

Transformations,
approche
thermodynamique

Évolution et équilibre

Chapitre 3

I - Principes fondamentaux de thermodynamique chimique

I.1 Activité d'une espèce physico-chimique

*Petite introduction à la thermodynamique chimique et à l'évolution spontanée...
Analogie avec une bille dans un champ de pesanteur... Que se passe-t-il quand on lâche la bille d'une certaine hauteur ?
Que dire de l'énergie entre deux états du phénomène ?
Que dire du sens d'évolution spontané du phénomène ?*

Pourquoi une transformation chimique est-elle a priori beaucoup plus complexe que la simple chute d'une bille ?

La **thermodynamique** est une science qui étudie les échanges d'énergie et le sens d'évolution des systèmes complexes.

Elle est basée sur deux principes fondamentaux :

- 1^{er} principe : conservation de

- 2^{ème} principe : création

Dans ce chapitre, on va présenter un critère et une grande loi issus de la thermodynamique, permettant de répondre aux questions suivantes :

- lorsqu'une réaction chimique est susceptible de se dérouler dans un système, va-t-on observer une transformation **spontanée** et, si oui, **dans quel sens** ?
- quel sera **l'état final** de cette transformation ? c'est-à-dire l'état où plus aucune évolution spontanée n'est possible ?

En chimie, on a construit une fonction d'état, appelée enthalpie libre (*qui possède une certaine analogie avec l'énergie potentielle de pesanteur dans le cas de la bille*), qui permet de déterminer si un système est capable d'évolution spontanée. Cette fonction sera introduite en deuxième année.

À ce stade, il suffit de savoir que la réactivité d'un système, sa capacité à évoluer spontanément, dépend naturellement de la réactivité de chacune des espèces physico-chimiques qui se trouve dans le système. Afin de caractériser cette réactivité dans les équations, il a fallu créer une grandeur, que l'on appelle **activité**.

Définition :

L'**activité** d'une espèce physico-chimique A_i est un paramètre intensif sans dimension, noté a_i ou a_{A_i} , qui exprime le **comportement, la réactivité** de l'espèce dans un système chimique.

Une des difficultés majeures qui se pose lorsqu'on construit cette grandeur 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.

- Ainsi, lorsque l'eau est pure et liquide, chaque molécule est statistiquement identique aux autres : même voisinage, même nombre de liaisons hydrogène... c'est un corps pur condensé ! Dans ce cas, on peut noter toutes ses propriétés dans des tables. C'est un état de référence.
- En revanche, lorsque de l'eau est mélangée avec un autre corps pur, tout change ! Il y a moins de molécules par unité de volume, et ces molécules font des interactions avec d'autres molécules qu'elles-mêmes... ce qui peut fortement affecter sa stabilité, donc sa réactivité.

Il en résulte que l'activité de l'eau dans un liquide est différente s'il s'agit d'eau pure ou d'eau en mélange. C'est fondamentalement cette différence de comportement qui est contenue dans le concept d'activité.

Ainsi, pour de l'eau liquide pure (et plus généralement pour toute espèce chimique dans son état de référence), on posera la valeur de l'activité à $a_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} = 1$.

Dans un mélange, l'eau a une activité différente, c'est-à-dire qu'elle change de comportement, de réactivité, par rapport à l'eau pure, du simple fait qu'elle soit mélangée à autre chose. Il n'existe pas de formule simple et générale donnant l'activité... car tout dépend avec quoi on mélange l'eau et en quelles proportions !

Cependant, il existe un certain nombre de situations pour lesquelles des expressions, souvent approchées, de l'activité existent.

Cette année, vous devez connaître l'expression de l'activité dans les cas suivants :

a) Les corps purs condensés

... et le solvant d'une solution ?

b) Les gaz parfaits

... et un gaz réel ?

c) Les solutés

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



... et un soluté en conditions réelles ?

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 a priori ; elles dépendent de la nature des interactions donc de la nature des espèces et de la composition de la phase dans laquelle elles se trouvent...

I.2 Quotient de réaction

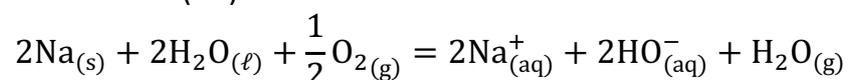
Soit un système physico-chimique dans un état donné, où on note a_i l'activité de chaque espèce physico-chimique.

