

Dans le chapitre précédent, on s'intéressait à la thermicité des réactions chimiques, via l'étude de la variation d'enthalpie. En revanche, nous étions incapables de prédire l'avancement final de la réaction : il était obligatoire de connaître l'avancement final afin de calculer  $\Delta H$ .

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'évolution des systèmes chimiques en utilisant le deuxième principe de la thermodynamique, exprimé en termes d'enthalpie libre  $G$ . On pourra calculer des constantes d'équilibre  $K^\circ$ , et donc calculer l'avancement atteint par les réactions, et déterminer les conditions dans lesquelles celle-ci sont favorisées (haute ou basse température, haute ou basse pression, etc.)

## TABLE DES MATIÈRES

I - CONDITION D'ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE	- 1 -
I.1 - Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$	- 1 -
I.2 - Variations de $\Delta_r G$ , quotient réactionnel, et équilibre chimique	- 2 -
I.3 - Constante d'équilibre $K_T$ et grandeurs standard de réaction	- 3 -
II - ÉTAT FINAL D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE ET CONSTANTE D'ÉQUILIBRE	- 6 -
II.1 - Transformation équilibrée	- 6 -
II.2 - Transformation non-équilibrée, rupture d'équilibre	- 7 -
III - OPTIMISATION DES PROCÉDÉS CHIMIQUES	- 8 -
III.1 - Principe de modération de « Le Châtelier »	- 8 -
III.2 - Modification de la constante d'équilibre $K_o$ (via la température)	- 8 -
III.3 - Modification du quotient réactionnel $Q_r$	- 9 -
III.4 - Notion de variance	- 9 -

## I - CONDITION D'ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

### I.1 - Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

Dans cette partie, on considèrera une réaction chimique modélisée par l'équation :  $0 = \sum_i \nu_i A_i$   $\nu_i > 0$  pour les produits  
 $\nu_i < 0$  pour les réactifs

Lors du dernier chapitre, on a défini l'enthalpie de réaction d'un système soumis à une transformation chimique (à température et pression constante) :

Dans la partie suivante, on établit une relation semblable avec l'enthalpie libre de réaction, dont l'intérêt sera expliqué juste après.

#### I.1.A - Condition d'évolution spontanée

Lors du premier chapitre de thermodynamique, on avait exprimé la condition d'évolution spontanée d'un système physico-chimique. Cette condition fait intervenir l'enthalpie libre  $G = H - TS$ , et prend simplement la forme :

#### Enthalpie libre de réaction et sens d'évolution

On écrit la différentielle de  $G$  dans un milieu en réaction :

La condition d'évolution spontanée s'écrit donc \_\_\_\_\_

Tant que  $\Delta_r G$  est non-nul, l'avancement augmente ou diminue, toujours de sorte à faire diminuer l'enthalpie libre  $G$ .

### Condition d'équilibre d'une réaction chimique

Lors d'une réaction chimique isotherme et isobare, d'équation  $0 = \sum_i \nu_i A_i$ , on a : \_\_\_\_\_

C'est-à-dire que la réaction est à l'équilibre ( $\xi = \xi_{eq}$ ) lorsque  $\Delta_r G(P, T, \xi)$  s'annule.

Donc si on souhaite prévoir l'équilibre d'une réaction chimique, il est nécessaire de pouvoir évaluer son enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ .

### I.1.B - Expression de $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques

#### Enthalpie libre de réaction exprimée avec les potentiels chimiques (démonstration manuscrite)

Lors d'une équation chimique isotherme et isobare, d'équation  $0 = \sum_i \nu_i A_i$ , l'enthalpie libre de réaction s'écrit :

On a donc exprimé l'enthalpie libre de réaction comme une somme de potentiels chimiques associés aux différentes espèces présentes dans le mélange (pondéré par le coefficient stœchiométriques).

**Attention :** on se retrouve encore une fois dans une situation faussement simple. Rigoureusement, chaque potentiel chimique  $\mu_i$  dépend des quantités de matière de tous les autres constituants du mélange (ou de manière équivalente, de l'avancement  $\xi$  de la réaction). Il va donc être nécessaire de développer cette expression pour qu'elle puisse avoir une utilité pratique.

