

Colles
corrigées et commentées

PCSi

Chimie

*S'entraîner
aux concours
dès la Sup*



Mathilde Bertolotti
Ludivine Emeric
Théo Le Bret
Marion Spir-Jacob

DESCRIPTION ET ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE

Contexte

Prévoir la quantité d'espèce produite au cours d'une transformation chimique est primordial pour la réalisation de synthèses chimiques ou encore le contrôle de la composition d'un produit commercial.

Une multitude de paramètres entrent en jeu, tels que la température, la pression, la composition initiale de chaque réactif... Connaître l'influence de chacun d'entre eux sur la composition finale nous permettra de consommer le plus de réactif possible et ainsi d'améliorer le rendement d'une synthèse.

C'est aussi un enjeu majeur dans l'industrie puisque ces études permettent de réduire les coûts de fabrication d'une espèce et de rendre les procédés plus écoresponsables.

Système physico-chimique

Espèce physico-chimique

Un système physico-chimique peut être composé de plusieurs constituants, appelés espèces physico-chimiques. Chacune de ces espèces est caractérisée par sa formule chimique, dans un état physique (solide, liquide ou gaz) ou solvaté dans un liquide (aqueux ou organique).

Description de la composition du système

Plusieurs grandeurs permettent de décrire un système selon sa nature.

Corps pur ou mélange homogène :

- la fraction molaire du constituant i (sans unité) : $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ avec $n_{\text{tot}} = \sum_i n_i$
- la masse volumique de l'échantillon i : $\rho_i = \frac{m_i}{V_i}$

Solution homogène de volume V (en L) :

- la concentration en quantité de matière du soluté i (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{avec } n_i \text{ sa quantité de matière (mol)}$$

- la concentration en masse du soluté i (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$C_{m,i} = \frac{m_i}{V} \quad \text{avec } m_i \text{ sa masse (g)}$$

- pour passer de l'une à l'autre : $C_{m,i} = C_i \times M_i$ avec M_i la masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Corps pur ou mélange homogène de gaz parfaits :

- la pression totale p dans le système (loi des gaz parfaits) (en Pa) :

$$p = \frac{n R T}{V} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{tot}} \text{ la quantité de matière totale de gaz (mol)} \\ R = 8,314 \text{ SI} \\ T \text{ la température du système (K)} \\ V \text{ le volume occupé par le gaz (m}^3\text{)} \end{array} \right.$$

- la pression partielle du gaz i dans le mélange (en Pa) :

$$p_i = \frac{n_i R T}{V} \quad \text{donc} \quad p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \frac{n_{\text{tot}} R T}{V} = x_i p$$

Remarque : pour appliquer le modèle des gaz parfaits, on suppose que les constituants du gaz sont ponctuels et qu'il n'y a pas d'interaction entre eux en dehors des collisions.

Extensivité ou intensivité d'une grandeur

GRANDEUR INTENSIVE
Grandeur qui ne dépend pas de la taille du système.

Autrement dit : quel que soit le volume du système considéré, la grandeur reste inchangée.

exemples : P , T

GRANDEUR EXTENSIVE
Grandeur qui dépend de la taille du système.

Autrement dit : une grandeur extensive est proportionnelle au volume du système, ou encore au nombre d'entités.

exemples : V , m

Colle n° 1 - Dimension et extensivité d'une grandeur

- 1) Déterminer la dimension de la concentration en masse d'un soluté.
- 2) À partir de sa formule, déterminer s'il s'agit d'une grandeur intensive ou extensive.
- 3) À partir de la formule des gaz parfaits, déterminer si la pression est une grandeur extensive ou intensive.
- 4) Déterminer la dimension de la constante des gaz parfaits.

Analyse dimensionnelle

Cette méthode permet de vérifier l'homogénéité d'une formule. Elle est très importante à la fois en chimie et en physique. Les grandeurs de base et le symbole des dimensions associées sont :

Longueur : L

Intensité électrique : I

Quantité de matière : N

Masse : M

Température : Θ

Intensité lumineuse : J

Temps : T

Solution commentée

1. Concentration en masse d'un soluté : $C_{m,i} = \frac{m_i}{V}$

Dimension : $[C_{m,i}] = \frac{[m_i]}{[V]} = \frac{M}{L^3} = M.L^{-3}$

2. La masse de soluté m_i est une grandeur extensive : plus le volume de solution est important, plus il y a de soluté. Le volume aussi. Ainsi, le rapport $\frac{m}{V}$ est intensif, la concentration en masse ne dépend pas du volume, c'est une grandeur intensive.

3. Loi des gaz parfaits : $p = \frac{n R T}{V}$

R est constante, donc cette grandeur est intensive.

T est intensive car la température ne dépend pas de la taille du système.

n et V sont extensives car sont proportionnelles à la taille du système

Ainsi leur quotient $\frac{n}{V}$ ne dépend pas du volume, il est intensif. Par conséquent, la pression est une grandeur intensive.

