

Chapitre T2 :

Etude thermodynamique des transformations chimiques

Table des matières

I	Notion d'activité chimique et quotient de réaction	2
I.1	Définition	2
I.2	Activité d'un gaz parfait	2
	a) Activité d'un gaz parfait pur	2
	b) Activité dans un mélange de gaz parfaits	2
I.3	Activité dans un liquide	3
	a) Activité d'un liquide pur	3
	b) Activités dans un mélange liquide	3
	c) Activités dans une solution	3
I.4	Activité d'un solide	3
I.5	Définition du quotient de réaction	3
II	Ecriture de l'équation d'une réaction chimique	4
II.1	Bilan de la réaction	4
II.2	Coefficients stœchiométriques	5
II.3	Avancement de la réaction	6
II.4	Tableau d'avancement	7
II.5	Fin de réaction	8
II.6	Etats initiaux particuliers	8
	a) Quantité équimolaire	8
	b) Proportions stœchiométriques	9
II.7	Taux d'avancement	10
II.8	Réaction inverse	10
II.9	Opérations sur les réactions	10
III	Constante thermodynamique d'équilibre et loi d'action des masses	11
III.1	Constante thermodynamique de réaction	11
	a) Pseudo-définition	11
	b) Opérations sur les constantes de réaction	12
III.2	Loi d'action des masses	12
IV	Étude d'une réaction chimique	12
IV.1	Types de réactions	12
IV.2	Prévision du sens d'évolution	13
IV.3	Détermination de l'état final	13
	a) Cas d'une réaction quantitative ou totale	13
	b) Cas d'une réaction équilibrée	14
	c) Cas d'une réaction peu avancée	14
IV.4	Déplacer un équilibre pour optimiser	15
	a) Par modification du quotient réactionnel	15
	b) Par modification de la constante de réaction	16

Savoirs-faire

- Ecrire l'activité d'une espèce chimique.
- Exprimer le quotient de réaction en fonction de l'avancement du système.
- Déterminer la composition de l'état final pour un système siège d'une réaction chimique.
- Etudier l'influence d'un paramètre sur le déplacement d'une réaction.

Introduction

La chimie est la science qui s'intéresse aux transformations des entités microscopiques.

Définition: Transformation chimique

On appelle transformation chimique une transformation qui modifie l'arrangement des atomes entre eux. Cette transformation peut rompre ou créer des liaisons covalentes, changer l'organisation microscopique d'une phase ou encore changer un composant de phase.

Une transformation chimique est toujours complexe à appréhender. Il est en revanche possible de la modéliser par une réaction chimique. Toute réaction chimique est associée à une équation de réaction. Lorsqu'un système présente plusieurs transformations chimiques, il y a donc plusieurs réactions possibles et donc plusieurs équations de réaction.

I Notion d'activité chimique et quotient de réaction

I.1 Définition

Pour pouvoir réagir dans une transformation chimique, les entités ont besoin d'être disponibles. En effet, on comprend que les espèces solides ne sont pas aussi réactives que si elles étaient dissoutes dans un solvant par exemple.

Définition: Activité chimique

On appelle activité chimique de l'espèce i et on note a_i la grandeur qui caractérise la disponibilité de cette espèce pour réagir. C'est une grandeur sans dimension. Elle dépend du modèle choisi pour traiter l'espèce et donc de son état physique.

I.2 Activité d'un gaz parfait

a) Activité d'un gaz parfait pur

Définition: Activité chimique d'un gaz parfait pur

Dans le cas d'un gaz parfait pur, l'activité du gaz vaut :

$$a_i = \frac{P}{P^o}$$

$P^o = 1 \text{ bar}$ c'est la pression standard. P est la pression du gaz alors exprimée en bar.

b) Activité dans un mélange de gaz parfaits

Définition: Activité chimique d'un gaz parfait dans un mélange

Dans le cas d'un mélange gaz parfaits, l'activité de chaque gaz vaut :

$$a_i = \frac{P_i}{P^o}$$

$P^o = 1 \text{ bar}$ c'est la pression standard. P_i est alors exprimée en bar.

C'est logique : plus la pression partielle du gaz augmente, plus le gaz est disponible pour réagir.