## I.2 - Variations de $\Delta_r G$ , quotient réactionnel, et équilibre chimique

Dans toute la suite, on admettra que le potentiel chimique  $\mu_i$  d'un composant d'un mélange peut se mettre sous une forme faisant intervenir le potentiel standard du composant (dans « l'état standard » défini au précédent chapitre), et son activité chimique dans le milieu réactionnel réel.

#### Relation entre le potentiel chimique et l'activité

Lors d'une réaction chimique isotherme et isobare, on admet le potentiel chimique s'écrit :

Où  $\mu_i^0(T)$  est son potentiel chimique standard (donc par définition, à  $P^0$ , et indépendant de la composition du mélange, puis l'état standard néglige les interactions entre composants du mélange).

On rappelle que les activités chimiques prennent des formes différentes selon l'état physique du composé auquel on s'intéresse :

#### Activités chimiques (rappels)

L'activité chimique d'un constituant  $a_i$  d'un mélange est une grandeur sans dimension qui s'écrit :

- Liquide ou solide pur, solvant très majoritaire : \_\_\_\_\_
- Mélange de gaz parfaits : \_\_\_\_\_
- Mélange de liquides miscibles : \_\_\_\_\_
- Soluté : \_\_\_\_\_

**Remarque :** La valeur de l'activité d'un composant chimique dépend *a priori* de l'avancement de la réaction (via l'évolution des fractions molaires, des concentrations, ou des pressions partielles).

On va utiliser cette décomposition du potentiel chimique et l'expression de  $\Delta_r G$  afin de réexprimer la condition d'équilibre de la réaction chimique.

**Relation entre le potentiel chimique et l'activité (démonstration manuscrite)**

Lors d'une réaction chimique isotherme et isobare, le potentiel chimique s'écrit :

**Attention :** dans la relation-ci-dessus,  $\Delta_r G^0(T)$  est une grandeur qui est propre à la réaction étudiée, mais qui ne dépend que de la température (puisque c'est une relation « standard »). En revanche,  $Q_r$  est une grandeur qui évolue avec l'avancement de la réaction (puisque les activités évoluent).

On peut alors démontrer la loi d'action de masse, déjà utilisée en première année :

**Loi d'action de masses (ou relation de Guldberg et Waage)**

À l'équilibre, pour réaction chimique isotherme et isobare, le quotient réactionnel  $Q_r$  est égal à la constante d'équilibre  $K^0(T)$  (qui ne dépend que de la température) :

$$Q_r(\xi_{eq}) = K^0(T) \quad \text{avec} \quad K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$$

**Démonstration :** on a montré plus haut que  $\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q_r)$ . La condition d'équilibre  $\Delta_r G(T, P, \xi_{eq}) = 0$  énoncée se réécrit donc :

Cette relation est d'une grande importance dans l'étude des équilibres réactionnels. On a montré que, lors de l'équilibre chimique, une grandeur mesurable du système en réaction chimique ( $Q_r$ ) est en relation avec une grandeur qui dépend uniquement de la réaction chimique considérée et de la température  $K^0(T)$ . La connaissance de cette dernière valeur permet donc de prédire l'avancement final d'une réaction, quelles que soient les quantités de matière initiales dans le système.

**Sens dévolution du système en quotient réactionnel**

- Si  $Q_r(\xi) < K^0(T)$  la réaction évolue dans le sens direct ( $\xi$  augmente pour augmenter  $Q_r$ ) ;
- Si  $Q_r(\xi) > K^0(T)$  la réaction évolue dans le sens indirect ( $\xi$  diminue pour faire diminuer  $Q_r$ ) ;
- Si  $Q_r(\xi) = K^0(T)$  la réaction s'arrête, le système est à l'équilibre chimique ( $\xi$  ne change plus).

Puisque  $K^0(T)$  est une fonction de la température, il est nécessaire de connaître sa variation avec  $T$ .

