

CTM – Chapitre B

Transformation chimique

Modélisation et évolution vers un état final

I - Modélisation d'une transformation chimique

1.1 - Équation-bilan

Lors d'une transformation chimique, on assiste au réarrangement des cortèges électroniques des espèces en présence (réactifs) pour former de nouvelles espèces (produits) : au niveau microscopique, les liaisons qui assuraient la cohésion des réactifs se rompent, les éléments qui les formaient se réarrangent pour former de nouvelles espèces. Il n'y a cependant aucune modification au niveau des noyaux atomiques, ce qui permet d'écrire une loi de conservation :

Loi : Conservation des éléments

Lors d'une transformation chimique, les **éléments** sont conservés. On les retrouve donc en même quantité du côté des produits et des réactifs.

Le processus à l'échelle microscopique peut être complexe, se faisant par une succession d'étapes élémentaires décrites par un chemin réactionnel pouvant faire intervenir des espèces intermédiaires. De façon globale, cette transformation peut être modélisée par une **réaction** chimique, elle-même synthétisée par une

Définition : Équation-bilan

Remarques :

- les espèces A_1, A_2, A_3, \dots sont les **réactifs** ;
- les espèces B_1, B_2, B_3, \dots sont les **produits** ;
- les coefficients $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \beta_1, \beta_2, \dots$ sont appelés **nombres stœchiométriques**. Ils sont
 - positifs,
 - sans dimension (il ne s'agit pas de quantités de matière),
 - généralement entiers,
 - non uniques (on peut les multiplier tous par un même facteur).
- Cette équation bilan ne fait que comptabiliser les espèces réagissant et permet de vérifier la conservation des éléments, elle ne modélise en aucun cas les mécanismes réactionnels. En particulier, une espèce **spécifique**, dont la présence est nécessaire à la transformation chimique, tel un catalyseur, n'apparaît pas dans l'équation-bilan.
- L'équation-bilan doit être **équilibrée** en éléments pour traduire la conservation de ceux-ci : pour chaque élément présent, leur nombre, multiplié par les nombres stœchiométriques doit être le même du côté des réactifs et des produits.

Application : Équilibrage d'une équation-bilan

Vapocraquage du méthane On considère la réaction entre du méthane (CH_4) gazeux et de la vapeur d'eau pour former du monoxyde de carbone (CO) gazeux et du dihydrogène (H_2) gazeux. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

Formation du chlorure de sodium Du sodium solide réagit avec du dichlore gazeux pour former du chlorure de sodium (NaCl) solide. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

Comme son nom l'indique, cette équation ne représente qu'un bilan de matière, elle ne préjuge en rien de la réalité de la transformation chimique, ni de son sens. On peut ainsi la manipuler comme une égalité mathématique classique et par exemple intervertir les deux côtés de l'égalité, les réactifs devenant les produits et réciproquement. On peut également faire passer tous les « termes » du même côté, en considérant toutes les espèces comme des produits :

$$\beta_1\text{B}_1 + \beta_2\text{B}_2 + \beta_3\text{B}_3 + \cdots - \alpha_1\text{A}_1 - \alpha_2\text{A}_2 - \alpha_3\text{A}_3 - \cdots = 0$$

et remplacer les nombres stoechiométriques par les

Définition : coefficients stoechiométriques (algébriques)

avec

pour les réactifs

pour les produits

II - Évolution temporelle de la réaction

II.1 - Avancement de la réaction

On s'intéresse maintenant à l'évolution de la transformation au cours du temps. Les réactifs réagissent entre eux et disparaissent progressivement, tandis que les produits se forment et apparaissent. Chaque espèce physico-chimique D_i , qu'il s'agisse d'un réactif ou d'un produit, est caractérisée par sa quantité initiale $n_{i,0}$ et sa quantité à l'instant considéré n_i . Au niveau de la réaction en elle-même, on peut définir

Définition : Avancement de la réaction

Remarques :

- ξ est indépendant du réactif/produit choisi pour le définir ;
- ξ est homogène à une quantité de matière, il s'exprime en **moles** : $[\xi] = \text{mol}$;
- pour tout réactif ou produit, on a



- c'est une grandeur algébrique :
 - si $\xi > 0$, les réactifs sont **consommés** et les produits sont **formés** : la réaction avance, dans le sens direct,
 - si $\xi < 0$, les réactifs sont **formés** et les produits sont **consommés** : la réaction recule, ou avance dans le sens indirect.
- Pour une variation infinitésimale dn_i de la quantité des produits et réactifs, la réaction avance de façon elle-même infinitésimale avec

$$d\xi = \frac{dn_i}{\bar{\nu}_i}$$

- On définit également l'avancement volumique, noté x par $x = \frac{\xi}{V}$. x s'exprime en général en mol L^{-1} et on a également, pour une espèce D_i donnée,

$$x = \frac{C_i - C_{i,0}}{\bar{\nu}_i}$$

Cette grandeur sera essentiellement utilisé dans le cas des réactions en solution aqueuse et dans le chapitre CTM-C portant sur la cinétique des réactions.

