

Transformations,
approche
thermodynamique

La réaction chimique et son avancement

Chapitre 2

I - Modélisation d'une transformation physico-chimique ; équation de réaction

Rappeler la définition d'une transformation physico-chimique :

Exemple d'une transformation chimique, expérience

Protocole :

- Remplir un cristalliseur d'eau pure ; introduire quelques gouttes de phénolphtaléine ; placer le cristalliseur sous la hotte ;
- Se munir de gants et de lunettes de protection ;
- Sur une coupelle bien sèche, couper un petit morceau de sodium ; l'observer
- À l'aide d'une pince, déposer le morceau de sodium dans le cristalliseur ; recouvrir d'une vitre de plexiglas ; observer.

Décrire vos observations...

Proposer des réponses aux questions suivantes...

Combien y-a-t-il de phases au début ? à la fin ? Ces phases sont-elles des corps purs ou des mélanges ? S'agit-il d'une transformation physico-chimique ?

Une transformation chimique peut être due à une ou plusieurs réactions chimiques.

I.1 La réaction chimique

Une réaction chimique :

- **relie des espèces physico-chimiques dont les quantités varient dans des proportions définies.**
Celles dont n_i baissent sont les **réactifs**, ceux dont les n_i augmentent sont les **produits**.

- **est symbolisée par une équation de réaction (ou équation chimique ou équation bilan), où ces proportions apparaissent au travers des nombres stœchiométriques s_i précédant chaque constituant A_i .**

- **permet de faire des bilans de matière entre les instants qui nous intéressent.**

À propos de l'équation de réaction :

a) On privilégie *a priori* le **signe « = »** quand on écrit une équation de réaction
Le sens d'écriture (de gauche à droite) est appelé le sens direct de la réaction, l'autre le sens indirect.

Si on connaît le sens dans lequel la réaction évolue, on privilégie l'écriture des **réactifs à gauche et des produits à droite** (c'est-à-dire le déroulement dans le sens direct).

Exemple avec la réaction du sodium sur l'eau sans inflammation :

Exemple avec la réaction de vaporisation d'une petite quantité d'eau pendant cette transformation :

Remarque : Une réaction est en réalité la superposition de deux réactions ; celle se déroulant dans le sens direct, et celle se déroulant indirect. Le sens direct se produisant plus vite que le sens indirect, le bilan net est la baisse de la quantité de matière des réactifs et la hausse de celle des produits... et on peut modéliser le tout par une seule équation dans un sens d'écriture donné.

b) signification particulière des flèches en remplacement du « = »

Signe \rightarrow :

Signe \rightleftharpoons :

c) Pour écrire une équation, il faut ajuster les nombres stœchiométriques. Pour cela on utilise les lois de conservation :

- conservation de

- conservation de

d) Les nombres stœchiométriques sont des nombres **rationnels** (entiers ou fractions).

Leur choix n'est pas unique car, comme ils représentent des proportions, on peut tous les multiplier par un même facteur...

Si (R) est une équation symbolisant une réaction chimique, $\lambda \times (R)$ est une *autre équation possible pour symboliser cette même réaction chimique.*

Aspect pratique : Éviter des fractions avec des dénominateurs trop grands, ou des entiers que l'on pourrait simplifier...

e) Attention, un constituant physico-chimique ne peut se voir attribuer qu'un seul nombre stœchiométrique ! Autrement dit, **le même constituant ne peut jamais apparaître deux fois dans la même équation.**

Exemple : les équations des réactions de dissolution dans l'eau (exercice 2...) ne doivent pas faire apparaître l'eau !

Généralisation : nombres stœchiométriques algébriques

Un nombre stœchiométrique **algébrique** est noté ν_i et défini par :

Cela permet de généraliser une équation de réaction quelconque sous la forme :

I.2 Transformation due à plusieurs réactions chimiques simultanées

Cas de réactions parallèles (ou jumelles)

Par exemple : vaporisation d'eau en même temps que la réaction du sodium avec l'eau...

Si l'une des deux réactions (R) modifie considérablement plus les quantités de matière que l'autre (R'), on peut décider de négliger la réaction (R').

On dit alors qu'on **modélise** la transformation chimique par **une seule réaction** : (R).