**I.3 - Constante d'équilibre  $K(T)$  et grandeurs standard de réaction**

Maintenant qu'on a établi un lien entre l'équilibre de la réaction chimique et  $\Delta_r G^0$ , il faut pouvoir déterminer la valeur de ce dernier. On montre simplement sa relation avec l'enthalpie de réaction et l'entropie de réaction :

**Expression de  $\Delta_r G$  en fonction de  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$** 

On repart de la définition de  $G$  à partir de l'enthalpie :  $G = H - TS$ . On peut alors dériver par l'avancement de la réaction :

Contrairement au cas de l'enthalpie, dans lequel on s'était permis d'affirmer  $\Delta_r H^0 \simeq \Delta_r H$ , il est ici très incorrect d'affirmer la même chose pour ces deux autres grandeurs. En général, on a donc :

En effet, on a vu que  $\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^0(T)$  **uniquement** lorsque l'équilibre est atteint ( $\xi = \xi_{eq}$ ), et on peut facilement imaginer qu'une variation de pression est susceptible d'avoir un effet non négligeable sur l'équilibre d'une réaction impliquant des gaz (donc on ne peut pas ignorer la dépendance de  $\Delta_r G$  en pression). De même, on conçoit que l'entropie d'un gaz réel dans un mélange puisse être différente de celle d'un gaz parfait pur (puisque un mélange est une opération irréversible).

Cela dit, si on souhaite seulement s'intéresser à l'équilibre de la réaction chimique, il est seulement nécessaire d'étudier  $\Delta_r G^0(T)$  (et donc,  $\Delta_r H^0(T)$  et  $\Delta_r S^0(T)$ ). Les valeurs de  $\Delta_r H^0$  étaient déterminées en utilisant le chapitre précédent (enthalpies standard de formation, loi de Hess, etc.) Il reste donc à déterminer les entropies standard de réaction  $\Delta_r S^0(T)$ .

### 1.3.A – Entropie de réaction, entropie standard de réaction

Pour calculer l'entropie (standard) de réaction, on commence le même développement que pour l'enthalpie,

$$dS(T, P) = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P, n_i} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T, n_i} dP + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P, n_i} + \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T, n_i} + \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T, P} d\xi$$

À température et pression fixées, on obtient alors :

$$\sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T, P} d\xi \quad \Rightarrow \quad \Delta_r S = \sum_i \nu_i \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Connaitre l'entropie de réaction nécessiterait de connaître les valeurs de  $\partial S / \partial n_i|_{T, P, n_{j \neq i}}$ , ce qui est particulièrement difficile, compte tenu du fait que la valeur de ce paramètre (pour le composant i) dépend de tous les autres paramètres  $n_{j \neq i}$  (on sait que le mélange de plusieurs éléments chimiques est une opération irréversible, donc accompagnée de création d'entropie).

En revanche, si on considère chaque composé chimique dans l'état standard (donc à  $P = P^0$  et séparé des autres composants), on a simplement :

La grandeur  $S_m^0$  se nomme **entropie molaire partielle standard** du constituant i. Le terme de droite fait intervenir des composants dans l'état standard, donc purs (ou en solution idéale), ce qui signifie qu'aucune entropie due aux mélanges n'est à prendre en compte. Comme pour les  $\Delta_r H^0$ , les valeurs de  $S_m^0$  sont tabulées pour un grand nombre de composants physico-chimiques usuels, si bien qu'il est directement possible de calculer  $\Delta_r S^0$  :

#### Entropie molaire standard de réaction

Lors d'une réaction chimique d'équation  $0 = \sum_i \nu_i A_i$ , l'entropie standard de réaction associée s'écrit :

Où les entropies molaires standard partielles  $S_{m,i}^0$  sont tabulées pour un grand nombre de composés chimiques.

<sup>a</sup> On peut se demander pourquoi il n'est pas ici nécessaire de faire appel à la loi de Hess pour calculer l'entropie de réaction (lors du chapitre sur l'enthalpie, pourquoi n'a-t-on pas simplement calculé  $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \cdot H_{m,i}^0$ , où les  $H_{m,i}^0$  auraient été des grandeurs tabulées ?) La réponse est que l'enthalpie d'un composé physico-chimique ne peut pas (ou très difficilement) être connue absolument. Pour évaluer l'enthalpie de réaction, il est donc nécessaire faire un détour par des transformations de référence (les réactions de formations) issues de composés standards de référence dont on suppose l'enthalpie de formation nulle. Le cas de l'entropie est plus simple, puisqu'on peut se servir d'une loi, parfois appelée « troisième principe de la thermodynamique » stipulant que « l'entropie d'un cristal à 0 K est nulle ». Cette valeur constitue une référence qui permet de trouver la valeur de l'enthalpie molaire d'un constituant dans l'état standard.