II.2 - Tableau d'avancement

Pour caractériser l'état du mélange réactionnel à un instant donné, on établit un **tableau d'avancement** qui synthétise les quantités de matière des différentes espèces présentes. La première ligne de ce tableau correspond à l'équation-bilan de la réaction, les lignes suivantes les quantités de matière présentes. On y fait en général figurer l'état initial (EI), l'état courant (EC) et éventuellement l'état final (EF) dans lequel la réaction est terminée et n'avance plus.

Par exemple, pour une réaction avec 2 réactifs et 2 produits, cela donnerait :

Remarques :

- dans le cas où des valeurs numériques sont utilisées dans le tableau d'avancement au lieu d'expressions littérales, il est absolument nécessaire de bien préciser l'unité utilisée ;
- dans le cas de réactions en solutions aqueuses, on établira de façon préférentielle un tableau d'avancement *volumique* : l'avancement ξ sera remplacé par l'avancement volumique x et les quantités de matière n_i par les concentrations C_i ;

- dans le cas de réactions en phase gazeuse, on ajoutera une dernière colonne au tableau d'avancement comptabilisant la quantité totale de matière sous forme gazeuse.

Application : Construction d'un tableau d'avancement

Vapocraquage du méthane Établir le tableau d'avancement de la réaction de vapocraquage du méthane en faisant apparaître trois lignes : une pour l'état initial, une pour l'état courant caractérisé par un avancement ξ et une à un instant t_0 caractérisé par $\xi(t_0) = \xi_0 = 1 \text{ mol}$. On donne les quantités de matière dans l'état initial, exprimées en moles :



II.3 - Avancement maximal

Ici, nous supposerons que la réaction avance dans le sens *direct*, et donc $\xi > 0$. Un raisonnement similaire pourra être tenu, à quelques ajustements près, si la réaction recule ($\xi < 0$).

Pour chaque réactif A_i , présent avec une quantité initiale $n_{i,0}$, on peut définir un *avancement maximal relatif au réactif* $\xi_{i,\max}$ par



Une fois cet avancement atteint, la quantité restante du réactif A_i est $n_i = 0$. Le réactif n'étant plus présent, la réaction ne peut plus avancer.

Pour la réaction elle-même, on définit

Définition : Avancement maximal

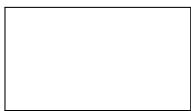


Le réactif qui atteint se maximum est appelé **réactif limitant**.

Remarques :

- Une réaction est **totale** si $\xi_f = \xi_{\max}$. Le réactif limitant a alors totalement disparu.
- Si plusieurs réactifs atteignent simultanément leur avancement maximal, on peut avoir plusieurs réactifs limitants.
- Un mélange en **proportions stoechiométriques** est un mélange dans lequel les proportions des quantités initiales des réactifs correspondent à leurs coefficients stoechiométriques : $\frac{n_{i,0}}{\alpha_i}$ est identique pour tous les réactifs. Tous les réactifs sont alors les réactifs limitants.

- On définit le rendement η de la réaction par



On a évidemment $[\eta] = 1$ et $0 \leq \eta \leq 1$.

Application : Rendement d'une réaction

Formation de l'ammoniac On considère la réaction entre du diazote gazeux et du dihydrogène gazeux pour former de l'ammoniac (NH_3) gazeux. On part d'un mélange équimolaire et on observe une augmentation de 50 % de la quantité d'ammoniac à l'état final.

Déterminer le rendement de la réaction $\eta = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$.

III - Évolution vers un état final

Dans cette partie, nous considérons une transformation chimique, modélisée par une équation-bilan, et un milieu réactionnel initial quelconque : il peut contenir à la fois des réactifs et des produits. Nous allons chercher à répondre aux questions suivantes :

- Dans quel sens évolue le milieu réactionnel ? La réaction avance ou recule ?
- Quel est l'état final du mélange ? La réaction est-elle totale, elle s'arrête une fois le réactif limitant totalement consommé ou bien est-elle équilibrée, elle s'arrête avant et tous les réactifs sont encore présents dans l'état final ?

