

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 phénolphaléine ; 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 :

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

- 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 .

À propos de l'équation de réaction :

a) Si l'équation a uniquement pour but de connaître les proportions (peu importe le sens de la réaction), on utilise le signe « = »

Le sens d'écriture est appelé le sens direct, l'autre sens le sens indirect.

Nombres stœchiométriques algébriques ou non : voir document 9

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

b) 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)

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

Signe \rightleftharpoons :

Signe \rightarrow :

d) Pour trouver les nombres stœchiométriques quand ils sont inconnus, on utilise les lois de conservation :

- conservation de

- conservation de

e) 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...

f) 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 1...)

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...

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...**

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).

Des exemples de transformations modélisables par plusieurs réactions simultanées seront vues en exercices.

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** :

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

On utilisera 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 a 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 théorique : on fait croître l'avancement « sur le papier ». 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 le système 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 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 8 et 9.