

Document de cours chapitre TF2 : LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

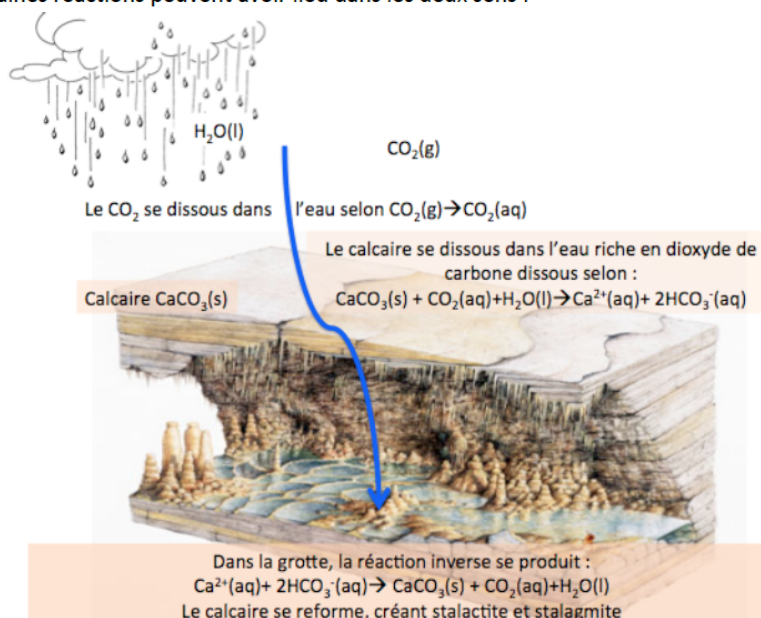
I. Stoechiométrie d'une réaction

1. Modélisation d'une transformation chimique
2. Tableau d'avancement
3. Espèce limitante d'une réaction
4. Calcul d'un rendement

II. Détermination de l'état d'équilibre d'un système chimique

1. A quoi correspond l'équilibre ?
2. Constante d'équilibre
3. Outils
4. Comment prévoir le sens d'évolution d'une réaction ?
5. Comment interpréter la valeur de K° ?
6. Composition chimique d'un système à l'état final : méthodes et exercices

Certaines réactions peuvent avoir lieu dans les deux sens :



Pour mettre en oeuvre une synthèse au laboratoire, ou pour produire une substance à l'échelle industrielle, un opérateur doit introduire, dans un réacteur, les espèces chimiques qui vont réagir. L'état initial est a priori un état hors équilibre.

L'objectif de l'étude thermodynamique de la transformation chimique et de prévoir le sens d'évolution d'un système et de prévoir son **état final**. Le système évolue-t-il dans le sens direct (formation des produits)? Dans les sens indirect (formation des réactifs à partir des produits)? En fin de transformation, reste-t-il des réactifs? On cherche à savoir si l'état final est un **état d'équilibre** ou si la **transformation est totale**.

Lu dans les rapports de jury

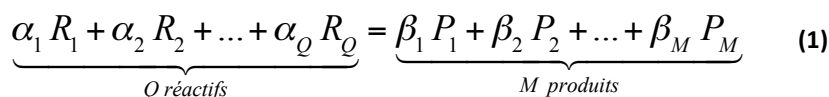
- Ecrire une réaction chimique et faire un bilan de matière proprement est absolument indispensable pour quiconque étudie un minimum de chimie. (CCP)
- Il est particulièrement inacceptable de voir des équations-bilan fréquemment non équilibrée, en espèces et/ou en charges. (X)
- On note beaucoup de difficultés des candidats à utiliser la notion de taux de conversion (ou de dissociation) dans un tableau d'avancement. (CCP)
- L'application de la loi d'action des masses est maîtrisée pour l'écriture d'une constante d'équilibre mais très peu de candidats pensent à passer par les activités. (X)
- Les calculs des constantes d'équilibre sont souvent erronés en raison notamment de l'utilisation d'unités inadaptées. (Centrale)
- Dans le cas de réactions en phase gaz, l'expression de la constante d'équilibre est souvent fautive voire fantaisiste. (ENS)
- On observe fréquemment une confusion entre quotient réactionnel et constante d'équilibre. (ENS)
- Certains candidats oublient que dans le cas d'un système hétérogène, l'état final n'est pas obligatoirement le siège d'un équilibre chimique. (Centrale)

