

Équilibres chimiques

1 Les grandeurs standard de réaction

1.1 Définition

Soit X une grandeur extensive associée à un système au sein duquel se déroule une réaction d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$.

On définit la grandeur de réaction associée à la grandeur X :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X(T, p, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, p}$$

1.2 Expression à l'aide des grandeurs molaires partielles

Pour la grandeur X , fonction de T , p et de l'avancement ξ :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i} dn_i$$

$$\text{avec } \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i} dn_i = \sum_i X_{m,i} dn_i = \sum_i X_{m,i} \times \nu_i d\xi = \sum_i \nu_i X_{m,i} d\xi$$

Par identification, on en déduit : $\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_{m,i}(T, p, \xi)$

1.3 Grandeurs standard de réaction

La grandeur **standard** de réaction est la grandeur de réaction lorsque les composants sont pris dans leur état standard :

$$\Delta_r X^\circ = \sum_i \nu_i X_{m,i}^\circ(T)$$

La grandeur standard de réaction ne dépend que de la température.

1.4 Exemples

→ Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$

→ Entropie standard de réaction : $\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$

Remarques :

★ Les entropies molaires standard, $S_{m,i}^\circ$, sont en général données en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et sont fournies à 298 K.

★ Les entropies molaires des gaz sont supérieures aux entropies molaires standard des phases condensées ; en conséquence :

si $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i > 0$, $\Delta_r S^\circ > 0$; si $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i < 0$, $\Delta_r S^\circ < 0$.

Exemple : $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\Delta_r S^\circ(298) = -163 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

→ Enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i G_{m,i}^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$

Du fait de la définition de l'enthalpie libre, on peut proposer une seconde formule pour l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

Justification :

$$\Delta_r G^\circ = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_T - T \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

1.5 Grandeurs standard de formation

La loi de Hess, vue pour les enthalpies standard de réaction, se généralise à l'ensemble des grandeurs standard de réaction.

Soit la réaction générale : $\sum_i \nu_i A_i = 0$

La grandeur standard de réaction se calcule à partir des grandeurs standard de formation selon :

$$\Delta_r X^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f X_i^\circ(T)$$

1.6 Expressions opérationnelles

Selon que l'on utilise les grandeurs molaires ou les grandeurs de formation, un certain nombre de formules équivalentes sont possibles pour déterminer les grandeurs standard de réaction à 298 K, concrètement les formules les plus utiles sont :

★ Pour l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$$

★ Pour l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f S_i^\circ(T)$$

★ Pour l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

Approximation d'Ellingham : conformément au programme, on négligera en général la dépendance de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ avec la température.

2 Évolution d'un système chimique

2.1 Enthalpie libre de réaction et création d'entropie

→ On considère, à T et p fixées, un système siège d'une réaction chimique d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$. Pour ce système, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = \Delta_r G d\xi$$

→ Dans le chapitre « Enthalpie libre et potentiel chimique », on a établi que, pour l'évolution spontanée à T et p fixées d'un système, la différentielle de l'enthalpie libre est reliée à l'entropie créée selon :

$$dG = -T\delta S_c$$

En identifiant les deux expressions, on en déduit :

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_c$$

2.2 Conditions d'évolution et d'équilibre

Évolution

Un système hors équilibre tente d'évoluer vers l'équilibre en respectant $\delta S_c > 0$, ce qui impose $\Delta_r G d\xi < 0$. On retient donc :

$$\begin{array}{l} \text{Si } \Delta_r G < 0, \text{ alors } d\xi > 0 : \text{évolution spontanée dans le sens direct : } \rightarrow \\ \text{Si } \Delta_r G > 0, \text{ alors } d\xi < 0 : \text{évolution spontanée dans le sens indirect : } \leftarrow \end{array}$$

Équilibre

$$\text{Un système siège d'une réaction chimique est à l'équilibre ssi } \Delta_r G = 0$$

2.3 Expression de $\Delta_r G$ et quotient de réaction

On exprime l'enthalpie de réaction à l'aide des potentiels chimiques des constituants :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i(T, p, \xi) = \sum_i \nu_i [\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)] \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + \sum_i RT \ln(a_i^{\nu_i}) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \end{aligned}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r) \quad \text{avec} \quad Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

→ $\Delta_r G(T, p, \xi)$ dépend de la température, de la pression et de l'avancement *via* les activités des constituants, cette grandeur, sauf exception, évolue au cours de la réaction.