I.3 Activité dans un liquide

a) Activité d'un liquide pur

Définition: Activité chimique du solvant

L'activité d'un liquide pur vaut :

$$a_i = 1$$

b) Activités dans un mélange liquide

Définition: Activité dans un mélange liquide

Dans un mélange de liquide, l'activité de chaque constituant vaut :

$$a_i = x_i$$

c) Activités dans une solution

Définition: Activité dans une solution

Dans le cas d'un soluté dans une solution idéale :

— L'activité du solvant vaut :

$$a_{Solvant} = 1$$

— L'activité de chaque soluté vaut :

$$a_i = \frac{C_i}{C^o}$$

$C^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la concentration molaire standard. C_i est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarques

- D'après les expressions des activités, le solvant est considéré comme pur dans ce modèle.
- Une solution idéale est une solution dans laquelle les solutés sont considérés comme infiniment dilués, c'est-à-dire qu'ils n'interagissent qu'avec le solvant.

I.4 Activité d'un solide

Définition: Activité d'un solide

L'activité d'un solide seul dans sa phase vaut :

$$a_i = 1$$

Remarque

A notre niveau, nous ne considérons pas les mélanges de solide. Ainsi, chaque solide sera toujours considéré comme constituant une phase pure.

I.5 Définition du quotient de réaction

Définition: Quotient de réaction

On appelle quotient de réaction et on note Q_r la grandeur :

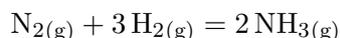
$$Q_r = \frac{\prod_{i \in \text{produits}} a_i^{\nu_i}}{\prod_{j \in \text{réactifs}} a_j^{\nu_j}}$$

Remarque

Ce quotient de réaction n'a pas d'unité et est défini à tout moment de la réaction : état initial, en cours ou état final. On peut trouver son expression en fonction de l'avancement grâce au tableau d'avancement.

Exemple

Considérons la synthèse de l'ammoniac :



Le quotient de réaction est alors :

$$Q_r = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} \times a_{\text{H}_2}^3}$$

On peut ensuite appliquer les formules sur les activités des gaz dans l'hypothèse des gaz parfaits :

$$Q_r = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 \times P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

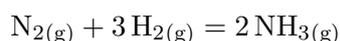
✎ Pour s'entraîner: Exercice 3.

II Ecriture de l'équation d'une réaction chimique

II.1 Bilan de la réaction

Définition: Réaction chimique

Une réaction chimique modélise une transformation chimique et comprend un ou plusieurs réactifs et un ou plusieurs produits. On écrit une équation associée à cette réaction. Dans cette équation, les réactifs sont à gauche d'un signe = et les produits à droite.

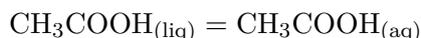
Exemple**Propriété**

L'équation chimique doit faire mention des phases et des états des différents réactifs et produits.

Attention, même si deux espèces chimiques ont la même formule brute, si elles sont dans des phases différentes, il s'agit bien d'espèces chimiques différentes.

Exemple

Ecrire $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{liq})}$ signifie l'acide éthanóique liquide pur et seul dans sa phase. $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ signifie de l'acide éthanóique dilué dans de l'eau. Ainsi, le mélange de l'acide benzoíque dans l'eau s'écrirait :

**Remarque**

Une telle équation ne traduit que la réalité macroscopique observable. Elle ne présume rien de l'évolution à l'échelle des molécules. En particulier, il se peut que le système produise des espèces intermédiaires lors de la réaction qui ne sont pas décrites dans cette équation car elles ne persistent pas.

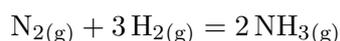
II.2 Coefficients stœchiométriques

Définition: Coefficients stœchiométriques

Les coefficients stœchiométriques sont les nombres qui indiquent dans quelles proportions les réactifs sont consommés et les produits apparaissent.

Exemple

Etudions la réaction :



Le 3 devant $\text{H}_{2(\text{g})}$ et le 1 devant $\text{N}_{2(\text{g})}$ indique qu'il faut trois fois plus de dihydrogène que de diazote pour faire la réaction.

Remarque

Les coefficients stœchiométriques peuvent être des fractions ! En effet, cette équation est un bilan macroscopique. Autrement dit, elle ne considère par toutes les espèces formées et détruites mais uniquement les formations et destructions perceptibles à l'échelle macroscopique. Ainsi, si des espèces sont formées en cours de réaction et détruites aussitôt, elles sont invisibles dans ce bilan. Un tel bilan, étant à l'échelle macroscopique, est considéré sur une mole de réactif. Ce n'est pas la réaction de trois molécule de diazote avec une molécule de dihydrogène qui est représenté précédemment mais la réaction de trois moles de dihydrogène avec une mole de diazote. Ainsi, un coefficient stœchiométrique de $1/2$; incompréhensible pour un bilan sur une molécule, l'est parfaitement pour un bilan sur une mole de molécules.