Extrait du programme officiel

Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.	Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.
Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.	Déterminer une constante d'équilibre.
Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.	Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient réactionnel. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	Identifier un état d'équilibre chimique. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Document 1 : Equation bilan d'une réaction

Lors d'une **transformation chimique**, certains constituants sont **convertis en de nouvelles espèces chimiques**. Au niveau macroscopique, on la représente par une réaction dont l'équation-bilan modélise la **réorganisation de la matière quand on passe des réactifs aux produits**.¹ Le symbole « = » utilisé ci-dessous est très général et traduit la **conservation de la matière et de la charge**.



Les **coefficients stœchiométriques** α_i et β_j sont des **nombre positifs** grâce auxquels on équilibre l'équation-bilan. Ils sont **indépendants des quantités de matière introduites** et indiquent les **proportions dans lesquelles les réactifs disparaissent et les produits se forment**.²

☛ **Attention** : L'écriture d'une équation-bilan **ne préjuge rien de l'évolution réelle du système**. En effet, la réaction peut se produire **des réactifs vers les produits** (sens direct $\rightarrow$) ou **des produits vers les réactifs** (sens inverse $\leftarrow$), notamment si des produits sont initialement présents dans le système.

Application : Écrire l'équation-bilan de la combustion complète du butane C_4H_{10} (laquelle libère du dioxyde de carbone et de l'eau), puis donner les valeurs des coefficients stœchiométriques algébriques.

Document 2 : Réactif limitant

Point méthode



On **détermine l'avancement maximal et l'espèce limitante** en recherchant la valeur de l'avancement qui annule le nombre de moles de chaque réactif R.

L'avancement $\xi_{\max}$ est alors donné par la **plus petite des valeurs de $\xi_{j, \max}$** .

Application : Déterminer le réactif limitant ainsi que la valeur de $\xi_{\max}$ lors de la combustion de 2,0 mol de butane dans 10 mol de dioxygène

¹ L'équation-bilan d'une réaction ne permet pas de savoir *a priori* par quel(s) processus la matière se réorganise à l'échelle moléculaire : ce sera l'objet de l'étude des mécanismes réactionnels en cinétique chimique.

² Pour équilibrer une équation-bilan, il existe une infinité de jeux de coefficients stœchiométriques, définis à un facteur multiplicatif près. Par exemple, on peut uniquement utiliser des coefficients entiers ou faire en sorte que le plus petit coefficient soit égal à 1.

Document 3 : Exercices tableau d'avancement

Application : On considère la combustion de 2,0 mol de butane. Quelle quantité de dioxygène faut-il introduire pour que les réactifs soient introduits en proportions stœchiométriques ?

Pour chacune des réactions suivantes, effectuer un bilan de matière, en complétant les tableaux.

1. Réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote en phase gazeuse : $N_2O_5 = 2 NO_2 + \frac{1}{2} O_2$
dans une enceinte de volume $V = 5,00 \text{ L}$, à température constante 25°C .

<i>mol</i>	N_2O_5	=	$2 NO_2$	+	$\frac{1}{2} O_2$	Valeur de ξ (mol)
t = 0	0,5		0		1,0	
t quelconque						
t₁	0,2					
t₂			0,8			

2. Réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en phase gazeuse : $2 NO + O_2 = 2 NO_2$

<i>mol</i>	$2 NO$	+	O_2	=	$2 NO_2$	Valeur de ξ (mol)
t = 0	1,0		1,0		0	
t quelconque						
t₁	0,7					
Pour $\xi = \xi_{max} = \dots$						

3. Réaction en solution aqueuse :

<i>mol/L</i>	CH_3COOH	+	HO^-	=	CH_3COO^-	+	H_2O	Valeur de ξ_v (mol/L)
t = 0	1,0		1,0				excès	
t quelconque								
t₁	0,2							

Document 4 : A quoi correspond l'équilibre ?**Doc 1 :**

Dans une série d'expériences, Haber est parti de quantités connues de dihydrogène et de diazote maintenues à température et pression élevées et à intervalles réguliers, il a déterminé la quantité d'ammoniac formé. Pour cela, Haber dissolvait le mélange gazeux dans l'eau et titrait la solution par l'acide chlorhydrique.

