

Chapitre 3

La réaction chimique

I. Le système physico-chimique

1. Définitions
2. Description de systèmes usuels
 - 2.1 Etude d'un mélange quelconque
 - 2.2 Système gazeux
 - 2.3 Système homogène liquide

II. Transformations d'un système physico-chimique

1. Définition
2. Différents types de transformation
3. Equation bilan d'une réaction chimique
4. Etat final d'une transformation physico-chimique

III. Paramètres évolution d'une réaction chimique

1. Avancement d'une réaction
 - 1.1 Définition
 - 1.2 Avancement final
 - 1.3 Avancement volumique
2. Taux d'avancement

IV. Quotient de réaction et constante d'équilibre

1. Activité d'un constituant
2. Quotient de réaction
3. Constante d'équilibre
4. Sens d'évolution spontanée d'un système chimique



Le cours

I. Le système physico-chimique

1. Définitions

Un système correspond à l'objet ou l'ensemble d'objets étudiés, contenu(s) dans un certain domaine de l'espace délimité par une surface fermée.

Un système physico-chimique est un ensemble de constituants de natures chimiques et d'états physiques définis, pouvant évoluer selon une ou plusieurs transformations.

Un système composé d'une seule espèce chimique est un corps pur sinon c'est un mélange.

Exemples de corps purs : contenu d'une bouteille de dioxygène, le sucre, le fer, ...

Exemples de mélanges : l'eau salée, l'air, la vodka ...

Un **corps pur simple** est constitué d'un seul type d'atomes associés en molécules, tels que le dihydrogène (H_2), le dioxygène (O_2), etc.

Un **corps pur composé** est constitué de différents types d'atomes associés en molécules, ou tout autre édifice polyatomique, tels que l'eau (H_2O), le chlorure de sodium ($NaCl$), etc.

2. Description de systèmes usuels

2.1 Etude d'un mélange quelconque

- **Quantité de matière et masse d'un constituant A_i :**

La quantité de matière n_i d'un constituant A_i est liée à sa masse m_i par la relation : $m_i = n_i M_i$ où M_i est la masse molaire du constituant.

- **Fraction molaire d'un constituant A_i dans un mélange :**

On considère un mélange contenant n_1 moles de A_1 , ..., n_i moles de A_i , ..., n_N moles de A_N .

La fraction molaire du constituant A_i est définie par $y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$. $\sum_i y_i = 1$

- **Fraction massique d'un constituant A_i dans un mélange :**

On considère un mélange contenant une masse m_1 de A_1 , ..., une masse m_i de A_i , ..., une masse m_N de A_N .

La fraction massique du constituant A_i est définie par $w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$. $\sum_i w_i = 1$

Application 1

On considère 1 kg d'alcool de grain contenant de l'eau et de l'éthanol à 96 % en masse. Calculer les fractions molaires de chaque constituant. $M(H_2O) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(C_2H_6O) = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.2 Système gazeux

On adoptera souvent le **modèle du gaz parfait** pour décrire un gaz ou un mélange de gaz.

Cette partie sera détaillée dans le cours de thermodynamique.

Le modèle du gaz parfait est modèle de gaz idéal sans interaction entre molécules supposées ponctuelles.

Un gaz parfait obéit à l'équation : $PV=nRT$

- **P est la pression du gaz en Pascal (Pa),**
- **V son volume en mètre cube (m^3),**
- **n sa quantité de matière en mole (mol),**
- **T sa température en Kelvin (K) (Rappel : $T (K) = \theta (^\circ C) + 273,15$)**
- **$R=8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ la constante des gaz parfaits.**

• **Pression partielle d'un gaz :**

La pression partielle p_i du constituant gazeux A_i dans un mélange est la pression du gaz A_i s'il occupait seul tout le volume V , sous la même température.

On considère un **mélange idéal de gaz parfaits**. Un tel mélange se comporte aussi comme un gaz parfait. Ainsi :

- Pour chaque constituant A_i : $p_i V = n_i RT$.
- La pression totale du mélange est telle que : $PV = n_{total\ gaz} RT$ avec $n_{total\ gaz}$ la quantité de matière totale de gaz.

