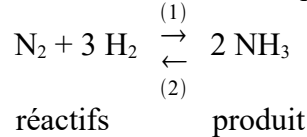


Cours S1.2 : Transformation chimique

Équation de réaction

Soit la réaction chimique de synthèse de l'ammoniac dont l'équation de réaction peut être écrite :



Dans le sens (1), la réaction a lieu dans le sens direct, N_2 et H_2 , placés à gauche, sont des réactifs et NH_3 , placé à droite, est un produit. Le sens (2) définit la réaction inverse.

Dans le cas présent la double flèche indique que la réaction peut se faire dans les deux sens, elle est dite « équilibrée ». Si la flèche est unique dans le sens direct, c'est que la réaction est totale, pas de réaction inverse.

Il existe deux autres manières d'écrire la stœchiométrie de l'équation de réaction :

- soit $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$;
- soit $0 = 2 \text{NH}_3 - \text{N}_2 - 3 \text{H}_2$.

Dans ce dernier cas, les nombres relatifs devant les espèces chimiques sont les coefficients stœchiométriques algébriques, notés généralement ν_k , ils sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

Généralisation d'une équation de réaction :

$$0 = \sum_k \nu_k B_k \quad \text{avec } \nu_k > 0, \text{ pour } B_k \text{ si c'est un produit et } \nu_k < 0, \text{ pour } B_k \text{ si c'est un réactif.}$$

N.B. : Dans une équation de réaction, on peut multiplier tous ces coefficients stœchiométriques algébriques par une même constante sans modifier la réaction chimique qui est modélisée.

Mélange stœchiométrique ou réactif limitant

Pour une équation de réaction donnée, on dit que les réactifs A et B sont dans les proportions stœchiométriques si on a : $\left(\frac{n_A}{\nu_A} = \frac{n_B}{\nu_B} \right)$

Sinon un des réactifs est limitant, on dit qu'il est en défaut, c'est lui qui limitera la formation des produits ; pour une réaction totale les réactifs non consommés totalement sont dits en excès.

Réactif en large excès

Si un réactif en excès subit une variation de sa quantité de matière de moins de 10 % au cours de la réaction, on dit qu'il est en « large excès » et dans certaines situations, pour simplifier une étude numérique, on peut être amené à supposer sa quantité de matière « constante ».

On peut vérifier que la condition à respecter pour que A soit en large excès devant B est :

$$\frac{n_A}{\nu_A} > 10 \times \frac{n_B}{\nu_B} \quad \text{que l'on note aussi } \frac{n_A}{\nu_A} \gg \frac{n_B}{\nu_B}$$

Degré d'avancement de la réaction chimique

Dans un système fermé, on définit le degré d'avancement de la réaction chimique, noté ξ , comme étant la variation du nombre de mole du constituant B_k , notée Δn_k , au cours de la réaction divisée par le coefficient stœchiométrique algébrique (v_k) dans l'équation de réaction :

$$\xi = \frac{\Delta n_k}{v_k} = \frac{n_k - (n_k)_0}{v_k} \quad \text{soit aussi : } n_k = (n_k)_0 + v_k \times \xi$$

Conséquences :

– quand $n_k = (n_k)_0 \Leftrightarrow \xi = 0$

– ξ est proportionnel à la variation de quantité de matière, il est donc exprimé en **mole** ;

– ξ dépend des coefficients stœchiométriques algébriques v_k , donc de l'écriture de l'équation de réaction ;

– la variation de n_k est proportionnelle au coefficient stœchiométrique algébrique v_k .

