

## Chapitre 4

# TRANSFORMATION CHIMIQUE

La prévision de la composition finale de tout système physico-chimique est primordiale dans l'industrie chimique, que ce soit pour contrôler la composition d'une peinture ou pour améliorer le rendement de la synthèse d'un médicament. Cette prévision se fait en trois étapes : premièrement, décrire rigoureusement le système étudié dans son état initial ; deuxièmement, comprendre quelle transformation chimique se produit et la modéliser par une ou plusieurs réactions chimiques ; troisièmement, utiliser cette modélisation pour déterminer avec précision la composition du système à l'état final.

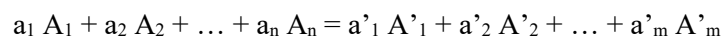
### I. Transformation chimique

A l'occasion d'une transformation chimique, il y a réorganisation des atomes d'un ou plusieurs corps. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons.

#### 1) Définition

**La transformation chimique décrit la transformation chimique ; elle informe sur la nature des réactifs (ceux qui réagissent ensemble) (on précise leur formule et leur état physique), la nature des produits (formule et état physique) et les proportions dans lesquelles les réactifs réagissent.**

**A toute réaction chimique, on associe une équation de réaction qui comporte toujours, par défaut, un signe égal entre le membre de gauche contenant les réactifs et le membre de droite contenant les produits.**



Les coefficients  $a_i$  et  $a'_i$  sont les **coefficients stoechiométriques**.

**Les espèces  $A_i$  sont les réactifs, les espèces  $A'_i$  sont les produits.**

On peut aussi écrire : 
$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

où  $\nu_i$  est un **coefficient stoechiométrique algébrique**,

$\nu_i = a'_i$  si on considère un produit et  $\nu_i = -a_i$  si on considère un réactif.

A l'issue d'une transformation chimique, le système atteint l'état final, état dans lequel les quantités de matière des réactifs et produits encore présents n'évoluent plus.

**Il existe deux types d'état final :**

- L'un, au moins, des réactifs a entièrement disparu ; la transformation est dite **totale**. Dans ce cas, on peut remplacer le signe égal de l'équation de réaction par une simple flèche ( $\rightarrow$ ).
- Réactifs et produits coexistent dans l'état final ; la transformation est dite **équilibrée**. Dans ce cas, on peut remplacer le signe égal de l'équation de réaction par une double flèche ( $\rightleftharpoons$ ).

#### 2) Composition d'un système physicochimique

**Un système physicochimique est défini par la donnée de sa composition et de l'état physique des différents corps en présence.**

**Un système est homogène s'il ne comprend qu'une phase. Sinon il est hétérogène.**

##### i) Espèces en solution liquide

Pour des espèces en solution liquide, il est habituel de travailler avec **les concentrations, rapports du nombre de moles de l'espèce considérée sur le volume de solution.**

$$C = \frac{n}{V} \text{ avec } V \text{ en L généralement.}$$

## ii) Espèces en phase gazeuse

Pour les espèces gazeuses, on introduit la **pression totale** due à tous les gaz et les pressions partielles, contributions de chacun des gaz considérés.

**La pression partielle est la pression que crée le gaz considéré s'il est tout seul dans le même volume et à la même température.**

Ainsi, si on a  $n_i$  moles de ce gaz  $i$  dans le volume  $V$  et à la température  $T$ , et en adoptant le modèle du gaz parfait, la pression créée par ce gaz est :  $P_i = \frac{n_i RT}{V}$

La pression totale vérifie :  $P = \sum_i P_i$

Notons que  $P = \sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \left( \sum_i n_i \right) \frac{RT}{V}$

Alors  $\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$

D'où :  $P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P$

On reconnaît la **fraction molaire de l'espèce  $i$**  :  $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ . Alors  $P_i = x_i P$

## II. Avancement de la transformation chimique

### 1) Avancement de la réaction chimique

Soit une réaction chimique :  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ . On peut exprimer, à tout instant  $t$ , la quantité de matière  $n_i(t)$  d'un constituant quelconque  $A_i$  d'un système siège d'une transformation chimique en fonction de **l'avancement molaire, noté  $x$  ou  $\xi$**  :

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

L'avancement s'exprime en mol.

On peut ainsi donner dans un tableau l'évolution du nombre de moles de chacun des corps en présence en fonction de l'avancement de la réaction chimique : c'est le **tableau d'avancement**.