4. D'après la loi des gaz parfaits : $R = \frac{p V}{n T}$

Dimension : $[R] = \frac{[p][V]}{[n][T]}$

Or une pression est une force par unité de surface : $[p] = \frac{[F]}{[S]}$

Une force correspond à une masse multipliée par une accélération (deuxième loi de Newton) : $[F] = [m][a] = M.L.T^{-2}$

On en déduit : $[p] = M.L^{-1}.T^{-2}$

Ainsi : $[R] = L^2.M.T^{-2}.\Theta^{-1}.N^{-1}$

Modélisation d'une transformation chimique dans un système

Une transformation chimique est modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques.

Réaction chimique

On note ν_i les coefficients stœchiométriques algébriques. La réaction entre les espèces X_i s'écrit :

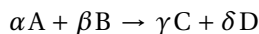
$$\sum_i \nu_i X_i = 0 \quad \text{où} \quad \begin{cases} \nu_i < 0 & \text{si } X_i \text{ est un réactif} \\ \nu_i > 0 & \text{si } X_i \text{ est un produit} \end{cases} \quad \text{soit encore} \quad \sum_{i \in \text{réactifs}} |\nu_i| X_i = \sum_{i \in \text{produits}} \nu_i X_i$$

Transformation totale ou équilibrée

L'état final est l'état dans lequel les quantités de matières n'évoluent plus. On identifie deux types d'états finaux :

CAS D'UNE TRANSFORMATION TOTALE

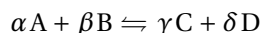
Au moins l'un des réactifs est totalement consommé, c'est le **réactif limitant**. L'autre ou les autres réactifs sont en excès. La réaction s'écrit :



Conditions stœchiométriques : cas où tous les réactifs sont limitants.

CAS D'UNE TRANSFORMATION ÉQUILIBRÉE

Les réactifs et les produits coexistent. C'est un équilibre dynamique : les deux sens de la réaction (direct et indirect) continuent de se réaliser à la même vitesse. On parle d'**équilibre thermodynamique**. La réaction s'écrit :



Activité chimique

On définit l'activité chimique $a(X)$ du constituant X comme une grandeur sans dimension. Son expression varie selon l'état physico-chimique de X :

Constituant X	Activité	Précisions
Solvant, liquide pur ou solide pur	$a(X) = 1$	
Soluté (très dilué)	$a(X) = \frac{[X]}{c^0}$	$[X]$: concentration en quantité de matière de X $c^0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (concentration standard)
Gaz parfait dans un mélange	$a(X) = \frac{p_X}{p^0}$	p_X : pression partielle de X $p^0 = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (pression standard)
Constituant d'un mélange liquide	$a(X) = x_X$	x_X : fraction molaire de X dans le mélange

Quotient de réaction et constante d'équilibre

QUOTIENT DE RÉACTION Q_r

À un instant donné :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a(C)^\gamma a(D)^\delta}{a(A)^\alpha a(B)^\beta}$$

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE K OU K°
(ou constante thermodynamique)

$$K(T) = Q_{r,\text{eq}} = \prod_i a_{i,\text{eq}}^{\nu_i} = \frac{a(C)_{\text{eq}}^\gamma a(D)_{\text{eq}}^\delta}{a(A)_{\text{eq}}^\alpha a(B)_{\text{eq}}^\beta}$$

K ne dépend que de la température T . On peut trouver les notations K et K° . Il s'agit de la même grandeur.

Selon la valeur de K , on dit :

- si $K > 1$: la transformation est **favorable** (en faveur des produits).
- si $K < 1$: la transformation est **défavorable**.

Dans la plupart des cas :

- si $K > 10^4$: la transformation est quantitative, c'est-à-dire totale.
- si $K < 10^{-4}$: la transformation est peu déplacée.

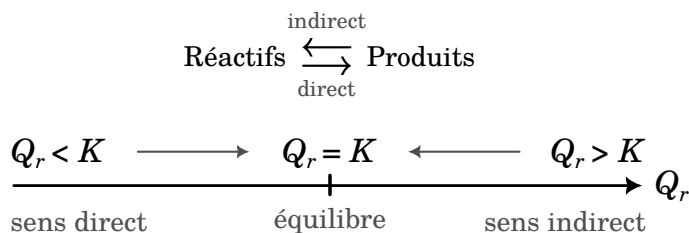
Remarque : ces deux derniers critères permettent d'avoir une intuition, qu'il faudra vérifier en déterminant l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} (voir la partie suivante).

Évolution d'un système

Critère d'évolution spontanée

Le système évolue de façon à atteindre l'équilibre, ainsi le quotient de réaction tend vers la constante d'équilibre.

- Si $Q_r < K$: le système évolue dans le sens direct, des réactifs vers les produits.
- Si $Q_r = K$: le système est à l'équilibre, il n'évolue pas.
- Si $Q_r > K$: le système évolue dans le sens indirect, des produits vers les réactifs.