→ $\Delta_r G^\circ(T)$ est caractéristique de la réaction et ne dépend que de la température.

→ Q_r , le **quotient de réaction**, grandeur sans dimension, peut *a priori* avoir une valeur quelconque (positive) qui varie au cours de la réaction.

3 L'équilibre chimique

3.1 Loi de l'équilibre chimique

L'équilibre chimique est caractérisé par $\Delta_r G = 0$ ce qui entraîne :

$$0 = \Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_{r,eq})$$

Pour une réaction chimique d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$, on définit alors la **constante d'équilibre** :

$$K^\circ(T) = Q_{r,eq}(T) = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

La constante d'équilibre vérifie :

$$0 = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(K^\circ(T)) \quad \Leftrightarrow \quad K^\circ(T) = e^{-\Delta_r G^\circ(T)/(RT)}$$

Remarques :

- ★ $K^\circ(T)$ est un nombre sans dimension qui ne dépend que de la température.
- ★ La valeur de K° permet d'apprécier si la réaction favorise la formation des produits ($K^\circ \gg 1$) ou des réactifs ($K^\circ \ll 1$).

3.2 Constante d'équilibre, quotient de réaction et sens de réaction

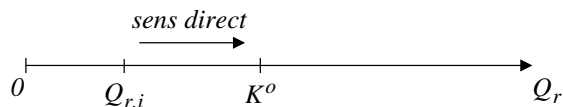
La loi de l'équilibre chimique nous permet d'exprimer l'enthalpie libre de réaction en fonction de la constante d'équilibre et du quotient de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r) = -RT \ln(K^\circ) + RT \ln(Q_r)$$

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$$

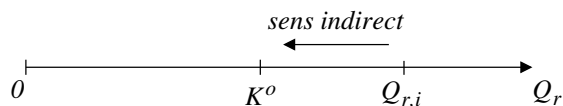
On en déduit une nouvelle formulation du critère d'évolution :

→ si $Q_r < K^\circ$ ($\Delta_r G < 0$), évolution dans le sens direct →.



Le quotient de réaction devant tendre vers la constante d'équilibre, partant d'une situation pour laquelle $Q_{r,i} < K^\circ$, il faut former des produits et consommer des réactifs pour augmenter la fraction Q_r , la réaction a lieu dans le sens direct.

→ si $Q_r > K^\circ$ ($\Delta_r G > 0$), évolution dans le sens indirect ←.

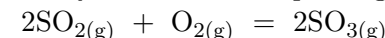


Le quotient de réaction devant tendre vers la constante d'équilibre, partant d'une situation pour laquelle $Q_{r,i} > K^\circ$, il faut consommer des produits et former des réactifs pour diminuer la fraction Q_r , la réaction a lieu dans le sens indirect.

Remarque : dans le cas d'espèces condensées pures, les activités restent fixées à 1, l'évolution de la réaction n'entraîne pas de variation du quotient de réaction, la réaction se poursuit jusqu'à disparition d'un des composants. Le critère d'évolution s'applique mais la réaction est totale, aucun équilibre n'est atteint.

Exercice d'application 1 :

On étudie la synthèse du trioxyde de soufre en phase gazeuse :

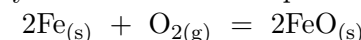


À $T = 298 \text{ K}$, on donne $\Delta_r H^\circ = -177,8 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_r S^\circ = -188 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction a lieu à 900 K sous la pression $p = 1,0 \text{ bar}$, le mélange contenant initialement $0,50 \text{ mol}$ de chaque espèce gazeuse.

1. Commenter le signe de $\Delta_r S^\circ$.
2. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer $\Delta_r G^\circ(T)$.
3. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 900 K .
4. Déterminer le sens d'évolution de la réaction.

Exercice d'application 2 :

On étudie la réaction d'oxydation du fer solide par le dioxygène gazeux :



Le mélange contient initialement 1 mole de chacune des espèces solides et la pression en dioxygène est imposée par l'opérateur.

