



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	Application à l'oxydoréduction	9
II.A	Thermodynamique d'une pile.	9
II.B	Généralisation	12
III	État final d'une transformation chimique	14
III.A	Principe	14
III.B	Transformation équilibrée.	14
III.C	Transformation quasi-totale.	16
III.D	Transformation peu déplacée	18
III.E	Rupture d'équilibre	19
IV	Optimisation des procédés	20
IV.A	Principe	20
IV.B	Modification de la constante d'équilibre.	20
IV.C	Modification du quotient réactionnel	21
IV.D	Principe de modération de le Châtelier	22
IV.E	Variance.	23

Ces cinq dernières années au concours

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

Au programme

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

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.

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
<p>Entropie de réaction. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.</p> <p>Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction.</p> <p>Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique.</p>	<p>Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à p et T fixées.</p> <p>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.</p> <p>Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques.</p> <p>Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.</p> <p>Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.</p>
<p>Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff.</p>	<p>Établir la relation de Van't Hoff dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.</p> <p>Mettre une œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</p>
<p>État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.</p>	<p>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.</p>
<p>Variance : degrés de liberté d'un système à l'équilibre.</p>	<p>Reconnaître si une variable intensive est ou non un facteur d'équilibre.</p> <p>Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.</p>
<p>Optimisation d'un procédé chimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▷ par modification de la valeur de K° ; ▷ par modification de la valeur du quotient réactionnel. 	<p>Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels aspects environnementaux inclus.</p>

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

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 3 « Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage ».

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Approche thermodynamique</p>	<p>Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.</p> <p>Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.</p>

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

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

• 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

• 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 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 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

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

- **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.

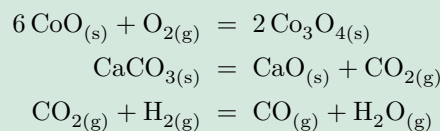
Principe de Nernst :

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

↪ les entropies molaires standard sont directement tabulées.

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

• 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

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

Conséquence :

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

⚠️ ⚠️ ⚠️ **Attention !** Erreur classique dans les calculs numériques : $\Delta_r H^\circ$ 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.

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 reliée 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 $\Delta_r G^\circ$.

- **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 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

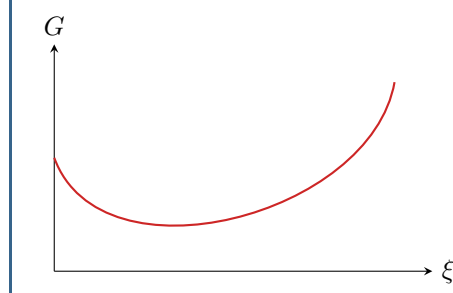
▷ si $\Delta_r G > 0$: $d\xi < 0$ donc évolution en sens inverse

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



- **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**

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

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,

$$\Delta_r G_{\text{inverse}}^\circ = -\Delta_r G_{\text{direct}}^\circ \quad \text{donc} \quad K_{\text{inverse}}^\circ = \frac{1}{K_{\text{direct}}^\circ}.$$

- **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 - Application à 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.

II.A - Thermodynamique d'une pile

II.A.1 - (Très brefs) rappels sur le fonctionnement d'une pile

Une pile est un générateur électrochimique dans lequel a lieu une réaction d'oxydoréduction par transfert indirect d'électrons : l'oxydant et le réducteur ne sont pas physiquement en contact, mais s'échangent des électrons par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur.

Exemple de la pile Daniell : voir figure 1.

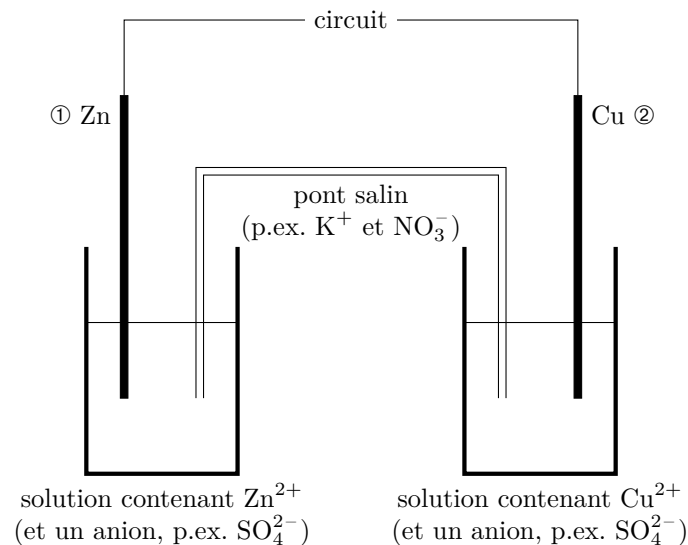
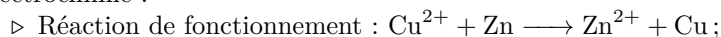


Figure 1 – Schéma de principe de la pile Daniell.