Propriété: Equilibre d'une réaction

Une réaction chimique doit toujours être équilibrée en éléments et en charge.

C'est-à-dire que de chaque côté on doit compter le même nombre d'atome associé à un élément, et ce pour tous les éléments, et la somme totale des charges de chaque côté doit être la même.

Méthode: Equilibrer une réaction chimique

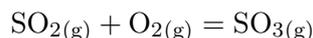
Méthode pour équilibrer une réaction chimique :

- 1) On choisit l'élément qui intervient le moins dans l'équation-bilan.
- 2) On identifie toutes les formes que prend cet élément (atome, ion).
- 3) On décompte la totalité de cet élément de chaque côté. Pour cela, on n'oublie pas de prendre en compte les coefficients stœchiométriques par la multiplication. Par exemple, 3H_2 compte pour 6 fois l'élément hydrogène. 2H^+ compte pour deux fois l'élément hydrogène.

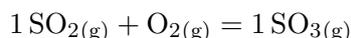
- 4) On ajuste les coefficients stœchiométriques pour avoir égalité du décompte de chaque côté de l'équation.
- 5) On recommence avec tous les éléments.
- 6) On vérifie enfin qu'il y a bien équilibre des charges, qui doit découler directement des étapes précédentes. Si ce n'est pas le cas, c'est qu'il y a une erreur dans les étapes précédentes.

Exemple

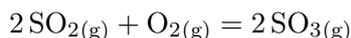
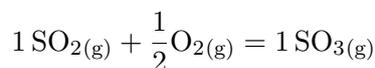
On considère l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre dans l'air. On a alors sans équilibrer la réaction :



On équilibre ensuite le soufre. On l'identifie une fois dans SO_2 et une fois dans SO_3 . Il suffit alors de mettre un 1 devant ces espèces :



Il reste à équilibrer l'oxygène présent dans les 3 espèces. On a deux choix :



Les deux réponses sont justes même si elles n'ont pas les mêmes coefficients stœchiométriques. L'important est qu'elles soient équilibrées.

Définition: Espèce spectatrice

Une espèce chimique qui n'apparaît pas dans le bilan et qui ne modifie pas la cinétique est spectatrice.

Exemple

Dans l'exemple précédent, la réaction a lieu dans l'air, un mélange de N_2 et O_2 . Ainsi, le diazote est une espèce spectatrice.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 1

II.3 Avancement de la réaction

Définition: Avancement de réaction

On appelle avancement molaire d'une réaction et on note ξ la grandeur définie pour n'importe quel réactif ou produit i de coefficient stœchiométrique ν_i :

$$\xi = \frac{|n_{A_i} - n_{A_i,0}|}{\nu_i}$$

Remarque

- On notera bien que cette grandeur est unique pour la réaction, même si elle peut être définie en considérant n'importe quel espèce chimique qui participe à la réaction.
- ξ est une grandeur positive, que A soit un réactif ou un produit.

Définition: Avancement volumique

Si on note V le volume du système, on peut définir l'avancement volumique par :

$$x = \frac{\xi}{V}$$

Remarque

On choisit de travailler avec l'avancement molaire ξ ou l'avancement volumique x selon le système étudié. Dans toutes les réactions où le volume varie, il est très peu judicieux, voire carrément suicidaire, de travailler avec l'avancement volumique. Quand le volume est constant, les deux choix sont possibles et souvent l'avancement volumique est plus pratique. Lorsque des solides sont présents, il vaut mieux travailler en avancement molaire.

II.4 Tableau d'avancement

Afin de pouvoir suivre l'évolution d'une réaction, on peut tracer un tableau d'avancement. Celui-ci permet de résumer l'ensemble des grandeurs associées aux espèces selon l'avancement de la réaction.

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$	=	$2\text{NH}_3(\text{g})$
Etat initial	$n_{\text{N}_2,o}$		$n_{\text{H}_2,o}$		$n_{\text{NH}_3,o}$
En cours : ξ	$n_{\text{N}_2,o} - \xi$		$n_{\text{H}_2,o} - 3\xi$		$n_{\text{NH}_3,o} + 2\xi$
Etat final : ξ_f	$n_{\text{N}_2,o} - \xi_f$		$n_{\text{H}_2,o} - 3\xi_f$		$n_{\text{NH}_3,o} + 2\xi_f$

Ce tableau permet de comprendre la quantité de matière pour un réactif ou produit à un moment donné. Il se lit... comme un tableau. Par exemple si je cherche la quantité de matière à un moment quelconque (donc état en cours) pour H_2 alors je prends la ligne... (suspense) en cours et la colonne... (re-suspense) H_2 . L'intersection me donne la réponse voulue.