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 de réaction définie par :

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

Exemple avec la réaction (R1) d'équation : $A + 2B = C + 3D$

Exemple avec la réaction (R2) :



N.B. Au cours d'une transformation physico-chimique, la plupart des phases changent de composition, donc les activités changent (sauf celle des corps purs condensés)... donc **Q est une fonction d'état qui évolue au fur et à mesure de l'évolution de la transformation.**

I.3 Loi de Guldberg et Waage, critère d'évolution et d'équilibre

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 $Q = K^\circ$.

Qu'est-ce qu'un **état d'équilibre** pour une réaction chimique ?

b) Signification qualitative de la valeur de K°

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 pour l'exemple de la réaction (R1)).

- Une valeur de K° proche de 1 traduit ...

Une grande valeur de K° ($K^\circ \gg 1$) traduit ...

Une petite valeur de K° ($K^\circ \ll 1$) traduit ...

c) Comment trouve-t-on la valeur de K° ?

Dans la plupart des cas, la réaction (R) est une réaction connue et la valeur de K° se trouve dans la **littérature chimique**. On la trouve souvent dans des **tables de données thermodynamiques**.

Remarque : on peut également la calculer à partir d'autres données thermodynamiques, comme l'enthalpie libre standard de réaction (*voir cours de thermodynamique de 2^{ème} année*), ou à partir d'autres équations de réactions (*voir combinaison linéaire d'équations, partie g*)

On peut également déterminer la valeur de K° expérimentalement... ce que l'on fera en TP !

La méthode générale est alors la suivante :

- Se placer dans une situation d'équilibre chimique pour la réaction étudiée, c'est-à-dire mélanger les réactants (= *toutes les espèces de l'équation de la réaction*) 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.

Application : exercice 11, questions 1 à 5

d) K° est une fonction d'état de la température T uniquement

La loi explicite $K^\circ = f(T)$, appelée loi de Van't Hoff, sera vue en 2^{ème} année.

Cette année, on retiendra :

Expression qualitative de la **loi de Van't Hoff** de la thermodynamique :

Lors d'une augmentation de la température T :

- Si la réaction est exothermique :
- Si la réaction est endothermique :

e) Mise en œuvre : critère d'évolution et d'équilibre

LIMITATIONS

Dans ce paragraphe, on se limite au cas d'une transformation :

- modélisée par une **unique réaction chimique**, d'équation générale $0 = \sum_i \nu_i A_i$
- **isotherme** (ce qui implique que K° est une constante)
- dans un système **fermé**.

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 « direct » et si $Q > K^\circ$: sens « indirect »).

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

Jusqu'où ce produit cette évolution ? Quel est l'état final ?

Si on attend assez longtemps, l'évolution s'arrête et cela peut avoir deux causes bien distinctes :

- disparition d'un constituant alors qu'on a encore $Q < K^\circ$:

ou bien :

- on atteint $Q = K^\circ$ alors que tous les constituants de l'équation de réaction sont encore présents :

f) Cas de plusieurs réactions simultanées

Lorsqu'une transformation est modélisable par plusieurs réactions simultanées, alors le critère d'équilibre est le suivant :

En revanche, le critère d'évolution est plus délicat :

g) Combinaison linéaire d'équations et constantes d'équilibres...

Il arrive que l'on dispose de valeurs de constantes d'équilibre associées à certaines équations de réactions... mais que l'on souhaite modéliser la transformation par une autre équation obtenue en combinant les précédentes.

1^{er} cas : multiplication des nombres stœchiométriques par λ :

Cas particulier de l'inversion :

2^{ème} cas : somme de deux équations :

Généralisation :

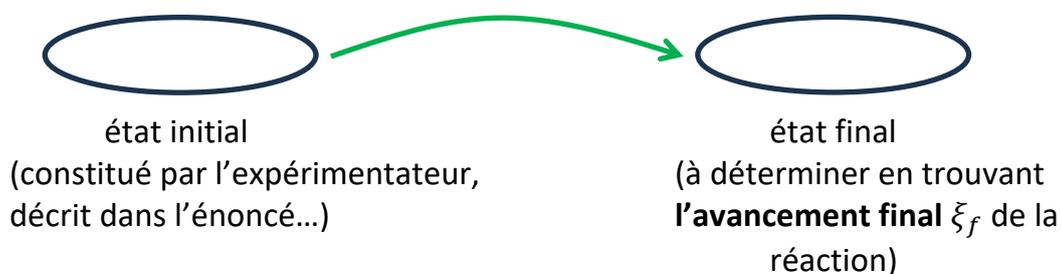
II - Application : prévision de l'évolution d'un système vers un état final

Dans les exemples traités dans ce paragraphe, on supposera toujours que se déroule une transformation :

- modélisée par une **unique réaction chimique**, d'équation générale $0 = \sum_i \nu_i A_i$
- **isotherme** (ce qui implique que K° est une constante)
- dans un système **fermé**.