III.1 - Activité chimique d'un constituant physico-chimique

Pour toute élément physico-chimique, on définit une grandeur thermodynamique sans dimension (et donc sans unité) nommée activité chimique et notée a dont la définition dépend de l'état physique de l'élément :

Définition : Activité chimique

- pour un gaz B :

où P_B est la pression partielle de B et

P° est une pression de référence nommée **pression standard** dont la valeur est fixée conventionnellement à $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

- pour un solide ou un liquide pur (*i.e.* phase condensée) :

Pour une espèce non présente (produit absent du mélange initial ou réactif limitant ayant été totalement consommé), on aura $a = 0$.

- pour une solution (*i.e.* mélange liquide avec une espèce ultra-majoritaire (solvant) et des espèces ultra-minoritaires (solutés)) :
 - pour le solvant :

- pour un soluté B :

où C_B est la concentration molaire de B et

C° est une concentration de référence nommée **concentration standard** dont la valeur est fixée conventionnellement à $C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1} = 10^3 \text{ mol m}^{-3}$

Remarque : on notera souvent, pour un soluté B, $C_B = [B]$, on aura alors $a_B = \frac{[B]}{C^\circ}$.

III.2 - Quotient de réaction

On considère une transformation chimique, modélisée par une équation-bilan faisant intervenir les espèces D_i , d'activité a_i , avec des coefficients stoechiométriques $\bar{\nu}_i$ ou les réactifs A_j , d'activité a_j , avec des nombres stoechiométriques α_j et les produits B_k , d'activité a_k , avec des nombres stoechiométriques β_k . On définit le

Définition : Quotient réactionnel

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction (dans le sens direct ou indirect), les espèces sont consommées, et leur activité diminue, ou produites, et leur activité augmente. De façon générale, le quotient réactionnel dépend de l'avancement de la réaction, on pourra écrire $Q_r(\xi)$ et on aura

- si la réaction avance, a_k augmente et a_j diminue : Q_r augmente ;
- si la réaction recule, a_k diminue et a_j augmente : Q_r diminue.

Vocabulaire : selon l'avancement actuel de la réaction, on parlera de

- quotient réactionnel initial dans l'état initial : $Q_{r,i} = Q_r(\xi_i = 0)$;
- quotient réactionnel final dans l'état final : $Q_{r,f} = Q_r(\xi_f)$;
- quotient réactionnel à l'équilibre dans le cas où un équilibre est atteint : $Q_{r,eq} = Q_r(\xi_{eq})$.

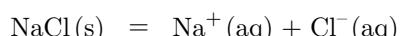
Application : Expression d'un quotient réactionnel

Synthèse de l'ammoniac On considère la réaction entre le dihydrogène et le diazote gazeux pour former de l'ammoniac gazeux. Exprimer le quotient réactionnel de la réaction en fonction des activités des espèces, puis en fonction des pressions partielles.

Décomposition du carbonate de calcium Le carbonate de Calcium CaCO_3 solide peut, dans certaines conditions se décomposer pour former de l'oxyde de calcium CaO solide et du dioxyde de carbone gazeux. Exprimer le quotient réactionnel de la réaction en fonction des activités des espèces, puis en fonction de la pression partielle en CO_2 en supposant que les espèces solides restent présentes en tout instant de la transformation.

Remarque : si les activités des espèces ne s'écrivent qu'en fonction des concentrations (par exemple dissolution d'un solide en phase aqueuse ou réaction en phase aqueuse, on pourra omettre la concentration standard C° dans l'expression du quotient réactionnel, à condition d'exprimer toutes les concentration en mol L^{-1} .

Exemple : dissolution du sel



On pourra écrire $Q_r = [\text{Na}^+] [\text{Cl}^-]$

III.3 - Équilibre chimique

On constate expérimentalement que *certain*s systèmes physico-chimiques évoluent suite à des transformations chimiques pour aboutir à un état final, dans lequel le système n'évolue plus, alors que toutes les espèces engagées (produits et réactifs) sont encore présents. On dit alors que l'état final correspond à un équilibre chimique.