1. Exprimer K° et Q_r en fonction de p° , $p_{\text{O}_2}^{\text{eq}}$ et p_{O_2}
2. À quelle condition le système est-il à l'équilibre ?
3. Que se passe-t-il si l'opérateur impose une pression en dioxygène inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la composition finale du système ?

3.3 Influence de la température, relation de Van't Hoff

On admettra la relation de Van't Hoff :

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

Conséquences :

- ★ Pour une réaction endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), la constante d'équilibre est une fonction croissante de la température.
- ★ Pour une réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$), la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température.
- ★ Dans l'approximation d'Ellingham, la relation de Van't Hoff intégrée permet de déterminer la constante d'équilibre à différentes températures connaissant l'enthalpie standard de réaction, ou inversement de déterminer l'enthalpie standard de réaction connaissant la constante d'équilibre pour différentes températures.

Exercice d'application : le tableau ci-dessous donne la solubilité s du diiode dans l'eau à différentes températures.

θ (°C)	0	20	30	40
s (mmol · L ⁻¹)	0,650	1,17	1,58	2,17

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Déterminer la constante d'équilibre pour les différentes températures.
3. En déduire l'enthalpie standard de réaction.

4 Variance d'un système

4.1 Présentation

Paramètres (ou facteurs) d'équilibre

On appelle **paramètre d'équilibre** tout paramètre intensif dont la variation entraîne une modification de l'état d'équilibre du système chimique.

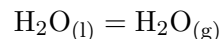
Parmi les paramètres intensifs susceptibles d'être paramètres d'équilibre, on distingue :

- ★ les paramètres **physiques** : pression p et température T
- ★ les paramètres **chimiques** : les fractions molaires (ou les pressions partielles) des composants dans chacune des phases.

Notion de variance

À l'équilibre, l'opérateur n'a la liberté de choisir qu'un nombre limité de paramètres intensifs. On parle de **degrés de liberté**.

Ainsi pour l'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur :



Une fois la température fixée, la pression est imposée (on se déplace sur la courbe de changement d'état dans le diagramme (p, T)).

Définition de la variance

La variance d'un système est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système.

La variance d'un système est le nombre maximal de degrés de liberté que le système possède.

4.2 Calcul de la variance

$$\text{variance} \swarrow \quad v = \frac{X}{\text{nombre de paramètres intensifs décrivant le système}} - Y \searrow \quad \text{nombre de relations existant entre ces paramètres intensifs}$$

Dans X , on compte tous les paramètres intensifs nécessaires à la description du système qu'ils soient ou non indépendants, qu'ils soient ou non paramètres d'équilibre.

4.3 Exemples

Exemple 1 : réaction de dissociation de l'ammoniac



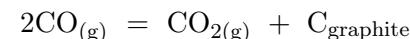
→ Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression totale p , la température T et les fractions molaires x_{H_2} , x_{N_2} et x_{NH_3} , donc $X = 5$.

→ L'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre, et la somme des fractions molaires vaut 1, donc $Y = 2$.

→ La variance du système vaut $v = 5 - 2 = 3$. L'équilibre est donc imposé une fois que l'opérateur a choisi la température, la pression et une des fractions molaires. Ce résultat se comprend si on écrit les deux relations entre les cinq paramètres intensifs :

$$x_{\text{N}_2} + x_{\text{NH}_3} + x_{\text{H}_2} = 1 \quad \text{et} \quad K^\circ(T) = \frac{x_{\text{H}_2}^3 x_{\text{N}_2}}{x_{\text{NH}_3}^2} \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^2$$

Exemple 2 : équilibre de Boudouard



→ Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression totale p , la température T et les fractions molaires x_{CO} , et x_{CO_2} de la phase gazeuse donc $X = 4$. Il n'y a pas à considérer de fraction molaire pour le carbone graphite qui est une phase pure.

→ L'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre, et la somme des fractions molaires dans la phase gazeuse vaut 1, donc $Y = 2$.

→ La variance du système vaut $v = 2$. Le système à l'équilibre est donc parfaitement déterminé une fois que l'opérateur a choisi la température et la pression totale.