Réaction	$a_1 A_1$	$+ a_2 A_2$	$+ a_i A_i$	$=$	$a'_1 A'_1$	$+ a'_2 A'_2$	$+ a'_j A'_j$
$t=0$	$n_{10}$	$n_{20}$	$n_{i0}$		$n'_{10}$	$n'_{20}$	$n'_{j0}$
$t$	$n_{10} - a_1 \xi$	$n_{20} - a_2 \xi$	$n_{i0} - a_i \xi$		$n'_{10} + a'_1 \xi$	$n'_{20} + a'_2 \xi$	$n'_{j0} + a'_j \xi$

Au tout début de la réaction,  $x$  est nul. Si  $x$  augmente, la réaction se produit dans le **sens direct** ; si  $x$  diminue, la réaction se produit dans le **sens indirect**.  
 **$x$  est une quantité algébrique.**

$x_{\max}$  est la plus petite valeur positive de  $x$  annulant la quantité de matière de l'un des réactif (i.e le premier réactif en défaut).

$x_{\min}$  est la plus grande valeur négative de  $x$  annulant la quantité de matière de l'un des produits (cas particulier : si au départ il n'y a pas de produit,  $x_{\min}$  est nul).

Si la réaction est totale dans le sens direct:  $\lim_{t \rightarrow \infty} x = x_{\max}$ .

Si la réaction est totale dans le sens inverse  $\lim_{t \rightarrow \infty} x = x_{\min}$ .

Dans le cas d'un équilibre,  $x_{\text{lim}} \in [x_{\min}, x_{\max}]$ .

**Exemple 1:** Synthèse de l'ammoniac à partir de diazote :  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

- Dans l'état initial, il y a  $10^{-3}$  mol de  $\text{N}_2$  et  $3 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{H}_2$ . Dans l'état final, il y a  $2 \cdot 10^{-4}$  mol de  $\text{NH}_3$ . Calculer l'avancement  $x$ .
- Calculer  $x_{\max}$  si on utilise un excès de  $\text{H}_2$ .

Pour les réactions en solution, il est plus commode d'utiliser une grandeur homogène à une concentration molaire : **l'avancement volumique**, noté encore  $x$ . Attention, ceci n'est possible que si le volume  $V$  du système reste constant tout au long de la réaction. L'avancement volumique est égal à l'avancement molaire divisé par le volume et il s'exprime donc en **mol.L<sup>-1</sup>**.

**Exemple 2 :** Transformation chimique équilibrée qui a lieu lors de la mise en solution de l'acide acétique dans l'eau.

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$	Avancement (en mol.L <sup>-1</sup> )
État initial (E.I.)	$C_0$		-		0		0	0
Instant $t$	$C_0 - x$		-		$x$		$x$	$x$
État final (E.F.)	$C_0 - x_{\text{éq}}$		-		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

## 2) Taux de conversion d'un réactif

Le **taux de conversion**,  $\tau_i$ , à l'instant  $t$ , du réactif  $A_i$  est donné par:

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

où  $\tau_i$  s'exprime en pourcentage. C'est donc le réactif consommé sur la quantité initiale.

Selon le cas  $\tau_i$  est encore appelé **degré de dissociation** ou **degré d'ionisation** (il est alors noté  $\alpha$ ).

## 3) Mélange stœchiométrique

Un mélange est stœchiométrique si les quantités de matière des réactifs dans l'état initial sont dans les proportions stœchiométriques de ces réactifs dans l'équation de la réaction.

Exemple :

Réaction	$\text{I}_2$	+	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	=	$2 \text{I}^-$	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
$t = 0$	$n_0$		$2 n_0$		0		0
$t$	$n_0 - \xi$		$2 (n_0 - \xi)$		$2 \xi$		$\xi$

A la fin de la réaction, si celle-ci est une réaction totale, il n'y a plus de réactif.

## 4) Equilibre

Un système est dit à l'équilibre quand il n'est le siège d'aucune transformation, tant physique que chimique.