### I.3.B – Estimation de l'entropie standard de réaction

Avant même de lire les tables de valeur des entropies molaires standard, il est souvent possible de prévoir le signe et l'amplitude de la variation d'entropie lors d'une réaction chimique. D'abord, puisque  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$ , on voit qu'un transfert thermique positif (reçu par le système) conduit à une augmentation de son entropie. On peut alors affirmer que, pour un composé chimique, on a :

De manière plus qualitative (et un peu simpliste), on peut lier l'entropie au « désordre » du système, ce qui permet de prévoir de manière grossière la valeur de l'entropie molaire des différents états physiques :

<b>Gaz</b>	Les particules sont partout dans l'espace occupé par le gaz, et peuvent prendre n'importe quelle vitesse.
<b>Solide</b>	Les particules sont regroupées en bloc, et restent autour d'une position fixe.
<b>Liquide</b>	Les particules sont regroupées en bloc, mais n'ont pas de position fixe.

**Attention :** Les fourchettes données ci-dessus se recoupent largement, notamment entre les liquides et les gaz. Par exemple, à 298 K, on a :

$$S_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O(l)}) \quad S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}))$$

Il arrive que les liquides dont les molécules sont complexes aient des entropies molaires partielles plus grandes que celles des gaz dont les molécules sont simples. On retiendra tout de même que ce sont les gaz qui contribuent principalement aux variations d'entropie : **une réaction qui crée du gaz aura quasi-toujours un  $\Delta_r S^\circ$  positif.**

#### Exemple simple pour comprendre - Prédiction et calcul d'entropies standard de réaction

Prédire l'ordre de grandeur, puis calculer les entropies standard de réaction dans les cas suivants :

- $6 \text{CoO(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{CO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$

Données thermodynamiques (à 298 K) :

	<b>CaO(s)</b>	<b>CoO(s)</b>	<b>CaCO<sub>3</sub>(s)</b>	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s)</b>	<b>H<sub>2</sub>(g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O(g)</b>	<b>CO(g)</b>	<b>O<sub>2</sub>(g)</b>	<b>CO<sub>2</sub>(g)</b>
<b><math>S_m^\circ(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})</math></b>	40	53	93	102	130	188	198	205	214

### I.3.C – Approximation d'Ellingham pour $\Delta_r S^\circ$ (à faire ne dernier)

Comme avec l'enthalpie standard de réaction, il est possible d'appliquer l'approximation d'Ellingham avec l'entropie :

#### Approximation d'Ellingham pour l'entropie de réaction standard $\Delta_r S^\circ$

L'entropie standard de réaction est **indépendante de la température**, sauf lorsqu'un des réactifs ou produits change d'état. Lorsqu'un constituant change d'état physique, l'entropie standard de réaction subit une discontinuité.

Par exemple :

- $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O(l)}$  à 25°C
- $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O(l)}$  à 75°C
- $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O(g)}$  à 125°C

L'approximation d'Ellingham pour l'entropie est d'autant plus correcte que les états physiques initiaux et finaux sont semblables. Par exemple, la réaction  $A(s) + B(g) \rightarrow C(g) + D(s)$  vérifiera l'approximation d'Ellingham avec une assez bonne précision (puisque la réaction ne modifie pas la quantité de matière de chaque phase), alors que la réaction  $A(s) + B(s) \rightarrow C(g) + D(l)$  la vérifiera très médiocrement.

Il est désormais possible de calculer  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$  pour une réaction chimique quelconque (moyennant l'accès aux valeurs de  $\Delta_f H^\circ$  et  $S_m^\circ$  tabulées). Ainsi, on a accès à la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction, via la relation  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ , et donc à la constante d'équilibre via la loi d'action de masses.