Exemple 3 : Dissociation du carbonate de calcium



→ Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression totale p , la température T donc $X = 2$.

Chacune des phases : le carbonate de calcium, l'oxyde de calcium et le dioxyde de carbone, sont des phases pures, la composition de chacune est parfaitement connue, il n'y a pas à considérer de fractions molaires.

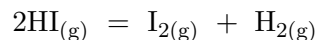
→ L'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre qui impose une relation entre les paramètres intensifs donc $Y = 1$.

→ La variance du système vaut $v = 2 - 1 = 1$. Le système à l'équilibre est donc parfaitement déterminé une fois la température fixée.

Ceci apparaît clairement si on écrit la constante d'équilibre :

$$K^\circ(T) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} = \frac{p}{p^\circ}$$

Exemple 4 : Dissociation de l'iodure d'hydrogène



→ Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression totale p , la température T et les trois fractions molaires donc $X = 5$.

→ L'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre et la somme des fractions molaires de la phase gazeuse est égale à 1, donc $Y = 2$

→ La variance du système vaut $v = 5 - 2 = 3$.

Cependant la pression n'est pas un paramètre d'équilibre ($\sum_{i,gaz} \nu_i = 0$), elle n'est donc pas liée aux autres paramètres intensifs (T et les x_i). Il faut donc se donner la pression (pour décrire le système) et l'opérateur a alors la liberté de choisir deux paramètres intensifs (par exemple la température et une fraction molaire).

Le fait que la pression ne soit pas paramètre d'équilibre apparaît clairement si on écrit les équations :

$$K^\circ(T) = \frac{x_{\text{I}_2} \times x_{\text{H}_2}}{x_{\text{HI}}^2} \quad \text{et} \quad x_{\text{I}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{HI}} = 1$$

4.4 Variance particularisée

→ Les exemples précédents correspondent au calcul de la variance du système dans le cas général, la variance s'identifie alors au nombre maximal de degrés de liberté du système.

→ Dans une situation particulière, l'opérateur peut imposer des contraintes supplémentaires, on obtient alors une variance particularisée, c'est à dire calculée dans ce cas particulier, qui s'identifie au nombre de degrés de liberté du système dans ce cas particulier, nombre qui peut être inférieur au nombre maximal du cas général.

Exemple 1 : réaction de dissociation de l'ammoniac

On considère la réaction de dissociation de l'ammoniac :



dans le cas particulier où l'état initial est l'ammoniac pur.

→ Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression totale p , la température T et les fractions molaires x_{H_2} , x_{N_2} et x_{NH_3} , donc $X = 5$.

→ L'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre, la somme des fractions molaires vaut 1, et la condition sur l'état initial impose $x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2}$ donc $Y = 3$.

→ La variance particularisée vaut $v = 5 - 3 = 2$. L'équilibre est donc imposé une fois que l'opérateur a choisi la température, et la pression totale.

Exemple 2 : Dissociation du carbonate de calcium

On considère la réaction de dissociation du carbonate de calcium :



dans le cas particulier où seul le carbonate de calcium est présent à l'état initial.

→ Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression totale p , la température T donc $X = 2$.

→ L'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre qui impose une relation entre les paramètres intensifs donc $Y = 1$.

Les produits étant dans deux phases distinctes, la condition initiale n'impose aucune relation supplémentaire entre paramètres intensifs.

→ La variance particularisée s'identifie à la variance totale $v = 1$.

4.5 Variance et évolution d'un système chimique

Dans un système en équilibre chimique, la modification d'un paramètre provoque généralement une évolution du système.

Système invariant

Pour un système invariant ($v = 0$), tous les paramètres sont fixés : toute modification de l'un d'eux provoque **une rupture d'équilibre** (disparition d'un des composants).

Exemple : au point triple, les trois phases d'un corps pur coexistent. Une diminution de la température à $p = \text{cste}$ entraîne la disparition des phases liquide et vapeur.

Système monovariant

Pour un système monovariant ($v = 1$), l'équilibre est déterminé en fixant un paramètre dont dépendent tous les autres. Modifier ce paramètre en bloquant les autres entraîne nécessairement **une rupture d'équilibre**.

Exemple : pour l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, une variation de T à p fixée rompt l'équilibre.

