



Équilibre chimique

Plan du cours

I	Conséquences du second principe pour les transformations chimiques	3
I.A	Entropie de réaction	3
I.B	Enthalpie libre de réaction	5
I.C	Sens d'évolution spontanée du système	7
II	État final d'une transformation chimique	8
II.A	Transformation équilibrée	9
II.B	Transformation quasi-totale	10
II.C	Transformation peu déplacée	12
II.D	Rupture d'équilibre	13
II.E	Schéma bilan	14
III	Optimisation des procédés	14
III.A	Principe	14
III.B	Modification de la constante d'équilibre	16
III.C	Modification du quotient réactionnel	17
III.D	Principe de modération de le Châtelier	18
III.E	Variance	18

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 1 « Thermodynamique de la transformation chimique », bloc 2 « Application du deuxième principe à la transformation chimique ».

On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale $\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$ qui fait référence aux expressions des activités vues en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure n'est pas abordée. On se limite aux cas d'une espèce chimique pure, d'une espèce en solution aqueuse très diluée et d'une espèce en mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard.

La notion d'affinité chimique n'est pas utilisée : le sens d'évolution spontanée d'un système hors d'équilibre, à température et pression fixées, est déterminé par le signe de $\Delta_r G$. Les grandeurs standard de réaction permettent la détermination de la valeur de la constante thermodynamique K° caractéristique d'une réaction, valeur qui était simplement donnée en première année. C'est ainsi l'occasion de revenir sur la détermination de la composition du système physico-chimique en fin d'évolution. On se place systématiquement dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Le calcul de la variance est l'occasion, pour chaque système étudié, d'identifier méthodiquement les variables intensives et d'en déduire le nombre de degrés de liberté du système. L'utilisation du théorème de Gibbs ne relève pas du programme.

Enfin, l'étude de l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur un système chimique permet d'aborder la problématique de l'optimisation des conditions opératoires d'une synthèse. L'étude de tout ou partie d'une unité de synthèse industrielle est conduite à l'aide d'une approche documentaire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Activité.	Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Entropie de réaction. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique.	Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à p et T fixées. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction. Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff.	Établir la relation de Van't Hoff dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions. Mettre une œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	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.
Variance : degrés de liberté d'un système à l'équilibre.	Reconnaître si une variable intensive est ou non un facteur d'équilibre. Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.
Optimisation d'un procédé chimique : ▷ par modification de la valeur de K° ; ▷ par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable. Approche documentaire : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels aspects environnementaux inclus.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : tous les ans à l'épreuve de chimie.
- ▷ Oral : régulièrement.

L'objectif de ce chapitre est d'utiliser une approche thermodynamique pour prévoir le sens d'évolution et l'état final des systèmes en transformation chimique ainsi que les différentes possibilités permettant d'optimiser cet état final, en général dans un contexte industriel. Nous allons pour cela utiliser le second principe de la thermodynamique réécrit en termes d'enthalpie libre.

Notations génériques : on se réfère à une transformation chimique impliquant un ensemble de constituants physico-chimique A_i d'équation bilan

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad \leftrightarrow \quad \sum_{\text{réactifs}} \nu_r A_r = \sum_{\text{produits}} \nu_p A_p.$$

— I - Conséquences du second principe pour les transformations chimiques —

Idée : on a montré au chapitre précédent que lorsque l'avancement d'une réaction isobare isotherme varie de $d\xi$ alors l'enthalpie du système varie de

$$dH = \Delta_r H d\xi \quad \text{avec} \quad \Delta_r H \simeq \Delta_r H^\circ.$$

Sachant que le critère d'évolution spontanée d'une transf isotherme isobare est $dG \leq 0$, il faut suivre un raisonnement du même type pour relier dG à $d\xi$. Comme $G = H - TS$, il va falloir apprendre à déterminer l'entropie de réaction pour calculer l'enthalpie libre de réaction.

I.A - Entropie de réaction

a) Définition

On appelle **entropie de réaction**

$$\Delta_r S = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{m,i}$$

avec $S_{m,i}$ l'entropie molaire du constituant i .

Espace 1

L'entropie de réaction dépend a priori de T , P et de la composition du système.
Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Interprétation physique :

lorsque l'avancement augmente de $d\xi$ à T, P cst, alors l'entropie du système augmente de $dS|_{T,P} = \Delta_r S d\xi$.

Espace 2

b) Entropie STANDARD de réaction

On appelle **entropie standard de réaction** l'entropie de réaction du système lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = \sum_{\text{produits}} \nu_p S_{m,p}^\circ - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r S_{m,r}^\circ.$$

L'entropie standard de réaction ne dépend que de la température.

Rappel sur l'état standard : les grandeurs standard de réaction ne dépendent que de T !

État défini par convention à $P = p^\circ = 1 \text{ bar}$: indépendant de P ;

État dans lequel le constituant est pur : indépendant de la composition.

Espace 3

Approximation d'Ellingham :

Tant qu'aucun constituant physico-chimique ne change d'état, l'entropie standard de réaction est quasiment indépendante de la température. En revanche, elle est discontinue aux températures de changement d'état.



