

Transformations
de la matière

Évolution et équilibre

Chapitre 2

III - Principes fondamentaux de thermodynamique

III.1 Activité d'un constituant physico-chimique

*Petite introduction à la thermodynamique chimique et à l'évolution spontanée...
Analogie avec une bille dans un champ de pesanteur...*

En chimie, l'évolution d'un système dépend de la réactivité des différents constituants physico-chimiques qui s'y trouvent.

Pour construire la fonction d'évolution des systèmes (ce qui sera fait en cours de 2^{ème} année), il a fallu créer une grandeur capable d'exprimer cette réactivité.

Une des difficultés majeures qui s'est alors posée est que la réactivité d'une espèce ne dépend pas seulement de la nature de cette espèce, mais aussi de son environnement.

Par exemple, une molécule d'eau a une stabilité différente, donc une réactivité différente, selon qu'elle est entourée d'autres molécules d'eau, ou bien de molécules différentes.

Pour caractériser la réactivité d'une espèce A_i , on a créé un paramètre nommée **activité** a_i , qui dépend de la composition de la phase à laquelle cette espèce appartient.

Il n'est pas possible de définir complètement cette grandeur complexe dans ce cours, mais on va en donner une définition opérationnelle provisoire, ainsi que les expressions à retenir dans les situations usuelles.

À retenir cette année concernant l'activité :

L'activité d'un constituant physico-chimique A_i est un paramètre sans dimension, notée a_i ou a_{A_i} , qui exprime le **comportement, la réactivité** du constituant dans un système chimique.

Il faut connaître l'expression de l'activité dans les cas suivants :

a) Les corps purs condensés

... et le solvant d'une solution ?

b) Les solutés

Le cas idéal... le soluté « infiniment dilué » :

... et un soluté en conditions réelles ?

c) Les gaz parfaits



... et un gaz réel ?

Conclusion : Seules les expressions de l'activité dans des situations idéales (corps condensé parfaitement pur, soluté infiniment dilué, gaz parfait...) sont simples. Lorsque les interactions entre les particules ne sont plus négligeables, les expressions de l'activité sont complexes et souvent inconnues, elles dépendent de la nature des interactions dont de la nature des espèces et des différentes concentrations...

III.2 Quotient réactionnel

Soit un système physico-chimique dans un état donné, où on note a_i l'activité de chaque constituant.

À toute réaction chimique d'équation $0 = \sum_i \nu_i A_i$ susceptible de se produire dans le système on peut associer une grandeur appelée quotient réactionnel définie par :

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

Exemple avec la réaction d'équation : $A + 2B = C + 3D$

N.B. Au cours de l'évolution de la réaction, les phases changent de composition, donc les activités changent (sauf celle des corps purs condensés)... donc Q est une fonction qui évolue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction...

III.3 Équilibre chimique, loi de Guldberg et Waage

a) Énoncé

À toute équation de réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$ est associée une constante d'équilibre notée K° (ou plus simplement K) telle que l'état d'équilibre chimique soit atteint lorsque $Q = K^\circ$, tous les constituants A_i étant présents.

b) Précisions

Pour une réaction d'équation (R1) : $A + 2B = C + 3D$

- K° est une grandeur strictement positive sans dimension propre à chaque équation de réaction. Sa valeur caractérise la « stabilité relative » de ce qu'il y a de part et d'autre de l'équation ($A+2B$ par rapport à $C + 3D$).
- Une valeur de K° proche de 1 traduit une stabilité équivalente pour A et $2B$ et pour C et $3D$, c'est-à-dire que les espèces à droite et à gauche de l'équation peuvent en général cohabiter.

Une grande valeur de K° ($K^\circ \gg 1$) traduit une réaction a priori très favorable dans le sens 1.

Une petite valeur de K° ($K^\circ \ll 1$) traduit une réaction a priori très favorable dans le sens 2.

- À moins qu'il s'agisse d'une réaction nouvelle que l'on vient de découvrir (!), **on trouve la valeur de K° dans la littérature**, dans les tables de données

- **La valeur de K° dépend uniquement de T**

Lorsqu'une réaction est exothermique, K° baisse quand la température augmente (la réaction devient moins favorable).