Système divariant

Pour un système divariant ($v = 2$), l'équilibre est déterminé en fixant deux paramètres intensifs. Lors de la modification d'un paramètre, il est possible d'observer un **déplacement d'équilibre**.

Exemple : soit l'équilibre divariant : $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$

$$K^\circ(T) = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} \frac{p}{p^\circ} \quad \text{et} \quad 1 = x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}}$$

Si l'on modifie la température (donc $K^\circ(T)$) à pression constante, il est *a priori* possible de trouver un nouveau jeu $\{x_{\text{CO}_2}, x_{\text{CO}}\}$ solution du système d'équations.

En conclusion, pour observer un déplacement d'équilibre, on admettra que la variance doit être au moins égale à 2.

5 Optimisation d'un procédé chimique

5.1 Déplacements d'équilibre

Principe

Partant d'un état d'équilibre $Q_r = K^\circ$ ($\Delta_r G = 0$), on perturbe le système en modifiant légèrement un paramètre (température, pression, ajout d'un composant) et on souhaite connaître l'évolution du système.

Pour écarter le système de l'état d'équilibre caractérisé par $K^\circ = Q_r$, on peut :
→ modifier la valeur de K° (en jouant sur la température),
→ modifier la valeur du quotient de réaction (en jouant sur la pression ou les quantités de matière).

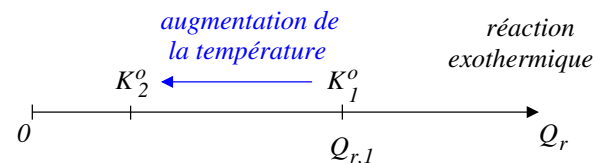
Influence de la température (à pression fixée)

Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

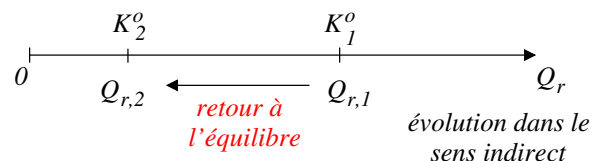
→ Justification :

★ La loi de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

★ Supposons la réaction exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$; partant d'un état d'équilibre $Q_{r,1} = K_1^\circ$, on augmente la température.



★ D'après la loi de Van't Hoff, la constante d'équilibre prend une valeur $K_2^\circ < K_1^\circ$, le quotient de réaction est alors supérieur à la nouvelle constante d'équilibre. Le système tend à satisfaire la nouvelle constante d'équilibre ; comme $K_2^\circ < Q_{r,1}$, cela impose une évolution dans le sens indirect, c'est à dire dans le sens endothermique.



→ Remarques :

★ Ce comportement suit la loi de modération de Le Châtelier : « un système soumis à une perturbation réagit de façon à minimiser cette perturbation ».
Si T augmente, la réaction évolue dans le sens endothermique qui nécessite de l'énergie et qui tend à faire diminuer la température.

★ Pour une réaction athermique $\Delta_r H^\circ = 0$, la température n'est pas un paramètre d'influence de l'état d'équilibre

→ Exemple : soit $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$, avec $\Delta_r H^\circ = -178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une augmentation de température entraîne une réaction dans le sens endothermique, c'est à dire le sens indirect.

Influence de la pression (à température fixée)

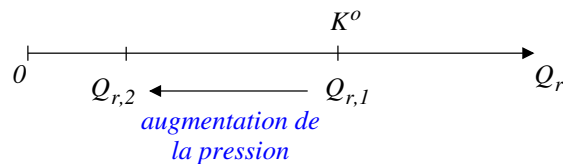
À température fixée, une augmentation de la pression totale déplace l'équilibre dans le sens de disparition de la quantité de matière gazeuse.
Une diminution de la pression totale déplace l'équilibre dans le sens de formation de quantité de matière gazeuse.

→ Exemple :

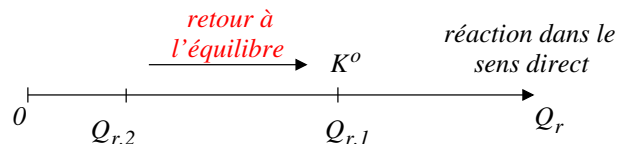
Considérons la réaction $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$, de quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 n_{\text{tot}}}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \times \frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}$$

Partant d'une situation d'équilibre, on augmente la pression à température fixée ($K^\circ(T)$ ne varie pas), le quotient de réaction diminue.