⚠️ ⚠️ ⚠️ **Attention !** Contrairement au cas de l'enthalpie, $\Delta_r S \neq \Delta_r S^\circ$.

c) Calcul de l'entropie standard de réaction

Le calcul de $\Delta_r H^\circ$ nécessite une méthode astucieuse (loi de Hess) car les enthalpies molaires ne sont connues qu'à une constante près. Le problème ne se pose pas pour $\Delta_r S^\circ$ car il existe une référence sans ambiguïté pour l'entropie.

**Principe de Nernst :**

L'entropie d'un solide cristallin parfait à température nulle est nulle.

↪ les entropies molaires standard sont directement tabulées.

- **Prévision qualitative du signe de $\Delta_r S^\circ$**

L'entropie molaire d'un constituant dépend fortement de son état physique :

$$S_m(\text{gaz}) \gg S_m(\text{liquide}) > S_m(\text{solide}).$$

Espace 4

Conséquence :

▷ Réaction produisant globalement des gaz : $\Delta_r S^\circ > 0$

Espace 5

▷ Réaction consommant globalement des gaz : $\Delta_r S^\circ < 0$

Espace 6

▷ Réaction au cours de laquelle la quantité de matière de gaz est constante :

le signe de $\Delta_r S^\circ$ est inconnu, mais sa valeur absolue est faible.

Espace 7

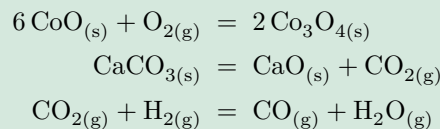
En pratique : il suffit de raisonner sur les nombres stœchiométriques et d'étudier le signe de

$$\Delta \nu_{\text{gaz}} = \sum_{\text{produits}} \nu_{p,\text{gaz}} - \sum_{\text{réactifs}} \nu_{r,\text{gaz}}$$

- **Application**

Exercice C1 : Calcul d'entropie standard de réaction

Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction puis la calculer.



Données : entropies molaires standard à 298 K, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

	CoO _(s)	O _{2(g)}	Co ₃ O _{4(s)}	CaCO _{3(s)}	CaO _(s)	CO _{2(g)}	H _{2(g)}	CO _(g)	H ₂ O _(g)
S_m°	53	205	102	93	40	240	130	198	188

$$\Delta_r S_1^\circ = -319 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S_2^\circ = 187 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S_3^\circ = 16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I.B - Enthalpie libre de réaction

a) Définitions

Rappel : l'enthalpie libre molaire du constituant i est appelée **potentiel chimique**, noté μ_i .

Des raisonnements exactement identiques au paragraphe précédent conduisent à des résultats exactement analogues.

On appelle **enthalpie libre de réaction**

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_{\text{produits}} \nu_p \mu_p - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r \mu_r.$$

Elle dépend a priori de T , P et de la composition du système.
Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On appelle **enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$**

l'enthalpie libre de réaction du système lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.
Comme toute grandeur standard, elle ne dépend que de la température.

⚠️⚠️⚠️ **Attention !** Ne pas confondre : $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$!

b) Calcul à partir des autres grandeurs de réaction

$$G = H - TS \quad \text{donc} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} - T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,P}$$

d'où on déduit

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad \text{et} \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Conséquence :

dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ$ est une fonction affine de la température.

⚠️⚠️⚠️ **Attention !** Erreur classique dans les calculs numériques : $\Delta_f H^\circ$ tabulées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ mais S_m° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En pratique : méthode classique pour calculer $\Delta_r G^\circ$ à partir des tables, mais qui ne donne pas accès à $\Delta_r G$.

c) Calcul à partir des activités chimiques

On admet que la dépendance du potentiel chimique vis-à-vis de la composition du système est donnée par son activité chimique.

Par définition de l'**activité chimique a_i** ,
le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique A_i au sein d'un mélange est donné par

$$\mu_i(T, P, \{n_j\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

où $\mu_i^\circ(T)$ est son potentiel chimique standard,
qui ne dépend que de la température T mais ni de la pression ni de la composition.

Par définition, le potentiel chimique standard est l'enthalpie libre molaire du constituant i dans son état standard à la température T , qui ne peut pas être déterminé car il implique l'enthalpie molaire standard $H_{m,i}^\circ$. Les expressions des activités sont admises en PT.

L'activité d'un constituant A_i au sein d'un mélange dépend de son état physique.

▷ Liquide ou solide pur, solvant : $a_i = 1$

▷ Mélange de gaz parfaits : $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$

avec $p_i = x_i P$ la pression partielle et $p^\circ = 1 \text{ bar}$ la pression standard de référence.

▷ Mélange de liquides miscibles : $a_i = x_i$

avec x_i la fraction molaire du constituant i au sein du mélange.

▷ Soluté : $a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$

avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration standard de référence.