Avancement de réaction

À chaque réaction est associée un avancement. Il permet de caractériser l'évolution d'une réaction chimique de l'état initial jusqu'à l'état final.

Avancement ξ (en quantité de matière) : Contrairement au lycée, on le note ξ (en mol). Il ne faut pas confondre avec x , l'avancement volumique (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). À tout instant, la quantité de matière d'une espèce est liée à l'avancement par la relation générale :

$$n(X_i) = n_0(X_i) + \nu_i \xi \quad \text{avec} \quad \left| \begin{array}{l} \nu_i \text{ le coefficient algébrique de } X_i \\ n_0(X_i) \text{ la quantité de matière initiale de } X_i \end{array} \right.$$

Ce qu'on peut réécrire dans chaque cas :

RÉACTIFS

$$n(A) = n_0(A) - \alpha \xi$$

avec α le coefficient stœchiométrique du réactif A et $n_0(A)$ la quantité de matière initiale de A.

PRODUITS

$$n(C) = n_0(C) + \gamma \xi$$

avec γ le coefficient stœchiométrique du produit C et $n_0(C)$ la quantité de matière initiale de C.

On pourra dresser un tableau d'avancement pour plus de lisibilité (voir exercices suivants).

Avancement volumique x (en concentration) : Lorsque le volume V d'une solution est constante, on peut se ramener à l'étude de l'avancement volumique x , défini par :

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

Les concentrations prendront la place des quantités de matière dans le tableau d'avancement. Cette méthode est pratique pour la manipulation des quotients de réaction.

État final

Propriétés

ÉTAT D'ÉQUILIBRE

Le système n'atteint pas l'état maximal :

$$0 < \xi_f = \xi_{\text{eq}} < \xi_{\text{max}}$$

Taux d'avancement final (ou rendement) :

$$\tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}} = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} < 1$$

TRANSFORMATION TOTALE

Le système atteint l'état maximal :

$$\xi_f = \xi_{\text{max}}$$

Taux d'avancement final (ou rendement) :

$$\tau_f = 1$$

Optimisation d'un procédé chimique

Le plus souvent, on souhaite maximiser le rendement, défini par :

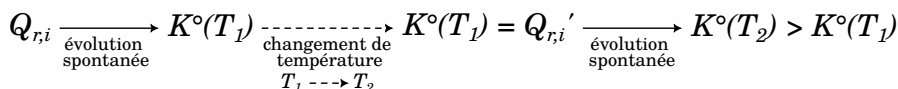
$$\eta = \frac{n_{\text{produit d'intérêt},f}}{n_{\text{max}}} = \frac{m_{\text{produit d'intérêt},f}}{m_{\text{max}}}$$

Ainsi il faut maximiser $n_{\text{produit d'intérêt},f}$, la quantité finale du produit d'intérêt. On cherche alors à réaliser un **déplacement d'équilibre**, c'est-à-dire à modifier ξ_{eq} . Pour se faire, plusieurs méthodes s'offrent à nous.

Modification de la valeur de $K^\circ(T)$

Schématiquement : $K^\circ(T) = \frac{[\text{produits}]_{\text{eq}}}{[\text{réactifs}]_{\text{eq}}}$

En modifiant la température de façon à augmenter $K^\circ(T)$, le système va évoluer jusqu'à un nouvel état d'équilibre contenant plus de produits et moins de réactifs.



Modification de la valeur de Q_r

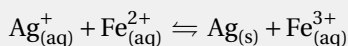
Schématiquement : $Q_r = \frac{[\text{produits}]}{[\text{réactifs}]}$

On peut alors :

- Ajouter un réactif en excès : on diminue Q_r , ainsi on s'éloigne de $K^\circ(T)$. Le système tend à revenir à l'équilibre, donc à consommer davantage de réactifs.
- Extraction d'un produit : on diminue Q_r , ainsi on s'éloigne de $K^\circ(T)$. Le système tend à revenir à l'équilibre, donc au total le système forme davantage de produits.

Colle n° 2 - Sens de réaction

Une solution de volume 500 mL contient des ions argent, fer (II) et fer (III) et un dépôt d'argent en poudre. On s'intéresse à la réaction suivante :



On considère les deux mélanges suivants :

	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	$n(\text{Ag})$	$[\text{Fe}^{3+}]$
Mélange 1	$1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10 mmol	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Mélange 2	$5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	50 mmol	$1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Données : $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $K = 3,2$

Pour chaque mélange :

- 1) Déterminer le sens d'évolution du système.
- 2) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Solution commentée

Sens de réaction

1. Pour déterminer le sens d'une réaction spontanée (c'est-à-dire non forcée), il faut comparer le quotient de réaction à la constante d'équilibre et appliquer le critère d'évolution spontanée.

$$Q_{r,i} = \frac{a(\text{Ag}_{(s)})_i a(\text{Fe}_{(aq)}^{3+})_i}{a(\text{Ag}_{(aq)}^+)_i a(\text{Fe}_{(aq)}^{2+})_i} = \frac{1 \times \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i}{c^0}}{\frac{[\text{Ag}^+]_i}{c^0} \times \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i}{c^0}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i c^0}{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Fe}^{2+}]_i}$$

Mélange 1 : $Q_{r,i,1} = \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 1,0}{1,0 \times 10^{-1} \times 4,0 \times 10^{-2}} = 0,25$

$Q_{r,i,1} < K$: d'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct de l'équation. Des ions argent et fer (II) sont consommés, il se forme de l'argent métallique et des ions fer (III).