On admet que la pile a le fonctionnement suivant, déjà rencontré en PTSI, et qui sera retrouvé dans le cours d'électrochimie :



Légènder qui est l'oxydant et qui est le réducteur + rappeler le vocabulaire anode de zinc et cathode de cuivre

▷ Lien entre l'avancement et la quantité d'électrons échangée :

lorsque la réaction avance de ξ mol alors 2ξ mol d'électrons sont échangées entre les demi-piles

Espace 21

▷ Sens de déplacement des électrons :

ces électrons se déplacent de l'électrode de zinc ① vers l'électrode de cuivre ②

Espace 22

▷ Sens réel du courant :

sens inverse, le légènder sur le schéma

Espace 23

▷ Tension aux bornes de la pile : l'électrode de cuivre est l'électrode de potentiel le plus élevé :

$$U = V_2 - V_1 > 0.$$

II.A.2 - Travail électrique fourni par une pile

• Définition

Approche électromagnétique : Une charge électrique q placée dans un potentiel électrique V possède une énergie potentielle électrique $E_{pe} = qV$. Ainsi, lorsque d'un électron de charge $-e$ passe de la demi-pile au zinc à la demi-pile au cuivre, son énergie varie de

$$\Delta E_{pe} = -eV_2 - (-eV_1) = -e(V_2 - V_1) < 0$$

↪ cette énergie a été cédée lors du parcours de l'électron dans le circuit électrique.

Interprétation thermodynamique : la pile fournit un **travail électrique** au circuit électrique lorsqu'elle y débite un courant.



Lors d'une transformation thermodynamique infinitésimale où une charge $dq > 0$ traverse le circuit, la pile fournit au circuit un **travail électrique**

$$\delta W_e = dqU > 0$$

où $U > 0$ est la tension aux bornes de la pile.

• Lien à l'enthalpie libre de réaction

Exprimons la variation d'enthalpie libre du système au cours de cette transformation, supposée isoabre et isotherme :

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ dG &= dH - T dS - S d\mathcal{T} \\ dG &= (-\delta W_e + \delta Q) - T \left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \right) \\ dG &= -\delta W_e - T \delta S_c \\ \delta W_e &= -dG - T \delta S_c < |dG| \end{aligned}$$

Espace 24

En intégrant cette inégalité sur la totalité d'une transformation finie, on retrouve un résultat déjà établi dans un contexte plus général dans le cours introduisant l'enthalpie libre :



Le travail électrique maximal récupérable d'une pile est borné par la variation d'enthalpie libre de la pile, la limite étant atteinte pour une transformation réversible.

$$W_e \leq |\Delta G|$$

II.A.3 - Force électromotrice



On appelle **force électromotrice** la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite aucun courant.

Dans le cas où la pile débite un courant infiniment faible, à la limite nul, la limite réversible du fonctionnement de la pile est atteinte. On est donc dans le cas d'égalité discuté précédemment. Exprimons dG et dq en fonction de $d\xi$ au cours d'une telle transformation :

▷ expression de dG : $dG = \Delta_r G d\xi$

Espace 25

▷ expression de dq :

Qté de matière d'électrons échangée notée $n d\xi$ ($n = 2$ pour la pile Daniell)

Charge correspondante : $dq = (N_A e)n d\xi = n\mathcal{F}d\xi$

avec $\mathcal{F} = 9,7 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ la cte de Faraday = charge d'une mole d'électrons

Espace 26

▷ Conclusion :

$$dG = -\delta W_e \text{ soit } \Delta_r G d\xi = -n\mathcal{F} \text{ fém} d\xi$$

Espace 27

La force électromotrice d'une pile est liée à l'enthalpie libre de sa réaction de fonctionnement par



$$\text{fém} = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}},$$

où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction de fonctionnement de la pile.