Le retour à l'équilibre nécessite une réaction dans le sens direct, le quotient de réaction redevenant égal à la constante d'équilibre.



→ Remarques :

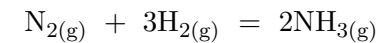
★ Il s'agit là encore d'une loi de modération, si on augmente la pression, le système évolue vers la diminution de la quantité de matière gazeuse, ce qui tend à faire diminuer la pression.

★ si $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i = 0$, la pression n'a pas d'influence sur l'équilibre.

Influence de l'ajout d'un constituant (à p et T fixées)

Dans ce cas de figure, on ne peut formuler un énoncé général simple sur l'évolution du système. Nous allons donc traiter un exemple concret correspond à la méthode à mettre en œuvre dans les exercices.

Étude de la synthèse de l'ammoniac :



→ On part d'une situation d'équilibre $Q_{r,1} = K^\circ$.

→ La température étant fixée, $K^\circ(T)$ est une constante.

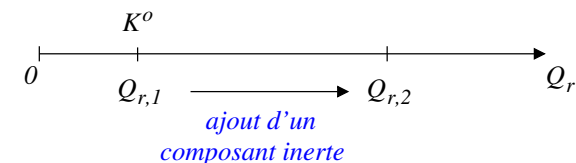
→ On exprime le quotient de réaction en fonction des nombres de moles, dans le cas présent :

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

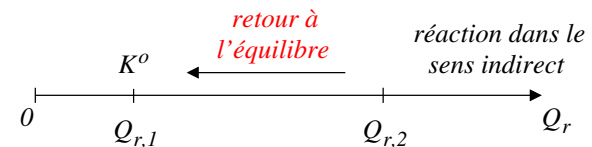
→ Il reste à étudier la variation de Q_r lors de l'ajout d'un constituant, pour connaître l'évolution du système.

Ajout d'un composant inerte

→ On ajoute un composant inerte gazeux n'intervenant pas dans la réaction (par exemple de l'argon) ; dans ce cas n_{tot} augmente et donc Q_r augmente passant à une valeur $Q_{r,2} > Q_{r,1} = K^\circ$,



→ Le retour à l'équilibre nécessite une réaction dans le sens indirect.



Remarque : ce résultat peut être interprété comme une loi de modération, l'apport d'un composant inerte a tendance à diluer les espèces, l'évolution dans le sens de l'augmentation de quantité de matière tend à s'opposer à cette dilution.

Ajout d'ammoniac NH₃

→ On ajoute de l'ammoniac NH₃ :

n_{tot} et n_{NH_3} augmentent, donc Q_r augmente, le retour à l'équilibre nécessite une évolution dans le sens indirect associé à la disparition du composant introduit (loi de modération).

Ajout de diazote

→ On ajoute du diazote N₂ :

n_{tot} et n_{N_2} augmentent, l'étude rapide de la fraction ne permet pas de conclure sur l'évolution de Q_r , il faut considérer la différentielle du quotient de réaction.

→ Lors d'un ajout de diazote $n_{N_2} \rightarrow n_{N_2} + dn_{N_2}$ et $n_{tot} \rightarrow n_{tot} + dn_{N_2}$ avec $dn_{N_2} > 0$. La différentielle logarithmique du quotient de réaction prend la forme :

$$\frac{dQ_r}{Q_r} = -\frac{dn_{N_2}}{n_{N_2}} + 2\frac{dn_{tot}}{n_{tot}} = dn_{N_2} \left(\frac{2}{n_{tot}} - \frac{1}{n_{N_2}} \right) = \frac{dn_{N_2}}{n_{tot}} \left(2 - \frac{1}{x_{N_2}} \right)$$

★ si $\left(2 - \frac{1}{x_{N_2}} \right) > 0$ ($x_{N_2} > 1/2$), $dQ_r/Q_r > 0$, le quotient de réaction augmente, le retour à l'équilibre nécessite une évolution dans le sens indirect associé à l'apparition du constituant introduit.

