

# C 29

## Équilibres chimiques

### 29.1

### Compétences du chapitre

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>État standard. Enthalpie standard de réaction.</p> <p>Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément. Loi de Hess.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Calculer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.</li> </ul>
<p>Effets thermiques pour une transformation isobare :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation</li> </ul> $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• transformation chimique exothermique ou endothermique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prévoir le sens du transfert thermique entre le système en transformation chimique et le milieu extérieur.</li> <li>• Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.</li> <li>• <i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.</i></li> </ul>
<p>Constante d'équilibre :</p> $K^\circ(T) = Q_{r,\text{éq}}$ <p>Relation de Van't Hoff.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.</li> <li>• Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque.</li> <li>• Déterminer le signe de l'enthalpie standard de réaction à partir de la loi de variation de <math>K^\circ(T)</math> avec la température, la relation de Van't Hoff étant fournie.</li> <li>• <i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</i></li> </ul>

Notions et contenus	Capacités exigibles
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	<ul style="list-style-type: none"> <li>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.</li> </ul>
Déplacement de l'équilibre chimique : influence d'une variation de température à pression constante. Influence d'une variation de la pression à température constante.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Utiliser les lois de modération qualitatives de Le Châtelier et comparer <math>K^o(T)</math> fourni et <math>Q_r</math> pour en déduire le sens d'évolution spontanée du système.</li> </ul>
Optimisation d'un procédé chimique : <ul style="list-style-type: none"> <li>par modification de la valeur de <math>K^o</math>,</li> <li>par modification de la valeur du quotient réactionnel.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Identifier les paramètres d'influence et la manière dont il faut les faire évoluer pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</li> </ul>

## 29.2 Premier principe appliqué à la transformation chimique

### 29.2.1 Enthalpie standard de réaction

#### 29.2.1.1 État standard



#### — Conditions standard —

En général, dans les grandeurs tabulées,  $T = 298\text{K}$  mais il faut définir un état standard à chaque température.



#### — État standard d'un constituant —

L'état standard d'un constituant physico-chimique est l'état particulier, réel ou hypothétique, pour lequel son activité est égal à 1.

- Pour un gaz, l'état standard à la température  $T$  considérée est le gaz parfait associé (même formule chimique) hors mélange sous la pression standard  $p = p^\circ = 1\text{ bar}$ . Son activité vaut réellement 1.
- Pour une phase condensée (solide ou liquide), l'état standard à la température  $T$  considérée est le corps pur associé dans le même état physique sous la pression standard  $p = p^\circ = 1\text{ bar}$ . Son activité est ici aussi égale à 1.
- Pour un soluté, l'état standard à la température  $T$  considérée est l'état de ce soluté en solution infiniment diluée sous la pression standard  $p = p^\circ = 1\text{ bar}$  extrapolé à une concentration de soluté  $c = c^\circ = 1\text{ mol.L}^{-1}$ . Son activité vaut 1 mais c'est un état hypothétique.



#### — État standard d'un système —

L'état standard d'un système est celui pour lequel tous ses constituants physico-chimiques ont leur activité égale à 1.

#### 29.2.1.2 État standard de référence d'une entité chimique

Pour un même composé, il est possible de définir plusieurs états standard à une même température  $T$  (eau vapeur à  $298\text{ K}$ , eau liquide à  $298\text{ K}$ , eau solide à  $298\text{ K}$ ).

Pour plus de précision, on définit un état standard de référence :



#### — État standard de référence —

On appelle état standard de référence d'une entité chimique son état physique de référence dans les conditions standard. Cet état est dépendant de la température.

L'état standard de référence d'un élément chimique correspond en général (les exceptions seront vues plus bas) à la forme physique la plus stable sous laquelle se trouve l'élément considéré à la température indiquée, dans son état standard.