On peut alors insérer l'expression du potentiel chimique dans la définition de l'enthalpie libre de réaction.

$$\Delta_r G = \sum_{\text{produits}} \nu_p \mu_p - \sum_{\text{réactifs}} \nu_r \mu_r$$

$$\Delta_r G = \left(\sum_{\text{prod}} \nu_p \mu_p^\circ - \sum_{\text{réac}} \nu_r \mu_r^\circ \right) + RT \left(\sum_{\text{prod}} \nu_p \ln a_p - \sum_{\text{réac}} \nu_r \ln a_r \right) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\prod_p a_p^{\nu_p}}{\prod_r a_r^{\nu_r}}$$

Espace 11

Conclusion :

L'enthalpie libre de réaction est liée au quotient réactionnel par

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q.$$

Espace 12

En pratique : méthode classique pour calculer $\Delta_r G$ connaissant $\Delta_r G^\circ$.

d) Calcul par combinaison linéaire

Pour toute réaction (R) s'écrivant comme combinaison linéaire de deux autres réactions,

$$(R) = a(R_1) + b(R_2)$$

alors pour n'importe quelle grandeur de réaction (standard ou pas) $Z = H, S$ ou G on a

$$\Delta_r Z = a \Delta_r Z_1 + b \Delta_r Z_2.$$

↪ méthode alternative aux précédentes, qui sert occasionnellement.

I.C - Sens d'évolution spontanée du système

a) En termes d'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

Pour un système en transformation chimique isotherme isobare,

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} d\xi = \Delta_r G d\xi$$

Espace 13

Or l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté aux transformations isobares isothermes :

↪

au cours de toute évolution spontanée, $dG = \Delta_r G d\xi \leq 0$

Espace 14

Le signe de l'enthalpie libre de réaction d'un système donne son sens d'évolution :

▷ si $\Delta_r G < 0$: $d\xi > 0$ donc évolution en sens direct

Espace 15

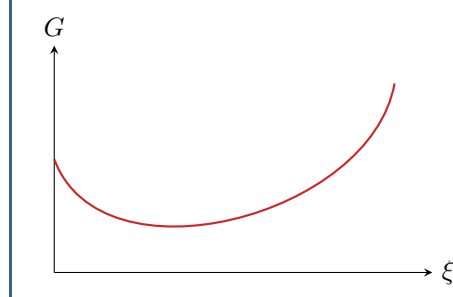
▷ si $\Delta_r G > 0$: $d\xi < 0$ donc évolution en sens inverse

Espace 16

▷ si $\Delta_r G = 0$: le système n'évolue plus, l'équilibre est atteint

Espace 17

Illustration : Identifier $\xi_{\text{éq}}$, deux CI ξ_1 , ξ_2 et le sens d'évolution via la pente des tangentes



b) En termes de quotient de réaction : loi d'action des masses

• Constante d'équilibre de la réaction

L'enthalpie libre de réaction est reliée au quotient réactionnel par

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q.$$

Or à l'équilibre chimique $\Delta_r G = 0$. On en déduit

$$\ln Q_{\text{éq}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \quad \text{soit} \quad \boxed{Q_{\text{éq}} = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = K^\circ.}$$

Loi d'action des masses :

Lorsque l'équilibre chimique est atteint,
le quotient réactionnel prend toujours la même valeur appelée **constante d'équilibre**

$$Q_{\text{éq}} = K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Espace 18

La constante d'équilibre est une grandeur standard, qui ne dépend que de la température.

🔥 🔥 🔥 **Attention ! Conséquence essentielle :**

K° ne dépend pas des concentrations!! Ce sont les concentrations qui dépendent de K° , via l'avancement final ξ_F qui s'auto-ajuste pour avoir $Q_F = K^\circ$.

Espace 19

De même, K° ne dépend pas des conditions initiales ... mais bien sûr ξ_F en dépend.

Cas de la réaction inverse : par définition,

$$\Delta_r G^\circ_{\text{inverse}} = -\Delta_r G^\circ_{\text{direct}} \quad \text{donc} \quad K^\circ_{\text{inverse}} = \frac{1}{K^\circ_{\text{direct}}}$$

• **Sens d'évolution du système**

Compte tenu des définitions qui précèdent,

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q \quad \text{soit} \quad \boxed{\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}}$$

Le sens d'évolution, donné par le signe de $\Delta_r G$, s'obtient aussi en comparant Q à K° .

Si $Q < K^\circ$ alors le système évolue dans le sens direct ;
Si $Q > K^\circ$ alors le système évolue dans le sens inverse ;
Si $Q = K^\circ$ alors le système a atteint l'état d'équilibre.

Espace 20

II - État final d'une transformation chimique

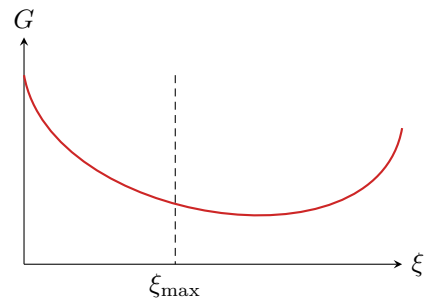
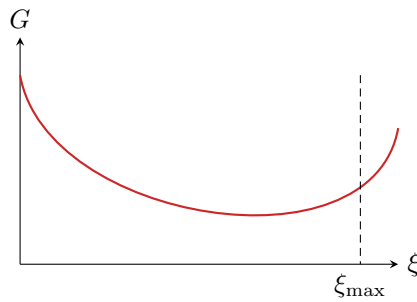
Idée : il y a une constante d'équilibre associée à chaque réaction (à chaque équation bilan), dont on peut calculer la valeur numérique ... mais ça ne veut pas dire que la transformation chimique (= ce qui se passe dans le bécher) atteint cet état d'équilibre.