En faisant le rapport de ces 2 équations on obtient : $p_i = \frac{n_i}{n_{total\ gaz}} P$

Loi de Dalton : $p_i = y_i P$

• **Masse volumique et densité d'un gaz parfait ou d'un mélange idéal de gaz parfaits :**

- La **masse volumique** d'un gaz parfait est $\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{nRT} P = \frac{PM}{RT}$, M étant la masse molaire du gaz parfait ou du mélange idéal de gaz parfaits.
- **La densité d'un gaz ou d'un mélange de gaz** se calcule par rapport à l'air dans les mêmes conditions de pression et de température : $d = \frac{\rho(P,T)}{\rho_{air}(P,T)}$.

Pour un gaz parfait, $d = \frac{\frac{MP}{RT}}{\frac{M_{air}P}{RT}} = \frac{M}{M_{air}}$ avec $M_{air} = 29 g \cdot mol^{-1}$.

Application 2

On considère une pièce de volume $V = 10 m^3$ remplie d'air sous $T = 25^\circ C$ et $P = 1 bar$. En assimilant l'air à un mélange idéal de gaz parfaits tel que les fractions molaires de dioxygène et diazote soient respectivement 20 % et 80 %, préciser :

1. Les pressions partielles de chaque gaz.
2. Les quantités de matière respectives de chaque gaz.
3. La masse volumique du mélange. Masse molaire de l'air : $M_{air} = 29 g \cdot mol^{-1}$.

2.3 Système homogène liquide

Il s'agit généralement d'un mélange de liquides parfaitement miscibles ou bien d'une solution.

Dans une solution, on différencie le solvant des solutés : on rappelle que le solvant est le constituant en très grande quantité par rapport aux autres constituants, les solutés.

- **Concentration molaire dans un volume V :**

La concentration molaire du constituant A_i est $C_i = \frac{n_i}{V}$.

Autre notation pour la concentration molaire de A_i : $[A_i]$, usuellement en mol.L⁻¹.

- **Concentration massique dans un volume V :**

La concentration massique du constituant A_i est $C_{m,i} = \frac{m_i}{V}$.

Application 3

Une masse $m = 17,1$ g de sulfate d'aluminium solide $Al_2(SO_4)_3$ est dissoute dans un volume $V = 250$ mL d'eau. Données : Masse molaire (g.mol⁻¹) : Al = 27 ; S = 32 ; O = 16.

1. Calculer la masse molaire du sulfate d'aluminium.
2. Calculer la concentration molaire en sulfate d'aluminium apporté.
3. Ecrire l'équation de dissolution du sulfate d'aluminium dans l'eau formant des ions aluminium Al^{3+} et des ions sulfate SO_4^{2-} .
4. Calculer les concentrations molaires en ions aluminium Al^{3+} et en ions sulfate SO_4^{2-} . Comparer à la concentration en sulfate d'aluminium apporté.

- **Densité :** Pour les états condensés (liquide ou solide), c'est l'eau qui sert de référence.

$$d = \frac{\rho(P,T)}{\rho_{eau}(P,T)} \text{ avec } \rho_{eau} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ (aux conditions usuelles : } 25^\circ\text{C, 1 bar)}$$

Application 4

Une solution d'acide sulfurique fumant correspond à un titre massique en H_2SO_4 de 95 %. Calculer sa densité sachant que sa concentration molaire est de 17,8 mol.L⁻¹. On donne $M(H_2SO_4) = 98$ g.mol⁻¹.

II. Transformations d'un système physico-chimique

1. Définition

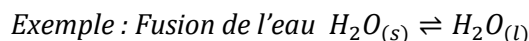
Une transformation correspond au passage du système d'un état initial (à la date $t = 0$, noté EI) à un nouvel état. On étudie généralement le passage d'un état initial à un état final (à la date t_f , noté EF).

Au cours d'une transformation, le volume, la pression, la température, la composition du système peuvent varier.

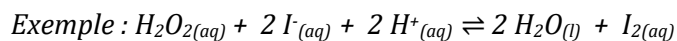
Les transformations que nous étudierons cette année concernent des systèmes fermés : systèmes qui ne peuvent échanger de matière avec l'extérieur mais peuvent échanger de l'énergie.