### — Exemples —

- Corps simple le plus stable :
  - Pour les métaux, le corps simple le plus stable est le corps pur monoatomique associé ( $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Hg$ ,  $Pt$ , ...),
  - Le dihydrogène  $H_2$  pour l'hydrogène, le dioxygène  $O_2$  pour l'oxygène, le dibrome  $Br_2$  pour le brome, le diiode  $I_2$  pour l'iode  $I$ , le dichlore  $Cl_2$  pour le chlore, l'hélium  $He$  pour l'hélium, le carbone  $C$  pour le carbone, ...
- La phase la plus stable à 298 K :
  - Les métaux sont sous forme solide à cette température sauf le mercure  $Hg$  qui est liquide (le fer se trouve solide, mais sous forme  $\alpha$ . En effet, le fer peut cristalliser sous plusieurs formes : on parle de variétés allotropiques.),
  - Le dihydrogène  $H_2$ , le dioxygène  $O_2$ , le dichlore  $Cl_2$  et l'hélium  $He$  sont sous forme gazeuse, le dibrome  $Br_2$  est liquide, le diiode  $I_2$  est solide à cette température. Le carbone est également solide mais la phase la plus stable est le graphite et non le diamant (ce sont ici encore des variétés allotropiques).



2 exceptions :

- Si un élément chimique est gazeux à 25 °C, son état standard de référence est l'état gazeux à toute température.
- L'état standard de référence du carbone est le carbone graphite à toute température.

### 29.2.1.3 Grandeur molaire partielle

Soit  $X$  une grandeur extensive caractéristique du système.

$$X(T, p, n_i, \dots)$$

avec  $n_i(t)$  quantité de matière de réactif ou de produit  $A_i$  à l'instant  $t$ .



### — Grandeur molaire partielle —

On appelle  $X_{m,i}$  grandeur de réaction l'expression  $X_{m,i}$  définie par :

$$X_{m,i} = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i, \dots}$$

La grandeur  $X$  est alors la somme des grandeurs partielles. Par exemple, on a :

$$V = \sum_i n_i V_{m,i}$$



### — Remarque —

On peut de même définir des grandeurs molaires partielles standard  $X_{m,i}^\circ$  et définir :

$$X^\circ = \sum_i n_i X_{m,i}^\circ$$

### 29.2.1.4 Grandeur standard de réaction

Comme cela a déjà été vu en première année, les quantités de matière sont liées aux coefficients stœchiométriques par :

$$dn_i = \nu_i d\xi$$



#### — Grandeur standard de réaction —

On appelle grandeur standard de réaction une grandeur de réaction prise dans les conditions standard.

$$\Delta_r X^\circ(T) = \left( \frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} \right)_T$$

En tenant compte de l'expression de l'avancement, cette relation s'écrit :

$$\Delta_r X^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i X_{m,i}^\circ$$

### 29.2.1.5 Enthalpie standard de réaction

On retiendra notamment la définition suivante :



#### — Enthalpie standard de réaction —

On appelle enthalpie standard de réaction l'enthalpie de réaction prise dans les conditions standard. On la note  $\Delta_r H^\circ$ .

## 29.2.2 Enthalpie standard de formation

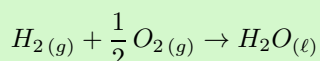
### 29.2.2.1 Réaction de formation

Une réaction de formation à une température donnée est la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à la température considérée.



#### — Exemple —

Ainsi, la réaction de formation de l'eau à 25 °C (298 K) s'écrit :



### 29.2.2.2 Grandeur de formation



#### — Grandeur de formation —

Pour un composé, une grandeur standard de formation associée à la fonction d'état  $X$ , notée  $\Delta_f X^\circ$ , est la valeur de la grandeur standard de réaction  $\Delta_r X^\circ$  pour la réaction de formation du composé.

L'intérêt, c'est que les grandeurs standard de formation sont tabulées.



### — Enthalpie standard de formation —

On appelle enthalpie standard de formation d'une entité chimique, notée  $\Delta_f H^\circ$ , l'enthalpie standard de la réaction de formation de l'entité, à partir des corps purs simples stables qui la composent, dans les conditions standard, à une température  $T$  donnée.