Remarques

- De la même manière que l'avancement peut-être défini en concentration, il est possible d'utiliser un avancement volumique dans le tableau d'avancement. On indique alors les concentrations initiales au lieu des quantités de matières. Attention, il est fortement (mais alors vraiment...) déconseillé d'utiliser un avancement volumique avec des gaz ou un titrage. Dans ces deux cas les volumes varient.
- Lors de la manipulation de réactions avec des gaz, il est souvent intéressant d'ajouter une dernière colonne n_{tot} avec la quantité totale de gaz à ce moment de la réaction :

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$	=	$2\text{NH}_3(\text{g})$	
Etat initial	$n_{\text{N}_2,o}$		$n_{\text{H}_2,o}$		$n_{\text{NH}_3,o}$	$n_{\text{N}_2,o} + n_{\text{H}_2,o} + n_{\text{NH}_3,o}$
En cours : ξ	$n_{\text{N}_2,o} - \xi$		$n_{\text{H}_2,o} - 3\xi$		$n_{\text{NH}_3,o} + 2\xi$	$n_{\text{N}_2,o} + n_{\text{H}_2,o} + n_{\text{NH}_3,o} - 2\xi$
Etat final : ξ_f	$n_{\text{N}_2,o} - \xi_f$		$n_{\text{H}_2,o} - 3\xi_f$		$n_{\text{NH}_3,o} + 2\xi_f$	$n_{\text{N}_2,o} + n_{\text{H}_2,o} + n_{\text{NH}_3,o} - 2\xi_f$

- Il est souvent possible d'omettre la ligne "En cours" car on s'intéresse dans la plupart des cas uniquement à l'état final. Cependant, elle est utile pour certains exercices.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 2.

II.5 Fin de réaction

Propriété: Fin de réaction

Il existe deux possibilités pour une fin de réaction :

- Un réactif a été complètement consommé : il y a rupture d'équilibre.
- La réaction s'arrête mais il y a encore des réactifs. Le système a atteint l'état d'équilibre thermodynamique.

Définition: Rupture d'équilibre et réaction totale

La réaction est dite totale si l'état d'équilibre n'a pas été atteint par manque d'un ou plusieurs réactif(s). Il y a rupture d'équilibre.

Dans le cas d'une réaction totale, L'avancement est noté ξ_{max} ou x_{max} . Il représente donc l'avancement maximal capable de réagir. Cela suppose qu'à la fin il y a la quantité d'un réactif qui est égale à 0. On appelle ce réactif le réactif limitant.

Définition: Équilibre thermodynamique

Lorsque le système n'évolue plus macroscopiquement alors qu'il y a présence de toutes les espèces de la réaction, il est dit à l'équilibre thermodynamique. Cet état peut perdurer un temps infini. L'avancement est noté ξ_f ou x_f .

Comprenons nous bien. Un équilibre dynamique cela signifie que d'un point de vue macroscopique, rien ne se passe. D'un point de vue microscopique, en revanche, la transformation a toujours lieu. C'est simplement que la réaction opposée a également lieu à la même vitesse. Par conséquent, chaque composant apparaît et disparaît aussi vite, donc globalement on ne voit rien d'un point de vue macroscopique.

Remarques

- ξ_f ou x_f n'est pas maximal. La réaction s'est arrêtée avant d'avoir consommé un réactif :

$$\xi_f < \xi_{max}$$

- A l'état d'équilibre d'une transformation, il y a donc présence de tous les réactifs et tous les produits dans des quantités non nulles (mais possiblement infimes).

II.6 Etats initiaux particuliers

a) Quantité équimolaire

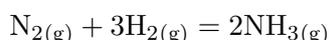
Définition: Quantité équimolaire

Les réactifs sont introduits en quantité équimolaire lorsqu'il y a initialement la même quantité de matière pour tous les réactifs :

$$\exists n, \forall i, n_i = n$$

Exemple

Reprenons la synthèse de l'ammoniac :



Cette équation de réaction ne sert à rien pour donner les proportions initiales dans le cas de l'équimolarité. On peut obtenir les différents états initiaux suivants :

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{H}_2} = 1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{H}_2} = 5 \text{ mol}$$

Remarque

Il y a une infinité d'états initiaux qui sont équimolaires.

b) Proportions stœchiométriques

Définition: Proportions stœchiométriques

Les réactifs sont introduits en proportion stœchiométriques si on peut écrire pour tous les réactifs i :

$$\forall i, n_{i,o} - \nu_i \times \xi_{max} = 0$$

Remarque

Introduire des réactifs en proportion stœchiométrique, c'est choisir les conditions initiales qui permettraient à un état final maximal d'avoir une quantité de matière nulle pour tous les réactifs. On veut éviter le gaspillage au final.