Mélange 2 : $Q_{r,i,2} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 1,0}{5,0 \times 10^{-2} \times 4,0 \times 10^{-2}} = 50$

$Q_{r,i,2} > K$: d'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens indirect de l'équation. De l'argent métallique et des ions fer (III) sont consommés, il se forme des ions argent et des ions fer (II).

2. La constante d'équilibre s'écrit, avec x_{eq} l'avancement volumique :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} c^0}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} = \frac{([\text{Fe}^{3+}]_i + x_{\text{eq}}) c^0}{([\text{Ag}^+]_i - x_{\text{eq}}) ([\text{Fe}^{2+}]_i - x_{\text{eq}})}$$

Avancement volumique (ou avancement en concentration)

Ici, il est plus pratique de manipuler l'avancement volumique (x) car le volume est constant.

Tableau d'avancement

Ici le tableau d'avancement n'est pas explicitement demandé. Ne pas hésiter à le réaliser en cas de doute :

Concentrations	$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$	+	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}_{(\text{s})}$	+	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$
EI	$[\text{Ag}^+]_i$		$[\text{Fe}^{2+}]_i$		solide		$[\text{Fe}^{3+}]_i$
EF	$[\text{Ag}^+]_i - x_{\text{eq}}$		$[\text{Fe}^{2+}]_i - x_{\text{eq}}$		solide		$[\text{Fe}^{3+}]_i + x_{\text{eq}}$

Méthode rapide pour trouver x_{eq}

Pour un gain de temps, il est préférable de résoudre l'équation portant sur K directement sur la calculatrice en remplaçant K et les concentrations initiales par leurs valeurs :

Mélange 1 :
$$\frac{0,001 + x_{\text{eq}}}{(0,1 - x_{\text{eq}})(0,04 - x_{\text{eq}})} = 3,2$$

Mélange 2 :
$$\frac{0,1 + x_{\text{eq}}}{(0,05 - x_{\text{eq}})(0,04 - x_{\text{eq}})} = 3,2$$

Dans la suite, nous présentons la méthode « à la main » avec les formules des racines d'un polynôme.

soit encore :
$$\left([\text{Ag}^+]_i [\text{Fe}^{2+}]_i - x_{\text{eq}} ([\text{Ag}^+]_i + [\text{Fe}^{2+}]_i) + x_{\text{eq}}^2 \right) K = ([\text{Fe}^{3+}]_i + x_{\text{eq}}) c^0$$

$$x_{\text{eq}}^2 - \left([\text{Ag}^+]_i + [\text{Fe}^{2+}]_i + \frac{c^0}{K} \right) x_{\text{eq}} + [\text{Ag}^+]_i [\text{Fe}^{2+}]_i - \frac{c^0}{K} [\text{Fe}^{3+}]_i = 0$$

Homogénéité

Il est utile de vérifier régulièrement l'homogénéité des formules. Ici, tous les termes sont bien homogènes à la même grandeur : le carré d'une concentration.

Mélange 1 : on cherche les racines du polynôme $a x_{\text{eq}}^2 + b x_{\text{eq}} + c = 0$ avec :

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = -[\text{Ag}^+]_i - [\text{Fe}^{2+}]_i - \frac{c^0}{K} = -1,0 \times 10^{-1} - 4,0 \times 10^{-2} - \frac{1,0}{3,2} = -4,53 \times 10^{-1} \\ c = [\text{Ag}^+]_i [\text{Fe}^{2+}]_i - \frac{c^0}{K} [\text{Fe}^{3+}]_i = 1,0 \times 10^{-1} \times 4,0 \times 10^{-2} - \frac{1,0}{3,2} \times 1,0 \times 10^{-3} = 3,69 \times 10^{-3} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Delta = b^2 - 4ac = 0,190 \quad \text{et} \quad x_{\text{eq}} = \frac{4,53 \times 10^{-1} \pm \sqrt{0,190}}{2}$$

$$x_{\text{eq}} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ou } x_{\text{eq}} = 4,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La deuxième solution est impossible car elle est supérieure à $[\text{Fe}^{2+}]_i$.