Il en déduisit les courbes ci-contre.

Doc 2 :

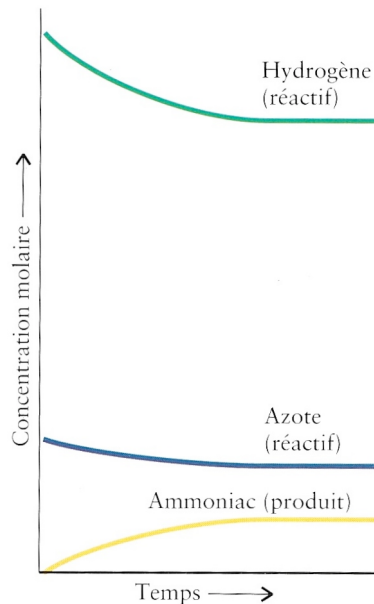
Pour comprendre ce qui se passe à l'échelle moléculaire, réalisons les expériences suivantes :

- Exp 1 : on mélange une quantité n_1 de H_2 et une quantité n_2 de N_2 à température et pression élevées.
- Exp 2 : on mélange une quantité n_1 de D_2 et une quantité n_2 de N_2 à température et pression élevées.

A l'équilibre, les deux mélanges ont même composition sauf que le système 2 contient D_2 et ND_3 au lieu de H_2 et NH_3 .

Nous décidons alors de mélanger les deux systèmes puis de les laisser reposer un certain temps.

Quand nous analysons finalement le mélange, nous trouvons que la concentration d'ammoniac est exactement la même qu'avant le mélange. Mais si nous analysons l'échantillon avec un spectromètre de masse, nous constatons que toutes les formes isotopiques de l'ammoniac (NH_3 , NH_2D , NHD_2 et ND_3) et de l'hydrogène (H_2 , HD et D_2) sont présentes.



Que dosait Haber ?

.....

Comment pouvait-il alors accéder aux quantités restantes des autres réactifs ?

.....

Que peut-on déduire des courbes ?

.....

Que peut-on déduire de la présence des formes isotopiques de l'ammoniac et du dihydrogène ?

.....

Conclure.

.....

Document 5 : Activité d'une espèce chimique

L'**activité** d'un constituant est une **grandeur positive sans dimension** qui caractérise son comportement dans le système. Elle est nulle si le constituant n'est pas présent dans le système. Plus le constituant est abondant, plus son activité est importante.

Les expressions (admisses) des activités sont données ci-après dans le cas de **mélanges idéaux**.³ Dans celles-ci :

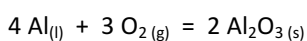
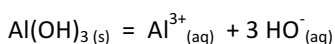
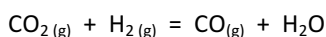
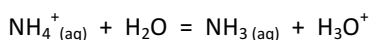
– P^0 est la **pression standard**, exprimée dans la **même unité** que P_j , avec **par convention** :

$$P^0 = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (\text{exactement})$$

– C^0 est la **concentration standard**, exprimée dans la **même unité** que C_j , avec **par convention** :

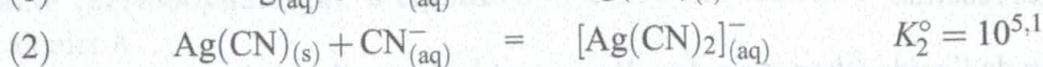
$$C^0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{exactement})$$

Nature de A_j	Phase condensée (Liquide ou solide) pure (dans sa phase)	Phase condensée non pure (en mélange idéal)	Solvant (en large excès) d'une solution infiniment diluée	Soluté (à la concentration C_j) dans une solution infiniment diluée	Gaz parfait (pur ou en mélange sous la pression P_j)
a_j ⁴					