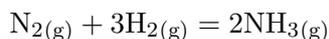
Formule: Proportions stœchiométrique

Lorsque les réactifs sont introduits en quantité stœchiométrique, les quantités de matières des réactifs vérifient :

$$\exists n, \forall i, \frac{n_i}{\nu_i} = n$$

Exemple

Continuons avec l'exemple de la synthèse de l'ammoniac :



Appliquons la formule donnée avec $n = 1 \text{ mol}$. On a donc pour N_2 :

$$\frac{n_{\text{N}_2}}{\nu_{\text{N}_2}} = n$$

Donc :

$$n_{\text{N}_2} = \nu_{\text{N}_2} \times n = 1 \text{ mol}$$

De même pour H_2 :

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = n$$

Donc :

$$n_{\text{H}_2} = \nu_{\text{H}_2} \times n = 3 \text{ mol}$$

Dans le cas où $n = 2 \text{ mol}$ on aurait :

$$n_{\text{N}_2} = \nu_{\text{N}_2} \times n = 2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \nu_{\text{H}_2} \times n = 6 \text{ mol}$$

Remarque

Il y a une infinité d'états initiaux qui sont en propriétés stœchiométriques.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 2.

II.7 Taux d'avancement

Définition: Taux d'avancement

Il est également possible d'étudier l'avancement d'une réaction en considérant le taux d'avancement défini par :

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$$

Remarque

Finalement pour étudier l'avancement d'une réaction, on peut utiliser l'avancement, l'avancement volumique ou le taux d'avancement.

Propriété

τ est compris entre 0 (EI) et 1 (état d'avancement maximal).

II.8 Réaction inverse

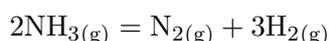
Une réaction chimique est la plupart du temps réversible, c'est-à-dire qu'elle peut se faire dans les deux sens.

Définition: Réaction inverse

L'équation de la réaction inverse est celle où le membre de gauche et le membre de droite sont inversés.

Exemple

La réaction inverse de la synthèse de l'ammoniac est :



II.9 Opérations sur les réactions

Propriété: Addition de réaction

On peut additionner deux réactions (1) et (2) pour en obtenir une troisième (3). Cette dernière a :
pour réactifs : les réactifs de la réaction (1) et de la réaction (2), sans modifier les coefficients stœchiométriques initiaux.

pour produits : les produits de la réaction (1) et de la réaction (2), sans modifier les coefficients stœchiométriques initiaux.

Des simplifications peuvent avoir lieu.

Propriété: Soustraction de réaction

Soustraire une réaction à une autre, c'est ajouter la réaction inverse.

(3) = (2) - (1) signifie (3) = (2) + (-1).

Propriété: Multiplication par un nombre

On peut multiplier une réaction par un nombre :

- Si ce nombre est positif, il suffit de multiplier tous les coefficients stœchiométriques par ce même nombre.
- Si ce nombre est négatif, il suffit de multiplier tous les coefficients stœchiométriques de la réaction inverse par la valeur absolue de ce nombre.

Remarque

Toutes ces opérations permettent de définir des combinaisons linéaires de réaction :

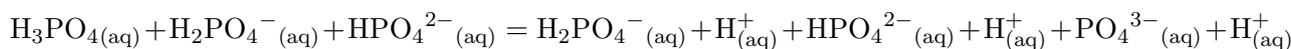
$$(4) = (3) - (1) + 2 \cdot (2)$$

Exemple

On considère les équilibres suivants :



On peut déterminer l'équation (1)+(2)+(3) en ajoutant les réactifs du même côté et les produits de l'autre :



On peut simplifier en :



On voit donc la combinaison linéaire :

$$(4) = (1) + (2) + (3)$$

III Constante thermodynamique d'équilibre et loi d'action des masses

III.1 Constante thermodynamique de réaction

a) Pseudo-définition

La définition exacte de la constante thermodynamique de réaction sera vue en 2e année lors de l'étude de la thermochimie.