2. Différents types de transformation

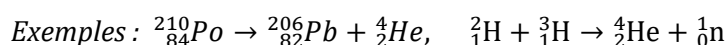
- **Les transformations physiques** correspondent à des changements d'état physique d'une espèce chimique. Durant une transformation physique, **les espèces chimiques restent les mêmes**.



- **Les transformations chimiques** (ou réactions chimiques) correspondent à des changements d'associations d'atomes, de nouvelles espèces chimiques sont formées mais **les éléments chimiques restent les mêmes**. Ces transformations concernent les liaisons entre atomes et donc les électrons de valence.



- **Les transformations nucléaires** (ou réactions nucléaires) correspondent à des modifications du noyau des atomes. Il y a donc **création de nouveaux éléments chimiques**.



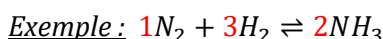
Dans la suite, on ne s'intéressera qu'aux transformations physiques ou chimiques.

3. Equation bilan d'une réaction chimique

L'équation bilan d'une réaction chimique est la traduction au niveau macroscopique de la réorganisation de la matière.

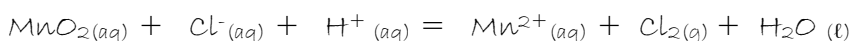
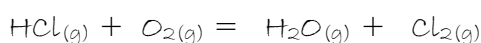
Elle fait intervenir des nombres sans dimensions, les coefficients stœchiométriques, qui indiquent les proportions molaires dans lesquelles les réactifs réagissent et les produits se forment. Ces coefficients sont tels que qu'il y a conservation de la charge et de la matière.

Les espèces consommées durant la réaction sont **les réactifs**, les espèces formées, **les produits**.



1, 2 et 3 sont les coefficients stœchiométriques. Cette équation-bilan indique que, dans le sens direct (\rightarrow), une mole de diazote réagit avec 3 moles de dihydrogène pour former 2 moles d'ammoniac, ou de façon générale que n moles de N_2 réagissent avec $3n$ moles de H_2 et $2n$ moles de NH_3 .

Application 5 : Équilibrer les réactions suivantes



Si les quantités introduites sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques, on parle de **mélange stœchiométrique** ou des **proportions stœchiométriques**. Le rapport des quantités de matières introduites est alors égal au rapport des coefficients stœchiométriques et ceci reste vrai tout au long de la transformation.

Application 6

On étudie la réaction suivante : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. On introduit 3 mol de diazote dans le réacteur. Combien doit-on introduire de dihydrogène pour être dans les proportions stœchiométriques ?

Remarque : Une équation-bilan peut être obtenue par combinaison linéaire d'autres équations-bilan.

Exemple : On considère les réactions suivantes



On remarque que (3) = (1)+(2) et que (4)=(1)-(2)

4. Etat final d'une transformation physico-chimique

L'état final d'une réaction correspond à l'état où les quantités de matières des espèces présentes n'évoluent plus au cours du temps.

Si au moins un des réactifs a disparu, le ou les réactifs sont dits limitants et la réaction est totale. Les autres réactifs sont dits en excès.

Si toutes les espèces apparaissant dans l'équation bilan sont encore présentes, on parle d'état d'équilibre. La réaction est dite limitée ou non totale.

III. Paramètres dévolution d'une réaction chimique

1. Avancement d'une réaction

1.1 Définition

Les variations des quantités de matière des espèces chimiques mises en jeu par la réaction sont **proportionnelles aux coefficients stœchiométriques**.

Pour suivre l'état d'avancement d'une réaction chimique au cours du temps, on introduit une grandeur instantanée, appelée **avancement, notée $\xi(t)$** et qui s'exprime **en mole**.

Dressons un tableau d'évolution des quantités de matière pour la réaction de synthèse de l'ammoniac :

L'avancement de la réaction est lié à la consommation du diazote de coefficient stœchiométrique égal à 1 : $\xi(t)$ correspond à la quantité consommée de diazote à l'instant t.