En 1864, les norvégiens GULDBERG et WAAGE découvrent que le quotient réactionnel évolue jusqu'à atteindre une certaine valeur caractéristique de la réaction, appelée constante d'équilibre et notée K° . On en déduit la loi suivante :

Loi : d'action de masse (LAM)

(ou relation de GULDBERG et WAAGE)

À l'équilibre

K° est une grandeur thermodynamique caractéristique de la réaction considérée. On admet la propriété suivante :

Propriété : Constante d'équilibre

Pour une réaction donnée, le seul paramètre physico-chimique susceptible de modifier la constante d'équilibre K° est la température



Détermination du sens d'évolution de la réaction

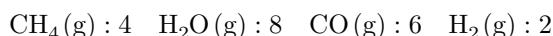
Comme on l'a vu, le quotient réactionnel se modifie pour se rapprocher de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$. On peut donc en déduire, pour un mélange initial caractérisé par son quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$, le sens d'évolution de la réaction :

Loi : Sens d'évolution

- si $Q_{r,i} < K^\circ(T)$: Q_r augmente, la réaction avance dans le sens **direct** (formation des produits, consommation des réactifs) ;
- si $Q_{r,i} > K^\circ(T)$: Q_r diminue, la réaction avance dans le sens **inverse** (formation des réactifs, consommation des produits).

Application : Déterminer le sens du réaction

Vapocraquage du méthane On considère la réaction de vapocraquage du méthane réalisée en conditions industrielles ($T = 950^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$). dont la constante d'équilibre vaut $K^\circ = 10,6 \cdot 10^3$. On donne les quantités de matière dans l'état initial, exprimées en moles :



Déterminer le sens d'avancement de la réaction.

III.4 - Détermination de l'état final

a - Différents types de réactions

Lorsque la composition du mélange n'évolue plus, on considère que la réaction est achevée et que le système a atteint son état final, on a alors $\xi = \xi_f$. Selon la nature du mélange dans cet état final, on distingue plusieurs cas :

- **Réaction totale** : le réactif limitant a entièrement disparu. La réaction s'arrête donc par manque de « carburant ». On a $\xi_f = \xi_{\max}$ et l'équation-bilan s'écrit avec le symbole \rightarrow plutôt que $=$. La composition finale du mélange se déduit d'un bilan de matière, établi à partir du tableau d'avancement et de la valeur connue de l'avancement final ($\xi_f = \xi_{\max}$).
- **Réaction équilibrée** : la réaction s'arrête alors que tous les constituants sont encore présents. On a $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ et l'équation-bilan peut s'écrire avec le symbole \rightleftharpoons . La composition finale est déterminée par un bilan de matière en utilisant $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$. La valeur de ξ_{eq} est obtenue grâce à la loi d'action de masse, qui conduit généralement à la résolution d'une équation

polynomiale de degré n . Pour $n > 2$, cette résolution ne peut être effectuée analytiquement : on recourt alors à des méthodes numériques pour calculer ξ_{eq} puis en déduire la composition finale du mélange.

- **Réaction quasi-totale** ou **quantitative** : il s'agit d'une réaction équilibrée dont l'équilibre est très fortement déplacé vers la formation des produits. On a alors $\xi_f = \xi_{\text{eq}} \lesssim \xi_{\text{max}}$.

Le réactif limitant subsiste en quantité très faible : $n_{f,\text{lim}} \approx 0$ mais $n_{f,\text{lim}} \neq 0$. Pour toutes les espèces à l'*exception du réactif limitant*, on peut faire l'approximation $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ afin de déterminer leurs quantités finales à partir des quantités initiales et du tableau d'avancement. Pour le réactif limitant, on applique la loi d'action de masse, qui conduit en général à une équation simple à résoudre.

De façon générale, pour pouvoir considérer la réaction comme quasi-totale, il faut que $K^\circ \gg 1$. De façon conventionnelle, on considérera

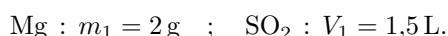
Propriété : Réaction quasi-totale

Une réaction peut être considérée comme quasi-totale si

La condition $Q_{r,i} \approx 0$ permet de vérifier que le mélange initial est loin de l'équilibre : si $Q_{r,i} = K^\circ$, le mélange est déjà à l'équilibre et on ne peut évidemment plus considérer la réaction comme quasi-totale, même si $K^\circ \gg 1$.