Définition: Constante thermodynamique de réaction

La constante thermodynamique de réaction est une grandeur strictement positive sans dimension qui indique si une réaction chimique est favorable ou défavorable et à quel point. La constante de réaction ne dépend que de la température. On la note K^o .

Les valeurs des constantes de réaction varient énormément. On peut par exemple trouver des valeurs entre 10^{-50} et 10^{50} . Il n'y a pas de limite aux valeurs.

b) Opérations sur les constantes de réaction

Propriété: Constante de la réaction inverse

La constante de réaction de la réaction inverse est l'inverse de la constante de réaction :

$$K_{-1}^o = \frac{1}{K_1^o}$$

Exemple

La constante de réaction de la synthèse de l'ammoniac est de $K_1^o = 4,3 \cdot 10^{-3}$ à 25°C. Ainsi celle de la réaction inverse est :

$$K_{-1}^o = \frac{1}{K_1^o} = 2,3 \cdot 10^2$$

Propriété: Addition de réaction

La constante de la réaction (1+2) est le produit des constantes des réactions (1) et (2) :

$$K_{(1+2)}^o = K_{(1)}^o \times K_{(2)}^o$$

Exemple

On a montré lors d'un exemple précédent que :

$$(4) = (1) + (2) + (3)$$

On peut donc en déduire :

$$K_4^o = K_1^o \times K_2^o \times K_3^o = 10^{-2,1-7,2-12,3} = 10^{-21,6}$$

✎ Pour s'entraîner: Exercices 4 et 5.

III.2 Loi d'action des masses

Il a été observé par Guldberg et Waage que le quotient de réaction n'évolue plus à l'équilibre. Ça c'est attendu. Mais de plus, ce qui a été observé c'est que quelque soit l'état initial, le quotient de réaction prend toujours la même valeur à l'état final.

Propriété: Loi d'action des masses

Le quotient de réaction à l'équilibre est égal à la constante thermodynamique de réaction, quelque soit l'état initial :

$$Q_r^{eq} = K^o$$

IV Étude d'une réaction chimique

IV.1 Types de réactions

Définition: Types de réaction

Une réaction est dite :

quantitative si sa constante de réaction vérifie :

$$10^4 < K^o$$

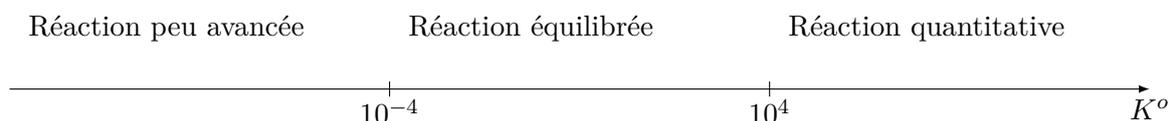
équilibrée si sa constante de réaction vérifie :

$$10^{-4} < K^o < 10^4$$

peu avancée si sa constante de réaction vérifie :

$$K^o < 10^{-4}$$

En résumé :



Remarque

Notons que l'état final associé à une réaction quantitative est bien un état d'équilibre. Cependant, cet état est approximé à une rupture d'équilibre pour faciliter les calculs. Cela évite de résoudre l'équation associée à la loi d'action des masses. Il s'agit donc d'une simplification bien utile.

IV.2 Prévision du sens d'évolution

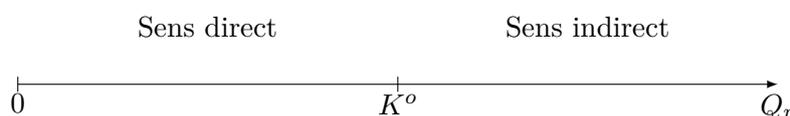
Propriété: Sens d'évolution

Il faut calculer le quotient de réaction initial et le comparer à la valeur de la constante de réaction :

$Q_r^i < K^o$: La réaction se fait en sens direct.

$Q_r^i > K^o$: La réaction se fait en sens inverse.

$Q_r^i = K^o$: Le système est à l'équilibre thermodynamique. On n'observe aucune évolution.



IV.3 Détermination de l'état final

a) Cas d'une réaction quantitative ou totale

Méthode: Etat final d'une réaction quantitative ou totale

Lorsque la réaction est totale ou quantitative, on procède comme au lycée :

- 1) Dresser le tableau d'avancement.
- 2) Calculer les quantités de matières initiales des réactifs.
- 3) Supposer les réactifs tour-à-tour limitant pour déterminer un avancement maximal ξ_{max} à chaque fois.
- 4) Le plus petit des avancements maximaux trouvés est le seul possible.
- 5) En déduire la composition de l'état final : quantité de matière des réactifs et des produits. On doit observer la disparition approximative du réactif limitant.

