



Équilibres chimiques

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 | 4 |
| I.C | Sens d'évolution spontanée du système | 6 |
| I.D | Cas particulier de l'oxydoréduction | 8 |
| II | État final d'une transformation chimique | 10 |
| II.A | Principe | 10 |
| II.B | Transformation équilibrée | 10 |
| II.C | Transformation quasi-totale | 12 |
| II.D | Rupture d'équilibre | 14 |
| III | Optimisation des procédés | 16 |
| III.A | Principe | 16 |
| III.B | Modification de la constante d'équilibre | 17 |
| III.C | Modification du quotient réactionnel | 18 |
| III.D | Principe de modération de le Châtelier | 19 |

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 thermodynamique 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.

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 1 « Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction ».

Cette partie se fonde sur les acquis de première année relatifs à l'étude des réactions d'oxydo-réduction et des piles.

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|---|---|
| Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction. | Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction. |
| Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués. | Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction à partir de données thermodynamiques. |

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. Cela permettra d'analyser différentes possibilités d'optimisation de 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

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

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, $\Delta_r S \neq \Delta_r S^\circ$.

• 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 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 :

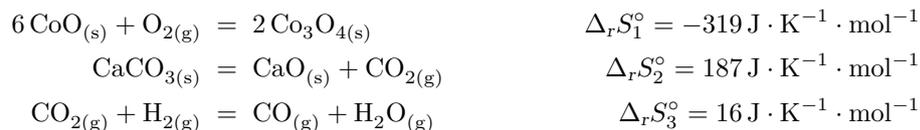
le signe de $\Delta_r S^\circ$ est inconnu, mais sa valeur absolue est faible.

Espace 5

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

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

Exemples :



I.B - Enthalpie libre de réaction

• Définitions

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



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**

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

(R)

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 6

Conséquence :

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

Espace 7

🔴🔴🔴 **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**

Rappel : le potentiel chimique s'exprime en fonction de l'activité,

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



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

- ▷ Liquide ou solide pur, solvant : $a_i = 1$
- ▷ Gaz parfait : $a_i = p_i/p^\circ$ avec $p_i = x_i P$ ($x = 1$ si un seul gaz)
- ▷ Soluté : $a_i = c_i/c^\circ$

(R!)

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

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

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

Conclusion :

R



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

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

Espace 8

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

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

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 9

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 10

R



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 11

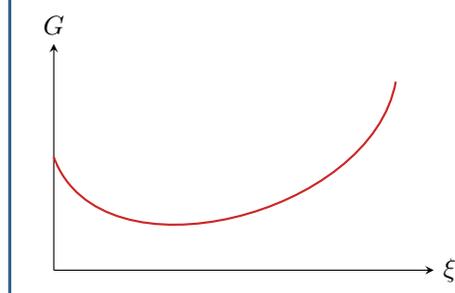
▷ si $\Delta_r G > 0$: $d\xi < 0$ donc évolution en sens inverse

Espace 12

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

Espace 13

Illustration : Identifier ξ_{eq} , 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 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**

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

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

🚫🚫🚫 **Attention ! Confusion archi-fréquente**¹ : K° ne dépend pas des concentrations !! Ce sont les concentrations à l'équilibre qui dépendent de K° , via l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ qui « s'auto-ajuste » pour avoir $Q_{\text{éq}} = K^\circ$. 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 14

▷ si K° est « petit » :

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

Espace 15

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,

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

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

1. Même dans certains sujets ...

R!



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 16

I.D - Cas particulier de l'oxydoréduction

L'étude des réactions acido-basiques ou de précipitations se fait directement à partir de constantes d'équilibres tabulées (constante d'acidité K_a ou produit de solubilité K_s), mais ce n'est pas le cas de l'oxydoréduction où l'on travaille avec les potentiels redox E . L'objectif de ce paragraphe est de relier les grandeurs de la thermodynamique aux potentiels redox.

• Enthalpie libre (standard) associée à une équation d'oxydoréduction

R



À une demi-équation d'oxydoréduction $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$,
 on associe une **enthalpie libre de demi-équation** ou **enthalpie libre électrochimique**
 reliée au potentiel de Nernst E du couple Ox/Red par la relation

$$\Delta_{1/2}G = -n \mathcal{F} E$$

avec n le nombre d'électrons échangés et $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ la constante de Faraday.