Cas de réactions successives

Discuter de la réaction du sodium sur l'eau quand une inflammation s'est produite...
Que peut-on dire du dihydrogène ?..

Cas général : pas de lien de stœchiométrie entre les deux : une partie de H_2 brûle, une autre s'échappe dans l'air du labo.

Cas particulier : **si tout H_2 s'enflamme...**

N.B. On étudiera presque exclusivement dans ce chapitre des transformations que l'on peut modéliser par une seule réaction...

II - Bilan de matière ; avancement

N.B. Dans ce paragraphe, on considère le cas d'une transformation chimique modélisable par une réaction chimique unique, symbolisée par l'équation (R).

Écrire l'équation de la réaction du sodium avec l'eau produisant la vapeur d'eau (c'est-à-dire où tout le dihydrogène a brûlé) (réactifs à gauche, produits à droite) :

Faire un **tableau d'avancement** ou tableau du **bilan de matière** :

- dans l'état initial E_0 ;
- dans un état intermédiaire E_t .
- dans l'**état final** E_f , en supposant que le sodium est le réactif limitant (il a totalement disparu à la fin de la transformation)

On utilise pour cela l'**avancement de la réaction**, grandeur en moles, notée ξ , qui vaut $\xi_0 = 0$ à l'instant initial, puis qui représente la quantité de matière créée d'un constituant qui aurait un nombre stœchiométrique +1 dans l'équation de la réaction.

En déduire la **formule générale du bilan de matière** :

Lorsqu'une réaction unique a avancé de ξ , la quantité de chaque constituant se calcule par :

Jusqu'où la réaction peut-elle en principe avancer ?

Autrement dit... Quel est l'avancement maximal théorique ξ_{max} ?

Pour répondre à cette question, il est fondamental de bien comprendre la notion de **réactif limitant**.

À l'aide d'un programme Python fourni, on réalise quelques simulations...

Le réactif limitant peut être défini comme celui dont la quantité de matière s'annule la première quand on fait croître **arbitrairement** la grandeur avancement. L'avancement alors atteint est appelé « avancement maximal » et noté ξ_{max} .

Attention, bien noter que cette notion est purement théorique : rien ne dit que lorsqu'on réalise la réaction, l'avancement atteindra la valeur ξ_{max} !..

Méthode : pour déterminer quel est le réactif limitant, résoudre l'équation $n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi_{max} = 0$ pour chaque réactif. La plus petite valeur de ξ_{max} trouvée est la bonne et donne le réactif limitant !

Se pose alors une question fondamentale :

Quel est l'état final du système ? ...

... c'est-à-dire celui pour lequel la réaction s'arrête, ne peut plus évoluer spontanément. **Ce que l'on recherche, c'est l'avancement final, que l'on notera ξ_f .**

Deux situations peuvent se produire a priori :

a) Réaction rigoureusement totale

b) Réaction conduisant à un équilibre chimique

Pour prévoir dans laquelle de ces situations on va se trouver, ainsi que pour prévoir la valeur de ξ_f dans le cas d'un équilibre, il faut énoncer le critère d'évolution spontanée d'une réaction chimique, ainsi que la loi de l'équilibre chimique (ou loi de Guldberg et Waage). Ce sera le but du chapitre suivant !

Quelques compléments sur les bilans de matière :

- réactifs en **proportions stœchiométriques**.

Quand dit-on que des réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques ?

Remarque : on n'est jamais rigoureusement dans les proportions stœchiométriques, pour quelle raison ?

« Des réactifs introduits en proportions stœchiométriques le restent à chaque instant. »

Démontrer cette assertion :

Remarque : en pratique, si ξ se rapproche trop de ξ_{max} , ces proportions ne sont plus respectées. Pour quelle raison ?

- avancement volumique : **pour un système homogène à $V = Cte$** , on peut diviser toutes les cases du tableau d'avancement par V . On obtient alors dans chaque case les **concentrations** de chaque espèce (pratique pour les réactions en solution). La grandeur $x = \frac{\xi}{V}$ est alors appelée **l'avancement volumique**.

- taux d'avancement α

Le taux d'avancement est défini comme :

Pour assimiler ce paragraphe sur les bilans de matière, fondamental pour la suite, chercher les exercices 7 et 8.