

Chapitre TRF 01

Evolution d'un système chimique vers un état final

Sommaire

I. De l'entité chimique à l'espèce chimique

- I.1. Espèce chimique
- I.2. Corps pur en phase condensée
- I.3. Mélange en phase condensée
- I.4. Solution
- I.5. Gaz

II. Evolution d'un système chimique

- II.1. Modélisation d'une transformation
- II.2. Avancement d'une réaction
- II.3. Critère d'évolution d'un système

III. Composition à l'état final

- III.1. Constante d'équilibre
 - III.2. Equilibre chimique et transformation totale
 - III.3. Optimisation d'un procédé chimique
-

I. De l'entité chimique à l'espèce chimique

I.1. Espèce chimique

Les raisonnements effectués dans STR 01 concernaient une entité unique. En pratique, les entités sont très nombreuses dans un échantillon donné.

QCM 1 Quel est l'ordre de grandeur du nombre de molécules dans un échantillon représentant une mole ?

- a) 10^{-19} b) 10^5 c) 10^{19} d) 10^{23}

Cet ensemble d'entités chimiques identiques est appelé espèce chimique.

Remarque

Les entités chimiques et les espèces chimiques sont notées de la même manière. Ex : H_2O

Une espèce chimique donnée peut se présenter sous différents états physiques.

A retenir

Une espèce physico-chimique est une espèce chimique dans un état physique donné.

Les espèces physico-chimiques sont notées en précisant en indice la phase de l'espèce chimique.
Ex : $H_2O_{(l)}$, $H_2O_{(g)}$.

Application 1 Combien y a-t-il d'espèces chimiques différentes dans la liste suivante ?
 CH_3COOH , $NH_3_{(g)}$, $NH_3_{(l)}$, $CO_2_{(g)}$, $H_2O_{(s)}$

Application 2 Rappeler quelques notations de phases.

Une phase peut contenir plusieurs espèces physico-chimiques. Dans ce cas il est nécessaire de se doter de paramètres pour décrire la composition de la phase, c'est-à-dire la répartition des espèces à l'intérieur de celle-ci.

Application 3 Rappeler la composition approximative de l'air.

A retenir

Certains paramètres descriptifs d'une phase sont proportionnels à la taille de celle-ci, ils sont dits extensifs. Certains en sont indépendants, ils sont dits intensifs.

Application 4 Chacun des paramètres suivants est-il intensif, extensif, les deux, aucun des deux ?

Volume ; Quantité de matière totale ; Fraction molaire (ex : 80 %) ; Température ; Pression

Remarque

La division de deux grandeurs extensives fournit une grandeur intensive. Ex : Volume molaire

I.2. Corps pur en phase condensée

Un corps pur est une substance constituée d'une seule espèce physico-chimique. Les phases condensées regroupent les phases solide et liquide. Des données comme les températures de changement d'état, l'indice de réfraction, la densité caractérisent les corps purs, et sont disponibles dans le Handbook. La comparaison d'une grandeur mesurée expérimentalement avec la grandeur tabulée permet d'estimer la pureté de la substance.

Attention !

Les grandeurs du Handbook sont dans des tables - d'où l'adjectif tabulées - issues d'expériences. Ce NE sont PAS des grandeurs théoriques.

Les réactifs en chimie organique sont souvent des corps purs en phase liquide. Pour calculer la quantité de matière prélevée, inutile de chercher une concentration, non définie !

Application 5 Quelle est la valeur approximative de la masse volumique de l'eau liquide ?

Application 6 Calculer la quantité de matière contenue dans 9,0 mL d'eau.

Donnée : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

I.3. Mélange en phase condensée

Deux espèces peuvent appartenir à la même phase liquide ou solide, il s'agit alors d'un mélange en phase condensée. Pour le décrire le paramètre de composition utilisé est la fraction molaire.

A retenir

Si un mélange contient n_1 mol de l'espèce 1 et n_2 mol de l'espèce 2, la fraction molaire x_1 de l'espèce 1 est :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Application 7 Un opérateur mélange 2 mol de toluène avec 3 mol d'éthylbenzène. Il obtient une seule phase liquide. Que vaut la fraction molaire du toluène dans cette phase ?

Lorsque la phase est solide, il est aussi courant d'utiliser la fraction massique w . Par exemple le centre des pièces de 1 euro est un alliage appelé cupronickel à 75 % de cuivre et 25 % de nickel en masse ($w_{\text{Cu}} = 0,75$).

Application 8 Calculer la fraction molaire en cuivre de cet alliage.

Donnée : $M(\text{Cu}) = 63,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Complément

Dans le cas des mélanges liquides il est possible de rencontrer les notations % w/w et % v/v qui signifient pourcentage en masse (w/w) ou en volume (v/v).