– si la réaction évolue dans le sens direct et si elle est totale, on peut alors déterminer la valeur

maximale de ξ , notée ξ_{\max} , quand le réactif limitant vient à disparaître : $\xi_{\max} = \frac{(n_k)_0}{|v_k|}$

– si la réaction est équilibrée, on peut alors déterminer la valeur à l'équilibre de ξ , notée ξ_{eq} , quand

la composition chimique du système ne varie plus : $\xi_{\text{eq}} = \frac{(n_k)_{\text{eq}} - (n_k)_0}{v_k} < \xi_{\max}$

Exemple : soit la formation d'ammoniac pour une réaction supposée totale :

		N_2	$+ 3 H_2$	$= 2 NH_3$
Au début	$(n_k)_0 =$	4 mol	6 mol	3 mol
En cours	$n_k =$	$(4 - \xi)$	$(6 - 3 \xi)$	$(3 + 2 \xi)$
À la fin si l'équilibre est atteint	$(n_k)_{\text{eq}} =$	$(4 - \xi_{\text{eq}})$	$(6 - 3 \xi_{\text{eq}})$	$(3 + 2 \xi_{\text{eq}})$
À la fin si la réaction est totale	$(n_k)_{\text{final}} =$	$(4 - \xi_{\max}) = 2$	$(6 - 3 \xi_{\max}) = 0$	$(3 + 2 \xi_{\max}) = 7$

Ici, le réactif limitant est H_2 et si la réaction est totale alors $\xi_{\max} = 2$ mol.

Taux d'avancement de la réaction chimique

On définit le taux d'avancement, noté τ , vis-à-vis d'un réactif limitant, il s'agit de la quantité du réactif ayant réagi ($n_0 - n_k$) sur sa quantité initiale (n_0).

On peut aussi le définir par rapport au degré d'avancement de la réaction chimique : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$

Si la réaction est totale $\tau = 1$ (ou 100%), si $\tau < 1$ (ou 100%) la réaction est équilibrée.

Si la réaction est équilibrée, mais que $\tau > 0,99$ (ou 99%), on dit que la réaction est « quasi-totale ».

Activité d'une espèce physico-chimique

C'est une grandeur **sans unité** qui permet d'apprécier le nombre de molécules d'une espèce physico-chimique, mais aussi les interactions avec les autres constituants du milieu.

Par la suite, nous limiterons les calculs aux solutions diluées et aux gaz sous faibles pressions (assimilables aux gaz parfaits). Dans ces conditions, l'activité d'un constituant A, notée $a(A)$, peut être calculée de la manière suivante :

- corps pur liquide ou solide : l'activité est égale à 1 ; $a(A_{(s)}) = 1$ ou $a(A_{(l)}) = 1$
- gaz parfait pur ou dans un mélange gazeux : l'activité est égale au rapport de la pression partielle du constituant et de la pression standard (c'est une valeur de référence, elle est notée P° et elle est égale par convention à 1 bar = 10^5 Pa) ; $a(A_{(g)}) = \frac{P(A)}{P^\circ}$ avec $P(A) = x(A) P_{\text{total}}$ (en bar)
- soluté dilué : l'activité est égale au rapport de la concentration en quantité de matière du constituant dans la solution et de la concentration de référence (elle est notée C° et elle est égale par convention à 1 mol.L⁻¹) ; $a(A_{(aq)}) = \frac{[A]}{C^\circ}$ avec $[A] = \frac{n(A)}{V_T}$ (en mol.L⁻¹)
- solvant : dans le cas de solution diluée, on l'assimile à un corps pur, son activité est prise égale à 1 ; en solution aqueuse : $a(H_2O) = 1$

Loi de l'équilibre

À la réaction équilibrée suivante possible dans les deux sens : $\alpha A + \beta B = \alpha' A' + \beta' B'$, on associe une grandeur Q_r appelée quotient de la réaction, que l'on définit en fonction des activités par :

$$Q_r = \frac{a(A')^{\alpha'} a(B')^{\beta'}}{a(A)^\alpha a(B)^\beta} = \text{variable avec } (Q_r \geq 0)$$

On démontre qu'à l'équilibre chimique les activités des différents constituants deviennent constantes et elles sont reliées par une relation appelée loi de GULDBERG-WAAGE :

$$(Q_r)_{\text{eq}} = K^\circ(T) = \frac{a(A')_{\text{eq}}^{\alpha'} a(B')_{\text{eq}}^{\beta'}}{a(A)_{\text{eq}}^\alpha a(B)_{\text{eq}}^\beta} = \text{constante d'équilibre } (K^\circ(T) > 0)$$

Au cours de la réaction chimique équilibrée, la valeur du quotient de réaction dépend du degré d'avancement.