## II - ÉTAT FINAL D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE ET CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

On considère un milieu réactionnel dans lequel on connaît la réaction susceptible de se produire. Dans cette partie, on rappelle comment la connaissance de  $K^\circ$  permet de déterminer l'état final de la réaction. De plus, on donne une manière de simplifier les calculs lorsque  $K^\circ \gg 1$ , et  $K^\circ \ll 1$ .

### II.1 - Transformation équilibrée

#### II.1.A - Constante d'équilibre quelconque

Lorsque la constante d'équilibre est extrêmement grande ou faible, la détermination de  $\xi_{eq}$  peut être faite en utilisant quelques approximations que nous verrons plus bas. On va considérer ici le cas d'une constante d'équilibre ni trop grande, ni trop faible (à la température considérée), ce qui fait qu'on ne peut pas utiliser de simplifications :

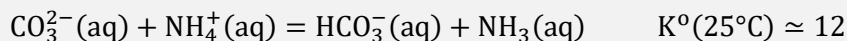
##### Détermination de l'état final dans le cas général

Lors d'une réaction pour laquelle  $K^\circ(T)$  est de valeur « moyenne », l'état final se calcule de la manière suivante :

1. On paramétrise la variation des quantités de matières par l'avancement  $\xi$  (grâce au tableau d'avancement) ;
2. On utilise la loi d'action des masses pour obtenir une équation dont la seule inconnue est  $\xi_{eq}$  ;

##### Application – Détermination de l'état final d'une transformation équilibrée

Dans un bécher, on considère la réaction chimique modélisée par l'équation suivante :



Sachant qu'on place les réactifs à la concentration initiale  $c_0 \simeq 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , déterminer l'état final.

**Remarque :** dès que les coefficients stoechiométriques sont moins simples que dans l'exemple ci-dessus, on obtient souvent une équation difficilement résoluble pour  $\xi_{eq}$  (comme un polynôme d'ordre 3 ou 4).

#### II.1.B - Constante d'équilibre très faible ( $K \ll 1$ ) ou très grande ( $K \gg 1$ )

Dans cette sous-partie, on considère le cas où la réaction chimique possède une constante d'équilibre très faible ou très grande (à la température considérée). Dans un premier temps, on pourra considérer l'approximation valable si  $K^\circ < 10^{-3}$ .

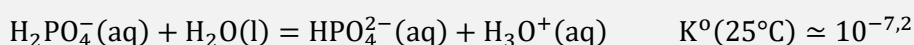
##### Détermination de l'état final dans le cas où $K^\circ$ grand ou petit

Lors d'une réaction pour laquelle  $K^\circ(T)$  est très faible ou très grand, on fait souvent les approximations suivantes :

- Si  $K^\circ$  est très faible : on néglige la diminution des quantités de matière des réactifs (mais pas celle des produits formés) ;
- Si  $K^\circ$  est très grand : l'avancement final est donné par le réactif limitant, comme si la réaction était totale, mais on détermine la quantité de matière du réactif limitant (très proche de zéro) en utilisant la loi d'action de masse.

##### Application classique – Détermination de l'état final d'une transformation ( $K^\circ \ll 1$ )

Dans un bécher, on considère la réaction chimique modélisée par l'équation suivante :

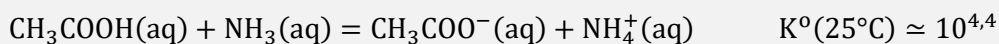


Sachant qu'on place les réactifs à la concentration initiale  $c_0 \simeq 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , déterminer l'état final.

**Remarque :** Dans tous les cas, il est nécessaire de vérifier la cohérence de l'approximation qui a été faite. Ici, il faut donc s'assurer que l'avancement à l'équilibre est bien négligeable devant les quantités de matière supposées constantes :  $\xi_{eq} \ll n_i(0)$ .

### Application classique – Détermination de l'état final d'une transformation ( $K^0 \gg 1$ )

Dans un bécher, on considère la réaction chimique modélisée par l'équation suivante :



Sachant qu'on place les réactifs à la concentration initiale  $c_1 \simeq 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $c_2 \simeq 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , déterminer l'état final.

