

## CHAPITRE 10

### Évolution d'un système en transformation vers un état final

Pour mettre en œuvre une synthèse en laboratoire ou pour produire une substance à l'échelle industrielle, un opérateur doit introduire, dans un réacteur, des espèces chimiques qui vont réagir et se transformer. L'état initial est a priori un état hors équilibre, ce qui va conduire à une évolution du système chimique.

Une étude thermodynamique de la **transformation chimique** permet de prévoir le **sens d'évolution** de cette transformation et de décrire l'**état final** du système. On peut ainsi répondre aux questions suivantes : le système évolue-t-il dans le **sens direct** (formation des **produits**) ? Dans le **sens indirect** (formation des **réactifs** à partir des produits) ? En fin de transformation, reste-t-il des réactifs ? Les produits sont-ils tous présents ?

On cherche notamment à savoir si l'état final est un **état d'équilibre** (les réactifs et produits coexistent, leurs quantités de matière n'évoluent plus) ou si la transformation est **totale**.

Conformément au programme de TSI1, les règles qui régissent l'évolution d'un système chimique seront introduites sans justification, le but étant d'apprendre à les mettre en œuvre. Des explications, qui s'appuient sur la **thermodynamique chimique**, seront apportées en TSI2.

## 1 Activité d'un constituant physico-chimique

L'**activité**  $a$  d'un constituant physico-chimique dans un système est une grandeur positive et sans unité, définie par rapport à un état de référence.

Connaître les activités de toutes les **espèces physico-chimiques**/tous les **constituants** d'un mélange permet de prévoir quantitativement son évolution vers un état d'équilibre.

► L'activité d'un constituant gazeux  $A_i$  dans un mélange de gaz parfaits est :

$$a(A_{i(g)}) = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{x_i P}{P^\circ} = \frac{n_i P}{n_{\text{tot}} P^\circ}$$

où  $P_i$  est la **pression partielle** de  $A_i$ ,  $x_i$  sa fraction molaire,  $n_i$  sa quantité de matière et  $n_{\text{tot}}$  la quantité de matière totale, tandis que  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  est la **pression standard**.

Pour un **gaz parfait** pur :

$$a(A_{(g)}) = \frac{P}{P^\circ}.$$

► L'activité d'un composant A en phase condensée pure vaut :

$$a(A_{(l)}) = 1$$

pour un liquide et

$$a(A_{(s)}) = 1$$

pour un solide, par exemple :  $a(Hg_{(l)}) = 1$  et  $a(Fe_{(s)}) = 1$ .

Si un constituant n'est pas pur, l'activité d'un constituant liquide ou solide d'un mélange homogène (sans solvant) est égale à sa **fraction molaire**.

Par exemple, dans le laiton, qui est un alliage de cuivre et de zinc :  $a(Cu_{(\text{laiton})}) = x_{Cu}$  et  $a(Zn_{(\text{laiton})}) = x_{Zn}$ .

▷ L'activité du **solvant** dans une **solution** très diluée vaut :

$$a(\text{solvant}) = 1.$$

Par exemple, dans une solution aqueuse :  $a(H_2O_{(l)}) = 1$ .

▷ L'activité d'un **soluté**  $A_i$  dans une solution aqueuse très diluée vaut :

$$a(A_{i(aq)}) = \frac{c_i}{c^\circ} = \frac{[A_i]}{c^\circ}$$

où  $c_i$  (ou  $[A_i]$ ) est la **concentration en quantité de matière** de  $A_i$  (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et  $c^\circ = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est la **concentration standard**.

Dans un autre solvant que l'eau, on aurait de même :  $a(A_{i(\text{solvaté})}) = \frac{c_i}{c^\circ}$ .

## 2 Évolution d'un système hors équilibre

### 2.1 Quotient de réaction

On considère une transformation chimique modélisée par l'équation de réaction  $\sum_i v_i A_i = 0$ , où  $v_i$  est le **coefficent stœchiométrique algébrique** du constituant  $A_i$ , positif pour les produits et négatif pour les réactifs.

Le **quotient de réaction**  $Q_r$  est une grandeur sans unité qui caractérise l'état du système chimique. On le définit comme le produit des activités des constituants affectés d'une puissance égale à leur coefficient stœchiométrique algébrique :

$$Q_r = \prod_i a(A_i)^{v_i}.$$

#### Exercice d'application 1 :

##### CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard.

Exprimer le quotient de réaction.