I.4. Solution

Lorsqu'une espèce est très majoritaire dans un mélange en phase condensée, il est courant de la distinguer en l'appelant solvant, les autres espèces étant alors des solutés. Le mélange est alors appelé solution. Lorsque le solvant est l'eau il s'agit ainsi des solutions aqueuses, symbolisées par l'indice (aq) .



Attention !

| Bien distinguer (aq) et (ℓ) !



A retenir

Il est d'usage d'utiliser comme paramètre de composition d'une solution la concentration en quantité de matière :

$$c_{\text{soluté dans solution}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$



Remarque

Il est possible d'écrire simplement $c = \frac{n}{V}$, à condition de savoir précisément à quoi correspondent c , n et V !

Dans certaines circonstances la concentration en masse c_m est préférée :

$$c_{m, \text{ soluté dans solution}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

Application 9 Etablir la relation entre concentration en masse et concentration en quantité de matière.



Remarque

La concentration en masse possède la même dimension / unité que la masse volumique ($g \cdot L^{-1}$) mais les deux grandeurs représentent des notions bien différentes.



Complément

Les concentrations sont très utilisées pour décrire les solutions aqueuses car elles sont plus pratiques que les fractions molaires, mais elles présentent un défaut majeur : la valeur dépend de la température.

Application 10 Calculer les fractions molaires dans une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Donnée : $M(H_2O) = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

I.5. Gaz

Lorsque la phase étudiée est un gaz, il sera toujours assimilé à un gaz parfait (GP), c'est-à-dire un gaz sans interaction autre que les chocs entre entités, qu'il soit pur ou qu'il s'agisse d'un mélange.

 **Remarque**

En effet un mélange de gaz parfait se comporte comme un gaz parfait, d'après les hypothèses du modèle du gaz parfait.

 **A retenir**

Un gaz parfait (pur ou mélange) suit l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT$$

avec :

- P la pression en Pascal Pa *Remarquer la majuscule*
- V le volume en m^3
- n la quantité de matière en mol
- R la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- T la température en Kelvin K

 **A retenir**

Un gaz dans un mélange de gaz parfait peut être décrit par sa pression partielle P_i , c'est-à-dire la pression qui régnerait s'il était seul dans le récipient dans les mêmes conditions de volume et de température. La pression partielle est le produit de la fraction molaire par la pression totale $P_i = x_i^{\text{gaz}} \times P$.

Application 11 Démontrer cette relation (parfois appelée loi de Dalton).

Application 12 Que vaut la pression partielle en dioxygène dans l'air ?

II. Evolution d'un système chimique

II.1. Modélisation d'une transformation

Des recettes de produits ménagers "faits maison" mentionnent une effervescence lorsque du vinaigre blanc est mélangé à du "bicarbonate de soude".

**Activité expérimentale**

Verser du vinaigre blanc dans un bécher de 200 mL min, le placer dans un cristalliseur et ajouter du bicarbonate de soude à la spatule.

Cette transformation observable peut être modélisée par l'écriture d'équation de réaction chimique. Le vinaigre blanc est modélisé par une solution aqueuse d'acide éthanoïque, l'espèce réactive sera CH_3COOH . Le terme modélisé indique notamment que les éventuelles impuretés ne sont pas prises en compte. Le "bicarbonate de soude" est un solide assimilé à de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 .

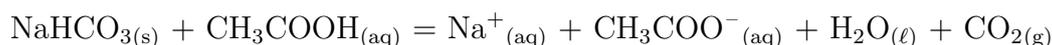
Il se déroule en fait 3 processus chimiques différents au cours du mélange :

1. L'hydrogénocarbonate de sodium se dissout au contact de l'eau.
2. L'ion hydrogénocarbonate réagit avec l'acide éthanoïque.
3. L'acide carbonique formé se décompose et forme un dégagement gazeux.

Chaque étape peut être décrite par une équation de réaction :

1. $\text{NaHCO}_{3(s)} = \text{Na}^+_{(aq)} + \text{HCO}_3^-_{(aq)}$
2. $\text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} = \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$
3. $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} = \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{CO}_{2(g)}$

La transformation globale peut aussi s'écrire à l'aide d'une seule équation :



A retenir

L'écriture d'une équation de réaction(s) permet de modéliser une transformation chimique donnée.

Application 13 Une méthode de dosage du dioxygène dissous dans l'eau met en jeu l'oxydation du solide $\text{Mn}(\text{OH})_2$ par le dioxygène. Proposer une équation modélisant cette transformation chimique. Couples : $\text{Mn}(\text{OH})_3(s)/\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$ et $\text{O}_{2(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

II.2. Avancement d'une réaction

Les quantités de matière des espèces chimiques intervenant dans une transformation chimique ne peuvent pas varier indépendamment les unes des autres.