Finalement $x_{\text{eq}} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{Ag}^+]_i - x_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-1} - 8,3 \cdot 10^{-3} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{2+}]_i - x_{\text{eq}} = 4,0 \times 10^{-2} - 8,3 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n(\text{Ag})_{\text{eq}} = n(\text{Ag})_i + x_{\text{eq}} V = 10 + 8,3 \cdot 10^{-3} \times 500 = 14 \text{ mmol}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{3+}]_i + x_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-3} + 8,3 \cdot 10^{-3} = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Mélange 2 :

Résolution pour un sens indirect

Pour ce mélange, la réaction se produit donc le sens indirect. Plusieurs méthodes sont équivalentes :

- refaire tout le raisonnement en considérant la réaction dans l'autre sens : $\text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$
- remplacer x_{eq} par $-x_{\text{eq}}$ dans le tableau d'avancement et dans la formule de la constante d'équilibre.
- appliquer les mêmes formules que pour le mélange 1 et choisir la racine négative.

On choisit ici la troisième méthode car c'est la plus rapide compte tenu du raisonnement établi pour le mélange 1.

De façon similaire, $a x_{\text{eq}}^2 + b x_{\text{eq}} + c = 0$ avec :

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = -4,03 \times 10^{-1} \Rightarrow \Delta = 0,279 \quad \text{et} \quad x_{\text{eq}} = \frac{4,03 \times 10^{-1} \pm \sqrt{0,279}}{2} \\ c = -2,93 \times 10^{-2} \end{cases}$$

$$x_{\text{eq}} = -6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ou } x_{\text{eq}} = 4,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Finalement $x_{\text{eq}} = -6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et donc :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-1} + 6,3 \cdot 10^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

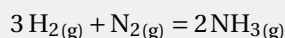
$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = 4,0 \times 10^{-2} + 6,3 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n(\text{Ag})_{\text{eq}} = 10 - 6,3 \cdot 10^{-2} \times 500 = 19 \text{ mmol}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-3} - 6,3 \cdot 10^{-2} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Colle n° 3 - Synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch)

L'ammoniac NH_3 est fabriqué industriellement en très grande quantité. Sa principale application est la fabrication d'engrais azotés. La réaction est :



Elle est réalisée en système fermé, à $P = 100 \text{ bar}$ et $T = 400^\circ \text{C}$. La constante d'équilibre est $K = 2,9 \cdot 10^{-4}$. Initialement, on introduit dans le réacteur N_2 et H_2 en proportions stœchiométriques. Soit n_0 le nombre de moles initial de N_2 .

- 1) Dresser un tableau d'avancement et en déduire l'expression de la constante d'équilibre.

On définit le taux de N_2 restant à l'état final par : $\tau_R = \frac{n(\text{N}_2)_f}{n_0}$.

- 2) Trouver l'équation vérifiée par τ_R sans chercher à la développer (on gardera la forme factorisée).
- 3) Résoudre cette équation.
- 4) En déduire le taux de conversion de N_2 , τ_f .
- 5) Quel serait ce taux pour une pression $p = 1,0 \text{ bar}$?

Solution commentée

1. Dans les proportions stœchiométriques : $n(\text{N}_2) = n_0 \Rightarrow n(\text{H}_2) = 3 n_0$.

Conditions stœchiométriques

En notant A et B les réactifs, α et β leurs coefficients stœchiométriques associés, la relation entre les quantités de matière est : $\frac{n(\text{A})}{\alpha} = \frac{n(\text{B})}{\beta}$

Voici le tableau d'avancement :

Quantités de matière	$3 \text{H}_{2(\text{g})}$	+	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NH}_{3(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
EI	$3 n_0$		n_0		0	$4 n_0$
EF	$3 n_0 - 3 \xi_{\text{eq}}$		$n_0 - \xi_{\text{eq}}$		$2 \xi_{\text{eq}}$	$4 n_0 - 2 \xi_{\text{eq}}$

Nouvelle colonne pour les gaz : quantité de matière de gaz

Pour faciliter le raisonnement sur les activités, on ajoute une colonne où l'on additionne les quantités de matière de tous les gaz de façon à avoir la quantité de matière de gaz à l'état initial et l'état final.

On rencontre aussi des cas où les espèces sont dans des états différents : il faudra veiller à n'additionner que les quantités de matière des gaz.

La constante à l'équilibre s'écrit alors :

$$K = \frac{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}}^2}{a(\text{H}_2)_{\text{eq}}^3 a(\text{N}_2)_{\text{eq}}}$$

Attention : coefficients stœchiométriques

Il est fréquent d'oublier les coefficients stœchiométriques dans l'expression des Q_r ou $K^\circ(T)$. Soyez vigilants à cette étape.

avec les activités des gaz à l'état final : $a(\text{H}_2)_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{H}_2,f}}{p^0} = x_{\text{H}_2,f} \frac{p_f}{p^0}$

$$a(\text{N}_2)_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{N}_2,f}}{p^0} = x_{\text{N}_2,f} \frac{p_f}{p^0} \quad ; \quad a(\text{NH}_3)_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{NH}_3,f}}{p^0} = x_{\text{NH}_3,f} \frac{p_f}{p^0}$$

et les fractions molaires :

$$x_{\text{H}_2,f} = \frac{n(\text{H}_2)_f}{n_{\text{tot},f}} \quad ; \quad x_{\text{N}_2,f} = \frac{n(\text{N}_2)_f}{n_{\text{tot},f}} \quad ; \quad x_{\text{NH}_3,f} = \frac{n(\text{NH}_3)_f}{n_{\text{tot},f}}$$