Il en découle donc que l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple dans son état stable à la température considérée est nulle.

Il faut donc bien connaître l'état stable des corps purs à la température  $T$  et à la pression  $p$ .

#### 29.2.2.3 Loi de Hess



### — Loi de Hess —

D'après la définition ci-dessus, on obtient la loi suivante, dite loi de Hess, pour la grandeur  $X$  :

De cette façon, on peut définir l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i$$

ainsi que l'enthalpie standard de réaction.



### — Enthalpie standard de réaction —

L'enthalpie standard de réaction est donnée par :

Avec  $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$ .



Le signe de  $\Delta_r H^\circ$  est très important :

- Si  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction est endothermique (dans le sens direct) : elle absorbe de la chaleur.
- Si  $\Delta_r H^\circ < 0$ , la réaction est exothermique (dans le sens direct : elle libère de la chaleur).
- Si  $\Delta_r H^\circ \simeq 0$ , la réaction est qualifiée d'athermique (donc sans effet thermique).

### 29.2.2.4 Entropie standard de réaction



#### — Entropie standard de réaction —

Cela semble hors programme mais on peut définir ici l'entropie standard de réaction par :

Avec  $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$ .

Comme on peut le voir, on utilise ici, grâce au principe de Nernst (troisième principe de la thermodynamique), les entropies standard absolues  $S_i^\circ$  et non les entropies standard de formation  $\Delta_f S_i^\circ$  car contrairement aux autres grandeurs, l'entropie absolue d'un composé est accessible.

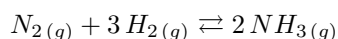


Le signe de  $\Delta_r S^\circ$  est très important :

- Si  $\Delta_r S^\circ > 0$ , cela signifie que le désordre augmente (et que souvent, la quantité de matière gazeuse augmente).
- Si  $\Delta_r S^\circ < 0$ , c'est l'ordre qui augmente (et cela traduit en principe une diminution de quantité de matière gazeuse).

#### ⇒ Activité 29.1

Déterminer le signe de  $\Delta_r S^\circ$  pour la réaction :



Ordres de grandeurs :

- $\Delta_r H^\circ \simeq 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,
- $\Delta_r S^\circ \simeq 100 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

### 29.2.2.5 Enthalpie libre standard de réaction

On peut définir la fonction enthalpie libre  $G$  par :

$$G = H - TS$$

Ainsi, on en déduit l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

et par voie de conséquence l'enthalpie libre standard de réaction :

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

**— Enthalpie libre standard de réaction —**

L'enthalpie standard de réaction est donnée par :

Avec  $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$ .

**29.2.3****Approximation d'Ellingham**

Systématiquement, dans le cadre du programme, on se place dans cette approximation :

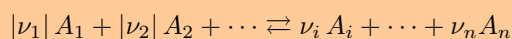
**— Approximation d'Ellingham —**

On considère que les enthalpie et entropie standard de réaction sont indépendantes de la température.

Cela implique notamment que :

**29.2.4****Réaction chimiques****29.2.4.1****Équation bilan****— Rappel —**

Considérons une réaction chimique. On associe à cette réaction une équation bilan :



Cette équation rend compte principalement de deux principes :

- la conservation de la matière ( conservation des noyaux)
- la conservation de la charge (conservation des électrons)

$|\nu_1|$ ,  $|\nu_2|$ ,  $\nu_i \dots \nu_n$  sont appelés les coefficients stœchiométriques de la réaction. Les  $\nu_i$ , coefficients algébriques, sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

**29.2.4.2****Avancement de la réaction**

Considérons la réaction chimique précédente. Nous noterons  $dn_i$  la variation de quantité de matière du réactif  $A_i$ .