	$1N_2$	+	$3H_2$	=	$2NH_3$
<i>Etat initial, à t = 0</i>	$n(N_2)_0$		$n(H_2)_0$		$n(NH_3)_0$
<i>Etat quelconque, à la date t</i>	$n(N_2)(t) = n(N_2)_0 - 1\xi(t)$		$n(H_2)(t) = n(H_2)_0 - 3\xi(t)$		$n(NH_3)(t) = n(NH_3)_0 + 2\xi(t)$

On remarque que : $\xi(t) = \frac{n(N_2)(t)-n(N_2)_0}{-1} = \frac{n(H_2)(t)-n(H_2)_0}{-3} = \frac{n(NH_3)(t)-n(NH_3)_0}{2}$

On introduit la notion de coefficient stœchiométrique algébrique ν_i : positif pour les produits et négatif pour les réactifs. $\xi(t) = \frac{n_i(t)-n_i(0)}{\nu_i}$

De manière générale : la quantité de matière d'un constituant A_i est $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$.

Remarque : si la réaction, entre la date $t = 0$ et la date t s'est faite dans le sens direct \rightarrow alors $\xi(t) > 0$, sinon $\xi(t) < 0$.

1.2 Avancement final

Si la réaction est totale, il y a disparition du réactif limitant et la réaction s'arrête faute de réactif. La valeur finale ξ_f de l'avancement est égale à sa valeur maximale : $\xi_f = \xi_{max}$.

Si la réaction est limitée, le système est à l'équilibre et l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal : $\xi_f = \xi_{eq} < \xi_{max}$.

Pour déterminer l'avancement maximal, il faut identifier le réactif limitant. C'est celui qui disparaît si la réaction est totale.

Pour déterminer le réactif limitant, on cherche pour quelle valeur d'avancement chaque réactif disparaît, le réactif limitant est celui qui disparaît pour la valeur de l'avancement la plus petite.

Application 7

On étudie l'oxydation, supposée totale, du dioxyde de soufre par le dioxygène en phase gazeuse d'équation-bilan $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 SO_{3(g)}$. On assimilera l'air à un mélange 20% de dioxygène et 80% de diazote. On part à l'état initial d'un mélange équimolaire 1 mol de SO_2 + 1 mol d' O_2 .

1. Dresser un tableau d'avancement. Calculer l'avancement final.
2. Même question si l'on part d'un mélange 1 mol de SO_2 + 1 mol d'air.
3. Même question si l'on part d'un mélange 2 mol de SO_2 + 5 mol d'air.

1.3 Avancement volumique

Lorsque le volume V du mélange réactionnel est constant, on utilise les concentrations des espèces à la place des quantités de matière (ce sera le cas en solution aqueuse par exemple).

L'avancement volumique est défini par $x = \frac{\xi}{V}$ et s'exprime généralement en mol·L⁻¹.

2. Taux d'avancement

Le taux d'avancement est défini par $\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$.

Le taux d'avancement final est donc $\tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{max}}$ (appelé aussi rendement)

Si la réaction est totale alors $\tau_f = 1$ et si la réaction est limitée alors $\tau_f < 1$.

Application 8

Soit la réaction d'estérification : $CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$. On utilise un excès d'acide éthanóique. En partant de 4,60 g d'éthanol, on isole en fin de réaction 7,04 g d'éthanoate d'éthyle après distillation.

Calculer le rendement de cette estérification. On donne les masses molaires : H : 1 g.mol⁻¹, C : 12 g.mol⁻¹, O : 16 g.mol⁻¹.

IV. Quotient de réaction et constante d'équilibre

1. Activité d'un constituant

L'activité d'une espèce chimique est une grandeur sans dimension qui «quantifie l'influence» d'un constituant dans sa phase.

Nous admettrons les résultats suivants :

- Solide : $a = 1$
- Liquide seul dans sa phase : $a = 1$
- En solution diluée : $a_{\text{solvant}} = 1$ et $a_{\text{soluté}} = \frac{[\text{soluté}]}{C^0}$ où $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Mélange idéal de gaz parfaits : $a_{\text{gaz},i} = \frac{p_i}{P^0}$ où $P^0 = 1 \text{ bar}$

2. Quotient de réaction

Le quotient de réaction de l'équation-bilan générale $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots = \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$ est le nombre sans dimension :

$$Q_r = \frac{(a_{B_1})^{\beta_1} \times (a_{B_2})^{\beta_2} \times \dots}{(a_{A_1})^{\alpha_1} \times (a_{A_2})^{\alpha_2} \times \dots}$$

C'est une grandeur sans dimension qui dépend du temps et évolue au cours de la réaction.