Ainsi en simplifiant :

$$K = \frac{n(\text{NH}_3)_f^2}{n(\text{H}_2)_f^3 n(\text{N}_2)_f} \left(\frac{n_{\text{tot},f} p^0}{p_f} \right)^2 = \frac{(2\xi_{\text{eq}})^2}{(3n_0 - 3\xi_{\text{eq}})^3 (n_0 - \xi_{\text{eq}})} \left(\frac{(4n_0 - 2\xi_{\text{eq}}) p^0}{p} \right)^2$$

$$K = \frac{2^2 \xi_{\text{eq}}^2 2^2 (2n_0 - \xi_{\text{eq}})^2}{3^3 (n_0 - \xi_{\text{eq}})^3 (n_0 - \xi_{\text{eq}})} \left(\frac{p^0}{p} \right)^2 = \frac{16}{27} \frac{\xi_{\text{eq}}^2 (2n_0 - \xi_{\text{eq}})^2}{(n_0 - \xi_{\text{eq}})^4} \left(\frac{p^0}{p} \right)^2$$

Méthode de calcul

Il n'est pas toujours utile de développer les expressions. Si l'on avait appliqué la méthode de l'exercice précédent, on aurait trouvé un polynôme d'ordre 4 avec beaucoup de termes. Par ailleurs, développer est souvent source d'erreurs. Ici une astuce nous permettra de résoudre l'équation à partir de sa forme factorisée.

2. Le taux de N_2 restant est : $\tau_R = \frac{n(\text{N}_2)_f}{n_0} = \frac{n_0 - \xi_{\text{eq}}}{n_0} \Rightarrow n_0 - \xi_{\text{eq}} = n_0 \tau_R$
d'où l'on déduit : $\xi_{\text{eq}} = n_0 (1 - \tau_R)$

En faisant passer tous les termes constants à gauche et en reportant les expressions de ξ_{eq} et $n_0 - \xi_{\text{eq}}$ dans l'équation précédente, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \frac{27}{16} K \left(\frac{p}{p^0} \right)^2 &= \frac{n_0^2 (1 - \tau_R)^2 (2n_0 - n_0 (1 - \tau_R))^2}{n_0^4 \tau_R^4} \\
 &= \frac{(1 - \tau_R)^2 (n_0 + n_0 \tau_R)^2}{n_0^2 \tau_R^4} \\
 &= \frac{(1 - \tau_R)^2 (1 + \tau_R)^2}{\tau_R^4}
 \end{aligned}$$

On prend la racine et on calcule :

$$\frac{1 - \tau_R^2}{\tau_R^2} = \sqrt{\frac{27}{16} K \frac{p}{p^0}} = \sqrt{\frac{27}{16} \times 2,9 \times 10^{-4} \times \frac{100}{1,0}} = 2,2$$

d'où l'on déduit le taux de diazote restant $\tau_R = 1/\sqrt{2,2 + 1} = 0,56$.

3. Le taux de conversion de N_2 est donné par :

$$\tau_f = \frac{n(N_2)_{\text{consommé}}}{n_0} = \frac{n_0 - n(N_2)_{\text{eq}}}{n_0} = 1 - \tau_R = 0,44$$

Différents noms pour τ_f

On peut associer à τ_f différents noms : taux d'avancement final, taux de conversion d'un réactif ou encore rendement.

4. Pour une pression $P = 1,0$ bar, on aurait :

$$\tau_R = 1/\sqrt{0,022 + 1} = 0,99 \quad \text{donc} \quad \tau_f = 0,01$$

On ne convertirait que très peu de diazote. Il est donc crucial d'augmenter la pression.

CHAPITRE 2

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Contexte

Avec une étude thermodynamique, on détermine l'état final du système à partir de son état initial grâce aux constantes thermodynamiques des transformations. En cinétique, on s'intéresse au facteur temps de la réaction chimique : combien de temps prend la transformation pour se terminer ? Comment évoluent les quantités des espèces dans le milieu réactionnel ? L'étude cinétique d'une réaction chimique est également une méthode de choix pour comprendre le mécanisme d'une réaction.

Vitesse de formation et de disparition

Pour simplifier l'étude, on considère un système physico-chimique fermé (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur), homogène (une seule phase) et isotherme (la température est constante). Le système est constitué d'un nombre N d'espèces A_i , de quantité de matière n_i avec i variant de 1 à N . Ce système est le siège d'une transformation chimique supposée unique qui peut se traduire par :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

avec ν_i les coefficients stœchiométriques algébriques ($\nu_i < 0$ pour les réactifs et $\nu_i > 0$ pour les produits).