Ainsi, le tableau d'avancement de la réaction sera :



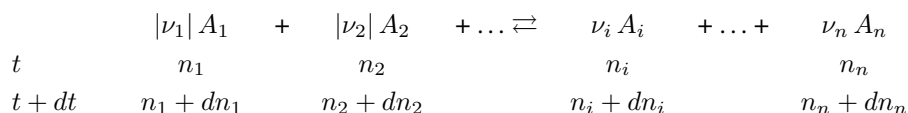


TABLE 29.2 – Tableau d'avancement d'une réaction chimique

En introduisant l'avancement réactionnel ou avancement molaire de la réaction noté  $\xi$ , on obtient, les  $\nu_i$  étant algébriques :

**Les unités :**

L'unité de  $\xi$  est la mole (symbole : *mol*).

S'il n'y a pas de réaction :

$$d\xi = 0$$

S'il y a une réaction,  $\xi$  est borné par une valeur maximale :

$$\xi < \xi_{\max}$$

Donc, dans tout les cas,  $\xi$  est une grandeur bornée. On introduit donc le degré d'avancement, ou taux d'avancement molaire, noté  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$



— Remarque —

On pourra noter que  $\alpha \in [0, 1]$ .

#### 29.2.4.3 Chaleur de réaction



— Chaleur de réaction —

Considérons un système fermé.

On appelle chaleur de réaction la chaleur reçue par le système.

- Si  $Q > 0$ , la réaction est endothermique
- Si  $Q < 0$ , la réaction est exothermique
- Si  $Q \simeq 0$ , la réaction est athermique



— Astuce —

Le signe ">" peut être associé au "D" de **enD**othermique.

#### 29.2.4.4 Résultat calorimétrique

- Si un système subit une évolution isochore, on a :

- Si un système subit une évolution monobare ou isobare, alors :

Ceci est vérifié, pour une évolution monobare, si  $p_i = p_f$ , ce qui est souvent le cas en chimie.

#### 29.2.4.5 Transfert thermique associé à une transformation isobare isotherme

Dans le cas d'une évolution monobare (ou isobare) et monotherme (ou isotherme), on a :

$$Q_p = \Delta H(T) = \Delta_r H(T) \xi(T)$$

et dans le cas particulier où la pression vaut  $p = p^\circ$  :

$$Q_p = \Delta H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) \xi(T)$$

#### 29.2.4.6 Température de flamme

Considérons un système qui subit une évolution adiabatique (dans un calorimètre, par exemple), durant laquelle une réaction chimique exothermique a lieu. Cette réaction libère de la chaleur et celle-ci sert à chauffer les produits de réaction formés ainsi que les réactifs éventuellement en excès.

- Si la réaction a lieu à volume constant, on peut noter le transfert thermique  $Q = Q_V$  : celui-ci est alors égal à la variation d'énergie interne du système.

$$Q = Q_V = \Delta U = \Delta U_{\text{adiab}}$$

- Si la réaction se déroule à pression constante, on peut alors dire que ce transfert thermique est égal à la variation d'enthalpie du système :

$$Q = Q_p = \Delta H_{\text{adiab}}$$

Dans les 2 cas, l'utilisation d'une fonction d'état permet de choisir un autre chemin, celui de notre choix.

Notons  $n_i$  la quantité de matière des entités  $A_i$ , à l'équilibre.

À pression constante, on obtient la relation suivante :

On obtient la température finale des entités présentes en fin de réaction, appelée *température de flamme*.

À volume constant, c'est la relation suivante qui est utilisée :

On peut, pour comprendre le calcul, utiliser le diagramme suivant :