Application : Déterminer l'état final d'une réaction totale

On considère la réaction entre du magnésium (Mg) solide et du dioxyde de soufre (SO₂) gazeux pour former de l'oxyde de magnésium (MgO) et du soufre (S) solides. On donne dans l'état initial



On donne les masses molaires suivantes, exprimées en g mol⁻¹ : $M_{\text{O}} = 16$, $M_{\text{S}} = 32$, $M_{\text{Mg}} = 24,3$ ainsi que le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions de l'expérience $V_m = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$.

On admet que la réaction est totale, déterminer le réactif limitant, l'avancement final et les quantités de matière dans l'état final

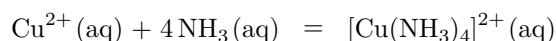
Application : Déterminer l'état final d'une réaction équilibrée

Hydratation de l'éthylène On considère la réaction, en phase gazeuse, entre de l'éthylène (C_2H_4) et de la vapeur d'eau pour former de l'éthanol (C_2H_5OH). À $T = 573\text{ K}$, la constante d'équilibre de cette réaction est $K^\circ = 4,0 \cdot 10^{-3}$. On part d'un mélange équimolaire et on maintient une pression constante $P = 70\text{ bar}$ pendant toute la réaction.

Déterminer le sens de la réaction et l'état final (avancement final et quantités de matière).

Application : Déterminer l'état final d'une réaction quasi-totale

Réaction de complexation Dans un bêcher contenant 20 mL d'ammoniaque (solution aqueuse d'ammoniac) à la concentration $c_0 = 1,0\text{ mol L}^{-1}$, on ajoute 30 mL d'une solution aqueuse d'ions Cu^{2+} à la concentration $c_1 = 0,010\text{ mol L}^{-1}$. Une réaction de complexation a lieu dont l'équation-bilan est



La réaction a lieu à la température $T = 298\text{ K}$ à laquelle la constante d'équilibre de la réaction est $K^\circ = 10^{12,6}$.

Établir un tableau d'avancement volumique et déterminer les concentrations des différentes espèces dans l'état final.

b - Système monophasé

Dans le cas d'un système monophasé (mélange gazeux ou solution), les activités s'expriment à partir des pressions partielles P_i et/ou des concentrations C_i , qui dépendent elles-même des quantités de matière n_i .

Le quotient réactionnel Q_r varie donc de façon continue : si on considère par exemple une réaction avançant dans le sens direct Q_r augmente de façon continue à partir de la valeur initiale $Q_{r,i} < K^\circ$.

Lorsque $\xi \rightarrow \xi_{\max}$, l'activité du réactif limitant tend, de façon continue, vers 0 et donc Q_r tend, de façon continue également, vers $+\infty$. Il arrivera donc nécessairement avant cela un instant où $Q_r = K^\circ$: à ce moment, la réaction s'arrête, avant que le réactif limitant ne soit totalement consommé.

Propriété : Réaction en milieu monophasé

Une réaction chimique en milieu monophasé mène nécessairement à un équilibre.

Remarque : ce résultat peut se généraliser à un mélange gaz/solution.

c - Système polyphasé

Dans un système polyphasé, si l'un des réactifs est une phase condensée (solide ou liquide pur), son activité ne dépend pas de la quantité de matière ni de l'avancement ξ :

$$a = 1 \quad \text{si le réactif est présent} \quad ; \quad a = 0 \quad \text{si le réactif est absent}.$$

Ainsi, l'activité de ce réactif peut changer de façon discontinue. Il en résulte que le quotient réactionnel Q_r présente également une discontinuité : juste avant la disparition du réactif limitant, Q_r reste fini, mais dès que ce réactif a disparu, Q_r n'est plus défini.

Deux situations peuvent alors se produire :