★ si $\left(2 - \frac{1}{x_{N_2}} \right) < 0$ ($x_{N_2} < 1/2$), $dQ_r/Q_r < 0$, le quotient de réaction diminue, le retour à l'équilibre nécessite une évolution dans le sens direct associé à la disparition du constituant introduit.

Ce résultat complexe s'explique par l'opposition de deux tendances :

★ un effet physique de « lutte contre la dilution » : l'ajout de diazote dilue les espèces chimiques, le système tend à évoluer dans le sens de l'augmentation de matière gazeuse, ici le sens indirect.

★ un effet chimique de « disparition du constituant introduit » : le système tend à évoluer dans le sens de disparition du composant introduit, ici le sens direct.

5.2 Optimisation d'une synthèse

Principe

Très généralement l'équilibre est caractérisé par :

$$K^\circ(T) = Q_r(\xi_{eq}, p, \text{composition initiale}) \Leftrightarrow \xi_{eq} = f(T, p, \text{composition initiale})$$

Lors d'une synthèse industrielle, l'opérateur va jouer sur la température, la pression ou la composition initiale pour optimiser l'avancement, le rendement ou encore la fraction molaire de tel produit.

En pratique la fonction donnant l'avancement à l'équilibre est bien souvent une fonction implicite et il s'agira d'utiliser des méthodes numériques (résolution d'équations, analyse de courbes) pour répondre à la question posée.

Exemple 1 : choix d'une température

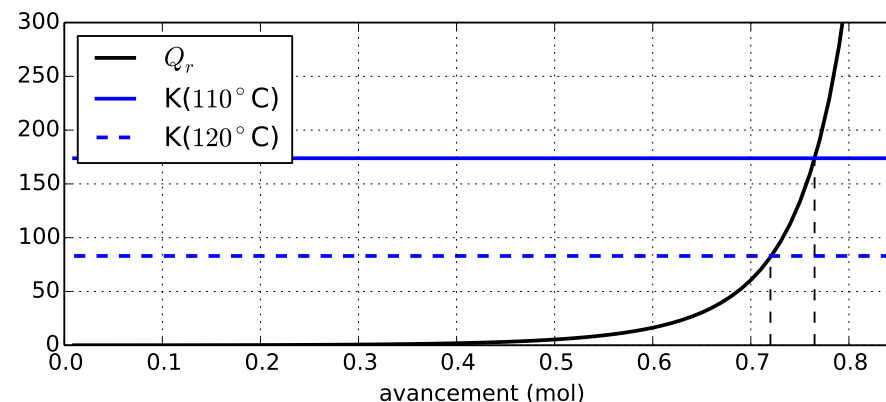
On considère la réaction $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ avec un mélange initialement stœchiométrique : 1 mole de diazote, 3 moles de dihydrogène.

Pour cette réaction $\Delta_r G^\circ(T) = (-92600 + 198,7 \times T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

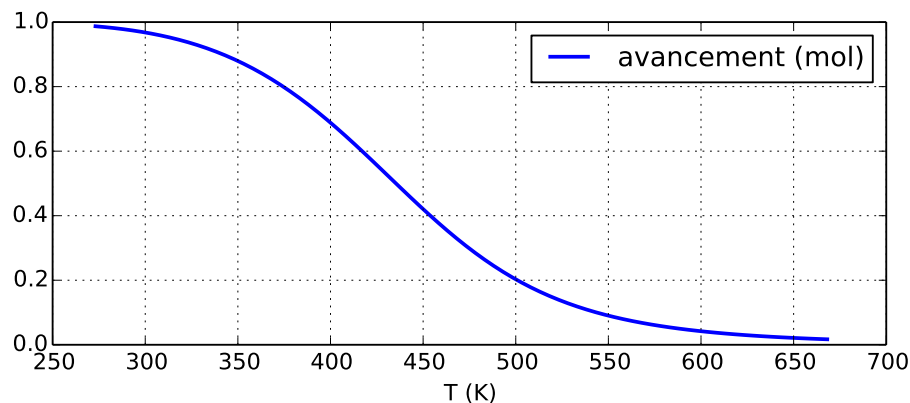
Le quotient de réaction et la constante d'équilibre valent respectivement :

$$K^\circ(T) = \exp \left(\frac{92600}{8,31 \times T} - \frac{198,7}{8,31} \right) \quad \text{et} \quad Q_r = \frac{16\xi^2(2-\xi)^2}{27(1-\xi)^4} \times \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)^2$$