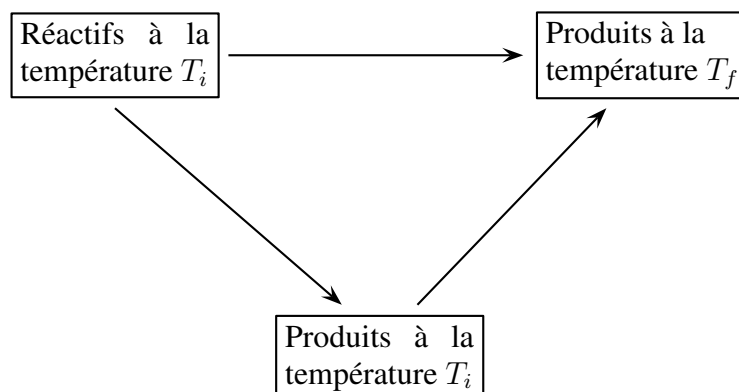


FIGURE 29.1 – Température de flamme

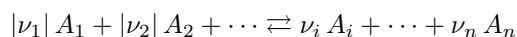


## — Remarques —

- Le cas le plus souvent rencontré est celui d'une réaction à pression constante, et dans ce cas, on utilise la variation d'enthalpie  $\Delta H$ .
- Dans le schéma précédent, les réactifs éventuellement en excès ont été omis pour plus de lisibilité.

## 29.3 Équilibre chimique

Considérons le système suivant :



Nous allons introduire une grandeur, a priori hors programme, appelée l'affinité chimique.

### 29.3.1 Affinité chimique

L'expression de l'affinité de  $\mathcal{A}$  est :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\Delta_r G^\circ - RT \ln(Q_R)$$

On obtient alors :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ(T, P) - RT \ln(Q_R) = \mathcal{A}^\circ(T, P) - RT \ln(Q_R)$$

Avec  $Q_R$  le quotient de la réaction, défini par :

$$Q_R = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Ce quotient est toujours défini et les coefficients  $\nu_i$  sont pris algébriques, positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

### 29.3.2 Prédiction de l'évolution de la réaction

Considérons une transformation monobare, monotherme.

L'évolution de cette transformation ne peut se faire que si :

$$\mathcal{A} d\xi > 0$$

Si la réaction admet un état d'équilibre, la fonction décroît jusqu'à un minimum, atteint lorsque  $\xi = \xi_{\text{eq}}$ .

On a donc un principe d'évolution à l'aide de l'affinité chimique :

- Si  $\mathcal{A} > 0$ , alors  $d\xi > 0$ , la réaction se produit donc dans le sens direct.
- Si  $\mathcal{A} < 0$ , alors  $d\xi < 0$ , la réaction se produit donc dans le sens indirect.

### 29.3.3 Relation de Guldberg et Waage



#### — Condition d'équilibre —

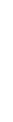
À l'équilibre, on a :



On en déduit alors :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

On peut également poser  $\mathcal{A}^\circ = -\Delta_r G^\circ$ . On obtient donc d'après l'expression précédente de l'affinité chimique (hors équilibre) que :



#### — Relation de Guldberg et Waage —

$K^\circ$  est la valeur de  $Q_R$  à l'équilibre et son expression est donc :

$$K^\circ = Q_{R,\text{eq}} = \prod_i a_{i,\text{eq}}^{\nu_i}$$

Cette expression est appelé relation de Guldberg et Waage ou "loi d'action de masse".



On omet souvent la notation "éq" même si on est à l'équilibre. il s'agit donc de savoir si le système est ou non à l'équilibre.

## 29.4

## Déplacement d'un l'équilibre

Position du problème :

On suppose que le système précédemment décrit est à l'équilibre.

On modifie un paramètre : la température  $T$ , la pression  $p$ , la quantité de matière d'un composant actif  $n_i$  ou un composant inerte  $n$ .

Question : le système évolue-t-il vers un nouvel état d'équilibre ?

- Si non :
  - soit c'est qu'il n'y a pas de modification de l'état d'équilibre (le nouvel état d'équilibre est le même que le précédent)
  - soit il y a rupture d'équilibre (en général due à la disparition d'une espèce solide).
- Si oui, il y a donc un nouvel équilibre qui est atteint et on cherchera à savoir si le système évolue dans le sens direct ou indirect ?

### 29.4.1

### Influence d'une variation de température à pression constante

#### 29.4.1.1

#### Relation qualitative

On a par définition :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q_R$$

Soit  $T_{\text{éq}}$  la température d'équilibre. On a alors :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ - RT \ln K^\circ = 0$$

car  $Q_R = K^\circ$  à l'équilibre.

