

TRANSFORMATION ET REACTION CHIMIQUE

A. Transformation ou réaction ?

Le nouveau programme de chimie du lycée nous demande de différencier la transformation chimique, de la réaction chimique. Pour que l'élève puisse appréhender la différence, il nous faut faire un gros effort de rigueur dans le vocabulaire que nous employons.

- La **transformation** chimique est l'évolution du système chimique observée au niveau **macroscopique**. La transformation est **orientée**.
- Elle est modélisée par une **réaction** chimique, qui rend compte des interactions ayant lieu entre les entités chimiques au niveau **microscopique**. La réaction n'est pas orientée.

La réaction chimique est associée à la transformation. L'équation chimique symbolise la réaction chimique. .

A bannir : équation bilan (mélange de l'état microscopique et macroscopique)

B. Les outils liés à la réaction chimique

- L'écriture de l'équation chimique de la réaction

Utilisation du signe =

Dans ce programme, l'utilisation du signe égal pour symboliser la réaction chimique est préconisée, même dans le cas de transformation totale. Si cette écriture ne présume pas du sens dans lequel se fera la transformation (la réaction n'est pas orientée), il est important de remarquer qu'il vaut mieux pour nous écrire l'équation chimique dans le sens où la transformation se produit.

En effet, si on écrit l'équation en sens inverse, l'avancement sera alors forcément négatif. (L'algèbrisation de l'avancement n'est pas prévu dans le programme.)

Le tableau descriptif de la transformation ayant effectivement lieu entre les réactifs A et B, avec une équation écrite à l'envers est le suivant :

Equation chimique		c C	d D	= a A	+ b B
Etat	Avancement				
Initial	x=0	n(C) _i	n(D) _i	n(A) _i	n(B) _i
En cours	x	n(C) _i - c.x	n(D) _i - d.x	n(A) _i +a.x	n(B) _i +b.x

A étant réactif, sa quantité doit donc diminuer. Or $n(A)_i + a.x$ ne peut diminuer que si x est négatif.

En cinétique, la vitesse d'une réaction étant définie en fonction de l'avancement, on aboutirait alors à une vitesse de réaction négative. Comment le justifier ?

Ce n'est qu'en fin d'année que l'élève pourra ,en comparant Q_r et K , trouver le sens d'évolution du système, jusque là le sens de la transformation doit être clairement précisé.

Utilisation de la double flèche \rightleftharpoons

L'utilisation de la double flèche est exclusivement réservée à la représentation de mécanismes réactionnels.

Utilisation de la simple flèche \longrightarrow

Elle est considérée comme une représentation provisoire de la réaction chimique en seconde, en première et en terminale avant que la notion d'équilibre chimique soit introduite.

▪ Avancement

L'avancement x , exprimé en mol, décrit l'évolution du système au cours de la transformation. Il faut donc dire avancement de la réaction.

Avec l'introduction des équilibres chimiques, il est nécessaire de distinguer dans les notations l'avancement maximal x_{\max} (avancement atteint lors d'une transformation totale) et l'avancement à l'état final x_f (avancement atteint lors d'une transformation limitée).

Equation chimique		a A	+ b B	=	c C	+ d D
Etat	Avancement					
Initial	$x=0$	$n(A)_i$	$n(B)_i$		0	0
En cours	x	$n(A)_i - a \cdot x$	$n(B)_i - b \cdot x$		$c \cdot x$	$d \cdot x$
Final	x_f	$n(A)_i - a \cdot x_f$	$n(B)_i - b \cdot x_f$		$c \cdot x_f$	$d \cdot x_f$

▪ Le taux d'avancement final de la réaction

Remplaçant la notion de rendement, le taux d'avancement final de la réaction permet de déterminer si la transformation est totale ou limitée.

$$\tau = x_f / x_{\max}$$

Le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre associée à la réaction et de l'état initial du système.

▪ Le quotient de réaction

Attention de bien différencier le quotient de réaction de la constante d'équilibre.