↔ comment faire pour connaître l'état final? (qui n'est pas forcément un état d'équilibre)

Principe :

- ▷ le bilan de matière donne une valeur d'avancement maximal ξ_{max} qu'il n'est pas possible de dépasser ;
- ▷ la loi d'action des masses et le bilan de matière donnent une valeur d'avancement cible $\xi_{\text{éq}}$ qui est atteinte à l'équilibre et qu'il n'est pas non plus possible de dépasser.

- ↪ il faut comparer ces valeurs pour savoir si $\xi_{\text{éq}}$ peut être atteint compte tenu des quantités de matière initialement introduites.
- ↪ si elle l'est, alors $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$ et la transformation est équilibrée ;
- ↪ si elle ne l'est pas, alors $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ et la transformation est totale.



II.A - Transformation équilibrée

• Rappel de méthode



Lorsque $10^{-3} - 10^{-4} < K^\circ < 10^3 - 10^4$ et que l'équilibre est atteint, l'état final de la transformation ne peut pas être estimé par des approximations. La transformation est alors dite **équilibrée**.

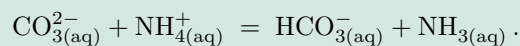
Pour étudier une transformation équilibrée :

- ▷ exprimer toutes les quantités de matière en fonction de l'avancement à l'équilibre via un tableau d'avancement ;
- ▷ exprimer la loi d'action des masses en fonction de $\xi_{\text{éq}}$;
- ▷ résoudre (littéralement ou numériquement) l'équation polynômiale associée pour déterminer $\xi_{\text{éq}}$;
- ▷ calculer toutes les concentrations utiles en revenant au tableau d'avancement.

• Mise en pratique

Exercice C2 : État final d'une transformation équilibrée

Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = 12$. On part d'une même concentration $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions carbonate et ammonium.

- 1 - Déterminer l'avancement volumique maximal x_{max} .
- 2 - En raisonnant sur la loi d'action des masses, établir une équation polynômiale vérifiée par $x_{\text{éq}}$.
- 3 - Mathématiquement, la résolution de cette équation donne

$$x_{\text{éq}} = \frac{\pm \sqrt{K^\circ}}{1 \pm \sqrt{K^\circ}} C_0 .$$

Sachant que $\sqrt{12} \simeq 3,4$, laquelle des deux solutions mathématiques est pertinente physiquement ?

- 4 - Cette solution donne $x_{\text{éq}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure : donner les différentes concentrations dans l'état final.

5 Tableau d'avancement :

	CH_3COOH	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+
état initial	C_0		C_0		0		0
état final	$C_0 - x_F$		$C_0 - x_F$		x_F		x_F

Ainsi, $x_{\max} = C_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6 Exprimer $Q_{r,\text{éq}}$ en fct des concentrations. LAM :

$$\frac{x_{\text{éq}}^2}{(C_0 - x_{\text{éq}})^2} = K^\circ$$

7 Le signe \oplus car si on garde le signe \ominus on aurait $x_{\text{éq}} > C_0$.

8 Retour au TA.

Espace 21


• Généralisation

On constate sur l'écriture de la loi d'action des masses dans l'exemple précédent que l'équilibre chimique sera atteint quelle que soit la valeur de C_0 :

terme $C_0 - x$ au dénominateur qui peut rendre le quotient réactionnel aussi grand que nécessaire pour atteindre la valeur de K°


Espace 22

Cet argument est en fait toujours valable :

 Lorsque le réactif limitant est un soluté alors la réaction atteint toujours son état d'équilibre. Autrement dit, un soluté ne disparaît jamais totalement du milieu réactionnel. Il en est de même lorsque le réactif limitant est un gaz.

II.B - Transformation quasi-totale

• Rappel de méthode

 Lorsque $K > 10^3 - 10^4$ et que l'équilibre est atteint, la réaction peut généralement être considérée comme **quasi-totale**.

Remarque : Ce critère doit être un peu nuancé, car la valeur de K° dépend des nombres stoechiométriques. Il existe donc des exceptions, mais au niveau PT elle seront guidées si besoin.

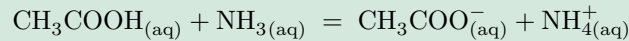
Pour étudier une transformation quasi-totale :

- ▷ calculer la quantité de matière finale de tous les réactifs et produits en utilisant l'avancement maximal théorique ξ_{\max} ...
- ▷ ... sauf bien sûr celle du réactif limitant, qui doit être calculée à partir de la loi d'action des masses.

- **Mise en pratique**

Exercice C3 : État final d'une transformation quasi-totale

Considérons la réaction



qui a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{4,4}$. À l'état initial, les concentrations en CH_3COOH et NH_3 sont respectivement notées $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1 - Identifier le réactif limitant et déterminer toutes les concentrations à l'équilibre hormis la sienne.
- 2 - Déterminer la concentration à l'équilibre du réactif limitant.

Dans le but de vous convaincre au moins sur un exemple de la validité de l'approximation, nous allons maintenant procéder à un calcul exact.

- 3 - Écrire l'équation polynômiale vérifiée par $x_{\text{éq}}$.
- 4 - Une résolution numérique de cette équation donne $x_{\text{éq}} = 0,99992 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure.