A retenir

L'avancement est la grandeur qui permet de relier les variations de quantités de matière d'espèces intervenant dans une transformation chimique.



Remarque

L'avancement est homogène à une quantité de matière et s'exprime en mol. Dans le cas où toutes les espèces intervenant dans l'équation de réaction sont en solution, il est régulièrement fait usage de l'avancement volumique, homogène à une concentration et exprimé en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Une fois écrite l'équation de réaction étudiée, le bilan de matière des différentes espèces est effectué à l'aide d'un tableau d'avancement.

	A	+	3B	=	2C	+	D
Etat initial	$n_{A,i}$		$n_{B,i}$		$n_{C,i}$		$n_{D,i}$
Etat quelconque	$n_{A,i} - \xi$		$n_{B,i} - 3\xi$		$n_{C,i} + 2\xi$		$n_{D,i} + \xi$

Application 14 Si 1,5 mmol d'espèce B a réagi et qu'il y avait initialement 3,0 mmol d'espèce A, quelle quantité de matière d'espèce A reste-t-il ? Quelle quantité de matière d'espèce C a alors été formée ?

De manière générale :

$$n = n_i + \nu_i \xi$$

avec n la quantité de matière à un instant quelconque, ξ l'avancement à ce même instant, n_i la quantité de matière initiale et ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique (négatif pour les réactifs, positif pour les produits).



A retenir

Pour toute question portant sur une composition, envisager un tableau d'avancement.



Remarque

Les tableaux d'avancement sont théoriquement remplis avec des quantités de matière. Quand toutes les espèces sont en solution et que le volume est fixé, il est possible d'utiliser un avancement volumique et de travailler avec des concentrations.

Application 15 Quelle quantité de matière d'hydroxyde de manganèse $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ est obtenue lors du dosage de 10,0 mL d'eau de concentration $3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en dioxygène dissous ?

II.3. Critère d'évolution d'un système



Activité expérimentale



<https://youtu.be/sldo8s5Valg>

L'ajout d'une espèce à un système peut entraîner une réaction chimique. On dit alors que le système évolue. Prévoir le sens d'évolution d'un système n'est pas toujours aisé, il convient d'avoir une approche systématique.

♥ A retenir

L'outil adapté pour prévoir le sens d'évolution d'un système susceptible d'effectuer une transformation chimique est le quotient de réaction Q_r . Le quotient de réaction tient compte de chaque espèce intervenant dans l'équation de réaction, à travers une grandeur appelée activité a_i dont l'expression dépend de l'état physique de l'espèce.

Etat physico-chimique	Activité a_i
Solide pur	1
Liquide pur	1
Soluté dilué	$\frac{C_i}{C^\circ}$
Solvant	1
Gaz pur	$\frac{P}{P^\circ}$
Mélange gazeux	$\frac{P_i}{P^\circ}$

C° est la concentration standard, elle vaut exactement $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par convention.

P° est la pression standard, elle vaut exactement 1,0 bar par convention.

Par définition :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

🔍 Remarque

"Pur" signifie que toutes les entités chimiques sont identiques.

💡 Complément

Dans le cas d'une espèce en mélange solide ou liquide, $a_i = x_i$.

Le quotient de réaction (ou quotient réactionnel) Q_r est un nombre qui caractérise l'état du système. Il est sans dimension, et toujours positif.

Application 16 Exprimer le quotient de réaction pour les exemples précédents : vinaigre + bicarbonate, dosage du dioxygène dissous.

🔍 Remarque

En absence d'information explicite, il est d'usage de considérer que les espèces ne sont pas miscibles à l'état solide.

🔍 Remarque

Afin d'être efficace et de pouvoir exprimer le quotient de réaction par automatisme, il est indispensable de préciser les états physiques des espèces dans les équations de réactions.

Application 17 Pour l'exemple "vinaigre + bicarbonate", que vaut le quotient réactionnel dans les conditions suivantes :

a) $C_{\text{Na}^+} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
Pas de dioxyde de carbone

b) $C_{\text{Na}^+} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $P = 0,1 \text{ MPa}$

 **Attention !**

| C'est l'activité de l'eau solvant qui vaut 1, pas sa concentration (non définie)!

Application 18 Le quotient de réaction associé à une équation vaut 0,1. Que vaut le quotient de réaction pour le même système si tous les coefficients stœchiométriques sont multipliés par 2?

Le critère d'évolution consiste à comparer la valeur du quotient de réaction à une valeur de référence appelée constante thermodynamique d'équilibre, notée K° .

 **A retenir**

Si $Q_r < K^\circ$ le système évolue dans le sens direct (vers la droite de l'équation de réaction).

Si $Q_r > K^\circ$ le système évolue dans le sens inverse (vers la gauche).

Si $Q_r = K^\circ$ le système n'évolue pas.

