

Chapitre TF2 : La transformation chimique

Définitions à connaître parfaitement :

□ Equation bilan algébrisée :

$\nu_j > 0$ si A_j est un **produit** et $\nu_j < 0$ si A_j est un **réactif**

□ Avancement d'une réaction :

ξ ne peut être défini qu'après avoir écrit l'équation-bilan de la réaction.

L'avancement chimique a pour expression :

$$\xi = \frac{\Delta n_j}{\nu_j} = \frac{n_j - (n_j)_0}{\nu_j} \quad (\xi \text{ s'exprime en mol}) \quad \text{soit} \quad n_j = (n_j)_0 + \underbrace{\nu_j \xi}_{\text{avancement}}$$

L'avancement chimique est une **grandeur algébrique**. Son signe indique le **sens d'évolution de la réaction** :

□ si $\xi > 0$: les produits se forment et les réactifs disparaissent ; la réaction a lieu **dans le sens direct** ($\rightarrow$) ;

□ si $\xi < 0$: les réactifs se forment et les produits disparaissent ; la réaction a lieu **dans le sens indirect** ($\leftarrow$).

□ Avancement volumique

$$\xi_V = \frac{\xi}{V} \quad (\text{en mol.m}^{-3} \text{ ou mol.L}^{-1}) \quad \text{donc} \quad [A_j] = [A_j]_0 + \nu_j \xi_V$$

□ Réactif limitant

Méthode :

On **détermine l'avancement maximal et l'espèce limitante** en recherchant la valeur de l'avancement qui annule le nombre de moles de chaque réactif R.

L'avancement $\xi_{\max}$ est alors donné par la **plus petite des valeurs de $\xi_{j, \max}$** .

□ Mélange stoechiométrique

Un mélange initial est dit stoechiométrique si les réactifs ont été mélangés dans les proportions des nombres stoechiométriques.

Pour une réaction dont l'équation bilan s'écrit : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, on aura, à condition que le volume V soit constant (auquel cas, on peut utiliser les

concentrations à l'aplace des quantités de matière) : $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$

Si les réactifs sont *introduits seuls et en quantités stœchiométriques*, ils y restent à tout instant et les produits se forment dans les proportions de leurs coefficients stœchiométriques.

□ **Taux d'avancement (ou taux de transformation)** : défini par rapport au réactif limitant. On parle aussi de taux de transformation ou de dissociation si on précise de quel réactif on parle.

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \tau \leq 1 \quad (\text{sans dimension})$$

Le taux d'avancement à l'état final représente le **rendement de la réaction**.

$$\text{rendement} = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$$

□ Relation de Guldberg et Waage ou loi d'action des masses:

$$K_{(T)}^0 = Q_{\text{eq}} = \prod_j (a_j)_{\text{eq}}^{\nu_j}$$

Une réaction telle que $K^0 > 1$ est exergonique, **thermodynamiquement favorisée**. En revanche, une réaction telle que $K^0 < 1$ est endergonique, **thermodynamiquement défavorisée** (c'est en fait la réaction inverse qui est thermodynamiquement favorisée).

□ **Quotient de réaction:**

$$Q = (a_1)^{\nu_1} \times \dots \times (a_N)^{\nu_N} = \prod_j (a_j)^{\nu_j}$$

grandeur sans dimension associée à : $0 = \sum_j \nu_j \cdot A_j$

Attention : Q varie au fur et à mesure que la réaction avance, alors que K° est une constante à une température donnée !

□ **Evolution spontanée d'un système :**

Lors d'une transformation chimique, tout système évolue vers un **état d'équilibre unique**, qui est caractérisé par une **pression**, une **température** et une **composition constantes** (indépendantes du temps) et **uniformes** (identiques en tout point). La **position de cet état d'équilibre dépend à la fois des quantités de matière introduites et des paramètres physiques**.

- Si $Q < K^0$, la réaction évolue **dans le sens direct** ($\rightarrow$) car le quotient de réaction doit augmenter.
- Si $Q > K^0$, la réaction évolue **dans le sens inverse** ($\leftarrow$) car le quotient de réaction doit diminuer.
- Si $Q = K^0$, il n'y a **pas d'évolution** car on est déjà à l'équilibre

□ **Interprétation de la valeur de K° :**

Une transformation peut être considérée comme :

- **quantitative** si le réactif limitant est en quantité infinitésimale à l'équilibre : $\xi_{\text{éq}} \approx \xi_{\text{max}}$ (c'est-à-dire $\tau_{\text{éq}} \approx 1$).
- **peu avancée** si les produits sont en quantité infinitésimale à l'équilibre ($\xi_{\text{éq}}$ proche de 0)

En pratique, on pourra supposer que la transformation est quantitative si $K^\circ > 10^3$ et peu avancée si $K^\circ < 10^{-3}$, mais **ATTENTION!**, ces hypothèses devront être vérifiées a posteriori car la position de l'équilibre dépend de K° **ET des conditions initiales** !

Lorsque le système est **monophasé** (solution aqueuse ou mélange de gaz), il y a toujours **équilibre chimique** car il reste toujours une trace du réactif limitant.

Par contre, si le réactif limitant est une phase condensée pure (solide pur ou liquide pur), il peut disparaître totalement, on est alors dans une situation **hors-équilibre chimique** : on parle de **RUPTURE d'équilibre**.