Exprimer de façon littérale le quotient de réaction dans les cas suivants, d'abord en fonction des activités, puis en fonction de grandeurs chimiques pertinentes :

- $Ni_{(s)} + 4CO_{(g)} = Ni(CO)_{4(s)}$
- $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$
- $NH_4^{+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_3(aq) + H_3O_{(aq)}^+$
- $CH_3CHO_{(l)} + 2CH_3OH_{(l)} = C_4H_{10}O_{2(l)} + H_2O_{(l)}$

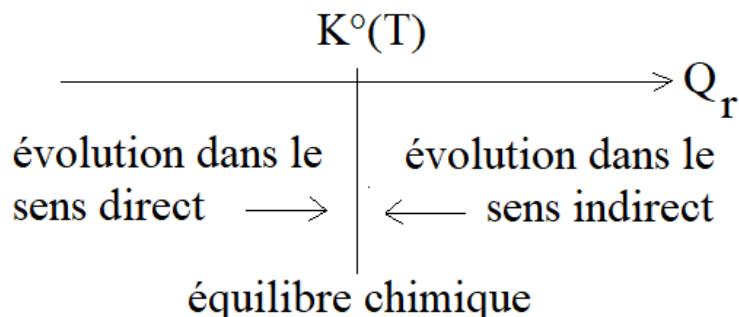
## 2.2 Constante d'équilibre et critère d'évolution

En comparant le quotient de réaction  $Q_r$  à une grandeur thermodynamique tabulée notée  $K^\circ$  et appelée **constante thermodynamique d'équilibre** de la réaction, on peut prévoir l'évolution du système chimique :

▷ Si  $Q_r < K^\circ$ , alors la réaction évolue spontanément dans le sens direct, jusqu'à l'équilibre, ou jusqu'à ce que l'un des réactifs soit totalement consommé.

▷ Si  $Q_r > K^\circ$ , alors la réaction évolue spontanément dans le sens indirect, jusqu'à l'équilibre, ou jusqu'à ce que l'un des produits soit totalement consommé.

▷ Si  $Q_r = K^\circ$ , alors la réaction est **à l'équilibre** ou équilibrée.



Le dernier cas de figure nous indique que

$$K^\circ = \prod_i a(A_i)_{(eq)}^{v_i},$$

où l'indique (eq) signifie que le système chimique est à l'équilibre. Cette formule est connue sous le nom de **loi d'action des masses**, ou **loi de Guldberg et Waage**.

La valeur de la constante d'équilibre est liée uniquement à l'écriture de la réaction et ne dépendant que de la température du milieu réactionnel.

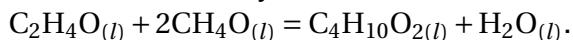
### Exercice d'application 2 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

*Exprimer le quotient de réaction.*

*Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique.*

On considère la synthèse du 1,1-diméthoxyéthane :



La constante d'équilibre associée vaut  $K^\circ = 22$  à la température de 293K.

1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction, d'abord en fonction des avancements, puis des fractions molaires, puis des quantités de matière et de la quantité de matière totale  $n_{tot}$ .

Les réactifs sont introduits en **proportions stœchiométriques** : 1,0 mol d'éthanal  $C_2H_4O$  pour 2,0 mol de méthanol  $CH_4O$ .

2. Prévoir le sens d'évolution du système dans les cas suivants :

a) Avancement  $\xi = 0$  ;

b) Avancement  $\xi = 0,76$  mol ;

c) Si on enlève l'eau alors que la réaction était équilibrée.

### 3 Caractérisation d'un équilibre chimique

Lorsqu'une réaction évolue à la même vitesse dans le sens direct et dans le sens indirect, les quantités de matière des réactifs et des produits sont **stationnaires** : elles n'évoluent plus. On dit que la réaction est un **équilibre chimique**.

L'équilibre chimique est dynamique : même si les quantités de matière de toutes les espèces sont constantes à l'échelle macroscopique, des réactifs sont constamment transformés en produits et des produits en réactifs à l'échelle microscopique.

Comme mentionné plus haut, l'équilibre chimique est caractérisé par une grandeur thermodynamique, notée  $K^\circ$ , appelée constante thermodynamique d'équilibre. Il existe des tables de données thermodynamiques pour la calculer.

Les valeurs de la constante thermodynamique d'équilibre pouvant varier sur plusieurs ordres de grandeur, il est donc commun de calculer  $pK^\circ = -\log(K^\circ)$ .

Une constante thermodynamique d'équilibre ne dépend que de la température.

Par exemple, dans le cas de l'autoprotolyse de l'eau  $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^-$  :

| Température (°C) | 0                      | 10                     | 25                     | 40                     | 100                    |
|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $K^\circ$        | $0,11 \times 10^{-14}$ | $0,29 \times 10^{-14}$ | $1,01 \times 10^{-14}$ | $2,92 \times 10^{-14}$ | $51,3 \times 10^{-14}$ |
| $pK^\circ$       | 14,9                   | 14,5                   | 14,0                   | 13,5                   | 12,3                   |

Une transformation est considérée comme **quantitative** si les réactifs sont en quantité infinitésimale à l'équilibre. Elle est considérée comme **peu avancée** si les produits sont en quantité infinitésimale à l'équilibre.

La valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  peut servir de guide pour faire une hypothèse sur la position de l'équilibre :

▷ Pour l'autoprotolyse de l'eau mentionnée plus haut :  $K^\circ = 10^{-14} \ll 1$ . On peut faire l'hypothèse que la réaction est peu avancée.

▷ L'oxydation du cuivre par les ions argent ( $\text{I}$ ) a pour équation  $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}_{(aq)}^+ = \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2\text{Ag}_{(s)}$ . La constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 10^{15,3} \gg 1$  à 298K. On peut faire l'hypothèse qu'elle est quantitative.

La cohérence de cette hypothèse doit néanmoins être vérifiée a posteriori, d'autant que la position d'équilibre dépend des activités. Par exemple, la dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau semble thermodynamiquement défavorable :



On introduit le **taux de dissociation**  $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]_0}$ .

| $[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]_0 \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $10^{-1}$ | $10^{-4}$ | $10^{-6}$ |
|--|-----------|-----------|-----------|
| $\alpha \text{ (%)}$   | 1,3       | 33        | 94        |

La position de l'équilibre dépend de la concentration initiale en acide éthanoïque :

▷ Pour  $[CH_3COOH]_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , l'équilibre est positionné en faveur des réactifs.

▷ Pour  $[CH_3COOH]_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , l'équilibre est positionné en faveur des produits.

## 4 Composition chimique du système dans l'état final

Après avoir écrit une équation de réaction et son tableau d'avancement, il est possible d'exprimer la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de l'**avancement à l'équilibre**  $\xi_{eq}$  :  $K^\circ(\xi_{eq})$ .

Une résolution d'équation permet alors de connaître la composition du système dans l'état final, en évaluant  $\xi_{eq}(K^\circ)$ .

### Exercice d'application 3 :

On considère la réaction  $NH_4^{+}_{(aq)} + CH_3COO^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons NH_3(aq) + CH_3COOH_{(aq)}$ , de constante d'équilibre  $K^\circ = 10^{-4,4}$ .

Le mélange est équimolaire, à l'instant initial les quantités de matière des réactifs valent 0,10 mol chacune.

1. En vous appuyant sur un tableau d'avancement, exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$ .

2. En déduire l'avancement à l'équilibre, d'abord de manière approchée sous l'hypothèse d'une réaction peu avancée, puis de manière exacte.

### Exercice d'application 4 :

#### CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, à partir des conditions initiales et de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre.

Déterminer la composition chimique du système dans l'état final.

On considère la réaction d'estérification  $CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5_{(l)} + H_2O_{(l)}$ . Les quantités de matière initiales des quatre constituants sont respectivement de 3 mol, 2 mol, 1 mol et 0 mol. La constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 2,5$ .

1. Dresser un tableau d'avancement de la réaction.

2. Expliquer le but du programme python suivant :

$K=2.5$

```
def f(x):
    return K*(3-x)*(2-x)-x*(1+x)

def dichot(f,a,b,epsilon):
    while (b-a)/2 > epsilon:
        c=(a+b)/2
        if f(a)*f(c)>0:
            a=c
        else:
            b=c
    return (a+b)/2

print(dichot(f,0,3,1e-3))
```

3. Le programme renvoie 1.298583984375 ; en déduire les quantités de matière des réactifs et des produits à l'équilibre.

Si aucune des solutions de l'équation n'est acceptable (une quantité de matière ne peut pas être négative), c'est que l'un au moins des constituants (réactif ou produit) disparaît totalement avant que l'équilibre chimique ne soit atteint.

L'état final n'est alors pas un état d'équilibre chimique. La transformation est **totale**, il y a **rupture d'équilibre**.

### Exercice d'application 5 :

*Déterminer la composition chimique du système dans l'état final.*

On étudie le traitement thermique du calcaire  $\text{CaCO}_{3(s)}$  à la température  $T = 1100\text{K}$  pour préparer la chaux vive  $\text{CaO}_{(s)}$ . Le réacteur de 100L ne contient initialement que 0,20 mol de  $\text{CaCO}_{3(s)}$ .

1. Écrire l'équation de la réaction, sachant qu'elle produit aussi un gaz qui trouble l'eau de chaux.

La constante d'équilibre de la réaction vaut  $K^\circ(1100\text{K}) = 0,40$ . On rappelle la constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

2. Calculer la quantité de matière gazeuse produite à l'équilibre.

3. En vous appuyant sur un tableau d'avancement, montrer qu'il est impossible de former une telle quantité de gaz.

4. Calculer le quotient de réaction à l'état final et conclure.