Quand tous les constituants sont considérés dans leur état standard, on a alors

$$\Delta_{1/2}G^\circ = -n \mathcal{F} E^\circ,$$

où E° est le **potentiel standard** du couple.

Remarque : il existe de très nombreuses notations pour l'enthalpie libre de demi-équation : $\Delta_r \tilde{G}$, $\Delta_r g$, $\delta_r G$, $\Delta_r G^*$, etc, toutes visant à montrer qu'il s'agit « presque mais pas tout à fait » d'une enthalpie libre de réaction.

► **Pour approfondir :** Il ne reste qu'un pas pour démontrer la loi de Nernst. En introduisant les potentiels chimiques de l'oxydant et du réducteur,

$$\Delta_{1/2}G = \mu_{\text{Red}} - \mu_{\text{Ox}}.$$

Les électrons n'ayant pas de réalité physique dans une demi-équation, qui est une écriture formelle, on ne fait pas apparaître leur potentiel chimique (ou, de façon équivalente, on le choisit conventionnellement nul). Alors,

$$\Delta_{1/2}G = \mu_{\text{Red}}^\circ + RT \ln a_{\text{Red}} - \mu_{\text{Ox}}^\circ - RT \ln a_{\text{Ox}} = (\mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}}^\circ) + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

On peut alors identifier cette expression avec celle reliant $\Delta_r G$ aux potentiels de Nernst,

$$-n \mathcal{F} E = (\mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}}^\circ) + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

soit

$$E = \frac{\mu_{\text{Ox}}^\circ - \mu_{\text{Red}}^\circ}{n \mathcal{F}} + \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

ce qui est bien l'expression de la loi de Nernst en identifiant le potentiel standard du couple au terme impliquant les potentiels chimiques standard,

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\mu_{\text{Ox}}^\circ - \mu_{\text{Red}}^\circ}{n \mathcal{F}}.$$

Dans le cas où H^+ , H_2O et/ou des nombres stœchiométriques interviendraient dans la demi-équation, la démonstration se déroule de la même façon. On montre ainsi une complète cohérence entre la théorie thermodynamique et la théorie de l'oxydoréduction dans sa formulation usuelle ... sous réserve que le potentiel redox qui définit l'enthalpie libre associée à une demi-équation soit bien celui que l'on mesure avec un voltmètre et une électrode de référence. Il se trouve que c'est bien le cas, la démonstration viendra avec le cours sur les piles, contexte où elle est plus naturelle. ■

• Enthalpie libre d'une réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction peut toujours s'interpréter comme la combinaison linéaire de deux demi-réactions.



L'enthalpie libre (standard) d'une réaction d'oxydoréduction se calcule par combinaison linéaire des enthalpies libres (standard) associées aux deux demi-équations que l'on combine.

↪ on peut ainsi retrouver la relation entre la constante d'équilibre et les potentiels standard.

Un exemple pour comprendre :

Application 1 : Oxydation de l'argent par Zn^{2+}

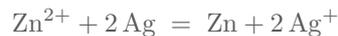
Considérons la réaction entre l'argent métallique (couple Ag^+/Ag) et les ions Zn^{2+} (couple Zn^{2+}/Zn).

- 1 - Écrire la demi-équation pour chaque couple et exprimer les enthalpies libres standard associées.
- 2 - En déduire l'équation bilan de la réaction entre Ag et Zn^{2+} . Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction, puis sa constante d'équilibre, en fonction des potentiels standard.

Les demi-équations s'écrivent respectivement



L'équation bilan s'obtient par combinaison linéaire (R) = (1) - 2 × (2), soit



ce qui donne pour l'enthalpie libre standard de la réaction

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_{1/2}G_{Zn^{2+}/Zn}^\circ - 2\Delta_{1/2}G_{Ag^+/Ag}^\circ = -2\mathcal{F}(E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ - E_{Ag^+/Ag}^\circ)$$

et en identifiant avec l'expression de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de K° ,

$$\begin{aligned} -RT \ln K^\circ &= -2\mathcal{F}(E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ - E_{Ag^+/Ag}^\circ) \\ K^\circ &= \exp\left(\frac{2\mathcal{F}}{RT}(E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ - E_{Ag^+/Ag}^\circ)\right) \end{aligned}$$