III. Composition à l'état final

III.1. Constante d'équilibre

 **A retenir**

Un système est à l'équilibre chimique lorsque les deux conditions suivantes sont respectées :

- la composition du système soumis à une transformation chimique n'évolue plus,
- toutes les espèces intervenant dans l'équation de réaction sont présentes.

La valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° , aussi appelée simplement constante d'équilibre, permet alors de déterminer la composition du système à l'état d'équilibre.

 **Remarque**

L'équilibre est dynamique, c'est-à-dire qu'à chaque instant la réaction directe se déroule, ainsi que la réaction inverse, et les deux phénomènes se compensent globalement.

 **Attention !**

| L'état final peut ne pas être un état d'équilibre. C'est en particulier possible avec les espèces solides, qui peuvent disparaître intégralement.

La composition d'un système à l'équilibre dépend de la valeur de la constante d'équilibre K° , et de la composition initiale (*cf* tableau d'avancement). La valeur de la constante d'équilibre dépend de la température du système, et seulement de ce paramètre.

Attention !

Vigilance sur le lien logique ! C'est la composition finale qui dépend à la fois de la valeur de la constante d'équilibre et de la composition initiale, pas la valeur de la constante d'équilibre qui dépend de la composition initiale.

Remarque

Le $^\circ$ présent dans certaines notations se prononce "standard". En toute rigueur K° est la constante d'équilibre standard, mais ce dernier terme est souvent omis.

Attention !

La constante d'équilibre se note avec une majuscule K° , c'est important car la minuscule k sera utilisée en cinétique.

III.2. Equilibre chimique et transformation totale

Lorsque l'équilibre est atteint, la valeur du quotient de réaction est égale à la valeur de la constante d'équilibre (*cf* le critère d'évolution), d'où l'égalité souvent rencontrée $K^\circ = Q_{r,eq}$, parfois appelée loi d'actions des masses ou relation de Guldberg et Waage.

A retenir

La composition à l'équilibre se détermine en écrivant l'égalité $K^\circ = Q_{r,eq}$ et en exprimant le quotient de réaction en fonction de l'avancement grâce à un tableau d'avancement. La résolution de l'équation obtenue permet de déterminer la valeur de l'avancement à l'équilibre.

Soit la réaction de dismutation du monoxyde de carbone CO, d'équation :



On considère un système contenant seulement du monoxyde de carbone à l'état initial, en notant n sa quantité de matière. Le tableau d'avancement associé est :

	$2 \text{CO}_{(g)}$	=	$\text{C}_{(s)}$	+	$\text{CO}_{2(g)}$	$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
Etat initial	n		0		0	n
Etat quelconque	$n - 2\xi$		ξ		ξ	$n - \xi$
Etat d'équilibre	$n - 2\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$	$n - \xi_{\text{éq}}$

Le quotient réactionnel a pour expression :

$$\begin{aligned}
 Q_r &= a_{\text{CO(g)}}^{-2} a_{\text{C(s)}}^1 a_{\text{CO}_2\text{(g)}}^1 && \text{(expression du quotient réactionnel)} \\
 &= \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^\circ}\right)^{-2} \times 1 \times \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}\right)^1 && \text{(expression des activités)} \\
 &= \left(\frac{n_{\text{CO}}P}{n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}P^\circ}\right)^{-2} \times 1 \times \left(\frac{n_{\text{CO}_2}P}{n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}P^\circ}\right)^1 && \text{(expression des pressions partielles)} \\
 &= \frac{n_{\text{CO}_2}n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}P^\circ}{n_{\text{CO}}^2P} && \text{(simplifications)} \\
 &= \frac{\xi \times (n - \xi) P^\circ}{(n - 2\xi)^2 P} && \text{(expression avec le tableau d'avancement)}
 \end{aligned}$$