**Remarque :** l'approximation qui consiste à supposer (dans un premier temps) que le réactif limitant disparaît est souvent incorrecte lorsque les réactifs sont introduits en quantité quasi-stœchiométriques.

## II.2 – Transformation non-équilibrée, rupture d'équilibre

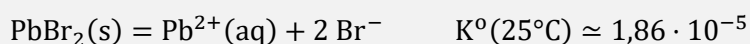
**Attention :** dans certains cas, il est possible que l'état d'avancement final du système ne corresponde pas à l'avancement à l'équilibre dicté par la loi d'action des masses. L'état final n'est donc pas forcément un état d'équilibre, mais parfois simplement un état où la réaction n'est plus possible par manque d'un réactif.

### Ce cas de figure ne se rencontre que si l'un des réactifs ou produits est un liquide pur, ou un solide.

Dans ce cas, il faut vérifier que l'avancement d'équilibre  $\xi_{eq}$  calculé via  $K^0$  et la loi d'action des masses ne dépasse pas l'avancement maximal  $\xi_{max}$  (calculé via le tableau d'avancement) qu'il est possible d'atteindre.

### Un exemple pour comprendre – Détermination de l'état final d'une transformation non-équilibrée

Dans un volume  $V_0$ , on considère la réaction de dissolution du bromure de plomb<sup>b</sup> :



Sachant qu'on place les réactifs à la concentration initiale  $n_0 \simeq 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , déterminer l'état final du système.

<sup>b</sup> On ajoutait autrefois du brome et du chlore aux carburants afin de faciliter l'évacuation du plomb avec les gaz d'échappement, lui-même ajouté sous forme de plomb tétraéthyle afin d'améliorer les propriétés de combustion. Le bromure de plomb, ainsi que de chlorure de plomb, sont deux produits probablement cancérogènes, et désormais absent des carburants (d'où l'appellation « sans-plomb »).



### III - OPTIMISATION DES PROCÉDÉS CHIMIQUES

Si l'étude des équilibres chimiques est intéressante en soi, c'est aussi un outil essentiel pour l'industrie chimique, dont l'un des défis consiste souvent à réaliser diverses synthèses de manière aussi efficace et économes que possible. Pour minimiser la quantité de réactifs non-transformés, il serait préférable que toutes les réactions de synthèse soient totales : or, il n'est pas rare que les produits recherchés ne puissent s'obtenir que via des réactions aux constantes d'équilibres médiocres (à température ambiante).

Parmi tous les paramètres à disposition de l'opérateur (pression, température, quantités de matière, etc.), il faut donc savoir lesquels sont susceptibles de produire des effets avantageux sur les équilibres chimiques qu'on considère.

Dans la suite, on appellera **facteur d'équilibre** les paramètres susceptibles de modifier l'équilibre chimique du système (c'est-à-dire l'avancement  $\xi_{eq}$  de la réaction qui se produit dans le système).

#### III.1 - Principe de modération de « Le Châtelier »

L'influence de la variation d'un paramètre thermodynamique sur l'équilibre chimique d'un système peut toujours être déterminée qualitativement à l'aide d'une loi simple, le principe de modération de Le Châtelier. C'est un principe empirique, qui est analogue à la loi de Lenz déjà abordée en première année dans le cadre des phénomènes inductifs.

##### Principe de modération de « Le Chatelier » (hors-programme, à ne jamais citer sur une copie)

Lors de la modification d'un paramètre thermodynamique ( $T, P, n_i$ ), le système physico-chimique voit l'équilibre chimique se déplacer dans le sens qui atténue la modification de ce paramètre.

Puisque l'équilibre est fixé par la relation  $Q_r(\xi) = K^\circ(T)$ , son déplacement ne peut se faire que par deux moyens : la modification de  $K^\circ(T)$ , ou la modification de  $Q_r(\xi)$ . C'est l'objet des deux sous-sections suivantes.

