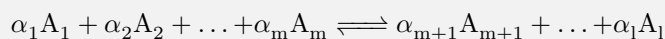


I Définitions

Définition : coefficients stœchiométriques algébriques

Soit l'équation de réaction chimique suivante :



Les coefficients stœchiométriques algébriques sont définis par :

- $\nu_i = -\alpha_i$ pour un réactif ;
- $\nu_i = \alpha_i$ pour un produit.

Définition : avancement

L'avancement ξ est défini par : $\Delta\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$. Ce qui donne si on considère $\xi(0) = 0$:

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi.$$

Avec n_i le nombre de mole du composé A_i .

Définition : activité

L'activité d'un composant chimique A_i dépend de son état physique :

- pour un solide $a(A_i) = 1$;
- pour un gaz $a(A_i) = \frac{P_i}{P^\circ}$ avec $P^\circ = 1 \times 10^5$ Pa ;
- pour un liquide, deux cas se présentent :
 - si c'est un solvant $a(A_i) = 1$,
 - si c'est un soluté $a(A_i) = \frac{[A_i]}{c^\circ}$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Définition : constante d'équilibre d'une réaction

Le quotient de réaction d'un mélange réactionnel subissant une transformation modélisée par une réaction chimique est défini par :

$$Q_R(t) = \prod_i a(A_i, t)^{\nu_i}.$$

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, la valeur du quotient de réaction prend une valeur précise appelée constante d'équilibre :

$$K(T) = Q_R(t_{eq}) = \prod_i a(A_i, t_{eq})^{\nu_i}.$$

Propriété: critère d'évolution

Critère d'évolution : à un instant t donné, si :

- $Q_R(t) < K$ alors la réaction évoluera dans le sens direct ;
- $Q_R(t) > K$ alors la réaction évoluera en sens inverse.

Remarque : attention

Pour une réaction totale, la constante d'équilibre n'est pas définie.

II Détermination d'un équilibre

Remarque : première chose à faire

Avant toute chose, il est primordial de faire correctement le tableau d'avancement de la réaction chimique correspondant à la transformation étudiée.

Exemple 1

Dans le cas de l'exemple suivant :



Dans cet exemple, A, B et C sont des solutés. Une fois que le tableau est fait, il suffit d'utiliser la constante d'équilibre pour déterminer la valeur de $x_{eq} = \xi_{eq}/V$:

$$K = \frac{(\gamma x_{eq})^\gamma (c^o)^{\alpha+\beta-\gamma}}{(c_0 - \alpha x_{eq})^\alpha (c_1 - \beta x_{eq})^\beta}$$

en notant $c_0 = n_0/V$ et $c_1 = n_1/V$.

Cette équation plus ou moins complexe doit être résolue à l'aide d'outils numériques si la solution n'est pas évidente.

On peut se trouver dans deux cas limites qui simplifient cette équation :

Réaction limitée : si $K < 1 \times 10^{-3}$ alors on suppose que $\xi_{eq} \ll \min(n_0, n_1)$;

Réaction quasi-totale : si $K > 1 \times 10^3$ alors on suppose que $\xi_{eq} = n_0/\alpha$ si A est le réactif limitant ou $\xi_{eq} = n_1/\beta$ si c'est B.

Remarque : vérification de l'hypothèse

Dans tous les cas, l'hypothèse de départ doit être vérifiée une fois ξ_{eq} déterminé. Si ce n'est pas le cas, il faut faire le calcul complet sans hypothèse simplificatrice.