Pour $p_{tot} = 1 \text{ bar}$, le tracé de $Q_r(\xi)$ et $K^\circ(T)$ en fonction de ξ pour différentes températures permet de déterminer $\xi_{eq}(T)$ dans le cas stœchiométrique.



En utilisant une méthode de recherche de zéros (dichotomie, méthode de Newton), on peut en déduire l'avancement, en fonction de la température.



Sans surprise pour une réaction exothermique, on constate que l'avancement est favorisé par une baisse de température.

Ceci est le critère thermodynamique, une température trop basse pénalisera la vitesse de réaction (critère cinétique), un compromis est donc souvent nécessaire.

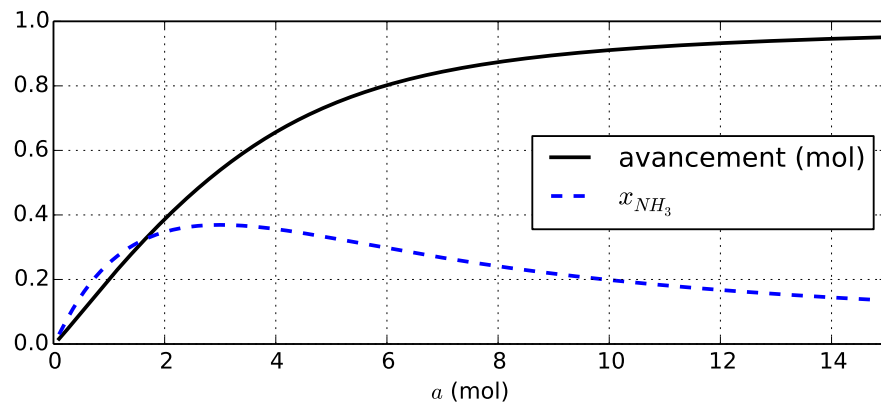
Exemple 2 : choix d'une composition initiale

La température étant fixée à 450°C et la pression totale à 200 bars, on s'intéresse à l'influence de la composition initiale du mélange.

On considère un mélange initial avec 1 mole de diazote et a moles de dihydrogène, le quotient de réaction s'écrit alors :

$$Q_r = \frac{4\xi^2 \times (1 + a - 2\xi)^2}{(1 - \xi)(a - 3\xi)^3} \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)^2$$

La figure ci-dessous représente l'avancement et la fraction molaire en ammoniac en fonction de a .



→ En introduisant une très grande quantité de dihydrogène $a \gg 1$ mol, il est possible de consommer la quasi-totalité du diazote et d'obtenir un avancement voisin de l'avancement maximal $\xi_{max} = n_{N_2,0} = 1$ mol.

Cet objectif n'est cependant pas très intéressant car, en plus du coût du dihydrogène, le produit formé sera noyé dans le dihydrogène n'ayant pas réagi.

→ Il est certainement plus intéressant d'optimiser la fraction molaire d'ammoniac dans le mélange ; on constate que ceci est réalisé pour $a = 3$ moles, ce qui correspond au mélange stœchiométrique.

Un autre intérêt du mélange stœchiométrique est de préserver les proportions de réactifs, le mélange peut alors être facilement recyclé.

En conclusion, le choix des conditions expérimentales (température, pression, conditions initiales) dépend de la grandeur que l'on souhaite optimiser (avancement, rendement, fraction molaire, élimination d'un composé). Le critère thermodynamique doit bien évidemment être mis en balance avec les critères cinétique, environnemental et économique.

Capacités exigibles :

→ Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées.

→ Prévoir le sens d'évolution à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.

→ Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques.

Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.

→ Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

→ Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.

→ Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de K° et Q_r .

→ Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff.

→ Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.

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.

→ Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.

→ Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique.

→ Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.

→ Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

→ Approche documentaire : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.