**A l'équilibre chimique, l'avancement de la réaction n'évolue plus, il reste constant, tout comme les nombres de moles de chacun des corps en présence.**

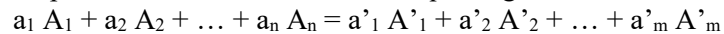
### III. Activité chimique

A chaque constituant physico-chimique, on peut associer une grandeur physique qui permettra de tenir compte de sa présence dans le système et de la manière dont il va influencer la transformation physico-chimique qu'on est susceptible d'observer dans ce dernier. On donne à cette grandeur physique le nom générique d'**activité**. **Les activités chimiques sont des grandeurs sans dimension.**

Nature du constituant $i$	Expression de $a_i$	Commentaires
Constituant d'un mélange liquide	$a_i = x_i$	$x_i$ est la fraction molaire de $i$ dans le mélange.
Soluté (supposé infiniment dilué)	$a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$	$C_i$ est la concentration molaire de $i$ en solution. $C^\circ$ est la concentration standard : $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
Gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$	$P_i$ est la pression partielle de $i$ dans le mélange gazeux. $P^\circ$ est la pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .
Solvant, liquide pur, solide pur	$a_i = 1$	Un solvant, toujours en large excès, a un comportement voisin de celui du constituant correspondant pur.

### IV. Quotient de réaction

Mettons en présence les corps  $A_1, A_2, \dots, A_n, A'_1, \dots, A'_m$ , qui réagissent entre eux selon la réaction :



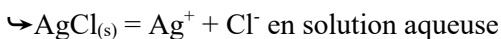
A chaque instant, on définit le **quotient de réaction** par la quantité : 
$$Q = \frac{\prod_{j=1}^m (A'_j)^{a'_j}}{\prod_{i=1}^n (A_i)^{a_i}}$$

**Le quotient de réaction est une grandeur sans unité.**

Exemples :



Comme  $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on omet le plus souvent de préciser cette concentration  $C_0$ . Gardons à l'esprit cependant que le quotient de réaction est une grandeur sans unité.



Comme le quotient de réaction dépend des quantités de matière qui varient au cours de la réaction, **le quotient de réaction est une fonction de l'avancement de la réaction chimique.**

Attention, **le quotient de réaction dépend de l'écriture de la réaction chimique.**

Exemple :



↪  $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 = \text{NH}_3$  en phase gaz

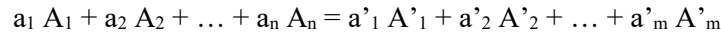
## V. Etat d'équilibre

### 1) Etat d'équilibre

Mettons en présence les corps  $A_1, A_2, \dots, A_n, A'_1, \dots, A'_m$ .

Trois cas se présentent :

- Il ne se passe rien. Aucun intérêt.
- Ils réagissent entre eux selon la réaction :



et la réaction se produit jusqu'à la disparition totale d'au moins un des corps : **La réaction est totale.**

- Ils réagissent entre eux selon la réaction précédente et les quantités de matière évoluent jusqu'à un état final où il reste une certaine quantité de chacun des corps en présence : **La réaction est dite limitée, ou équilibrée.**

### 2) Constante d'équilibre

On va s'intéresser dorénavant à ces réactions équilibrées. **A l'équilibre chimique, l'avancement de la réaction n'évolue plus, il reste constant, tout comme les nombres de moles de chacun des corps en présence.**

**Relation de Guldberg et Waage (ou loi d'action des masses, LAM) :**

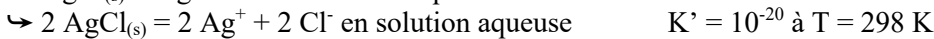
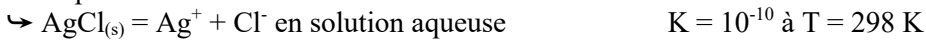
Lorsque à l'issue d'une transformation chimique, un système physico-chimique atteint l'équilibre, le quotient de réaction prend une valeur, appelée **constante d'équilibre**, notée  $K$ , qui s'exprime ainsi :

$$K = \lim_{t \rightarrow +\infty} Q = \frac{\prod_{j=1}^m (A'_j)_{eq}^{a'_j}}{\prod_{i=1}^n (A_i)_{eq}^{a_i}}, \text{ en considérant les activités chimiques à l'équilibre.}$$

Propriété : **La constante d'équilibre est une fonction de la température.**

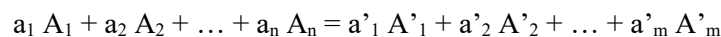
Propriété : **La constante d'équilibre dépend de l'écriture de la réaction.**

Exemple :



### 3) Evolution d'un système chimique

Mettons en présence les corps  $A_1, A_2, \dots, A_n, A'_1, \dots, A'_m$ . Ils réagissent entre eux selon la réaction supposée équilibrée :



Cet équilibre est caractérisé par sa constante d'équilibre  $K$ , pour une température donnée.

