

Chapitre 12 : La réaction chimique

Ce qu'il faut retenir...

REACTION CHIMIQUE ET EQUATION BILAN :

Une **réaction chimique** est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques sont modifiées : les espèces consommées au cours de la réaction sont appelées **réactifs** et les espèces formées sont appelées **produits**.

Le changement d'association des éléments est décrit macroscopiquement par une **équation bilan**, indépendante des quantités de matière et lors de laquelle il y a **conservation de la charge et de la matière**.

Exemple : $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{SO}_{3(g)}$

Devant la formule de chaque espèce chimique apparaît un nombre, appelé **coefficient stœchiométrique**, qui indique dans quelles proportions réagissent les réactifs et apparaissent les produits. Ce sont des nombres sans dimension et non des quantités de matière.

Proportions stœchiométriques :

Quand les quantités de matière de tous les réactifs sont proportionnelles à leurs coefficients stœchiométriques au début de la réaction, on dit que les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

AVANCEMENT D'UNE REACTION :

Les quantités formées ou consommées sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques. Le facteur commun est l'avancement ξ . **Il permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction entre son état initial et un état à l'instant t.**

Pour un constituant i (réactif ou produit) : $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$

soit $\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$ (grandeur instantanée, en mol)

- $n_i(0)$ est la quantité de matière initiale du constituant i
- $n_i(t)$ est la quantité de matière du constituant i à l'instant t,
- ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i (négatif si le constituant i est un réactif et positif si c'est un produit).

Exemple de tableau d'avancement :

	$2 \text{SO}_{2(g)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	=	$2 \text{SO}_{3(g)}$
<i>État initial : t = 0</i>	$n_{\text{SO}_2}(0)$		$n_{\text{O}_2}(0)$		$n_{\text{SO}_3}(0)$
<i>En cours : t</i>	$n_{\text{SO}_2}(0) - 2\xi$		$n_{\text{O}_2}(0) - \xi$		$n_{\text{SO}_3}(0) + 2\xi$
<i>Etat final : t_f</i>	$n_{\text{SO}_2}(0) - 2\xi_f$		$n_{\text{O}_2}(0) - \xi_f$		$n_{\text{SO}_3}(0) + 2\xi_f$

Avancement volumique d'une réaction : On est souvent amené à travailler à volume constant, on peut alors utiliser l'avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$ (en mol/L), V étant le volume du mélange réactionnel.

ACTIVITE CHIMIQUE D'UN CONSTITUANT :

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

CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIERE-Transformations de la matière

Chapitre 12 : La réaction chimique

- **Solide ou liquide seul dans sa phase: $\alpha = 1$**
- **En solution diluée : $\alpha_{\text{solvant}} = 1$ et $\alpha_{\text{soluté}} = \frac{[\text{soluté}]}{C^0}$ où $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$**
- **Mélange idéal de gaz parfaits : $\alpha_{\text{gaz},i} = \frac{p_i}{P^0}$ où $P^0 = 1 \text{ bar}$, p_i étant la pression partielle du constituant dans le mélange et $P^0 = 1 \text{ bar}$, pression standard de référence.**

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{total gaz}}} P, P : \text{pression totale du mélange gazeux}$$

QUOTIENT DE REACTION :

Equation bilan type : $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots = \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$

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

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

Exemples :

– En phase gazeuse : $2 \text{ SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{ SO}_{3(g)}$

$$Q_r = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{P^0}\right) \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{P^0}\right)^2}$$

– En solution : $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)} = \text{Ag}_{(s)} + \text{Fe}^{3+}_{(aq)}$

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C^0}\right) \times 1}{\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^0}\right) \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^0}\right)}$$

AVANCEMENT MAXIMAL ET REACTION TOTALE :

Lors d'une réaction totale, il y a disparition du réactif limitant, l'avancement final est égal à l'avancement maximal.

Les autres réactifs ne seront pas totalement consommés en fin de réaction, ils sont dits en excès. Lors d'une réaction totale, si les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, tous les réactifs disparaissent.

Détermination de l'avancement maximal :

- Ecrire l'équation bilan et faire un tableau d'avancement.
- Résoudre pour chaque réactif $n(t_f) = 0$
- Le réactif limitant est celui qui disparaît en 1^{er} (pour l'avancement le plus petit) : on en déduit ξ_{max} .

EQUILIBRE CHIMIQUE ET CONSTANTE D'EQUILIBRE :

Les produits d'une réaction limitée peuvent eux-mêmes réagir ensemble pour redonner les réactifs de départ. Cela conduit à un état d'équilibre chimique (leurs concentrations n'évoluent plus au cours du temps) dans lequel coexistent tous les réactifs et les produits dans des proportions fixées par la constante d'équilibre.

La constante d'équilibre est la valeur du quotient de réaction à l'équilibre.

$$K^0 = Q_{r,eq}$$

Grandeur sans dimension qui ne dépend que de la température.

$$\text{Taux d'avancement} : \tau = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$$

$$\text{Rendement} : r = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}}$$

EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME ET ETAT FINAL :

Tout système physico-chimique évolue spontanément vers un état final d'équilibre.

Détermination du sens spontané d'évolution : on compare $Q_r(t=0)$ et K°

- Si $Q_r(t=0) < K^\circ$: évolution dans le sens direct ($\rightarrow$)
- Si $Q_r(t=0) > K^\circ$: évolution dans le sens indirect ($\leftarrow$)

DETERMINATION DE LA COMPOSITION A L'ETAT FINAL :
(cf. fiche méthode)

- Après avoir déterminé le sens d'évolution spontanée, écrire l'équation bilan et faire un tableau d'avancement.

Si on étudie un équilibre homogène tel que $K^\circ \geq 10^4$

On fait l'hypothèse d'une réaction quasi-totale : $\xi_f \approx \xi_{\max}$.

- Identifier le réactif limitant et en déduire l'avancement maximal : $\xi_f = \xi_{\max}$

Cas général

On fait l'hypothèse que l'état final est un état d'équilibre : $\xi_f = \xi_{eq}$

- Exprimer $K^\circ = Q_{r,eq}$ en fonction de ξ_{eq} (ou x_{eq}) à l'aide du tableau d'avancement.
 - Résoudre l'équation alors obtenue pour obtenir ξ_{eq} (ou x_{eq}).

Pour des équilibres hétérogènes (cas où un des réactifs est solide par exemple) : vérifier la cohérence du résultat, attention aux ruptures d'équilibre.

Pour cela, calculer $\xi_{\max}$

-Si $\xi_{eq} \leq \xi_{\max}$: on valide notre hypothèse, $\xi_f = \xi_{eq}$

-Si $\xi_{eq} > \xi_{\max}$, l'équilibre ne peut être atteint, la réaction est totale : $\xi_f = \xi_{\max}$.