Remarque

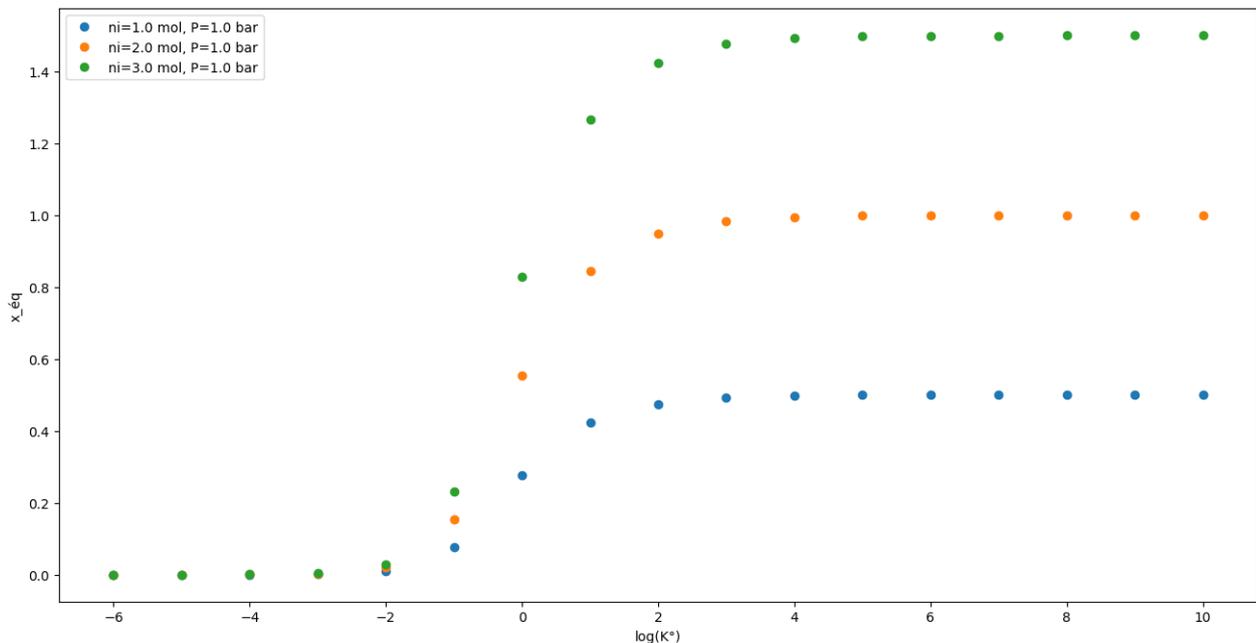
Dans le cas où plusieurs espèces gazeuses interviennent dans l'équation, il est astucieux d'ajouter une colonne "quantité de matière totale de gaz" au tableau d'avancement pour exprimer plus facilement le quotient de réaction.

L'avancement à l'équilibre s'obtient alors par la résolution de :

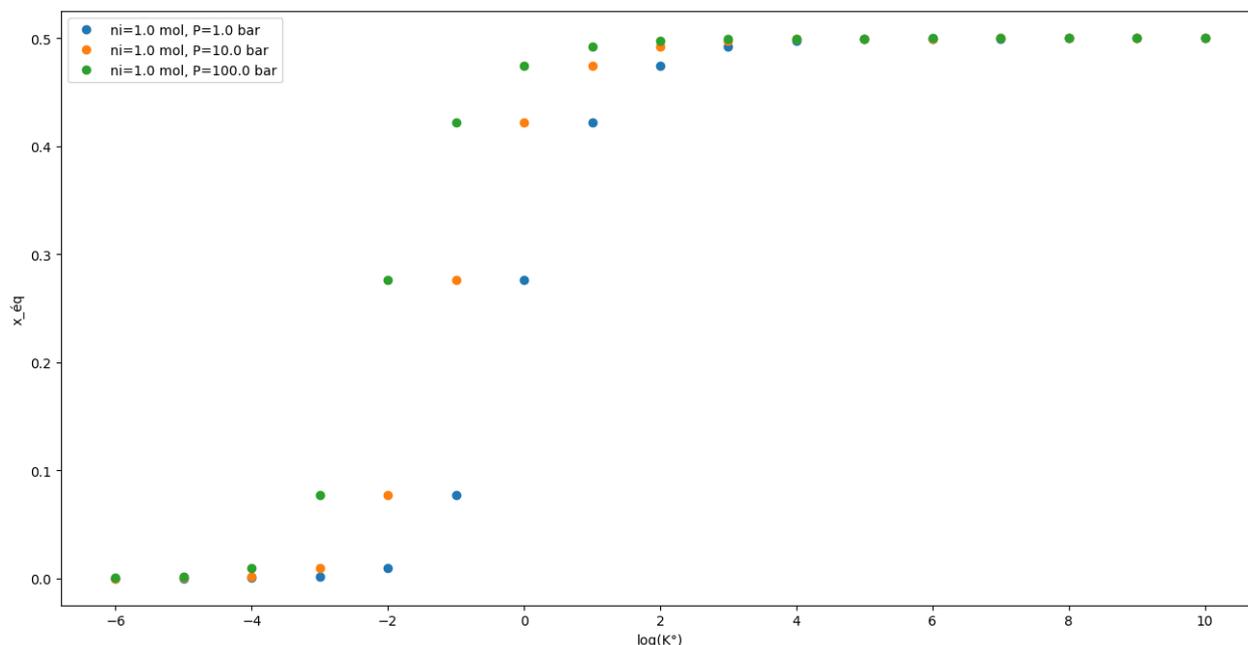
$$\frac{\xi_{\text{éq}} \times (n - \xi_{\text{éq}}) P^\circ}{(n - 2\xi_{\text{éq}})^2 P} = K^\circ$$

Le résultat de la résolution pour différentes valeurs de n , P et K° est représenté ci-dessous (fichier Python accessible en ligne).

