversion  $\tau$  représente la proportion de réactant consommé à un temps  $t$  de la réaction. Il est défini par la formule :

$$\tau = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$$

ou par

$$\tau = \frac{\xi(t)}{\xi_{\pm\infty}}$$

On doit toujours avoir  $\tau \in [0; 1]$ . S'il n'y a qu'un seul réactif, le taux de conversion est appelé *coefficient de dissociation* et est noté  $\alpha$

---

1. Différent de la mole de matière



# Glossary

**avancement** État de la réaction à un instant donné. i, 2, 3

**coefficient de dissociation** Taux de conversion pour un seul réactant. 3

**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

**taux de conversion** Proportion de réactant consommé à un temps  $t$ . 3

**variable de Donder** Avancement élémentaire donné par  $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ . 3