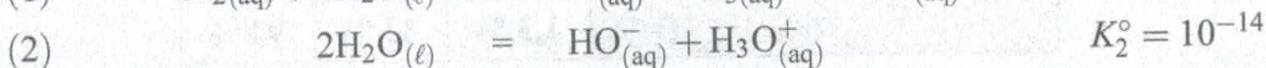
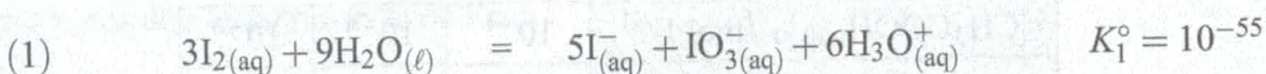
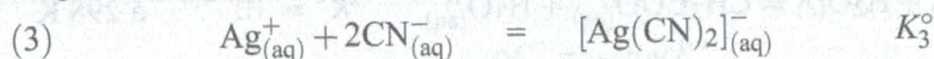
Document 6 : Constante d'équilibre :

³ Dans un mélange idéal, toutes les interactions sont identiques : deux entités chimiques différentes ne peuvent donc pas se distinguer et se comportent comme si elles étaient pures (c'est par exemple le cas des gaz sous faible pression et des solutions suffisamment diluées).

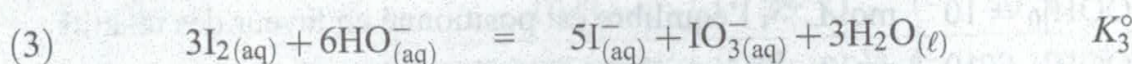
⁴ Les activités sont définies de manière à valoir 1 quand le constituant A_j est dans son état standard.

Document 7 : Opérations sur les K° 

Complexation des ions argent (1) par les ions cyanure :



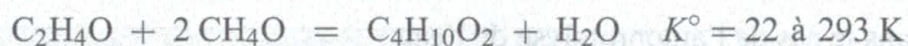
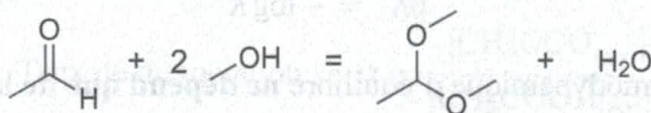
Dismutation du diiode en milieu basique :



v

Document 8 : Critère d'évolution

Synthèse du 1,1-diméthoxyéthane (réaction d'acétalisation en proportions stœchiométriques : 1,0 mol d'éthanal et 2,0 mol de méthanol) :

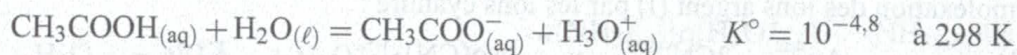


$$Q = \frac{a(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)a(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})a(\text{CH}_4\text{O})^2} = \frac{x(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)x(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})x(\text{CH}_4\text{O})^2} = \frac{n(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)n(\text{H}_2\text{O})n_{\text{tot}}}{n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})n(\text{CH}_4\text{O})^2}$$

Document 9 : Attention à l'interprétation de la valeur de K° !

L'interprétation de la valeur de K° ne permet pas toujours d'affirmer que l'équilibre est en faveur des produits ou des réactifs.

La dissociation de l'acide éthanóique dans l'eau semble thermodynamiquement défavorable :



$$\text{Taux de dissociation : } \alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]_0}$$

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

La position de l'équilibre dépend de la concentration initiale en acide éthanóique.

Pour $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'équilibre est positionné en faveur des réactifs.

Pour $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'équilibre est positionné en faveur des produits.

La valeur de K° permet uniquement de faire une **hypothèse sur la position de l'équilibre**. La cohérence de cette hypothèse devra être **vérifiée a posteriori**.

Document 10: Comment trouver la composition d'un système chimique à l'état final ?