Pour une réaction d'équation chimique

$a A + b B = c C + d D$, on peut écrire dans un état z du système :

$$Q_{r,z} = [D]_z^d \cdot [C]_z^c / [A]_z^a \cdot [B]_z^b$$

Dans cette définition $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$ sont des **nombre sans dimension** égaux aux valeurs des concentrations volumiques molaires effectives.

La contribution du solvant et des solides est égale à 1 dans cette définition.

Le quotient de réaction n'est en aucune façon lié à la constante d'équilibre.

A l'équilibre seulement, on peut écrire $Q_{r,\text{éq}} = K$.

Il est dangereux d'écrire : $K = [D]_{\text{éq}}^d \cdot [C]_{\text{éq}}^c / [A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b$,

mais il faut écrire $Q_{r,\text{éq}} = [D]_{\text{éq}}^d \cdot [C]_{\text{éq}}^c / [A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b = K$

▪ La constante d'équilibre

La **constante d'équilibre** K est une **donnée** obtenue à partir des tables **thermodynamiques**. Elle est en effet rigoureusement définie et liée à l'enthalpie libre par :

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT).$$

$\Delta_r G^\circ$ enthalpie libre
 R constante des gaz parfait
 T température en K

Pour l'élève c'est :

- Une **donnée** caractérisant la réaction à une **température donnée** ;
- Une valeur qu'il peut déterminer expérimentalement en mesurant les concentrations à l'équilibre et en calculant le quotient de réaction à l'équilibre.
- Pour les réactions acido-basiques, la constante d'équilibre s'exprime en fonction des constantes d'acidités des deux couples acide/base intervenant dans la réaction. Il est alors nécessaire de passer par l'écriture du quotient de réaction à l'équilibre.

A bannir : le terme de constante de réaction

▪ La vitesse de réaction

Dans ce nouveau programme, on parle de vitesse de réaction et plus de vitesse d'apparition du produit ou de disparition d'un réactif. La vitesse est définie en fonction de l'avancement :

$$v = (1/V) dx/dt$$

Les notions de vitesse moyenne, vitesse d'apparition ou de disparition ne sont plus définies. Pour comparer l'évolution temporelle de deux transformations, il faut :

- comparer les coefficients directeurs des tangentes aux courbes $x = f(t)$;
- comparer les temps de demi-réaction.

C. Transformations totales ou limitées, sens d'évolution du système

▪ Transformations totales ou limitées

Pour déterminer si une transformation est totale ou limitée, il faut calculer le taux d'avancement final. Dans ce programme on ne parle plus de transformation peu avancée ou très avancée ou quasi-totale Il ne reste que les transformations dites totales et les transformations limitées conduisant à un état d'équilibre.

La transformation totale

On considère qu'une transformation est totale quand le taux d'avancement final de la réaction associée est proche de 1. Il est nécessaire de sensibiliser les élèves aux effets des erreurs de mesures sur le taux d'avancement final. Dans certains cas, ils obtiendront des valeurs supérieures à 1.

A bannir absolument : la réaction est totale, c'est la transformation qui est totale.

La transformation limitée

Une transformation est limitée si le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à 1..

Etat d'équilibre

Une transformation limitée conduit à un état d'équilibre, où les concentrations des produits et des réactifs n'évoluent plus. C'est un état dynamique, qui ne se traduit pas par l'absence de réaction mais par la coexistence de deux réactions inverses se produisant à la même vitesse au niveau microscopique. Au niveau macroscopique aucune transformation n'est observée. Tout système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre.

Il faut écrire que le système atteint l'état d'équilibre, et non que la réaction est à l'équilibre ou la réaction est équilibrée.

- **Sens d'évolution du système**

Le système évolue spontanément vers l'état d'équilibre.

La comparaison de Q_r et de K permet de prévoir dans quel sens le système va évoluer.