Application 9

Exprimer le quotient de réaction des réactions suivantes :

1. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
2. $5 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8 \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 5 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
3. $2 \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

3. Constante d'équilibre

L'état final d'une réaction non totale est un état d'équilibre dans lequel toutes les espèces chimiques mises en jeu par la réaction chimique sont présentes et où leurs quantités n'évoluent plus.

Remarque : les concentrations des espèces chimiques n'évoluent plus dans le temps mais les réactions dans les deux sens continuent pourtant d'avoir lieu. En effet la vitesse d'apparition de toute espèce chimique dans un sens est alors égale à sa vitesse de disparition dans l'autre sens. L'état final d'une réaction limitée correspond donc à un équilibre dynamique.

Loi d'action des masses

L'état d'équilibre d'un système siège d'une réaction non totale est tel que le quotient de réaction est égal à une valeur indépendante de la composition initiale du système, ne dépendant que de la température T , appelée constante d'équilibre $K^\circ(T)$:

$$Q_{r,\text{éq}}(T) = K^\circ(T)$$

En pratique quand $K^\circ \geq 10^4$, la réaction peut souvent être considérée comme quasi-totale dans le sens direct (\rightarrow) et dans ce cas $\xi_f \approx \xi_{\max}$.

Méthode pour déterminer l'avancement final d'une réaction

- Si la réaction est totale ou quasi-totale $K^\circ \geq 10^4$: $\xi_f = \xi_{\max}$
 - Si la réaction est non totale ($K^\circ \leq 10^4$) : l'état final est un état d'équilibre, $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$
1. Ecrire l'équation bilan et faire un tableau d'avancement.
 2. Exprimer $Q_{r,\text{eq}}$ en fonction de ξ_{eq} à l'aide du tableau d'avancement.
 3. Résoudre l'équation $K^\circ = Q_{r,\text{eq}}$ pour obtenir ξ_{eq} .

Remarque : en solution aqueuse de volume constant, on utilisera souvent l'avancement volumique x .

4. Sens d'évolution spontanée d'un système chimique

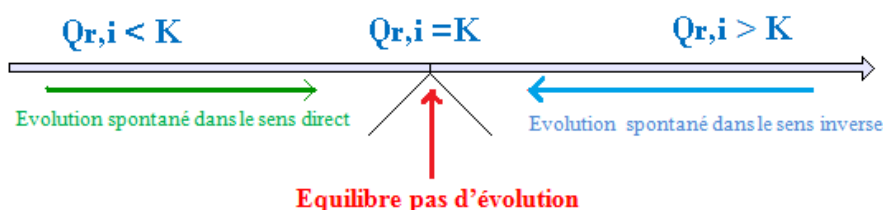
L'évolution spontanée (absence d'intervention extérieure) **d'un système physico-chimique à la température T est telle que le quotient de réaction tend à valoir $K^\circ(T)$.**

On peut alors prévoir le sens d'évolution d'un système en connaissant la valeur initiale du quotient de réaction et en la comparant à la constante d'équilibre.

- $Q_{r,i} < K^\circ$, Q_r va augmenter : on observe la formation des produits
- $Q_{r,i} > K^\circ$, Q_r va diminuer : on observe en fait la formation des réactifs !

Pour prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique à la température T, il faut comparer le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre :

- Si $Q_{r,i} < K^\circ(T)$ alors le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation ;
- Si $Q_{r,i} = K^\circ(T)$ alors le système est initialement à l'équilibre et n'évolue pas ;
- Si $Q_{r,i} > K^\circ(T)$ alors le système évolue spontanément dans le sens inverse de l'équation.



Application 10

On considère la réaction d'équation $\text{Ni}_{(s)} + \text{Pb}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{Pb}_{(s)}$ de constante d'équilibre $K^\circ = 2,7 \cdot 10^3$ à la température de l'expérience.

Dans l'état initial, un bécher contient une lame de nickel, une lame de plomb, des ions nickel de concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des ions plomb de concentration $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Le système initial est-il à l'équilibre ? Sinon dans quel sens évolue-t-il ?
2. Quel sera l'avancement final de la réaction ?