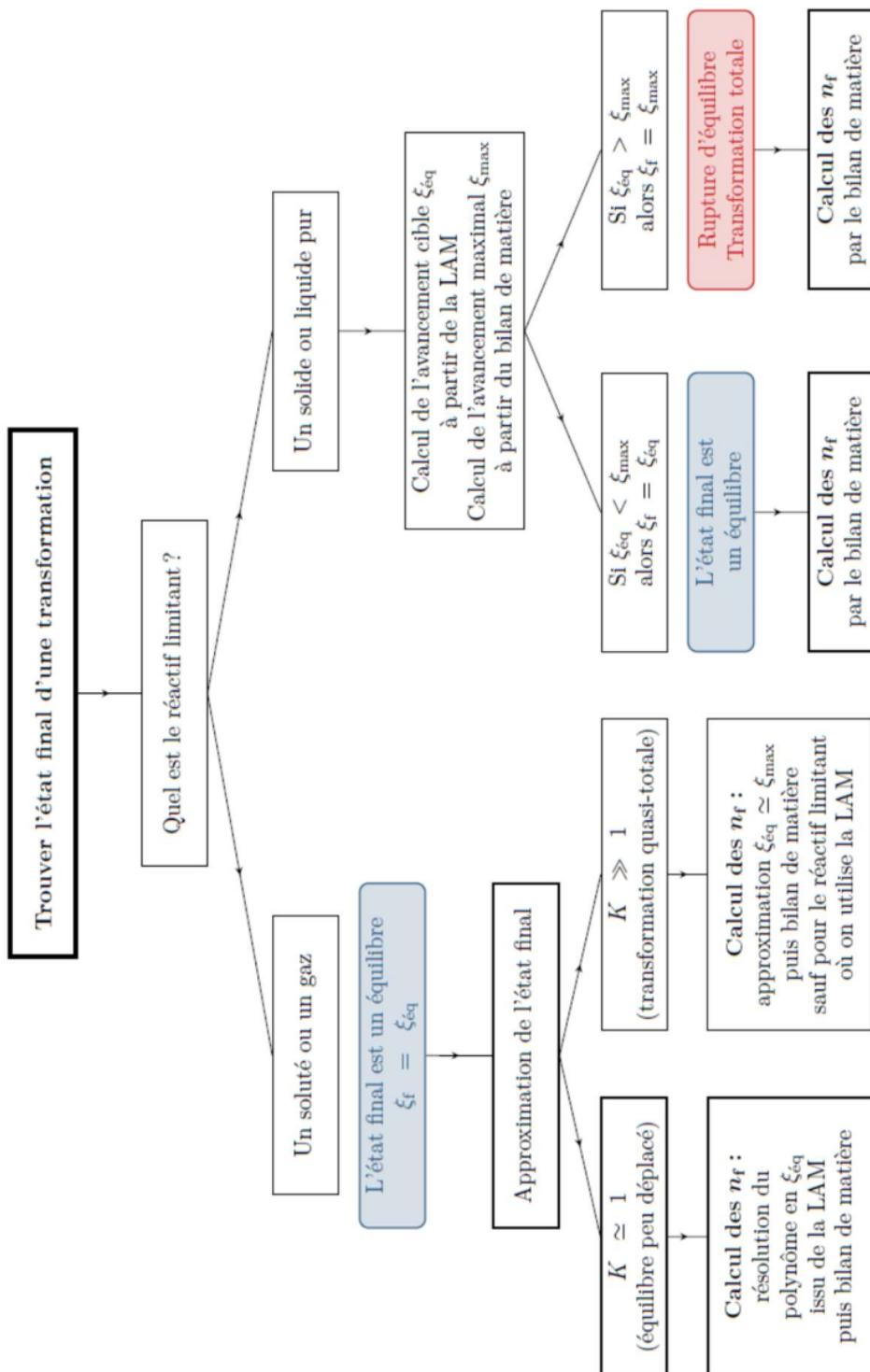
- **Équilibre atteint en premier** : la réaction s'arrête alors que le réactif condensé est encore présent. L'état final est un équilibre et on a $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$.
- **Disparition du réactif en premier** : le réactif limitant disparaît avant que Q_r n'atteigne K° . La réaction s'arrête immédiatement : on parle de **rupture d'équilibre**, et l'on a $\xi_f = \xi_{\max}$.

Pour discriminer entre ces deux scénarios possibles, on applique la méthode suivante :

- On détermine ξ_{\max} à partir du mélange initial.
- on fait l'hypothèse que l'équilibre est atteint. On détermine alors un avancement **cible** ξ^* par la loi d'action de masse (LAM) : $Q_r(\xi^*) = K^\circ$.
- si $\xi^* < \xi_{\max}$, l'hypothèse est validée, l'état final est un équilibre et $\xi_f = \xi^* = \xi_{\text{eq}}$,
- sinon il y a rupture d'équilibre, la réaction est totale et $\xi_f = \xi_{\max}$.

d - Synthèse : détermination de l'état final

Nous allons maintenant rassembler les différentes méthodes vues précédemment afin de disposer d'une procédure claire pour déterminer l'état final d'un système chimique. Cette synthèse sera présentée sous forme d'un organigramme, permettant de visualiser les étapes logiques du raisonnement.



D'après E. Thibierge