- si $Q_r < K$ le système évolue dans le sens d'écriture de l'équation
- si $Q_r = K$ on est à l'équilibre
- si $Q_r > K$ le système évolue dans le sens contraire d'écriture de l'équation.

D Le titrage

▪ Généralités

Le dosage est un terme général qui décrit la détermination d'une concentration molaire volumique. Dans le cas d'un dosage par ajout d'une solution titrante avec repérage de l'équivalence, on parle de titrage. Par opposition, on réalise un dosage spectrophotométrique, A chaque ajout de solution titrante le système atteint un nouvel état. On peut décrire le dosage de l'espèce A par la solution titrante B par le tableau descriptif suivant :

Equation chimique		a A	+ b B	= c C	+ d D
Etat	Avancement				
Initial	x=0	$c_A \cdot V_A$	$c_B \cdot V_{B,versé}$	0	0
En cours	x	$c_A \cdot V_A - a \cdot x$	$c_B \cdot V_{B,versé} - b \cdot x$	c.x	d.x

Les quantités de matière initiales correspondent aux quantités des réactifs versées à un instant donné du titrage.

L'équivalence est définie comme étant le changement de réactif limitant, les quantités de réactifs sont alors nulles.

▪ Exemple de résolution

A l'équivalence, le volume de solution B versée est V_E et les quantités de réactifs introduits sont nulles, on a donc ;

$$c_A \cdot V_A - a \cdot x = 0$$

$$c_B \cdot V_E - b \cdot x = 0$$

De la première équation on tire $x_{eq} : x_{eq} = c_A \cdot V_A / a$

On introduit x_{eq} dans la deuxième équation : $c_B \cdot V_E - (b \cdot c_A \cdot V_A) / a = 0$

d'où $c_A = c_B \cdot (a \cdot V_E / b \cdot V_A)$.

▪ Titrage indirect

On ne parle plus de dosage en retour, mais de titrage indirect.

Pour les titrages indirects, la solution la plus simple consiste à construire deux tableaux descriptifs liés. Il faut alors prendre soin de différencier les notations des avancements des deux réactions.

A une solution contenant l'espèce à titrer A, on ajoute un excès de solution contenant l'espèce titrante B. L'excès de B est ensuite dosé par une espèce C.

Les tableaux descriptifs traduisant l'évolution du système sont :

Equation chimique		a A	+ b B	= c C
Etat	Avancement	Quantités de matières		
Initial	x = 0	$c_A \cdot V_A$	$c_B \cdot V_B$	0
Final	x_f	$c_A \cdot V_A - a \cdot x_f = 0$	$c_B \cdot V_B - b \cdot x_f$	c.x _f

Equation chimique		b' B	+ d' D	= e' E
Etat	Avancement	Quantités de matières		
Initial	x' = 0	$c_B \cdot V_B - b \cdot x_f$	$c_D \cdot V_{D,versé}$	0
Equivalence	x'_E	$c_B \cdot V_B - b \cdot x_f - b' \cdot x'_E$	$c_D \cdot V_{D,versé} - d' \cdot x'_E$	e.x'_E

A l'équivalence du titrage de B par D, le volume de solution D versée est V_E , les quantités de réactifs introduits sont nulles, on a donc :

$$c_D \cdot V_E - d' \cdot x'_E = 0 \text{ permet de calculer } x'_E$$

$$c_B \cdot V_B - b \cdot x_f - b' \cdot x'_E = 0 \text{ permet de calculer } x_f$$

on en déduit alors $c_A : c_A = a \cdot x_f / V_A$

- **Titrages acido-basiques**

Si la dénomination d'acide fort et d'acide faible disparaît, il est nécessaire de distinguer les acides (respectivement les bases) dont la transformation avec l'eau est totale des autres. En effet, la formule utilisée pour écrire l'équation de dosage en dépend. Soulignons que les élèves ne sont pas sensés savoir quels sont les acides « forts » et « faibles ». Il faut donc le leur préciser, en disant que la transformation est totale ou en donnant le taux d'avancement de la réaction avec l'eau.