Abscisse : $\log(K^\circ)$; ordonnée $x_{\text{éq}}$; nuages $n = 1,0$ mol ; $n = 2,0$ mol et $n = 3,0$ mol ; $P = 1,0$ bar



Abcisse : $\log(K^\circ)$; ordonnée $x_{\text{éq}}$; $n = 1,0 \text{ mol}$; nuages $P = 1,0 \text{ bar}$; $P = 10,0 \text{ bar}$ et $P = 100,0 \text{ bar}$



On constate que le système atteint une valeur très proche de la valeur maximale d'avancement ($\xi_{\text{max}} = \frac{n}{2}$) pour $\log(K^\circ) > 4$, c'est-à-dire $K^\circ > 10^4$, sans effet notable de la valeur de n ou de P .

Même s'il n'y a pas disparition du réactif limitant (la quantité de matière $n - 2\xi$ n'est pas strictement nulle), la transformation est alors souvent qualifiée de totale. Compte-tenu des résultats précédents il sera souvent considéré qu'une transformation dont la constante d'équilibre est supérieure à 10^4 est totale, même si ce n'est pas rigoureux. Dans ce cas la dernière ligne du tableau d'avancement est complétée directement en considérant la quasi-disparition du réactif limitant, sans résolution de l'équation $K^\circ = Q_{r,eq}$.

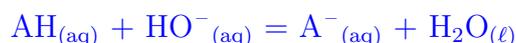
🔍 Remarque

La quantité résiduelle de réactif à l'état d'équilibre, très faible, est généralement notée ε (à ne pas confondre avec ξ).

❤️ A retenir

Une réaction dont la constante d'équilibre K° est supérieure à 10^4 pourra souvent être assimilée à une réaction totale, c'est-à-dire avec disparition du réactif limitant.

Application 19 Soit $\text{AH}_{(\text{aq})}$ un acide faible, supposé appartenir au couple $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^-_{(\text{aq})}$, de $\text{p}K_a$ connu. On envisage la réaction de cet acide avec l'ion hydroxyde, selon l'équation :



On peut montrer que la constante d'équilibre associée à 25 °C s'écrit : $K^\circ = 10^{14,0 - \text{p}K_a}$. Calculer la composition à l'équilibre dans le cas suivants :

1. $[\text{AH}]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; absence de A^- initialement; $\text{p}K_a = 12,0$.

2. $[\text{AH}]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; absence de A^- initialement ; $\text{p}K_a = 10,0$.
3. $[\text{AH}]_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-]_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; absence de A^- initialement ; $\text{p}K_a = 12,0$.

III.3. Optimisation d'un procédé chimique

Pour optimiser une transformation, c'est-à-dire obtenir x_{final} le plus proche possible de x_{max} , il existe deux leviers d'actions :

- Modifier la valeur de la constante d'équilibre en agissant sur la température,
- Modifier la valeur des paramètres intervenant dans l'expression du quotient réactionnel (quantités de matière, pression).

Les réactions peuvent être caractérisées par une grandeur appelée "enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ ", dont le calcul sera détaillé en deuxième année.

A retenir

Si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est dite endothermique, sa constante d'équilibre augmente lorsque la température augmente. Si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est dite exothermique, sa constante d'équilibre diminue lorsque la température augmente. Si $\Delta_r H^\circ = 0$, la réaction est dite athermique, sa constante d'équilibre ne dépend pas de la température.

Soit un système initialement à l'équilibre à la température T_0 , c'est-à-dire tel que $Q_r = Q_{r,eq} = K^\circ(T_0)$. L'opérateur augmente la température du système jusqu'à la valeur T_1 . Dans le cas d'une transformation endothermique, la constante d'équilibre augmente, et Q_r devient inférieur à K° : $Q_r = K^\circ(T_0) < K^\circ(T_1)$. Le système évolue alors dans le sens direct jusqu'à atteindre $Q_r = K^\circ(T_1)$, ce qui améliore le rendement.

A retenir

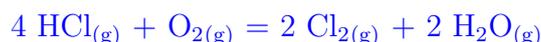
Afin de prévoir l'effet de la température sur l'optimisation d'une transformation chimique, partant d'un état d'équilibre, analyser l'effet de la variation de température sur la constante d'équilibre et appliquer le critère d'évolution.

Complément

Sous certaines hypothèses, la constante d'équilibre à n'importe quelle température T_1 peut être calculée à partir de la valeur de la constante d'équilibre à une température T_1 (souvent 25°C) et de l'enthalpie standard de réaction par la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$.