*Remarque : une transformation due à **deux** réactions chimiques simultanées sera vue à l'occasion d'un exercice.*

Schéma général du problème posé :



Le but du problème est de décrire l'état final de la transformation, c'est-à-dire l'état du système lorsqu'il n'est plus capable d'évolution spontanée. Pour cela, il faut déterminer la valeur de l'avancement final ξ_f de la réaction.

Rappel : on ne s'intéresse pas dans cette partie à la cinétique de la transformation, qui fait appel à des concepts très différents. La cinétique chimique sera étudiée ultérieurement.

Pour résoudre le problème :

1) On calcule le quotient réactionnel Q_0 de la réaction dans l'état initial et on le compare à K° : cela détermine **le sens d'évolution spontanée** ;

Remarque : si on trouve $Q_0 > K^\circ$, cela signifie que les réactifs se trouvent à droite de l'équation et les produits à gauche... ce qui n'est pas conforme aux usages que l'on a rappelés dans le chapitre précédent.

Il faut donc dans ce cas considérer l'équation de réaction dans l'autre sens, ce qui revient à changer le signe des nombres stœchiométriques et à inverser la valeur de la constante d'équilibre.

On travaille désormais avec la réaction $(R') = -(R)$, de constante d'équilibre $K^{\circ'} = \frac{1}{K^\circ}$ et on se ramène à une situation où $Q'_0 < K^{\circ'}$.

2) on réalise un tableau d'avancement, ce qui permet d'exprimer la quantité de matière de chaque espèce physico-chimique comme une **fonction de l'avancement ξ** ;

3) on exprime le quotient réactionnel en remplaçant chaque concentration ou pression partielle par son expression en fonction de ξ grâce au tableau précédent : on obtient une **fonction $Q(\xi)$ croissante avec ξ** .

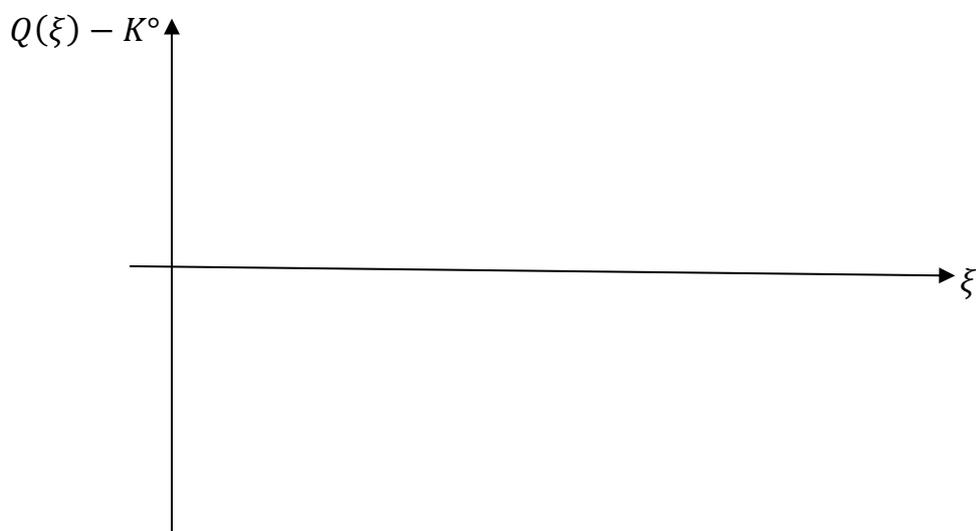
L'évolution spontanée est possible tant que $Q(\xi) < K^\circ$ (c'est-à-dire $Q(\xi) - K^\circ < 0$) et qu'il reste du réactif limitant dans le système.

L'état final est donc atteint :

- **soit** lorsque la réaction atteint son équilibre ($Q(\xi) - K^\circ = 0$) et que le réactif limitant n'est pas épuisé ;
- **soit** par épuisement du réactif limitant avant que l'équilibre n'ait pu être atteint.