#### III.2 - Modification de la constante d'équilibre $K^\circ$ (via la température)

Puisque la constante d'équilibre ne dépend que de la température, on ne peut qu'agir sur ce paramètre. On s'intéresse donc à sa variation avec la température :

##### Variation de $K^\circ$ avec la température - Relation de Van't Hoff (démonstration manuscrite)

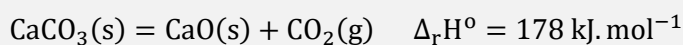
La variation de  $K^\circ$  avec la température est donnée par la relation de Van't Hoff : \_\_\_\_\_

La variation de la constante d'équilibre dépend uniquement de  $\Delta_r H^\circ$  (et pas de  $\Delta_r S^\circ$ ) : \_\_\_\_\_

**Remarque** : on aurait pu deviner la dépendance en  $\Delta_r H^\circ$  grâce au principe de Le Chatelier. En effet, si on ajoute de la chaleur au système (pour le faire monter en température), celui-ci réagit de sorte à limiter la montée en température, donc il va faire progresser la réaction dans le sens qui absorbe la chaleur.

##### Application classique – Production de l'oxyde de calcium

L'élément principal du ciment est l'oxyde de calcium  $\text{CaO}$ , dont la synthèse est réalisée à partir de calcaire  $\text{CaCO}_3$  (dépôts sédimentaires de microorganismes anciens). La réaction est la suivante<sup>c</sup> :



1. Déterminer sans calcul la thermicité de la réaction. Quel sera l'effet du chauffage du milieu réactionnel sur l'équilibre ?
2. Calculer l'entropie de réaction standard (en justifiant son signe), puis en déduire la constante d'équilibre à 25°C.
3. Dans l'industrie, cette réaction se fait à 825°C. Justifier.

<sup>c</sup> Compte tenu de la quantité de ciment fabriqué chaque année dans le monde, cette réaction est à elle seule responsable d'une part non-négligeables des émissions de  $\text{CO}_2$  planétaires. La fabrication du ciment compte pour environ 4 % des émissions de GES mondiales.



Les réactions endothermiques présentent l'avantage d'être favorisées à haute température à la fois **d'un point de vue de l'équilibre thermodynamique et de la cinétique de réaction**. Autrement dit, chauffer une réaction endothermique la rend plus rapide et plus complète (deux notions à ne surtout pas confondre).

En revanche, lorsqu'on doit optimiser une réaction exothermique, augmenter la température favorisera la cinétique de réaction au détriment de l'avancement final. Il est alors nécessaire de trouver d'autres moyens de déplacer l'équilibre en faveur des produits sans modifier  $K^0$  via la température. C'est là qu'interviennent les techniques de modification du quotient réactionnel.

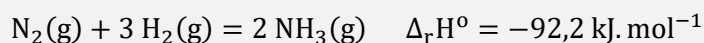
### III.3 – Modification du quotient réactionnel $Q_r$

Pour modifier le quotient réactionnel, il est nécessaire de modifier les activités chimiques qui y interviennent. Pour les solvants, les liquides purs, et les solides, cette activité est 1, donc non-modifiable. En revanche, pour les autres formes :

- En solution aqueuse, l'activité du soluté  $i$  est  $c_i/c^0$ . Il est donc possible d'influer sur le quotient réactionnel en modifiant les concentrations des réactifs ou des produits ;
- En phase gazeuse, l'activité du gaz  $i$  est  $P_i/P^0 = x_i P_{\text{tot}}/P^0$ . On peut donc influencer  $Q_r$  en modifiant la pression totale, ou en ajoutant des gaz inertes pour modifier les fractions molaires.

#### Un exemple pour comprendre – Production de l'ammonique

L'ammoniaque est une molécule de base utilisée dans de nombreux domaines de l'industrie<sup>d</sup>. Sa réaction de synthèse, dans le cadre du procédé « Haber-Bosch », s'écrit :



Ecrire l'expression du quotient réactionnel, puis déterminer l'effet sur  $Q_r$  de :

- Une augmentation de pression du milieu réactionnel ;
- L'extraction d'ammoniac au cours de la réaction ;
- L'ajout (à pression constante) d'un gaz qui ne participe pas à la réaction, comme de l'argon.