5 Tableau d'avancement :

	CH_3COOH	+	NH_3	=	CH_3COO^-	+	NH_4^+
état initial	C_1		C_2		0		0
état final	$C_1 - x_f$		$C_2 - x_f$		x_f		x_f

LAM :

$$\frac{x_{\text{éq}}^2}{(C_1 - x_{\text{éq}})(C_2 - x_{\text{éq}})} = K^\circ = 10^{4,4}$$

6 L'avancement à l'équilibre a une valeur très proche de l'avancement maximal : l'écart est en deça des chiffres significatifs. La réaction est dite **quasi-totale** ou **quantitative**.

7 Cf. tableau d'avancement : on ne voit aucune différence avec le résultat exact.

8 La LAM donne

$$\frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)[\text{NH}_3]_F} = K^\circ = 10^{4,4}$$

d'où

$$[\text{NH}_3]_F = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)K^\circ} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

ce qui correspond (à un chiffre significatif) au résultat exact. L'approximation est donc d'excellente qualité.

Remarque : Il peut arriver que la concentration du réactif limitant calculée en dernier avec la loi d'action des masses ne soit pas négligeable devant les autres. C'est un signe que l'approximation de transformation quasi-totale est mauvaise. Il faut alors revenir sur cette hypothèse et résoudre l'équation polynomiale issue de la loi d'action des masses. En particulier, partir de conditions initiales stœchiométriques met régulièrement en défaut l'approximation.

II.C - Transformation peu déplacée

• Rappel de méthode



Lorsque $K < 10^{-3} - 10^{-4}$ et que l'équilibre est atteint, la réaction peut généralement être considérée comme **peu avancée** ou **peu déplacée**.

Pour étudier une transformation peu déplacée, la méthode est l'exact inverse de la transformation quasi-totale :

- ▷ calculer la quantité de matière finale de tous les réactifs et produits en utilisant $\xi_F = 0$...
- ▷ ... sauf bien sûr celles des espèces absentes à l'état initial, qui doivent être calculées à partir de la loi d'action des masses.

• Mise en pratique

Exercice C4 : État final d'une transformation peu déplacée

Considérons la réaction



qui a pour constante d'équilibre $10^{-9,2}$. On part d'une concentration initiale $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion ammonium.

- 1 - Sur cet exemple, la constante d'équilibre porte un nom particulier : lequel ? Comment est-elle usuellement notée ?
- 2 - Déterminer toutes les concentrations à l'équilibre.

3 Constante d'acidité notée K_A .

4 Tableau d'avancement :

	NH_4^+	+	H_2O	=	NH_3	+	H_3O^+
état initial	C_0		excès		0		0
état final	$C_0 - x_F$		excès		x_F		x_F

On approxime $[\text{NH}_4^+]_F \simeq C_0$ et on applique la LAM pour les deux autres, ce qui donne

$$\frac{x_F^2}{C_0} = K_a \quad \text{d'où} \quad x_F = \sqrt{K_a C_0} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

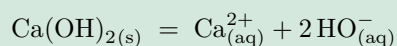
Espace 24

II.D - Rupture d'équilibre

• Mise en pratique

Exercice C5 : État final et rupture d'équilibre

Considérons la réaction de dissolution de l'hydroxyde de calcium :



Sa constante d'équilibre vaut $K_s = 10^{-5,2}$. On se place dans $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution.

- 1 - Pourquoi est-il impossible ici de raisonner uniquement en concentrations ?
- 2 - Déterminer l'avancement d'équilibre $\xi_{\text{éq}}$ en appliquant la loi d'action des masses. On trouve numériquement $\xi_{\text{éq}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
- 3 - Proposer un exemple de condition initiale (quantité de matière en $\text{Ca}(\text{OH})_2$) pour laquelle l'équilibre est atteint. Déterminer les quantités de matière finales dans ce cas.
- 4 - Proposer un exemple de condition initiale pour laquelle il n'est pas possible d'atteindre l'équilibre. Déterminer les quantités de matière finales dans ce cas.

5 Système hétérogène : parler de « concentration du solide dans la solution » n'a pas de sens.

6 Tableau d'avancement : en quantité de matière forcément car système hétérogène.

	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$=$	Ca^{2+}	$+$	2HO^-
état initial	n_0		0		0
état final	$n_0 - \xi_F$		ξ_F		$2\xi_F$

Loi d'action des masses : $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2 = K_s$ d'où $4\xi_{\text{éq}}^3 = K_s$

7 $n_0 = 0,1 \text{ mol} > \xi_{\text{éq}}$.

8 $n_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} < \xi_{\text{éq}}$: atteindre l'équilibre imposerait d'avoir une quantité de matière finale négative en réactif, ce qui est évidemment absurde. L'équilibre n'est donc pas atteint, la transformation est rigoureusement totale.

Espace 25

• Interprétation

L'activité d'un solide ne dépend pas de sa quantité de matière, si bien qu'il peut s'épuiser sans que cela ne change beaucoup le quotient de réaction.



Lorsque le réactif limitant est un solide pur, alors il peut complètement disparaître avant que l'équilibre ne soit atteint s'il n'est pas présent en quantité suffisamment grande. Il y a alors **rupture d'équilibre** et la transformation est **totale**.

II.E - Schéma bilan

Voir page suivante.