Pour bien comprendre ces deux cas, représenter l'allure générale de la fonction $f(\xi) = Q(\xi) - K^\circ$, sachant qu'elle est toujours croissante :

a) Dans le cas où $f(\xi) = 0$ pour une valeur $\xi < \xi_{max}$:

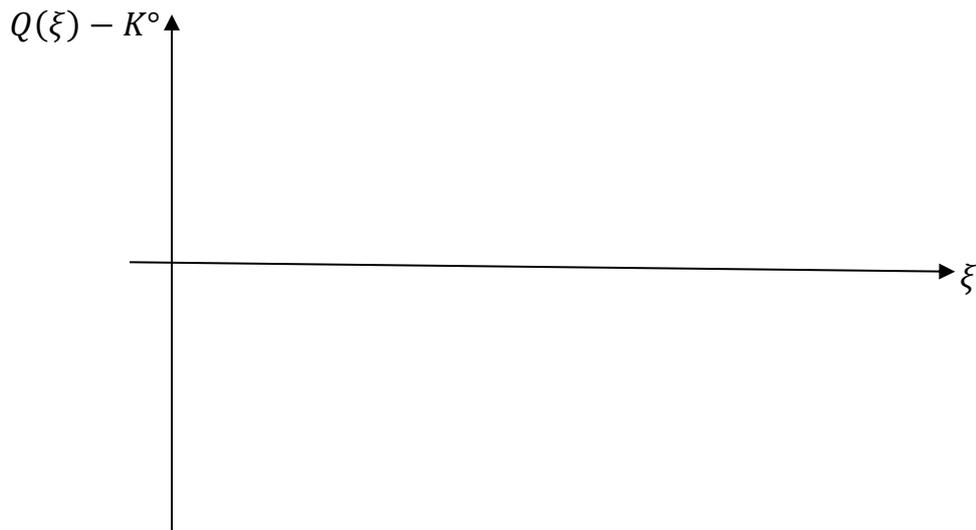


Dans ce cas, l'état final est atteint alors qu'il reste encore du réactif limitant : l'état final est un **état d'équilibre**.

On a alors :

$$\xi_f =$$

b) Dans le cas où $f(\xi) < 0$ quand $\xi = \xi_{max}$:



Dans ce cas, l'état final est atteint lorsque le réactif limitant est épuisé. Lorsque ceci se produit, on dit qu'il se produit une **rupture d'équilibre**. La réaction a alors été **rigoureusement totale**.

On a alors :

$$\xi_f =$$

Dans la suite de ce paragraphe, on va étudier quelques exemples de résolutions. On va être amené à se poser deux questions en particulier :

- Comment savoir **dans laquelle des deux situations** on se trouve : *équilibre* ou *rupture d'équilibre* ?

Pour cela, on va utiliser le **raisonnement hypothèse/vérification**... *On apprendra également à reconnaître des cas où ceci peut être déterminé dès le départ.*

- Comment faire pour **résoudre** l'équation $Q(\xi) - K^\circ = 0$ afin d'obtenir la valeur de ξ_{eq} ?

Cela dépendra des situations : Résolution *analytique* ? Résolution *numérique* ? Résolution par *hypothèse/vérification* d'une réaction quasi-totale ou très peu avancée ?

Exemples étudiés

Cas 1 : de l'eau dans la buanderie (exercice 9), puis dissociation du calcaire (exercice 12)

Méthode hypothèse/vérification pour déterminer si l'état final est un équilibre ou s'il y a rupture d'équilibre

Cas 2 : oxydation du cuivre par l'acide nitrique (exercice 13)

Cas où le réactif limitant est un soluté

Cas 3 : synthèse en NOBr en phase gazeuse (exercice 11)

Cas où le réactif limitant est un gaz

Résolution par la méthode de la dichotomie

Cas 4 : oxydation du cuivre par l'acide nitrique (exercice 13)

Problème de la résolution numérique dans un tel cas

Résolution par la méthode de l'hypothèse/vérification pour la réaction quasi-totale

Cas 5 : dissociation d'un acide très faible dans l'eau (exercice 14)

Résolution par la méthode de l'hypothèse/vérification pour la réaction peu avancée

III - Optimisation d'un procédé chimique

On s'intéresse dans cette partie à la manière **d'optimiser un procédé chimique** :

- quels sont les objectifs ?

- quels sont les choix à notre disposition ?

Première approche, le « déplacement d'équilibre » : un état d'équilibre étant réalisé, on s'intéresse à la modification d'un unique paramètre

Méthode :

Applications : ex. 11.6), 16.2)4), 17

Deuxième approche : on exprime la grandeur que l'on souhaite optimiser (ξ_f , rendement...) en fonction d'un paramètre initial et on résout pour trouver la meilleure valeur de ce paramètre.

Applications : ex. 12.2)3), 16.3)