



Équilibres chimiques

Plan du cours

I	Conséquences du second principe pour les transformations chimiques	2
I.A	Entropie de réaction	3
I.B	Enthalpie libre de réaction	4
I.C	Sens d'évolution spontanée du système	6
II	État final d'une transformation chimique	8
II.A	Principe	8
II.B	Transformation équilibrée	9
II.C	Transformation quasi-totale	10
II.D	Transformation peu déplacée	12
II.E	Rupture d'équilibre	13
III	Optimisation des procédés	14
III.A	Principe	14
III.B	Modification de la constante d'équilibre	15
III.C	Modification du quotient réactionnel	16
III.D	Principe de modération de le Châtelier	17

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 5 « Transformations chimiques : aspects thermodynamiques », bloc 2 « Deuxième principe appliqué aux transformations physico-chimiques ».

Les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température en dehors des changements d'état. Les grandeurs standard de réaction permettent la détermination, à une température donnée, de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° caractéristique d'une réaction, valeur qui était systématiquement donnée en première année. C'est ainsi l'occasion de revenir sur la détermination de la composition d'un système physico-chimique en fin d'évolution.

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 $\Delta_r G$. 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'un procédé chimique. Les illustrations et applications sont choisies dans le domaine industriel, dans la vie courante et au niveau du laboratoire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Enthalpie standard de réaction, entropie standard de réaction et grandeurs standard associées.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir de tables thermodynamiques et de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction; évolution d'un système chimique.	Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.
Constante d'équilibre; relation de Van't Hoff.	Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Citer et exploiter la relation de van't Hoff. Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante d'équilibre en fonction de la température.
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.
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 contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

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

Idee : 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

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} d\xi = \Delta_r H d\xi \quad \text{avec} \quad \Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i} \simeq \Delta_r H^\circ .$$

Sachant que le critère d'évolution spontanée d'une transformation 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

• 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 .

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 1

• 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.

Rappels sur l'état standard :

- ▷ c'est un état théorique idéalisé, dans lequel le constituant est pur ou infiniment dilué, les grandeurs standard ne dépendent donc pas de la composition du système ;
- ▷ il est défini par convention à $P = p^\circ = 1 \text{ bar}$, les grandeurs standard ne dépendent donc pas de la pression ;
- ▷ il n'y a pas de température standard : les grandeurs standard dépendent uniquement de T .

Approximation d'Ellingham :

Tant qu'aucun constituant physico-chimique ne change d'état, l'entropie standard de réaction est indépendante de la température.

En revanche, elle est discontinue aux températures de changement d'état.

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

• 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 2

Conséquence :

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

Espace 3

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

Espace 4

▷ 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 5

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

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

• 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.



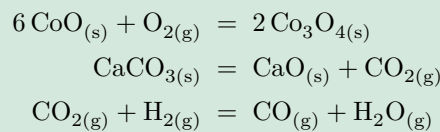
Principe de Nernst :

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

↪ les entropies molaires standard sont directement tabulées.

Application 1 : 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

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

Espace 6

I.B - Enthalpie libre de réaction

• 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 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarque : contrairement à $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$, le lien avec le potentiel chimique peut ici se démontrer facilement avec l'identité thermodynamique sur G et la définition de l'avancement de réaction ($dn_i = n_{i,I} + \nu_i d\xi$) :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

ce qui permet d'identifier directement la dérivée partielle définissant $\Delta_r G$.



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 : $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$!

- **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

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

Espace 7

Conséquence :

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

Espace 8

🔥🔥🔥 **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 $\Delta_r G$.

- **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.

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.