Lorsqu'une réaction est endothermique, K° augmente quand la température augmente (la réaction devient plus favorable).

c) mise en œuvre : critère d'évolution et d'équilibre

LIMITATIONS

Dans ce chapitre, on se limite au cas d'une transformation chimique modélisée par une **unique réaction chimique**, d'équation générale $0 = \sum_i \nu_i A_i$.

On n'étudiera que des transformations isothermes de systèmes fermés.

Critère d'évolution

- Dans un état donné, si $Q = K^\circ$, le système est à l'équilibre chimique.
- Si c'est possible (présence des constituants), le système évolue de manière telle que Q se rapproche de K° (si $Q < K^\circ$: sens 1 et si $Q > K^\circ$: sens 2).

Faire un schéma avec le quotient réactionnel sur un axe de \mathbb{R}_+ et une valeur de K° :

Jusqu'où ce produit cette évolution ?

On rappelle qu'il y a deux possibilités, comme on l'a mentionné au paragraphe précédent :

- disparition d'un constituant alors qu'on a encore $Q < K^\circ$: il y aura rupture d'équilibre, ou plus exactement l'état d'équilibre chimique ne sera jamais atteint. L'état final se détermine simplement par bilan de matière de la réaction qui a été **TOTALE**.

- on atteint $Q = K^\circ$ alors que tous les constituants de l'équation de réaction sont encore présents : L'évolution macroscopique s'arrête. La réaction continue de se produire au niveau microscopique, dans les deux sens à la même vitesse : c'est **l'état d'équilibre chimique**.

Méthode générale de résolution pour déterminer un état final :

- Calculer Q_0 (quotient réactionnel initial).
- En déduire le sens d'évolution spontanée.
- Faire un tableau d'avancement, l'inconnue est alors ξ_f .
- Exprimer Q_f en fonction de ξ_f .
- Faire l'hypothèse par exemple qu'on atteint l'équilibre : résoudre $Q_f = Q_{eq} = K^\circ$ pour trouver $\xi_f = \xi_{eq}$
- Vérifier que ξ_f n'est pas supérieur à ξ_{max} . Si c'est le cas, cela signifie que ce ξ_{eq} ne peut pas être atteint faute d'assez de réactif limitant. Dans ce cas, c'est que la réaction était totale, $\xi_f = \xi_{max}$ et $Q_f < K^\circ$.

Conseil de méthode dans le cas où on trouve $Q < K^\circ$. La réaction évoluant dans le sens 2 cela oblige à faire des bilans de matière « à l'envers » ce qui est déconseillé. Dans ce cas, on écrit la réaction dans l'autre sens : $C + 3D = A + 2B$ (R2)
 Quotient réactionnel et constante d'équilibre sont alors inversés : $K^\circ_{R2} = \frac{1}{K^\circ_{R1}}$.

Exemples et méthodes complémentaires

À propos de l'exercice 10...

- réaction en milieu homogène (une phase gazeuse) : on omet le (g)
- écrire l'équation de la réaction et faire, le tableau d'avancement EI/EF

Remarque : $V=Cte$, on pourrait faire un tableau en concentration, mais déconseillé ici car la concentration n'est pas un paramètre pertinent pour les gaz (leur activité est leur pression partielle)

- écrire le quotient réactionnel Q , le déterminer à l'instant initial Q_0 et en déduire l'évolution initiale

- montrer que la réaction ne peut être rigoureusement totale : EF sera un état d'équilibre chimique

À propos de l'exercice 11 :

- milieu hétérogène : faire le tableau de bilan de matière (obligatoirement en moles)

- écrire le quotient réactionnel Q , le déterminer à l'instant initial Q_0 et en déduire l'évolution initiale

- ici, le réactif limitant est un corps condensé pur d'activité 1 : il **peut** disparaître complètement.

Comme K° n'est pas très grand, on ne peut pas faire d'a priori sur l'avancement de la réaction.

- trouver l'état final, **méthode de l'hypothèse** : réaction TOTALE ou EQUILIBRE ?