Espace 17

Plutôt qu'une exponentielle, l'écriture usuelle fait intervenir une puissance de 10. On utilise pour cela l'approximation numérique à 25 °C

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059 \text{ V} \simeq 0,06 \text{ V}$$

pour réécrire

$$-RT \ln 10 \log K^\circ = -2\mathcal{F}(E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ - E_{Ag^+/Ag}^\circ) \quad \text{soit} \quad \log K^\circ = 2 \frac{\mathcal{F}}{RT \ln 10} (E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ - E_{Ag^+/Ag}^\circ)$$

ou encore

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ - E_{Ag^+/Ag}^\circ)}$$

Généralisation :

L'enthalpie libre *standard* d'une réaction redox est reliée à l'écart entre les potentiels *standard* des couples,

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}(E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{red}}^\circ)$$

De même, l'enthalpie libre de la réaction est reliée à l'écart entre les potentiels *de Nernst*,

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}(E_{\text{N,ox}} - E_{\text{N,red}})$$

en notant n le nombre d'électrons échangés dans la réaction, E_{ox} le potentiel du couple auquel appartient l'oxydant qui réagit et E_{red} celui du couple auquel appartient le réducteur.

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.

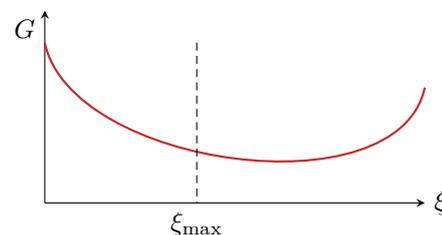
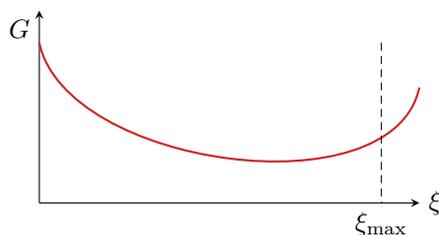
↪ comment faire pour connaître l'état final ? (qui n'est pas forcément un état d'équilibre)

II.A - Principe

- ▷ Le bilan de matière permet de calculer l'avancement maximal théorique ξ_{max} : si le système atteint $\xi = \xi_{\text{max}}$, 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 :

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



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**.

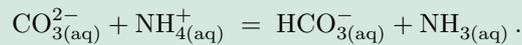
• Rappel de méthode pour étudier une transformation équilibrée

- 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.

M

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

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

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

3 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.

4 Retour au TA.

• 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 $x \rightarrow x_{\max} = C_0$, 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.

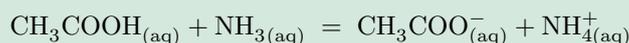
• Rappel de méthode pour étudier une transformation quasi-totale

- ❶ Tableau d'avancement ;
- ❷ Calculer toutes les quantités de matière finales en approximant $\xi_F \simeq \xi_{\max}$ sauf celle du réactif limitant ;
- ❸ 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 fausse).

• 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.

1 L'ammoniac est le réactif limitant. Tableau d'avancement :

| | | | | | | | |
|--------------|---|---|--|---|--|---|--|
| | CH ₃ COOH | + | NH ₃ | = | CH ₃ COO ⁻ | + | NH ₄ ⁺ |
| état initial | C ₁ | | C ₂ | | 0 | | 0 |
| état final | C ₁ - x _F = 0,5 · 10 ⁻³ mol · L ⁻¹ | | C ₂ - x _F ≈ 0 | | x _F = 1,0 · 10 ⁻³ mol · L ⁻¹ | | x _F = 1,0 · 10 ⁻³ mol · L ⁻¹ |

2 La LAM donne

$$\frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)[\text{NH}_3]_F} = K^\circ = 10^{4,4} \quad \text{d'où} \quad [\text{NH}_3]_F = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)K^\circ} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

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

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

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

4 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 stœchiométriques met régulièrement en défaut l'approximation.

II.D - Rupture d'équilibre

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.

Q



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**.

M!