La **vitesse de disparition** $\nu_d(A_i)$ d'un réactif ou la **vitesse de formation** $\nu_f(A_i)$ d'un produit est donnée par :

RÉACTIFS

$$\nu_d(A_i) = -\frac{dn_i}{dt}$$

PRODUITS

$$\nu_f(A_i) = \frac{dn_i}{dt}$$

On obtient alors une évolution en fonction du temps t pour chaque constituant du système.

Vitesse de réaction

Par définition, la vitesse d'une réaction chimique est la dérivée de l'avancement ξ de la réaction par rapport au temps t . Or pour chaque constituant, $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$. La **vitesse de réaction** s'écrit donc à partir des vitesses de formation et de disparition des espèces rapportées à leurs coefficients stœchiométriques :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

La vitesse ainsi définie dépend de la quantité de matière, une grandeur extensive. Pour passer à une grandeur intensive qui permet plus facilement la comparaison entre deux systèmes, on définit la **vitesse volumique de réaction** comme la vitesse de réaction rapportée au volume V du système. À volume constant, c'est le cas en solution aqueuse ou en phase gaz dans une enceinte fermée non déformable, la vitesse volumique de réaction est alors la dérivée de l'avancement volumique x , mais aussi de la concentration par rapport au temps :

$$r = \frac{dx}{dt} \quad \text{et} \quad \forall i, \quad r = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{|\nu_i|} r_i$$

avec $x = \frac{\xi}{V}$ et $r_i = \left| \frac{d[A_i]}{dt} \right|$ la vitesse volumique de disparition ou de formation de l'espèce.

Ordre de réaction

Une loi cinétique ou loi de vitesse établit une relation entre la vitesse de réaction r et les concentrations des réactifs. À température constante, cette loi s'écrit :

$$r = k \prod_{i=1}^p [A_i]^{m_i}$$

avec k la **constante de vitesse** de la réaction. La loi ne fait intervenir que les réactifs A_i avec i variant de 1 à p (p étant le nombre de réactifs). Le coefficient m_i est l'**ordre partiel** par rapport au constituant A_i . La somme des ordres partiels donne l'**ordre global** de la réaction.

La réaction n'admet pas d'ordre si la loi de vitesse ne peut s'écrire sous cette forme. Une réaction peut admettre un **ordre initial** au voisinage de $t = 0$, et un **ordre courant** par la suite.

Lorsqu'un des réactifs est en excès, on peut considérer sa concentration constante au cours du temps. Celle-ci n'a plus d'influence sur la loi de vitesse. Il y a alors **dégénérescence de l'ordre** pour ce réactif et la réaction admet un **ordre apparent**.

Méthode de détermination de l'ordre de réaction

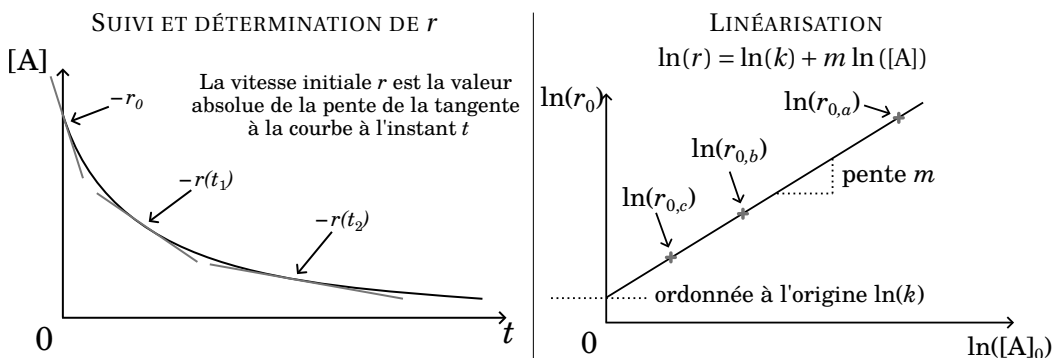
On considère une réaction d'équation bilan $\nu A \rightarrow \text{produits}$. On suppose que la réaction admet un ordre, la loi de vitesse s'écrit donc :

$$r = \frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^m$$

Différentes méthodes sont utilisées pour trouver l'ordre de réaction.