Application 20 *Inspiré de Banque PT 2016*

On s'intéresse à la production de dichlore par le procédé Deacon, d'équation :



La constante d'équilibre à 900 K vaut 0,56. L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ vaut $-116 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le système étudié contient à l'état initial seulement 1,0 mol de dioxygène et 4,0 mol de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$. La pression est constante et égale à 1,0 bar.

1. Montrer qu'un avancement de 0,5 mol correspond à une situation d'équilibre à 900 K.
2. Prévoir si une élévation de température est favorable ou défavorable à la formation de dichlore.
3. La constante d'équilibre K° à 450 K vaut $3,2 \times 10^6$. Montrer qu'un avancement égal à 0,963 mol correspond à une situation d'équilibre et vérifier la conclusion de la question précédente.

La transformation peut également être optimisée à température fixée en agissant sur le quotient réactionnel. Par exemple pour la dismutation du dioxyde de carbone étudiée précédemment ($2 \text{CO}_{(g)} = \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$) :

$$Q_r = \frac{n_{\text{CO}_2} n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} P^\circ}{n_{\text{CO}}^2 P} = \frac{\xi \times (n - \xi) P^\circ}{(n - 2\xi)^2 P}$$

Soit un système à l'équilibre pour la réaction précédente ($Q_r = K^\circ$). Si l'opérateur diminue la pression dans le système à autres paramètres constants, Q_r augmente et devient supérieur à K° , le système évolue dans le sens indirect pour atteindre une nouvelle valeur d'avancement ξ telle que $Q_r = K^\circ$, ce qui est défavorable au rendement.

Application 21 Que se passe-t-il si, partant du système précédent à l'équilibre, l'opérateur ajoute un gaz inerte dans la réacteur à autres paramètres fixés ?

- | | |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| a) Rien | b) Le système évolue dans le sens direct. |
| c) Le système évolue dans le sens indirect. | d) L'équilibre est rompu. |

**A retenir**

Pour prévoir l'effet des paramètres autres que la température sur l'optimisation d'une transformation chimique, il faut étudier la dépendance du quotient réactionnel pour ces paramètres.

Corrections

Application 1 4 (et 5 espèces physico-chimiques)

Application 2 (s), (l), (g) et (aq)

Application 3 20 % dioxygène, 80 % diazote en quantités de matière.

Application 4 Volume extensif ; Quantité de matière totale extensive ; Fraction molaire (ex : 80 %) intensive ; Température intensive ; Pression intensive

Application 5 $10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Application 6 $n = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{1,0 \times 9,0}{18,0} = 0,50 \text{ mol}$

Application 7 $\frac{2}{2+3} = 0,4$

Application 8 Dans 1000 g d'alliage il y a 750 g de cuivre et 250 g de nickel, soit 11,8 mol de cuivre et 4,3 mol de nickel donc $x_{\text{Cu}} = 0,73$.

Application 9

$$c_{m, \text{ soluté dans solution}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n_{\text{soluté}} \times M_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = c_{\text{soluté dans solution}} \times M_{\text{soluté}}$$

Application 10 Dans 1,0 L de solution :

- 0,10 mol de Na^+
- 0,10 mol de Cl^-
- 55,56 mol de H_2O (en supposant une masse volumique égale à $1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$)

donc $x_{\text{Na}^+} = x_{\text{Cl}^-} = 1,8 \times 10^{-3}$ et $x_{\text{H}_2\text{O}} = 99,6 \times 10^{-3}$.

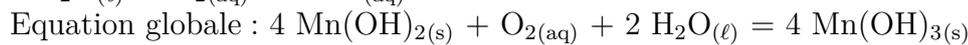
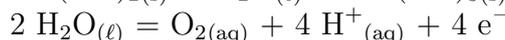
Application 11 Relation d'état des gaz parfaits appliquée au gaz i : $P_i V = n_i RT$ d'après la définition de la pression partielle.

Relation d'état des gaz parfaits appliquée à l'ensemble des gaz : $PV = n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} RT$

Rapport des deux relations : $\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}} = x_i^{\text{gaz}}$

Application 12 $P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \times P = 0,20 \times 1,0 = 0,2 \text{ bar}$

Application 13 Demi-équations :



Application 14 $\xi = 0,5 \text{ mmol}$; $n_{\text{A}} = 3,0 - 0,5 = 2,5 \text{ mmol}$; $n_{\text{C}_{\text{formé}}} = 2 \times 0,5 = 1,0 \text{ mmol}$.