III - Optimisation des procédés

III.A - Principe

En synthèse industrielle, on cherche évidemment à maximiser les rendements et donc à rendre les transformations chimiques aussi proches que possible d'une transformation totale qui permet de récupérer une quantité de matière maximale de produit.

↔ un état d'équilibre chimique n'est donc pas très favorable!

On cherche alors à l'optimiser en jouant sur différents paramètres physico-chimiques de la transformation : T , P , quantités de matière, etc.

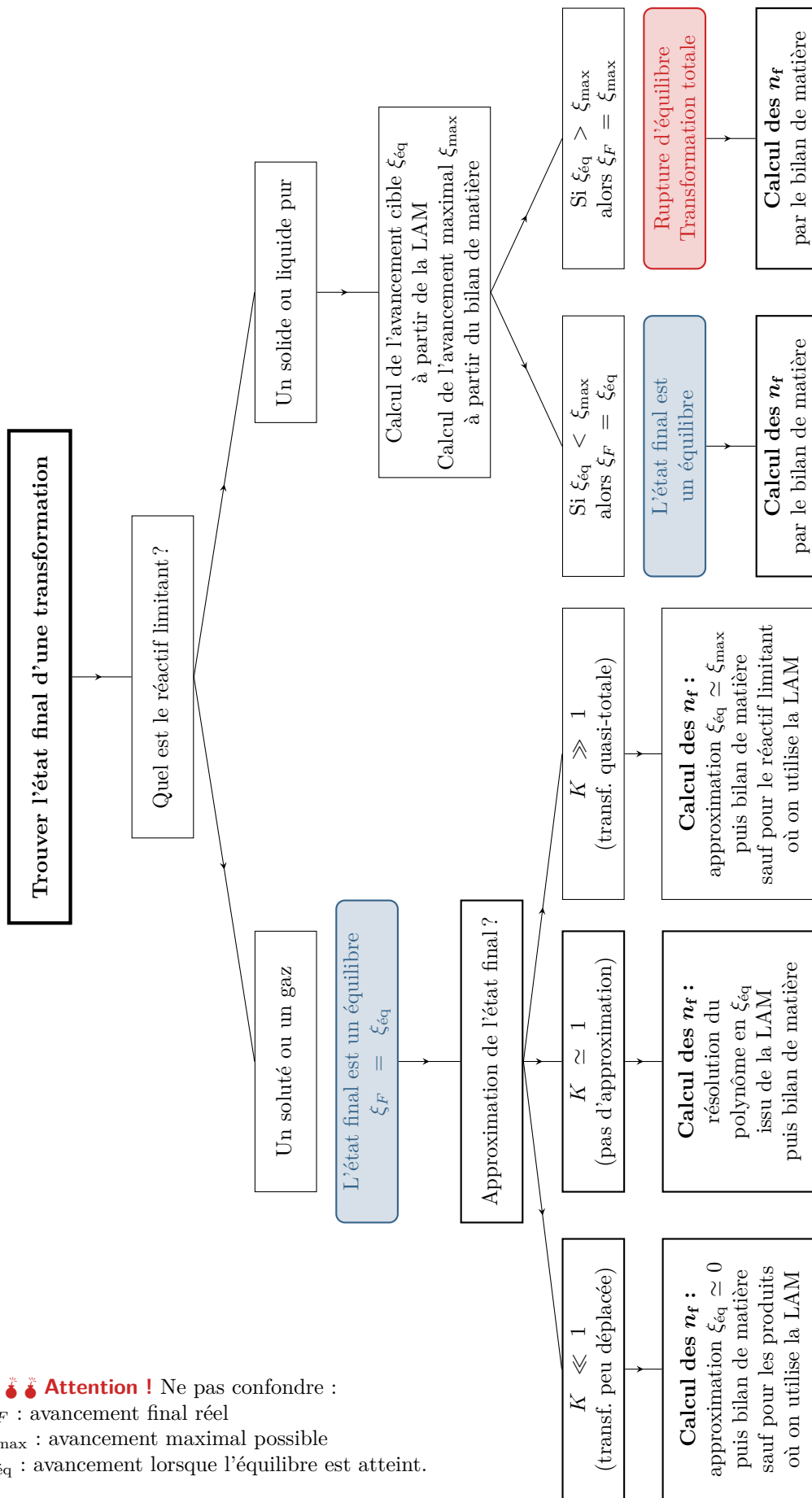


Un paramètre est dit **facteur d'équilibre** si une variation de ce paramètre permet de modifier l'état d'équilibre du système, c'est-à-dire la composition du système à l'équilibre.

Formellement, la modification d'un facteur d'équilibre peut avoir deux types d'impact : ou bien il modifie la constante d'équilibre de la réaction, ou bien il modifie le quotient réactionnel.

Méthode : pour étudier la réponse à une modification d'un facteur d'équilibre,

- ▷ on suppose partir d'un état d'équilibre initial où $Q = K$;
- ▷ on calcule le nouveau quotient réactionnel Q' ou la nouvelle constante d'équilibre K' après modification du facteur mais **avant** toute modification de composition ;
- ▷ on compare Q' et K' ;
- ▷ on en déduit dans quel sens le système évolue en réponse à la perturbation pour retrouver un nouvel état d'équilibre.



⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Ne pas confondre :
 ξ_F : avancement final réel
 ξ_{max} : avancement maximal possible
 $\xi_{\text{éq}}$: avancement lorsque l'équilibre est atteint.