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

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

Espace 9

Conclusion :

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

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

Espace 10

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

- **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

- **Sens d'évolution et signe de $\Delta_r G$**

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 11

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 12

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 13

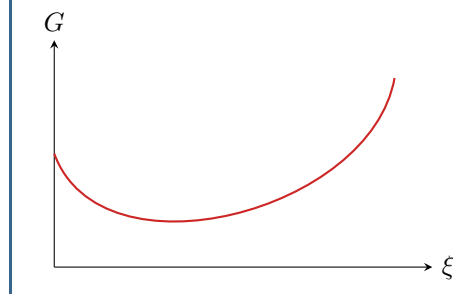
▷ si $\Delta_r G > 0$: $d\xi < 0$ donc évolution en sens inverse

Espace 14

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

Espace 15

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



• Loi d'action des masses

L'enthalpie libre de réaction est liée 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**

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

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 16

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

Qualitativement : lorsque l'équilibre est atteint,

$$\frac{\prod_{\text{prod}} a_{p,\text{éq}}^{\nu_p}}{\prod_{\text{réac}} a_{r,\text{éq}}^{\nu_r}} = K^\circ$$

▷ si K° est « grand » :

les activités des produits sont globalement nettement supérieures à celles de réactifs, c'est-à-dire qu'ils sont formés en grande quantité

Espace 17

▷ si K° est « petit » :

réciroquement, les activités des réactifs sont nettement supérieures à celles des produits, c'est-à-dire que la réaction forme peu de produits

Espace 18

↪ plus la constante d'équilibre est élevée, plus la réaction est thermodynamiquement favorisée, c'est-à-dire que la réaction conduit à former davantage de produits lorsque l'équilibre est atteint.

Remarque : en pratique, la cinétique joue aussi un rôle important, et une réaction très lente peut devenir inexploitable pour former des produits, même si elle est thermodynamiquement favorisée.

• Sens d'évolution du système

Compte tenu des définitions qui précèdent,

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

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 19

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)

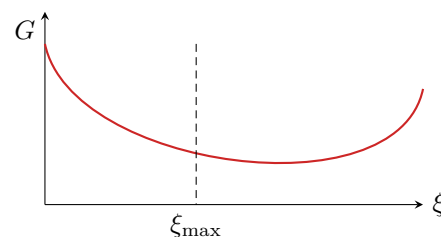
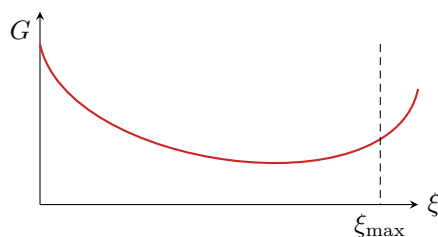
II.A - Principe

▷ Le bilan de matière permet de calculer l'avancement maximal théorique ξ_{\max} : si le système atteint $\xi = \xi_{\max}$, la transformation s'arrête car le réactif limitant est épuisé ;

▷ La LAM et les conditions initiales permettent de calculer un avancement d'équilibre $\xi_{\text{éq}}$: si le système atteint $\xi = \xi_{\text{éq}}$, la transformation s'arrête par définition de l'équilibre.

↪ la transformation s'arrête au premier rencontré :

$$\xi_F = \min(\xi_{\max}, \xi_{\text{éq}})$$



identifier $\xi_{\text{éq}}$ sur chacune des courbes et conclure sur la nature totale ou non

En pratique :

- ▷ une transformation dont le réactif limitant est un soluté ou un gaz atteint toujours un état d'équilibre;
- ▷ seules les transformations dont le réactif limitant est un solide (ou un liquide pur, ce qui est rare en pratique) peuvent être totales ... mais elles peuvent aussi être équilibrées!

II.B - Transformation équilibrée

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**.

- **Rappel de méthode**

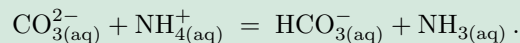
Pour étudier une transformation équilibrée :

- ❶ Tableau d'avancement ;
- ❷ Utiliser la loi d'action des masses pour établir une équation polynômiale en $\xi_{\text{éq}}$ et la résoudre ;
- ❸ Si le réactif limitant est un solide, vérifier que $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}}$: si ce n'est pas le cas alors la réaction est totale et $\xi_F = \xi_{\text{max}}$.