II.A.4 - Démonstration de la loi de Nernst (hors programme)

Développons l'écriture de $\Delta_r G$ dans l'expression de la fém sur l'exemple de la pile Daniell.

$$\begin{aligned} \text{fém} &= -\frac{1}{2\mathcal{F}} \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \\ &= -\frac{1}{2\mathcal{F}} (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ + RT \ln[\text{Zn}^{2+}] + \mu_{\text{Cu}}^\circ - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ + RT \ln[\text{Cu}^{2+}] - \mu_{\text{Zn}}^\circ) \\ &= \left(\frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Cu}}^\circ}{2\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Cu}^{2+}] \right) - \left(\frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Zn}}^\circ}{2\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Zn}^{2+}] \right) \end{aligned}$$

Légènder $E_{\text{N,Cu}}$ et $E_{\text{N,Zn}}$

↪ la force électromotrice s'exprime comme la différence de deux termes dépendant chacun d'un seul couple redox, qu'on nomme **potentiel redox**.

Pour l'électrode de cuivre, on pose alors

$$E_{\text{N}} = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Cu}}^\circ}{2\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Cu}^{2+}] \stackrel{\text{déf.}}{=} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Cu}^{2+}]$$

↪ ce raisonnement permet de définir de manière thermodynamique le potentiel redox, et d'établir la loi de Nernst.

Usuellement, on utilise plutôt

$$\frac{R \times 298 \text{ K}}{\mathcal{F}} \ln 10 \simeq 0,059 \text{ V} \quad \text{d'où} \quad E_{\text{N}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}].$$

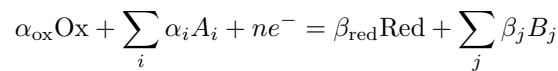
II.B - Généralisation

Les résultats établis précédemment dans le cas d'une pile peuvent se généraliser à toute transformation d'oxydo-réduction.

• Loi de Nernst

La loi de Nernst donne le potentiel redox d'un couple lorsqu'aucune réaction chimique ou électrochimique n'est en cours.

Dans ce cas, le potentiel redox d'un couple décrit par la demi-équation



est donné par

$$E_N = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{Ox}}} \prod_i a_i^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{red}}} \prod_j a_j^{\beta_j}} \simeq E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{Ox}}} \prod_i a_i^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{red}}} \prod_j a_j^{\beta_j}}$$

Le potentiel standard $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ est une grandeur thermodynamique tabulée.

Exercice C2 : Loi de Nernst

Écrire la loi de Nernst relative aux couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; Cu^{2+}/Cu et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

Exemple 1 : $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0,77 \text{ V.}$$

Exemple 2 : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0,34 \text{ V.}$$

Exemple 3 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ (ion dichromate)

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \times 1^7} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 1,33 \text{ V}$$

- **Enthalpie libre de réaction**

L'enthalpie libre $\Delta_r G$ d'une réaction d'oxydoréduction « Ox + Red \longrightarrow ... » est proportionnelle à la différence des potentiels **de Nernst** des couples impliqués,

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F} [E_N(\text{Ox}) - E_N(\text{Red})] = -n\mathcal{F} \Delta E_N,$$

avec \mathcal{F} la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction.



Attention ! Ne pas se tromper sur le sens dans lequel est définie ΔE_N .

- **Conséquence à l'équilibre chimique :**

comme $\Delta_r G = 0$ à l'équilibre alors il y a égalité des potentiels de Nernst de tous les couples redox présents dans le système

Espace 29

- **Enthalpie libre standard de réaction**

Dans l'état standard on a par définition $\mu_i = \mu_i^\circ$. Une démonstration analogue à celle de la loi de Nernst conduit directement au résultat suivant :

L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ d'une réaction d'oxydoréduction « Ox + Red \longrightarrow ... » est proportionnelle à la différence des potentiels **standard** des couples impliqués,

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})] = -n\mathcal{F} \Delta E^\circ,$$

avec \mathcal{F} la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

Conséquence : on peut montrer à partir de cette expression que, si une demi-équation d'un couple redox est une combinaison linéaire d'autres demi-équations, alors le potentiel standard du couple peut se calculer par combinaison linéaire des autres.

- **Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction**

Par définition,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(+\frac{n\mathcal{F} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{RT}\right)$$

et en réutilisant l'approximation numérique $\frac{R \times 298 \text{ K}}{\mathcal{F}} \ln 10 \simeq 0,059 \text{ V}$

La constante d'équilibre de la réaction entre un oxydant Ox et un réducteur Red s'écrit

$$K = 10^{\frac{n [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{0,06}}$$

où n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

Plus les potentiels standard sont différents plus la réaction (entre espèces incompatibles) est thermodynamiquement favorisée.