Point méthode



- ☐ On écrit l'équation de réaction et son tableau d'avancement.
- ☐ On exprime la constante thermodynamique d'équilibre K° en fonction de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq}
- ☐ La résolution de cette équation permet de connaître la composition du système à l'état final.

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

Ce cas se produit uniquement si **une phase condensée pure est le réactif limitant**.

L'état final n'est alors pas un état d'équilibre chimique. La transformation est totale, il y a rupture d'équilibre et l'avancement final est différent de l'avancement à l'équilibre.

Exercice 1 :

On réalise une solution en introduisant 10^{-2} mol d'acide dichloroacétique dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. On observe la réaction suivante :

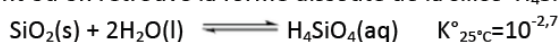


Déterminer la composition de la solution. Y a-t-il équilibre chimique ?

Exercice 2 :

La silice, ou dioxyde de silicium SiO_2 , représente 60% de la composition de la croûte terrestre. C'est par exemple le principal composant du sable.

On s'intéresse à la dissolution de la silice pure amorphe $\text{SiO}_2(\text{s})$ à 25°C . La dissolution de la silice dans l'eau est caractérisée par l'équilibre suivant où on retrouve la forme dissoute de la silice H_4SiO_4 :



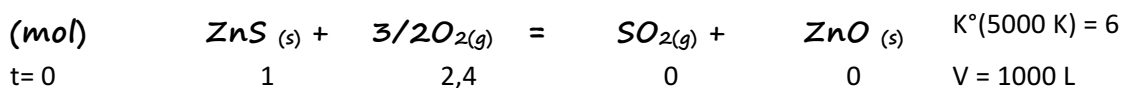
1. On place dans 1L d'eau $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de silice $\text{SiO}_2(\text{s})$. Prévoir le sens d'évolution du système et déterminer la composition du système dans l'état final. Est-ce un état d'équilibre ?
2. On place dans 1L d'eau $n_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de silice $\text{SiO}_2(\text{s})$. Prévoir le sens d'évolution du système et déterminer la composition du système dans l'état final. Est-ce un état d'équilibre ?

Document 11 : Astuces en phase gaz**Point méthode**

☐ Toujours faire une colonne exprimant $n_{\text{tot gaz}}$, la quantité totale de gaz, dans le tableau d'avancement.

☐ Si la réaction étudiée se produit à T et P constante, exprimer l'activité du constituant gazeux en remplaçant P_i grâce à la loi de Dalton.

☐ Si la réaction étudiée se produit à T et V constante, exprimer l'activité du constituant gazeux en remplaçant P_i grâce à la loi des GP

Exercice 3 :**Exercice 4 :**

Document 12 : Ecrire un tableau d'avancement en émettant une hypothèse sur la position d'équilibre**Point méthode**

Valeur de K°	Hypothèse sur l'avancement à l'état d'équilibre
$K^\circ < 10^{-3}$	$\xi_{\text{éq}} = \varepsilon$. Réaction quasi nulle, très peu avancée
$K^\circ > 10^3$	$\xi_{\text{éq}} = \xi_{\text{max}}$ Réaction quantitative (totale)

Dans ces deux cas, on ne résout pas de polynôme pour trouver la valeur de $\xi_{\text{éq}}$

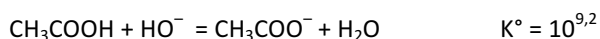
Ces hypothèses permettent de simplifier les calculs et d'aller beaucoup plus vite !!!

Mais attention ! Il faut ensuite vérifier que l'hypothèse n'est pas contredite !!!

S'il y a incohérence, résoudre l'équation sans l'hypothèse simplificatrice.

Exercice 5

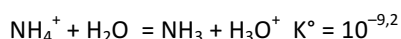
On réalise un mélange contenant 6 ml d'une solution d'acide acétique à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et 4 ml d'une solution de soude de même concentration. On observe la réaction suivante :



En déduire les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre.

Exercice 6 :

On réalise une solution en introduisant $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de chlorure d'ammonium dans une fiole jaugée de 500 mL que l'on complète avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. On observe la réaction suivante :



Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.