Application 4 : Rupture d'équilibre de précipitation

Considérons la réaction de dissolution de la chaux :



Sa constante d'équilibre vaut $K_s = 10^{-5.2}$. On se place dans un volume $V_0 = 100$ mL de solution.

- 1 - Déterminer l'avancement d'équilibre $\xi_{\text{éq}}$ en appliquant la loi d'action des masses. On trouve numériquement $\xi_{\text{éq}} = 11$ mmol.
- 2 - On part d'une quantité initiale $n_0 = 50$ mmol. Déterminer les quantités de matière finales.
- 3 - On part maintenant d'une quantité initiale $n'_0 = 5$ mmol. Déterminer les quantités de matière finales dans ce cas.

Rappel : pourquoi est-il impossible ici de raisonner uniquement en concentrations ?

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

Espace 20

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

| | | | | | | |
|--------------|-------------------|-----|------------------|-----|-----|---------------|
| | Ca(OH)_2 | $=$ | Ca^{2+} | $+$ | 2 | HO^- |
| 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 $\frac{4\xi_{\text{éq}}^3}{V_0^3} = K_s$

2 $\xi_{\text{max}} = n_0 > \xi_{\text{éq}}$ 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^- .

3 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 : il ne reste plus du tout de chaux, et on a formé 5 mmol de Ca^{2+} et 10 mmol de HO^- .

Espace 21

Application 5 : Rupture d'équilibre en phase gazeuse (extrait PT chimie 2019)

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) $\text{CaO}_{(s)}$ et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$. La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium à 1100 K selon la réaction



La constante d'équilibre de la réaction à cette température vaut $K^\circ = 0,20$.

1 - Dans un récipient indéformable de volume 10,0 L, vidé au préalable de son air et maintenu à température constante, on introduit $n = 0,10$ mol de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'état final ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

2 - On réitère l'expérience dans un volume $V = 100$ L. Quelle est la composition du système à l'état final ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

3 - Représenter l'allure de la courbe donnant la variation de pression P dans le réacteur en fonction de son volume.

M!

1 Supposons l'équilibre atteint. D'après la loi d'action des masses, le CO_2 étant le seul gaz,

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} = \frac{P}{p^\circ} = K^\circ \quad \text{d'où} \quad P = K^\circ p^\circ = 0,2 \text{ bar}.$$

La quantité de matière de CO_2 vaut donc

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

La quantité de matière de CaO vaut

$$n_{\text{CaO}} = n_{\text{CO}_2} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

Enfin, il reste une quantité de matière de CaCO_3 égale à

$$n_{\text{CaCO}_3} = n - n_{\text{CO}_2} = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

2 De même qu'à la question précédente, si l'équilibre est atteint alors

$$P = K^\circ p^\circ = 0,2 \text{ bar}.$$

La quantité de matière de CO_2 serait donc

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = 0,22 \text{ mol}$$

... mais comme on n'introduit que 0,10 mol de CaCO_3 on ne peut pas former plus que 0,10 mol de CO_2 . Il y a donc rupture d'équilibre, la transformation est totale. Dans l'état final, les quantités de matière valent

$$n_{\text{CaCO}_3} = 0 \quad \text{et} \quad n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaO}} = 0,10 \text{ mol}.$$

La pression dans le réacteur est alors

$$P = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V} = 9,1 \cdot 10^3 \text{ Pa}.$$

3 Tant que le volume est faible, l'équilibre est atteint et la pression est constante. Au delà, elle décroît en $1/V$.

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

Rappel : la constante d'équilibre ne dépend que de 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 23

Relation de van't Hoff :

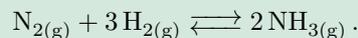
$$\frac{d}{dT} \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

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

R!

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 ?

M!

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, K a diminué et Q est inchangé.

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

Espace 24

Attention ! 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

M!

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.

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

Espace 25

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 26

▷ Si l'on ajoute un excès d'une espèce chimique du milieu réactionnel :

elle va être de nouveau consommée par la réaction

Espace 27

▷ 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 28

▷ 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 29

▷ 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.

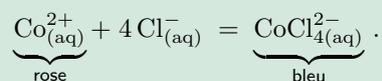
Espace 30

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 31

1 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 32

1

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

Espace 33