III.B - Modification de la constante d'équilibre

Comment modifier la constante d'équilibre ?

K° ne dépend que de T

Espace 26

Comment la constante d'équilibre varie-t-elle avec la température ?

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{soit} \quad \ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{1}{R} \Delta_r S^\circ$$

Sachant que dans l'approximation d'Ellingham $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de T , on en déduit

$$\frac{d}{dT} \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Espace 27

Relation de van't Hoff :

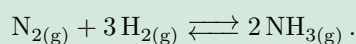
$$\frac{d}{dT} \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- ▷ Pour une réaction exothermique K° est une fonction décroissante de la température ;
- ▷ Pour une réaction endothermique K° est une fonction croissante de la température.



Exercice C6 : Synthèse de l'ammoniac, modification de K

La synthèse de l'ammoniac s'effectue selon l'équilibre



L'enthalpie de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On augmente la température du milieu réactionnel. Quel est l'effet sur l'équilibre ?

On part d'un état d'équilibre, donc d'après la LAM $Q = K$ avant modification de T ;

Juste après modification de T et avant toute réponse du système, on a modifié $K' < K$ et donc $Q = K > K'$

Le système évolue en sens inverse, augmenter la température est donc une mauvaise idée.

Espace 28

Remarque : la température a également un impact sur la cinétique de la transformation : il faut prendre cet aspect en compte dans un choix industriel.

III.C - Modification du quotient réactionnel

Modifier le quotient réactionnel passe par une modification des activités.

- ▷ en solution aqueuse : pour un soluté $a_i = c_i/c^\circ$, on peut donc modifier la concentration en ajoutant un excès de réactif pour augmenter sa concentration ;
- ▷ en phase gazeuse : dans un mélange de gaz $a_i = p_i/p^\circ = x_i P/p^\circ$, on a donc plusieurs options supplémentaires :
 - modifier la pression totale P ;
 - ajouter des constituants inertes qui ne participent pas à la réaction mais modifient les fractions molaires.

Exercice C7 : Synthèse de l'ammoniac, modification de Q

On considère de nouveau la synthèse de l'ammoniac. Quelques lignes de calcul permettent de montrer que le quotient de réaction peut s'écrire en fonction des quantités de matière et de la pression P

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2 n_{\text{tot}}^2,$$

où n_{tot} est la quantité de matière totale de la phase gazeuse.

- 1 - Quel est l'effet sur l'équilibre d'une extraction d'ammoniac ?
- 2 - Quel est l'effet sur l'équilibre d'une augmentation de pression ?
- 3 - Quel est l'effet sur l'équilibre de l'ajout d'un constituant gazeux inerte sans modification de pression ? On imagine par exemple utiliser de l'air au lieu de diazote pur, ce qui introduit du dioxygène dans le système.
- 4 - Conclure : quelles sont les conditions de synthèse permettant d'optimiser le rendement ?

On raisonne à température fixée donc la valeur de K° ne change pas. On part d'un état d'équilibre où $Q = K^\circ$ d'après la LAM.

- 5 On diminue n_{NH_3} et n_{tot} , donc on a $Q' < Q$, donc $Q' < K^\circ$: évolution dans le sens direct.
- 6 On augmente P , donc on a $Q' < Q = K^\circ$: évolution dans le sens direct.
- 7 On augmente n_{tot} sans rien changer par ailleurs, donc $Q' > Q = K^\circ$: évolution en sens inverse.
- 8 Il vaut mieux travailler à basse température, à haute pression et avec du diazote pur en extrayant régulièrement l'ammoniac du milieu ...

Espace 29

Remarque : Ces résultats sont théoriques ! En pratique, il faut comparer les bénéfices induits par ces changements de conditions expérimentales avec le coût supplémentaire engendré par le ralentissement cinétique et la purification du diazote. En pratique, la transformation est réalisée avec de l'air sous une pression de 300 bar et une température de 450 °C.

III.D - Principe de modération de le Châtelier

• Principe qualitatif de modération

Le principe de modération est un principe empirique, analogue à la loi de Lenz pour les phénomènes inductifs. Il traduit qualitativement la condition de stabilité d'un équilibre.



Par leurs effets, les déplacements d'équilibre tendent à atténuer leurs causes.

▷ Si l'on retire une espèce chimique du milieu réactionnel :
elle va être de nouveau formée par la réaction

Espace 30

▷ Si l'on augmente la température :

le système va vouloir refroidir et il évolue donc dans le sens où l'énergie thermique est absorbée, c'est-à-dire le sens endothermique

Espace 31

▷ Si l'on augmente la pression :

le système va vouloir baisser cette pression et, si c'est possible, il évolue donc dans le sens qui diminue la quantité de matière totale de gaz

Espace 32

▷ Si l'on ajoute un constituant inerte, il n'y a pas de règle générale et il faut mener l'étude au cas par cas.

• Application à l'identification des facteurs d'équilibre

Si le système ne peut pas réagir à la modification d'un paramètre, alors ce paramètre n'est pas un facteur d'équilibre. En particulier,



Pour une transformation au cours de laquelle la quantité de matière de gaz reste constante, la pression n'est pas facteur d'équilibre.