- **Mise en pratique**

Application 2 : 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 - Construire le tableau d'avancement de la réaction. En déduire 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 - Les deux racines de cette équation valent numériquement $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Laquelle des deux solutions mathématiques est pertinente physiquement ?
- 4 - Conclure : donner les différentes concentrations dans l'état final.

5 Tableau d'avancement en concentration possible car tous les réactifs dans la même phase.

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

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 Trouver $x_{\text{éq}} > x_{\text{max}} = C_0$ n'est pas possible, c'est donc la plus petite des deux solutions qui a un sens. Sur le profil d'enthalpie libre, cela se traduit par la présence de deux minimums. Autre façon de raisonner : on part de $x = 0$, et le système s'arrête d'évoluer à la première racine rencontrée.

8 Retour au TA.

Espace 20

• 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 : lorsque $x \rightarrow x_{\text{max}} = C_0$, le terme $C_0 - x$ au dénominateur fait diverger le quotient réactionnel, qui atteindra donc toujours la valeur K° avant que x n'atteigne x_{max} . On admet que cet argument est toujours valable pour un soluté.



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.C - Transformation quasi-totale



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, ne serait-ce que parce que la valeur de K° dépend des nombres stœchiométriques. Il existe donc des exceptions, mais au niveau PT elle seront guidées si besoin.

• Rappel de méthode

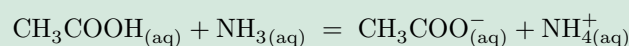
Pour étudier une transformation quasi-totale :

- 1 Tableau d'avancement ;
- 2 Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_F \simeq \xi_{\text{max}}$ sauf celle du réactif limitant ;
- 3 Utiliser la LAM pour calculer la quantité de matière finale du réactif limitant, qui doit être très inférieure à toutes les autres (sans quoi l'approximation « quasi-totale » est fautive).

• Mise en pratique

Application 3 : 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 L'ammoniac est le réactif limitant. 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
	$= 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$\simeq 0$		$= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

6 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.

7 Écriture générale de la LAM qui conduit directement au polynôme :

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

8 L'avancement à l'équilibre a une valeur très proche de l'avancement maximal : l'écart est en deça des chiffres significatifs. On ne voit aucune différence entre le résultat approximé et le résultat exact.

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 stoéchiométriques met régulièrement en défaut l'approximation.

II.D - Transformation peu déplacée



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

• Rappel de méthode

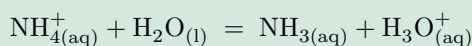
Pour étudier une transformation peu déplacée, la méthode est l'exact inverse de la transformation quasi-totale :

- ❶ Tableau d'avancement ;
- ❷ Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_F \simeq 0$ sauf celles des espèces absentes dans l'état initial ;
- ❸ Utiliser la LAM pour calculer $\xi_{\text{éq}}$ et donc les quantités de matière finales de ces espèces, qui doivent être très inférieures à toutes les autres (sans quoi l'approximation « peu déplacée » est fausse) ;
- ❹ Si le réactif limitant est un solide, vérifier que $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}}$: si ce n'est pas le cas alors la réaction est totale et $\xi_F = \xi_{\text{max}}$.

• Mise en pratique

Application 4 : 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

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

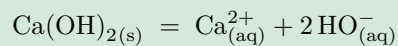
Espace 22

II.E - Rupture d'équilibre

• Mise en pratique

Application 5 : État final et rupture d'équilibre

Considérons la réaction de dissolution de la chaux :



Sa constante d'équilibre vaut $K_s = 10^{-5,2}$. On se place dans un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ 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 $\xi_{\text{éq}} = 11 \text{ mmol}$.
- 3 - On part d'une quantité initiale $n_0 = 50 \text{ mmol}$. Déterminer les quantités de matière finales.
- 4 - On part maintenant d'une quantité initiale $n'_0 = 5 \text{ mmol}$. 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.

	Ca(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 $\frac{4\xi_{\text{éq}}^3}{V_0} = K_s$

7 $\xi_{\text{max}} = n_0 > \xi_{\text{éq}}$ donc l'équilibre est atteint. Il reste donc 39 mmol de Ca(OH)_2 et on a formé 11 mmol de Ca^{2+} et 22 mmol de HO^- .