Donner le principe des deux méthodes, et préciser comment vérifier l'hypothèse dans chaque cas.

À propos de l'exercice 12 :

- écrire le quotient réactionnel Q , le déterminer à l'instant initial Q_0 et en déduire l'évolution initiale

- la réaction peut-elle être rigoureusement totale dans ce cas ?

- trouver l'équation à résoudre pour trouver ξ_f . Commenter...

- dans un tel cas, on procède par la méthode de l'hypothèse de la réaction quasi-totale : hypothèse qu'il faudra vérifier (epsilon négligeable)

Et pour finir, cas d'une réaction que l'on prévoit peu avancée : quelle est la méthode hypothèse / vérification à appliquer dans ce cas ?

Conclusions

Dans le cas d'une **transformation isotherme modélisée par une unique équation de réaction**, pour laquelle on a trouvé que le quotient réactionnel Q_0 dans l'état initial était inférieur à K° . On la laisse évoluer suffisamment longtemps pour qu'on n'observe plus d'évolution (état appelé alors « état final »).

1^{ère} conclusion :

- Dans le cas où le réactif limitant est un gaz en mélange ou bien un soluté, la transformation aboutit **nécessairement à un état d'équilibre chimique**, où $Q_f = Q_{eq} = K^\circ$
(en effet, l'activité d'un gaz en mélange ou d'un soluté tend vers 0 quand la quantité tend vers 0, ce qui ferait tendre Q vers $+\infty$... la valeur K° est donc nécessairement atteinte).
- Dans le cas où le réactif limitant est un corps condensé pur, il est **possible d'avoir une rupture d'équilibre**, c'est-à-dire disparition totale de ce corps condensé pur avant que Q ait atteint la valeur K° .

2^{ème} conclusion :

- Si, dans l'état initial, Q_0 et K° sont assez proches (ce qui se produit souvent **quand $K^\circ \ll 1$**), on peut faire l'hypothèse que la réaction sera **peu avancée** à l'état final (on était « presque » à l'équilibre au départ, donc une toute petite évolution du système nous amène à l'équilibre).
Dans ce cas, on suppose que, à l'état final, les quantités de tous les réactants (réactifs et produits) que l'on a apportés sont restées inchangées. On calcule alors l'avancement en utilisant $Q_{eq} = K^\circ$ et on vérifie qu'il est négligeable devant les quantités de chaque réactant apporté.

- Si, dans l'état initial, Q_0 et K° sont très éloignés (ce qui se produit souvent **quand $K^\circ \gg 1$**), on peut faire l'hypothèse que la réaction sera **très avancée** à l'état final. On parle dans ce cas de réaction **quantitative**. On réalise alors un **bilan de matière en considérant la réaction comme totale**.

Il y a alors 2 cas :

- si le réactif limitant est un corps condensé pur, sa quantité est supposée nulle à l'état final. On calcule alors Q_f et on vérifie qu'il est bien inférieur à K° ; la réaction est alors **totale** ;

- si le réactif limitant est un gaz en mélange ou un soluté, sa quantité à l'état final est infime mais non nulle. On la note ϵ (« epsilon »), on la calcule à partir de $Q_{eq} = K^\circ$ et des quantités des autres réactants, et on vérifie qu'elle est bien négligeable : la réaction est alors **quasi-totale**.

IV - TP : détermination de constantes d'équilibre

La méthode générale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre (cf. TP n°1, n°2, ...) est la suivante :

- Se placer dans une situation d'équilibre chimique pour la réaction étudiée, c'est-à-dire mélanger les réactants et **attendre suffisamment longtemps pour qu'il n'y ait plus d'évolution**, tout en **s'assurant que tous les réactants sont bien présents** ;
- Cet état d'équilibre étant atteint, mesurer les différentes concentrations ou pressions partielles, puis calculer Q_{eq} , qui est justement égal à la valeur de K° cherchée ;
- Recommencer l'expérience avec différentes proportions de réactants, ce qui permet de diminuer l'incertitude, par des traitements statistiques (cf. TP n°2)