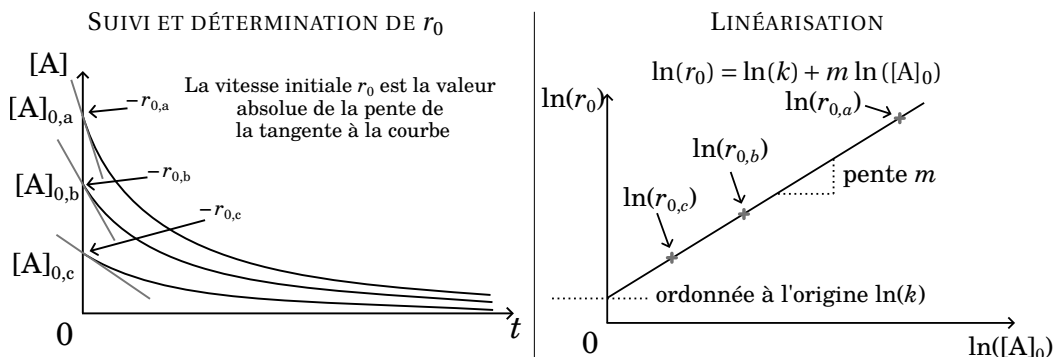
Méthode différentielle

Cette méthode est utilisée principalement lorsqu'on n'a pas d'hypothèse sur l'ordre de réaction, et lorsqu'on ne sait pas si la réaction admet un ordre. Les mesures expérimentales de la concentration de l'espèce A en fonction du temps permettent de calculer la vitesse r à chaque instant. La méthode différentielle consiste alors à linéariser la loi de vitesse et à tracer $\ln(r)$ en fonction de $\ln([A])$. Si la représentation est une droite, la pente est égale à l'ordre et l'ordonnée à l'origine à $\ln(k)$.



Méthode des vitesses initiales

Cette méthode est similaire à la précédente, on ne mesure en revanche que la vitesse initiale r_0 pour plusieurs concentrations initiales $[A]_0$. La conclusion est la même que précédemment, si $\ln(r_0)$ en fonction de $\ln([A]_0)$ est une droite, alors la pente est égale à l'ordre initial et l'ordonnée à l'origine à $\ln(k)$. On ne peut cependant pas savoir si l'ordre initial est égal à l'ordre courant.



Méthode intégrale

Cette méthode consiste à vérifier ou tester un ordre en particulier en utilisant la forme intégrée de la loi de vitesse. On se limite aux ordres simples 0, 1 ou 2. On linéarise les lois intégrées puis on compare aux résultats expérimentaux pour valider l'ordre.

ORDRE 0	ORDRE 1	ORDRE 2
Dans le cas d'un ordre 0 par rapport au réactif A, on a :	Dans le cas d'un ordre 1 par rapport au réactif A, on a :	Dans le cas d'un ordre 2 par rapport au réactif A, on a :
$\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k$	$\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k [A]$	$\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$
dont la solution est :	dont la solution est :	dont la solution linéarisée est :
$[A] = [A]_0 - \nu k t$	$[A] = [A]_0 e^{-\nu k t}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \nu k t$
La représentation de [A] en fonction de t doit être une droite dont la pente est égale à $-\nu k$.	ou en linéarisant : $\ln([A]) = \ln([A]_0) - \nu k t$ La représentation de $\ln([A])$ en fonction de t doit être une droite dont la pente est égale $-\nu k$.	La représentation de $\frac{1}{[A]}$ en fonction de t doit être une droite dont la pente est égale à νk .

Autres cas

Nous avons considéré dans les cas précédents une réaction avec un unique réactif A. Dans le cas d'une réaction avec deux réactifs dont l'équation serait $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \text{produits}$, la loi de vitesse s'écrit :

$$r = k [A_1]^{m_1} [A_2]^{m_2}$$

L'étude cinétique est alors complexifiée mais il est possible de se ramener à des cas simples sous certaines conditions.

Mélange stœchiométrique : Si les deux réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques alors leurs concentrations vérifient à tout instant t :

$$\frac{[A_1]}{v_1} = \frac{[A_2]}{v_2} \quad \text{d'où} \quad [A_2] = \frac{v_2}{v_1} [A_1]$$

La loi de vitesse se réécrit alors par :

$$r = k [A_1]^{m_1} \left(\frac{v_2}{v_1} [A_1] \right)^{m_2} = k_{\text{app}} [A_1]^{m_1+m_2} \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{m_2}$$

Dans le cas où $m_1 = m_2 = 1$, on se retrouve dans le cas d'un ordre 2 avec une constante de vitesse apparente k_{app} .

Dégénérescence de l'ordre : Dans le cas où le réactif A_2 a sa concentration qui ne varie pas au cours de la transformation, lorsqu'il est mis en excès par exemple, on peut écrire qu'à tout instant $[A_2] = [A_2]_0$. La loi de vitesse s'écrit alors :

$$r = k [A_1]^{m_1} [A_2]_0^{m_2} = k_{\text{app}} [A_1]^{m_1} \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [A_2]_0^{m_2}$$

Dans le cas où $m_1 = 1$, on se retrouve dans le cas d'un ordre 1, appelé pseudo premier ordre, avec une constante de vitesse apparente k_{app} .

Méthode du temps de demi-vie

Le demi-vie est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. Pour chaque ordre de réaction, il est facile d'obtenir une expression du temps de la demi-vie $t_{1/2}$ en fonction des conditions initiales. En la mesurant pour différentes valeurs de concentration initiale, on peut déduire l'ordre de la réaction.

ORDRE 0	ORDRE 1	ORDRE 2
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2vk}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{vk}$	$t_{1/2} = \frac{1}{vk [A]_0}$
La demi-vie est proportionnelle à la concentration initiale	La demi-vie est indépendante de la concentration initiale	La demi-vie est inversement proportionnelle à la concentration initiale