8 Si ξ_F était égal à $\xi_{\text{éq}}$, on aurait une quantité de matière finale négative ... ce qui est absurde! La transformation est donc totale : dans l'état final, il ne reste plus du tout de chaux, et on a formé 5 mmol de Ca^{2+} et 10 mmol de HO^- .

Espace 23

• 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**.

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 réponse du système, c'est-à-dire 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.

III.B - Modification de la constante d'équilibre

Comment modifier la constante d'équilibre ?

K° ne dépend que de T

Espace 24

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 25

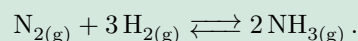
Relation de van't Hoff :

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

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

Application 6 : 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 ?

D'après la loi de van't Hoff, $\ln K^\circ$ et donc K° sont des fonctions décroissantes de la température

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 Q est inchangé donc $Q > K'$

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

Espace 26

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 : l'activité d'un soluté $a_i = c_i/c^\circ$, on peut donc modifier l'activité en ajoutant un excès de réactif pour augmenter sa concentration ou à l'inverse en diluant ou en l'otant du milieu réactionnel ;
- ▷ 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.

Application 7 : 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 27

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 extrait une espèce chimique du milieu réactionnel :
elle va être de nouveau formée par la réaction

Espace 28

▷ Si l'on ajoute un excès d'une espèce chimique du milieu réactionnel :
elle va être de nouveau consommée par la réaction

Espace 29

▷ 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 30

▷ 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 31

▷ 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.

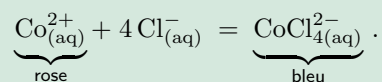
Espace 32

De même, l'ajout de constituants inertes, notamment solides, n'est pas toujours facteur d'équilibre.

• Illustration expérimentale

Application 8 : Illustration expérimentale du principe de modération

L'ion cobalt Co^{2+} en solution aqueuse a une vive couleur rose. En présence d'ions chlorure Cl^- en (très) forte concentration, il peut se former l'ion CoCl_4^{2-} , de couleur bleue, selon la réaction



On part d'une solution S_1 obtenue par dissolution de $m_1 = 5 \text{ g}$ de chlorure de cobalt solide dans $V_1 = 250 \text{ mL}$ d'eau distillée. Le chlorure de cobalt se présente sous forme de sel hydraté, de formule chimique $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ ($M = 237,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : sa dissolution libère des ions Co^{2+} et Cl^- .

Expérience 1 : Prélever dans un premier tube à essais un même volume de solution S_1 et d'acide chlorhydrique concentré, puis dans un second tube un faible volume de solution S_1 et un grand volume d'acide chlorhydrique.

1 - Compléter le tableau ci-dessous et interpréter les observations en termes de principe de modération.

Expérience 2 : On part d'une solution S_2 obtenue en mélangeant 50 mL de solution S_1 et 50 mL d'acide chlorhydrique concentré. On en prélève des échantillons placés dans des bains thermostatés de différentes températures.

2 - Compléter le tableau ci-dessous, et identifier le sens dans lequel évolue la constante d'équilibre lorsque la température augmente.

3 - En déduire le caractère endo- ou exothermique de la réaction.

1 Observations expérimentales :

Ions chlorure	« un peu »	« moyen »	« beaucoup »
Couleur			
Forme majoritaire			

Interprétation :

Plus on apporte d'ions chlorure, plus on forme de CoCl_4^{2-} : en réponse à l'apport d'ions chlorure, le système évolue dans le sens qui les consomme.

Espace 33

2 Observations expérimentales :

Température				
Couleur				
Forme majoritaire				

Interprétation :

Plus la température est élevée, plus on forme de CoCl_4^{2-} , c'est-à-dire de produit, ce qui indique que la constante d'équilibre augmente.

Espace 34

3

Avec la loi de van't Hoff, on en déduit que $\Delta_r H^\circ > 0$ donc que la réaction est endothermique.

Espace 35