Chimie - Chapitre 5 : 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 : $2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ SO_{3(g)}$

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 $\boxed{\xi(t) = \dfrac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}}$ (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 :

	$2\ SO_{2(g)}$	+	$O_{2(g)}$	=	$2\ SO_{3(g)}$
État initial : t = 0	$n_{SO2}(0)$		$n_{O2}(0)$		$n_{SO3}(0)$
En cours : t	$n_{SO2}(0) - 2\xi$		$n_{O2}(0) - \xi$		$n_{SO3}(0) + 2\xi$
Etat final : t_f	$n_{SO2}(0) - 2\xi_f$		$n_{O2}(0) - \xi_f$		$n_{SO3}(0) + 2\ \xi_f$

Avancement volumique d'une réaction :

On est souvent amené à travailler à volume constant, on peut alors utiliser l'avancement volumique $x = \dfrac{\xi}{V}$ (en mol/L), V étant le volume du mélange réactionnel, on fait alors un bilan de concentration : $\boxed{C_i(t) = C_i(0) + \nu_i\ x(t)}$

- $C_i(0)$ est la concentration initiale du constituant i dans le mélange réactionnel
- $C_i(t)$ est la concentration du constituant i à l'instant t dans le mélange réactionnel

ACTIVITE CHIMIQUE D'UN CONSTITUANT :

- **Constituant en solution diluée :**

  Soluté : $a_i = \frac{C_i}{C^0}$, C_i étant la concentration du constituant i et C^0 = 1 mol/L.

  Solvant : a = 1

- **Constituant gazeux dans un mélange idéal de gaz parfait :** $a_i = \frac{p_i}{P^0}$, p_i étant la pression partielle du constituant dans le mélange et P° = 1 bar, pression standard de référence.

  $p_i = y_i P$, P : pression totale du mélange gazeux et y_i : fraction molaire du constituant : $y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ (on ne somme que sur les constituants gazeux !).

- **Solide ou liquide seul dans sa phase :** a = 1

QUOTIENT DE REACTION :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Q_r est une grandeur instantanée sans dimension, a_i est l'activité du constituant à l'instant t et ν_i son coefficient stœchiométrique algébrique.

Exemples :

- *En phase gazeuse : $2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\,SO_{3(g}$*

$$Q_r = \frac{\left(\frac{p_{SO_3}}{P°}\right)^2}{\left(\frac{p_{O_2}}{P°}\right)\left(\frac{p_{SO_2}}{P°}\right)^2}$$

- *En solution : $Ag^+_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} = Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)}$*

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

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 1er : on en déduit $\xi_f = \xi_{max}$.

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 dans lequel coexistent tous les réactifs et les produits dans des proportions fixées par la constante d'équilibre.** Leurs concentrations n'évoluent plus au cours du temps.

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

$$K° = Q_{r,eq} = \prod_i (a_i)^{\nu_i}_{eq}$$

Grandeur sans dimension qui **ne dépend que de la température**.

Taux d'avancement : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$ Rendement : $r = \frac{\xi_f}{\xi_{max}}$

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 $Q_r(t=0) < K°$: évolution dans le sens direct (→)
- Si $Q_r(t=0) > K°$: évolution dans le sens indirect (←)

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

Après avoir déterminer le sens d'évolution spontanée.

- Ecrire l'équation bilan et faire un tableau d'avancement.
- Calculer la constante d'équilibre.

$K° \geq 10^4$: la réaction est quasi-totale

- On fait l'hypothèse d'une réaction totale : $\xi_f = \xi_{max}$.
- Identifier le réactif limitant et en déduire l'avancement maximal.
- $\xi_f \approx \xi_{max}$

$K° < 10^4$: la réaction est limitée

- On fait l'hypothèse que l'état final est un état d'équilibre : $\xi_f = \xi_{eq}$
- Exprimer $K° = Q_{r,eq}$ en fonction de ξ_{eq} à l'aide du tableau d'avancement.
- Résoudre l'équation alors obtenue pour obtenir ξ_{eq}.
- Vérifier la cohérence du résultat : attention aux ruptures d'équilibre dans le cas d'équilibre hétérogène ! :
  - Calculer ξ_{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 : $\xi_f = \xi_{max}$.

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