On peut en déduire que la fonction $Q_r = f(\xi)$ évoluera vers la valeur de $K^\circ = (Q_r)_{\text{eq}} = f(\xi_{\text{eq}})$ qui est une constante à température fixée.

On peut alors donner les règles suivantes :

- si $Q_r < K^\circ$, alors la réaction se produit dans le sens direct (\rightarrow) de l'équation de réaction ;
- si $Q_r > K^\circ$, alors la réaction se produit dans le sens inverse (\leftarrow) de l'équation de réaction ;
- si $Q_r = K^\circ$, alors la réaction ne se produit pas, on est déjà à l'équilibre ; $K^\circ = (Q_r)_{\text{eq}}$

Relation entre constante d'équilibre, avancement volumique et taux de transformation

Dans les cas particuliers, où au moins un des produits est absent, la valeur initiale du quotient de réaction est nulle $(Q_r)_0 = 0$; la réaction se produit obligatoirement dans le sens direct, mais l'avancement sera plus ou moins grand en fonction, de la valeur de K° , de la stœchiométrie de l'équation de réaction et de l'état initial du système.

Pour comparer les différentes situations, il peut être nécessaire d'utiliser le taux de transformation comme dans cet exemple particulier fréquemment rencontré.

On note : $\tau = \frac{\xi_{\text{eq}}}{\xi_{\text{max}}}$ et on remarque que le volume se simplifie dans l'expression de K° .

Équation	A _(aq)	+ B _(aq)	= C _(aq)	+ D _(aq)	$K^\circ > 0$
EI (en mol.L ⁻¹)	n_0	n_0	0	0	$K^\circ = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = \frac{\xi_{\text{eq}}^2}{(n_0 - \xi_{\text{eq}})^2}$
Eq (en mol.L ⁻¹)	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}	

On doit résoudre l'équation pour trouver ξ_{eq} : $\xi_{\text{eq}} = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}} n_0$ et $\tau = \frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0} = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}}$

On voit dans cet exemple que ξ_{eq} dépend de n_0 et K° , par contre τ ne dépend que de K° . Plus K° est grand plus τ tend vers 1, ici $\tau > 0,99$ (réaction « quasi-totale ») quand $K^\circ > 10^4$.

Utilisation de python

Très souvent, on sera amené à résoudre une équation de degré $n > 1$; on peut faire une résolution numérique avec python. Dans ce cas, si une valeur initiale est nécessaire, il vaut mieux utiliser $\frac{\xi_{\text{max}}}{2}$ et le domaine d'existence de la solution sera $[0; \xi_{\text{max}}]$

Prenons un autre exemple :

Équation	A _(aq)	= C _(aq)	+ D _(aq)	$K^\circ = 10^{-2} > 0$
EI (en mol.L ⁻¹)	n_0	0	0	
Eq (en mol.L ⁻¹)	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}	

On doit résoudre une équation du second degré pour trouver ξ_{eq} . Le volume ne se simplifie pas dans ce cas et on pose $\xi_v = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V}$ et $C_0 = \frac{n_0}{V}$ et $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Comme $K^\circ = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{C^\circ[A]_{\text{eq}}} = \frac{\xi_v^2}{C^\circ(C_0 - \xi_v)} \Rightarrow \frac{\xi_v^2}{(C_0 - \xi_v)} - K^\circ = 0$ ou $\xi_v^2 + K^\circ \xi_v - K^\circ C_0 = 0$

Si $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, la valeur initiale sera $x_0 = C_0/2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (domaine d'étude $[0; C_0]$)

La fonction `fsolve` que l'on peut utiliser est comprise dans le package `scipy.optimize`. L'appel de cette fonction nécessite au minimum deux arguments, la fonction qui doit s'annuler et un point de départ de l'algorithme (x_0), estimation initiale de la solution. La solution est : $\xi_v = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.