Remarque

Dans le cas d'une réaction totale ou quantitative, on utilise la notation ξ_{max} et non ξ_f .

✎ Pour s'entraîner: Exercice 6.

b) Cas d'une réaction équilibrée

Méthode: Etat final d'une réaction équilibrée

- 1) Dresser le tableau d'avancement.
- 2) Calculer les quantités de matières initiales des réactifs.
- 3) Exprimer le quotient de réaction en fonction de l'avancement.
- 4) Écrire la loi d'action des masses.
- 5) Résoudre l'équation obtenue à l'aide de la calculatrice pour trouver l'avancement ξ_f .
- 6) En déduire la composition de l'état final : quantité de matière des réactifs et des produits.

Remarque

Dans certains cas, il n'est pas possible de savoir *a priori* si la réaction sera totale ou équilibrée. Il faut alors faire une hypothèse, par exemple que la réaction est équilibrée. On applique ensuite la méthode précédente. Lors de la dernière étape, si le bilan de matière est correct pour toutes les espèces, alors le raisonnement est validé. Si en revanche le calcul conclu sur une quantité de matière négative, il faut reprendre le calcul avec la méthode de la réaction totale.

c) Cas d'une réaction peu avancée

Méthode: Etat final d'une réaction peu avancée

- 1) Dresser le tableau d'avancement.
- 2) Calculer les quantités de matières initiales des réactifs.
- 3) Exprimer le quotient de réaction en fonction de l'avancement.
- 4) Écrire la loi d'action des masses.
- 5) Simplifier l'équation obtenue en utilisant les équivalents mathématiques pour $\xi \rightarrow 0$.
- 6) Résoudre l'équation simplifiée pour trouver l'avancement ξ_f .
- 7) Vérifier que l'avancement obtenue est bien faible devant les quantités initiales des réactifs.
- 8) En déduire la composition de l'état final : quantité de matière des réactifs et des produits.

Exemple

Prenons l'équation suivante :

$$K^o = \frac{x \times (C_1 + x)}{(C_o - x)^2}$$

La simplification à l'aide des équivalents mathématiques est :

$$K^o = \frac{x \times C_1}{C_o^2}$$

On en déduit alors :

$$x = \frac{K^o \times C_o^2}{C_1}$$

Il faut finalement vérifier :

$$x \lll C_o$$

$$x \lll C_1$$

IV.4 Déplacer un équilibre pour optimiser

Dans l'industrie, il est toujours question d'optimisation du rendement. C'est-à-dire obtenir davantage de produits à partir du moins de réactif possible. Ainsi, lorsqu'une réaction est arrivée à son état d'équilibre, il reste des réactifs non transformés. Il s'agit donc d'une perte de rendement. L'objectif est donc de réussir à transformer 100% du produit même pour une réaction équilibrée. Pour cela on met en place des techniques et des méthodes nommées procédés.

Concrètement, on rappelle que l'équilibre est caractérisé par la validation de la loi d'action des masses :

$$K^o = Q_{r,eq}$$

Pour modifier l'équilibre, on peut donc jouer sur le membre de gauche ou celui de droite.

a) Par modification du quotient réactionnel

On peut modifier le quotient réactionnel de cinq façons :

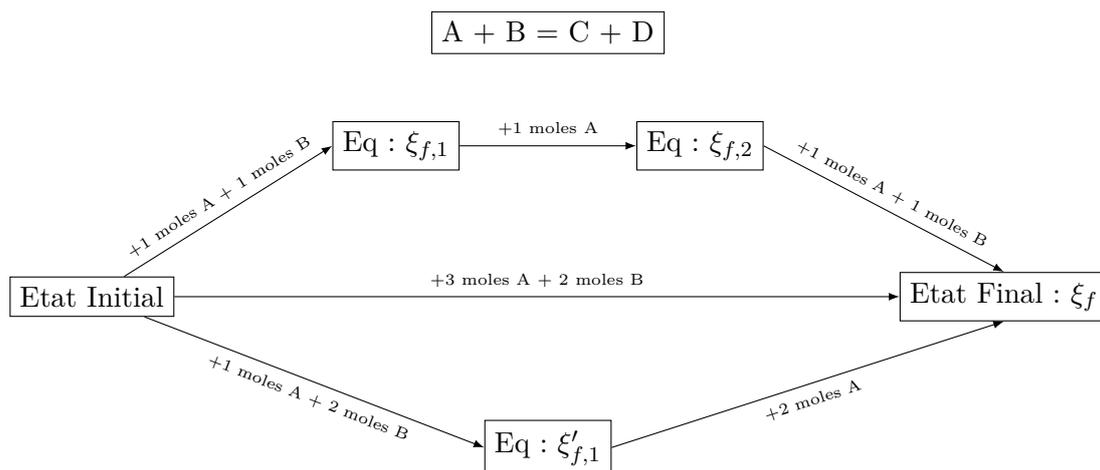
- Ajout d'un réactif à pression ou volume constant.
- Ajout d'un produit à pression ou volume constant.
- Ajout d'un constituant inerte à pression ou volume constant.
- Modification de la pression à volume constant.
- Modification du volume à pression constante.