Dans la synthèse de l'ammoniac, il faut faire un choix délicat : accepte-t-on de baisser la température pour que la transformation soit plus en faveur des produits, sachant qu'elle devient du même coup plus lente ? La réponse est à trouver au cas par cas, en fonction de la cinétique propre à chaque réaction (certaines transformations exothermiques se font infiniment lentement à température ambiante, et il n'y a pas d'autre choix que d'augmenter la température). Concernant la synthèse ci-dessus, les industriels choisissent une pression de 200 bars, et une température de 400°C. On privilégie donc l'aspect cinétique, et on extrait l'ammonique produit afin de réduire  $Q_r$  dans le milieu réactionnel (voir remarques ci-dessous).

#### Remarques :

- il est aussi possible de faire appel à un **catalyseur** pour améliorer la vitesse de réaction, bien que cela ne modifie absolument pas l'équilibre thermodynamique. Le catalyseur n'a qu'un effet sur la **cinétique** de réaction.
- Il existe d'autres manières d'influencer  $Q_r$  si on se place dans le cas d'un système ouvert. Dans ce cas, on peut parfois simplement **extraire un des produits du milieu réactionnel** (pour le stocker ailleurs, s'il est important) et ainsi diminuer artificiellement son activité dans le milieu réactionnel. Cela s'accorde bien avec le principe de modération : on retire un produit, et le système évolue dans le sens direct, pour en produire à nouveau.

### III.4 – Notion de variance (à faire en fin de thermodynamique)

Tous les paramètres ne sont pas des facteurs d'équilibre. Par exemple, une variation de pression ne modifie l'équilibre que s'il existe un gaz parmi les réactifs ou les produits. De même, la température n'a pas d'effet sur les transformations athermiques. Pour connaître l'ensemble des manières dont on peut influer sur l'équilibre, il est important de connaître le nombre de paramètres qu'il est possible de faire varier séparément.

<sup>d</sup> L'ammoniac est notamment utilisé pour fabriquer des engrais azotés sans lesquels il serait difficile de nourrir la population humaine actuelle. L'azote est un élément présent en abondance dans l'atmosphère sous forme de diazote, molécule trop stable pour être métabolisée par la plante (à l'exception des légumineuses, qui en sont capables grâce à une symbiose avec des bactéries). L'ammoniac est tellement utilisé que sa production est responsable de la plus grande émission de  $\text{CO}_2$  parmi toutes les synthèses chimiques.

En thermodynamique, pour un corps pur, on avait défini la variance  $V$  d'un système thermodynamique comme le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il est possible de fixer indépendamment (sans rompre un équilibre présent dans le système, c'est-à-dire faire disparaître une phase initialement présente dans le système).

En thermochimie, la prise en compte d'une réaction chimique ne change pas cette définition :

#### Variance d'un système thermochimique

La variance est le nombre de facteurs d'équilibre intensifs indépendants (c'est-à-dire, qu'on peut fixer simultanément sans faire disparaître un constituant physico-chimique).

### III.4.A - Détermination de la variance

Dans le cas des transformations chimiques, le décompte est plus compliqué que dans le cas des équilibres diphasés des corps purs, mais on peut appliquer les règles suivantes :

- D'abord, on fait comme si la réaction chimique n'existait pas, et on évalue la variance :  $P$  et/ou  $T$ , les concentrations molaires, les pressions partielles, et les fractions molaires. On rappelle que si une des espèces chimiques est présente sous un état diphasé liquide/gaz, alors il existe une relation entre  $P$  et  $T$ , qui ne forment alors ensemble qu'un seul paramètre indépendant.
- Ensuite, on prend en compte la réaction chimique, qui ajoute une contrainte liant les quantités de matière des composés chimiques entre eux : on doit donc diminuer la variance de 1.

#### Application – Calculs de variance dans différents cas de transformations physiques ou chimiques

Calculer les variances des systèmes réactionnels suivants :

1. L'équilibre de la réaction  $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$  ;
2. Le même équilibre que (1), mais l'ammoniac est produit dans un état diphasé liquide-gaz ;
3. Le même équilibre que (1), mais on débute la réaction dans des conditions stœchiométriques ;
4. Le même équilibre que (1) en présence de  $He(g)$  inerte.