III - 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.

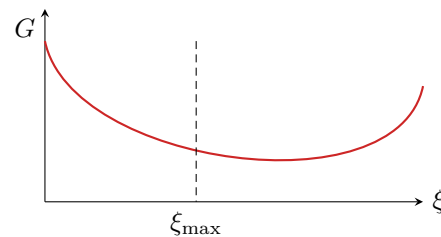
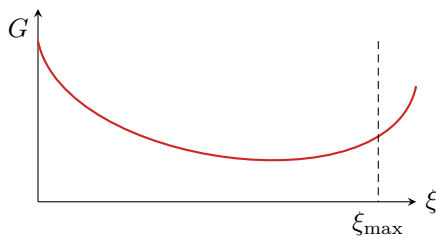
↪ comment faire pour connaître l'état final ? (qui n'est pas forcément un état d'équilibre)

III.A - Principe

- ▷ Le bilan de matière permet de calculer l'avancement maximal 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) peuvent être totales ... mais elles peuvent aussi être équilibrées !

III.B - 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**.

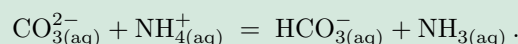
Pour étudier une transformation équilibrée :

- 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 $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\max}$: si ce n'est pas le cas alors la réaction est totale et $\xi_F = \xi_{\max}$.

• Mise en pratique

Exercice C3 : 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 $x_{\text{éq}}$.

Mathématiquement, la résolution de cette équation donne $x_{\text{éq}} = \frac{\pm \sqrt{K^\circ}}{1 \pm \sqrt{K^\circ}} C_0$.

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

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 30

• 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 31

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.

III.C - 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.

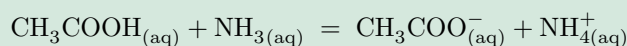
Pour étudier une transformation quasi-totale :

- 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

Exercice C4 : 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.

Espace 32

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.

III.D - Transformation peu déplacée

• Rappel de méthode



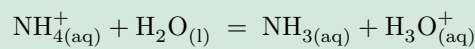
Lorsque $K < 10^{-3} - 10^{-4}$ et que l'équilibre est atteint, la réaction peut généralement être considérée comme **peu avancée** ou **peu déplacée**.

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

- 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 fautive) ;
 - 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

Exercice C5 : 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.

❸ Constante d'acidité notée K_A .

❹ 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

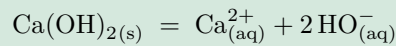
$$\frac{x_F^2}{C_0} = K_a \quad \text{d'où} \quad x_F = \sqrt{K_a C_0} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

III.E - Rupture d'équilibre

• Mise en pratique

Exercice C6 : 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 $V_0 = 100$ 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 $\xi_{\text{éq}} = 11$ mmol.
- 3 - On part d'une quantité initiale $n_0 = 50$ mmol. Déterminer les quantités de matière finales.
- 4 - On part maintenant d'une quantité initiale $n'_0 = 5$ mmol. Déterminer les quantités de matière finales dans ce cas.

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

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

3 $\xi_{\text{max}} = n_0 > \xi_{\text{éq}}$ donc l'équilibre est atteint. Il reste donc 39 mmol de Ca(OH)_2 et on a formé 39 mmol de Ca^{2+} et 78 mmol de HO^- .

4 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 34

• 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**.

IV - Optimisation des procédés

IV.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.

IV.B - Modification de la constante d'équilibre

Comment modifier la constante d'équilibre ?

K° ne dépend que de T

Espace 35

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 36



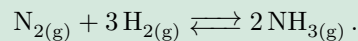
Relation de van't Hoff :

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

- ▷ 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 C7 : 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 ;
D'après la loi de van't Hoff, $\ln K^\circ$ et donc K° sont des fonctions décroissantes de la température
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 37

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

IV.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 C8 : 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 38

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.

IV.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 39

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

Espace 40

- ▷ 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 41

- ▷ 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 42

- ▷ 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 43

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!).

IV.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 C9 : 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 justifie un résultat que l'on avait déjà rencontré : si on fixe la température d'un système diphasé, alors ce impose de fait $P = P_{\text{sat}}(T)$.

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 : $x_{CO} + x_{CO_2} = 1$ 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 $V = 4$.