On introduit une petite variation de température  $dT$ . L'affinité chimique varie alors de  $d\mathcal{A}$  :

En différenciant la relation  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ , on obtient :

$$d\Delta_r G^\circ = -\Delta_r S^\circ dT$$

et la différentielle de  $d\mathcal{A}$  s'écrit alors :

La relation  $d\mathcal{A} d\xi > 0$  impose donc pour une évolution :

$$\Delta_r H^\circ dT d\xi > 0$$

On peut donc interpréter cette relation de la façon suivante :

- Pour une réaction endothermique,  $\Delta_r H^\circ > 0$  pour le sens direct et une élévation de température ( $dT > 0$ ) entraîne alors un déplacement de l'équilibre dans le sens direct ( $d\xi > 0$ ), donc dans le sens endothermique.
- Pour une réaction exothermique,  $\Delta_r H^\circ < 0$  pour le sens direct et une élévation de température ( $dT > 0$ ) entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens indirect ( $d\xi < 0$ ), encore une fois dans le sens endothermique.
- Pour une réaction endothermique,  $\Delta_r H^\circ > 0$  pour le sens direct et une diminution de la température ( $dT < 0$ ) entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens indirect ( $d\xi < 0$ ), c'est-à-dire dans le sens exothermique.
- Pour une réaction exothermique,  $\Delta_r H^\circ < 0$  pour le sens direct et une diminution de la température ( $dT < 0$ ) entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens direct ( $d\xi > 0$ ), encore une fois le sens exothermique.

En résumé, on pourra retenir que :

Lorsqu'on élève la température, on favorise le sens endothermique.

ou encore :

Une réaction endothermique est favorisée à température élevée.



### — Remarque —

On peut aussi dire que :

Lorsqu'on abaisse la température, on favorise le sens exothermique ou qu'une réaction exothermique est favorisée à basse température.

#### 29.4.1.2 Relation de Van't Hoff



### — Relation de Van't Hoff —

La variation de la constante d'équilibre  $K^\circ$  avec la température est liée par :

Ceci constitue la relation de Van't Hoff.

On retrouve l'interprétation précédente (en considérant que la fonction logarithme népérien est une fonction croissante) :

- Pour une réaction endothermique,  $\Delta_r H^\circ > 0$  pour le sens direct et une élévation de température ( $dT > 0$ ) entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens direct ( $d \ln K^\circ > 0$ , donc  $dK^\circ > 0$ ), donc dans le sens endothermique.
- Pour une réaction exothermique,  $\Delta_r H^\circ < 0$  pour le sens direct et une élévation de température ( $dT > 0$ ) entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens indirect ( $d \ln K^\circ < 0$ , donc  $dK^\circ < 0$ ), encore une fois dans le sens endothermique.
- Pour une réaction endothermique,  $\Delta_r H^\circ > 0$  pour le sens direct et une diminution de la température ( $dT < 0$ ) entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens indirect ( $d \ln K^\circ < 0$ , donc  $dK^\circ < 0$ ), c'est-à-dire dans le sens exothermique.
- Pour une réaction exothermique,  $\Delta_r H^\circ < 0$  pour le sens direct et une diminution de la température ( $dT < 0$ ) entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens direct ( $d \ln K^\circ > 0$ , donc  $dK^\circ > 0$ ), encore une fois le sens exothermique.

## 29.4.2 Influence d'une variation de pression à température constante

### 29.4.2.1 Étude théorique

On part encore une fois de l'expression de l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = RT \ln K^\circ(T) - RT \ln Q_R$$