Calculons le quotient de réaction initial (pour les quantités initiales de matière),  $Q_0$ .

**Si  $Q_0 = K$ , le milieu est déjà à l'équilibre ; le système n'évolue pas.**

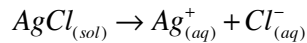
**Si  $Q_0 \neq K$ , le milieu est hors équilibre et la réaction va se produire jusqu'à l'équilibre, sauf rupture d'équilibre.**

**Enfin, si  $Q_0 < K$ , elle se fait en sens direct. Si  $Q_0 > K$ , elle se produit en sens indirect.**

#### 4) Rupture d'équilibre

**Il y a rupture d'équilibre quand un des constituants de la réaction chimique n'est pas présent dans l'état final.**

Cela arrive parfois dans les équilibres hétérogènes (présence de différents états physiques). Supposons par exemple que l'on mette  $10^{-6}$  mol de AgCl dans 1 L d'eau pure. Il se produit la réaction :

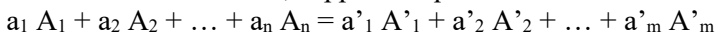


Le quotient réactionnel initial est nul, la constante d'équilibre vaut  $K = 10^{-10}$  à 25°C.

Comme  $Q_0 < K$ , la réaction se produit dans le sens direct. Quand l'avancement de la réaction est maximal, on a formé  $10^{-6}$  mol de  $\text{Ag}^{+}$  et autant de  $\text{Cl}^{-}$  ; alors  $[\text{Ag}^{+}] = [\text{Cl}^{-}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .  $Q$  a atteint sa valeur maximale sans atteindre la constante d'équilibre. Le système est en rupture d'équilibre et la réaction est totale.

#### 5) Réaction quantitative

Considérons la réaction, supposée équilibrée de constante  $K$ .



Si la constante d'équilibre est très grande ( $K \geq 10^4$  a priori), la réaction sera fortement déplacée dans le sens direct : On parle de **réaction quantitative** en sens direct.

En particulier, si la réaction a lieu en sens direct, et si sa constante de réaction est très grande, on dira que la réaction est **quasi-totale** ; elle se produit jusqu'à consommation quasi-totale du réactif limitant (il en restera toujours un petit peu cependant).

Si la constante d'équilibre est très petite ( $K \leq 10^{-4}$  a priori), elle est fortement déplacée dans le sens indirect ; la réaction est quantitative en sens indirect.

En particulier, si la réaction a lieu en sens direct, et si sa constante de réaction est très petite, on dira que la réaction est **quasi-nulle** ; la réaction ne se fait presque pas, les quantités des réactifs sont quasiment inchangées et on a formé très peu de produits.

#### 6) Détermination de l'état final

Point méthode : Comment déterminer la composition finale d'un système physico-chimique ?

- Ecrire la réaction chimique.
- Faire un tableau d'avancement – préciser sur la 1<sup>ère</sup> ligne l'état initial, préciser sur la 2<sup>nd</sup>e ligne les quantités de matière (en mol ou avec les concentrations) à un instant donné en fonction de l'avancement molaire ou de l'avancement volumique selon les cas, garder une 3<sup>ème</sup> ligne de libre.
- Constater la nature quantitative, limitée ou très peu déplacée de la transformation, soit en suivant les instructions de l'énoncé, soit en analysant la valeur de la constante d'équilibre.
- Pour la troisième ligne, trois cas se présentent :

Cas 1 : Réaction très peu avancée	x reste très petit. On peut utiliser la constante d'équilibre pour déterminer x en considérant pour simplifier que les quantités des réactifs sont inchangées.
Cas 2 : Réaction quantitative	x est le plus grand possible, il y a consommation quasi-totale du réactif limitant.
Cas 3 : Réaction équilibrée	On utilise la constante d'équilibre pour déterminer l'avancement de la réaction.

Remarque : Je ne tiens pas compte ici de la cinétique de la réaction. Il est possible d'avoir des réactions devant se produire du point de vue de leur constante de réaction (aspect thermodynamique), mais tellement lentes qu'elles ne se font pas en réalité (on parle de blocage cinétique. Voir le cours de Cinétique Chimique).