Le premier réflexe serait de calculer le quotient de réaction initial avec et sans modification. Mais souvent, il est nul dans les deux cas car il n'y a pas de produit. On doit donc ruser !

Propriété

L'avancement est une fonction d'état, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas du chemin de la réaction.

Concrètement, cela veut dire qu'ajouter 3 :2 moles de réactifs A et B en une fois ou faire 1 :1 + 1 :0 + 1 :1 et laisser s'établir l'équilibre entre chaque ajout ne change rien. Donc quand on indique un déplacement d'équilibre en changeant initialement un paramètre cela revient au même que de modifier l'état d'équilibre obtenu sans déplacement.



La question posée sera du type :

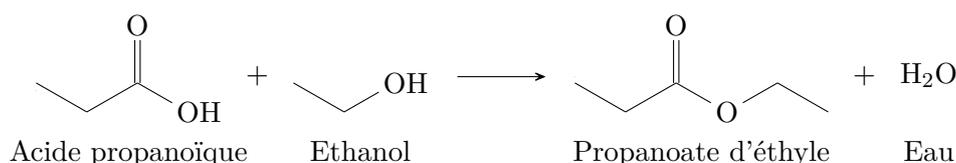
- 1) On ajoute une mol de X à pression constante. Préciser le sens de déplacement de l'équilibre.
- 2) On modifie la pression à volume et température constants. Préciser le sens de déplacement de l'équilibre.
- 3) On modifie le volume à pression et température constantes. Préciser le sens de déplacement de l'équilibre.

Méthode: Déplacement d'équilibre

- 1) Ecrire le quotient réactionnel en faisant apparaître explicitement les grandeurs qui sont modifiées. Attention, n_{tot} est souvent modifié, ne pas l'oublier !
- 2) Calculer le quotient de réaction avant la modification (souvent déjà fait par la LAM dans les questions précédentes).
- 3) Calculer le nouveau quotient de réaction après ajout du constituant à la situation d'équilibre précédente.
- 4) Comparer les deux quotients et conclure.

Exemple

Par exemple, si on considère une estérification :



Il s'agit d'une réaction équilibrée dont le rendement est d'environ 66%. Pour augmenter les produits formés on peut :

- Ajouter un large excès d'alcool ou d'acide carboxylique. L'alcool étant moins cher, c'est lui qui est généralement mis en excès.
- Enlever l'eau par distillation ou autre.

b) Par modification de la constante de réaction

Le deuxième moyen pour déplacer un équilibre est de jouer directement sur la valeur de la constante de réaction. Comme celle-ci ne dépend que de la température, il faut jouer sur la température.

Définitions: Endothermique & Exothermique

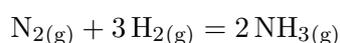
- Une réaction est dite endothermique si la réaction chimique a besoin d'énergie prélevée au milieu extérieur pour se dérouler.
- Une réaction est dite exothermique si la réaction chimique dégage de l'énergie dans le milieu extérieur.

Propriété

- La constante de réaction d'une réaction endothermique est une fonction croissante de la température.
- La constante de réaction d'une réaction exothermique est une fonction décroissante de la température.

Exemple

On étudie la synthèse de l'ammoniac selon le procédé Haber :



La réaction est exothermique. Ainsi, pour la favoriser, on se place à basse température.

Remarque

Comme on le verra par la suite, la température influe également sur la cinétique de réaction. Ainsi, il faut trouver un compromis pour satisfaire les critères thermodynamiques sans empêcher la cinétique. C'est un des problèmes du procédé Haber.