Comme  $RT \ln K^\circ(T) = C^{te}$ , on en déduit la variation de l'affinité chimique à température constante :

$$d\mathcal{A} = -RT \frac{dQ_R}{Q_R}$$

avec

$$Q_R = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

On en déduit donc :

$$\begin{aligned} \ln Q_R &= \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \\ &= \sum_i \nu_i \ln a_i \\ &= \left[ \sum_i \nu_i \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right] + C^{te} \end{aligned}$$

où  $C^{te}$  tient compte des activités des constituants, liquide, en solution, ou solides, donc des constituants dont l'activité ne dépend pas de la pression. On a alors, avec  $x_i = \frac{n_i}{n_{T,g}} = \frac{p_i}{p_{\text{totale}}}$  :

$$\begin{aligned} \ln Q_R &= \left[ \sum_i \nu_i \ln \frac{x_i}{p^\circ} \right] + \left[ \sum_i \nu_i \ln p_{\text{totale}} \right] + C^{te} \\ \ln Q_R &= \ln \left[ \prod_i \left( \frac{x_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \right] + \ln p_{\text{totale}}^{\Delta \nu_g} + C^{te} \end{aligned}$$

avec  $\Delta \nu_g = \sum_i \nu_{i,g}$ .

On déduit donc :

$$\frac{dQ_R}{Q_R} = \Delta \nu_g \frac{dp_{\text{totale}}}{p_{\text{totale}}}$$

et :

$$d\mathcal{A} = -RT \Delta \nu_g \frac{dp_{\text{totale}}}{p_{\text{totale}}}$$

La relation  $d\mathcal{A} d\xi > 0$  impose donc pour une évolution :

On montre donc qu'une élévation de pression ( $dp_T > 0$ ) déplace l'équilibre dans le sens de la diminution de la quantité de matière gazeuse (Si  $\Delta \nu_g > 0$ , alors  $d\xi < 0$ , donc dans le sens d'une diminution de quantité de matière gazeuse).

### 29.4.2.2 Loi de Le Châtelier

Si on élève (diminue) la pression, la réaction évolue dans le sens d'une diminution (augmentation) de quantité de matière gazeuse. Ceci constitue encore un principe de modération (comme la loi de Van't Hoff).

### 29.4.3 Optimisation des conditions opératoires d'une synthèse.

Pour améliorer le rendement d'une réaction chimique, nous venons de voir qu'on peut modifier différents paramètres, la pression et la température.

D'autres facteurs peuvent également influencer le rendement d'une synthèse. En effet, on peut par exemple ajouter un catalyseur.



#### — Catalyseur —

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction.

Il favorise la vitesse d'une réaction en participant au mécanisme de celle-ci mais il est régénéré en fin de réaction.

Il est également possible :

- d'extraire un composé formé de façon à augmenter l'affinité chimique (on diminue artificiellement le quotient de la réaction),
- de placer un des réactifs en excès, ce qui a les mêmes effets que précédemment,
- de passer par un autre mécanisme réactionnel, plus rapide ou possédant une constante de réaction très grande, de façon à favoriser la synthèse initiale,
- ...

Il est parfois également souhaitable de modifier certains paramètres comme la température dans le but à limiter la formation de produits indésirables.

### 29.4.4 Influence de l'ajout d'un constituant

#### 29.4.4.1 Ajout d'un constituant solide

Si on ajoute un constituant solide, le quotient de la réaction n'est pas modifié et l'affinité chimique non plus. Il n'y a donc pas de modification de l'état d'équilibre.

#### 29.4.4.2 À volume et température constantes, ajout d'un constituant gazeux actif

À température constante et à volume constant, l'ajout d'un constituant gazeux déplace l'équilibre de la réaction dans le sens de la consommation de ce constituant.

#### 29.4.4.3 À pression constante, ajout d'un constituant gazeux inerte

À pression constante, l'ajout d'un gaz inerte déplace l'équilibre dans le sens qui augmente la quantité de matière gazeuse.

#### 29.4.4.4 À pression et température constantes, ajout d'un constituant gazeux actif

Si on ajoute un constituant non inerte à pression constante, il y a plusieurs cas de figure : l'équilibre peut se déplacer dans le sens de la consommation ou de la production des réactifs.

Il faut faire un calcul complet de la variation de l'affinité chimique à température et pression totale constante. C'est bien sûr hors programme mais faisable avec un peu d'aide ...