Application 15 $n_{\text{Mn}(\text{OH})_3 \text{ formé}} = 4n_{\text{O}_2 \text{ consommé}} = 4 \times 3 \times 10^{-4} \times 10,0 \times 10^{-3} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Application 16

$$\begin{aligned} Q_r &= a_{\text{NaHCO}_3(\text{s})}^{-1} a_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})}^{-1} a_{\text{Na}^+(\text{aq})}^1 a_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})}^1 a_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^1 a_{\text{CO}_2(\text{g})}^1 \\ &= 1^{-1} \left(\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C^\circ} \right)^{-1} \left(\frac{C_{\text{Na}^+}}{C^\circ} \right)^1 \left(\frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C^\circ} \right)^1 1^1 \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^1 \\ &= \frac{C_{\text{Na}^+} C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} C^\circ} \frac{P}{P^\circ} \\ Q_r &= a_{\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})}^{-4} a_{\text{O}_2(\text{aq})}^{-1} a_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^{-2} a_{\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})}^4 \\ &= 1^{-4} \left(\frac{C_{\text{O}_2}}{C^\circ} \right)^{-1} 1^{-2} 1^4 \\ &= \frac{C^\circ}{C_{\text{O}_2}} \end{aligned}$$

Application 17 a) $Q_r = 0$; b) $Q_r = 0,2$

Application 18 $Q_r = 0,01$

Application 19

$$K^\circ = \frac{\xi_{V,\text{éq}} \times 1 \times C^\circ \times C^\circ}{C^\circ \times ([\text{AH}]_0 - \xi_{V,\text{éq}}) \times ([\text{HO}^-]_0 - \xi_{V,\text{éq}})} = \frac{\xi_{V,\text{éq}} \times C^\circ}{([\text{AH}]_0 - \xi_{V,\text{éq}}) \times ([\text{HO}^-]_0 - \xi_{V,\text{éq}})}$$

- $\frac{\xi_{V,\text{éq}} \times 1,0}{(1,00 \times 10^{-2} - \xi_{V,\text{éq}}) \times (1,00 \times 10^{-2} - \xi_{V,\text{éq}})} = 10^{14,0-12,0} \Rightarrow \xi_{V,\text{éq}} = 3,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{AH}]_{\text{éq}} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = 3,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $\frac{\xi_{V,\text{éq}} \times 1,0}{(1,00 \times 10^{-2} - \xi_{V,\text{éq}}) \times (1,00 \times 10^{-2} - \xi_{V,\text{éq}})} = 10^{14,0-10,0} \Rightarrow \xi_{V,\text{éq}} = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{AH}]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $\frac{\xi_{V,\text{éq}} \times 1,0}{(1,00 \times 10^{-2} - \xi_{V,\text{éq}}) \times (1,00 \times 10^{-1} - \xi_{V,\text{éq}})} = 10^{14,0-12,0} \Rightarrow \xi_{V,\text{éq}} = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{AH}]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 0,91 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Application 20

- On note n la quantité de matière initiale de dioxygène, et $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement à l'équilibre.

	$4 \text{ HCl}_{(\text{g})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	=	$2 \text{ Cl}_{2(\text{g})}$	+	$2 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
Etat initial	$4n$		n		0		0	$5n$
Etat d'équilibre	$4n - 4\xi_{\text{éq}}$		$n - \xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$	$5n - \xi_{\text{éq}}$

$$K^\circ = \left(\frac{4n - 4\xi_{\text{éq}}}{5n - \xi_{\text{éq}}} \frac{P}{P^\circ} \right)^{-4} \left(\frac{n - \xi_{\text{éq}}}{5n - \xi_{\text{éq}}} \frac{P}{P^\circ} \right)^{-1} \left(\frac{2\xi_{\text{éq}}}{5n - \xi_{\text{éq}}} \frac{P}{P^\circ} \right)^2 \left(\frac{2\xi_{\text{éq}}}{5n - \xi_{\text{éq}}} \frac{P}{P^\circ} \right)^2$$

$$= \frac{\xi_{\text{éq}}^4 \times (5n - \xi_{\text{éq}}) P^\circ}{16(n - \xi_{\text{éq}})^5 P}$$

Or $\frac{0,5^4 \times (5 \times 1,0 - 0,5)}{16(1,0 - 0,5)^5} \frac{1,0}{1,0} = 0,56$, donc il s'agit d'une situation d'équilibre chimique.

- Considérons cet état d'équilibre. Si la température augmente, la constante d'équilibre diminue car la transformation est exothermique. Alors $Q_r > K^\circ$ et le système évolue dans le sens indirect. L'élévation de température est défavorable à la formation du dichlore.
- $\frac{0,963^4 \times (5 \times 1,0 - 0,963)}{16(1,0 - 0,963)^5} \frac{1,0}{1,0} = 3,1 \times 10^6$, donc il s'agit d'une situation d'équilibre chimique. L'avancement à l'équilibre est bien plus élevé à basse température, ce qui confirme le fait que l'élévation de température est défavorable à l'obtention du dichlore.

Néanmoins il faut aussi tenir compte de la cinétique de la réaction, pour laquelle une haute température est souvent préférable.

Application 21 $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$ augmente donc Q_r devient supérieur à K° et le système évolue dans le sens indirect.