Espace 33

De même, l'ajout de constituants inertes, notamment solides, n'est pas toujours facteur d'équilibre, et si la réaction est athermique alors la température n'est pas un facteur d'équilibre (cas rare!).

III.E - Variance



On appelle **variance** V d'un système le nombre de facteurs d'équilibre intensifs qu'un opérateur peut fixer simultanément tout en préservant l'état d'équilibre.

↪ les facteurs d'équilibre ne sont pas tous indépendants les uns des autres : si l'on en modifie trop, cela peut conduire à une rupture d'équilibre.

En pratique, la variance se calcule par un décompte d'inconnues et d'équation :

- ▷ les « inconnues » sont les facteurs d'équilibre potentiels :
 - les paramètres intensifs de composition, c'est-à-dire les fractions molaires $x_i^{(\varphi)}$ de chaque constituant dans chaque phase φ liquide ou gazeuse (les solides sont toujours considérés purs) ;
 - la température T ;
 - la pression P si elle est facteur d'équilibre.

- ▷ les « équations » sont les relations entre ces paramètres :
 - la somme des fractions massiques dans une phase est égale à 1 ;
 - la loi d'action des masses en cas d'équilibre chimique ;
 - l'égalité des potentiels chimiques lorsqu'un même constituant est présent dans plusieurs phases ;
 - un choix particulier de conditions initiales peut rajouter une relation supplémentaire, par exemple des proportions stœchiométriques ou une égalité en les fractions molaires de deux produits.
- ▷ la variance est la différence entre le nombre d'inconnues (c'est-à-dire le nombre de facteurs d'équilibre potentiels) et le nombre d'équations (c'est-à-dire le nombre de relations existant entre ces facteurs d'équilibre).

*** **Attention ! Piège :** les titres (en vapeur et en liquide) d'un système diphasé ne sont pas des paramètres intensifs de composition, car ils ne caractérisent pas localement une phase, mais la répartition des masses dans l'ensemble du système. Il ne faut donc pas les prendre en compte dans le calcul de la variance.

Vocabulaire : $V = 2$ divariant, $V = 1$ monovariant, $V = 0$ « zéro-variant ».

Remarque : si le calcul conduit à une variance négative, cela signifie que l'équilibre ne peut pas exister.

Exercice C8 : Calculs de variance

- 1 - L'équilibre en phase gazeuse $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$;
- 2 - Le même équilibre en partant de proportions stœchiométriques ;
- 3 - Le même équilibre avec des conditions initiales quelconques mais en supposant l'ammoniac NH_3 diphasé ;
- 4 - L'équilibre liquide-vapeur de l'eau ;
- 5 - L'équilibre $FeO_{(s)} + CO_{(g)} = Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$;
- 6 - L'équilibre en phase gazeuse $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$;
- 7 - Le même équilibre en présence d'air.

1 Inconnues : T, P, x_{N_2}, x_{H_2} , et x_{NH_3} .

↪ 5 inconnues.

Équations : $x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$ et la LAM associé à l'équilibre chimique.

↪ 2 équations.

Variance : $V = 5 - 2 = 3$ c'est-à-dire que l'on peut fixer librement trois paramètres : T, P et un paramètre de composition (p.ex. on peut partir avec bcp de N_2).

2 Inconnues : pas de changement

Équations : $x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$; la LAM associé à l'équilibre chimique ; et les proportions stœchiométriques qui imposent $x_{H_2} = 3x_{N_2}$

↪ 3 équations.

Variance : $V = 5 - 3 = 2$ c'est-à-dire que l'on perd un paramètre libre.

3 Inconnues : pas de changement car NH_3 est pur dans la phase liquide.

↪ 5 inconnues.

Équations : $x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$, la LAM associé à l'équilibre chimique mais aussi l'égalité $\mu_{NH_3}^L = \mu_{NH_3}^V$

↪ 3 équations.

Variance : $V = 5 - 2 = 3$ c'est-à-dire que l'on perd un paramètre libre.

4 Inconnues : T, P mais il n'y a pas d'inconnues de composition puisque les phases contiennent de l'eau pure ($x_{H_2O}^V = x_{H_2O}^L = 1$)

↪ 2 inconnues.

Équations : uniquement l'égalité des potentiels chimiques.

↪ 1 inconnue

Variance : $V = 2 - 1 = 1$, c'est-à-dire que l'on ne peut fixer librement qu'un seul paramètre sans rompre l'équilibre.

↪ on le savait déjà : si on fixe la température d'un système diphasé, alors ce impose de fait $P = P_{sat}(T)$.

5 Inconnues : la pression n'est pas facteur d'équilibre car la quantité de matière en phase gazeuse est constante, les inconnues sont donc T, x_{CO} et x_{CO_2} car les deux solides sont purs dans leur phase.

↪ 3 inconnues

Équations : $x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1$ et la LAM.

↪ 2 équations

Variance : $V = 3 - 2 = 1$.

6 **Inconnues :** T, P et les trois x_i .

↪ 5 inconnues

Équations : $\sum x_i = 1$ et LAM

↪ 2 équations

Variance : $V = 5 - 2 = 3$.

7 L'air rajoute un constituant à la phase gazeuse, N_2 , donc une inconnue, sa fraction molaire, mais pas de relation supplémentaire. On en déduit directement $V = 2$.