

# Équilibre chimique et optimisation

## Sommaire

<b>3.1</b>	<b>Enthalpie libre de réaction</b>	<b>2</b>
3.1.1	Définition et expression	2
3.1.2	Expression de $\Delta_r G^\circ$	2
3.1.3	Combinaison linéaire d'équations chimiques	3
<b>3.2</b>	<b>Équilibre chimique</b>	<b>3</b>
3.2.1	Évolution d'une réaction selon le signe de $\Delta_r G$	3
3.2.2	Constante d'équilibre	4
3.2.3	Influence de la température sur $K^\circ(T)$	5
<b>3.3</b>	<b>Optimisation d'un procédé chimique</b>	<b>5</b>
3.3.1	Variance	5
3.3.2	Principe général de l'optimisation	7
3.3.3	Modification de la température	7
3.3.4	Modification du quotient réactionnel	7
3.3.5	Exemple d'application	8

## Questions de cours :

- Enthalpie libre de réaction : définition, expression en fonction du quotient réactionnel, expression de l'enthalpie libre standard de réaction.
- Démontrer le lien entre création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à  $P$  et  $T$  fixées. Présenter les conséquences (critère d'évolution spontanée, équilibre).
- Constante d'équilibre d'une réaction chimique : définition, lien entre l'enthalpie libre de réaction et  $K^\circ(T)$ , influence de la température.
- Variance : définition et application à un exemple au choix du colleur.
- Sur un exemple au choix du colleur, présenter l'influence d'un facteur d'équilibre sur un équilibre de réaction (pression, température, fractions molaires, etc..)

## Capacités exigibles du BO :

- 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  $K^\circ(T)$  et  $Q$ .
- 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.
- 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.

Dans le chapitre précédent, on s'est attaché à démontrer l'intérêt d'introduire l'enthalpie libre  $G$  comme potentiel thermodynamique, et en donner une expression en fonction des potentiels chimiques, afin d'étudier par exemple des équilibres diphasés. Ces notions vont maintenant être mises en œuvre lors des réactions chimiques. Dans toute la suite, on s'intéresse donc à décrire l'évolution et l'équilibre d'un système physico-chimique régi par une équation de réaction chimique.

## I. Enthalpie libre de réaction

### I.1 Définition et expression

Pour une réaction du type  $0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i$ , l'**enthalpie libre de réaction** est par définition :

$$\Delta_r G(T, P) = \left( \frac{dG}{d\xi} \right)_{P, T} \quad (3.1)$$

On peut l'exprimer en fonction des potentiels chimiques des constituants physico-chimiques du système  $\mu_i$ ,  $\mu_i$  étant l'enthalpie libre molaire partielle du constituant :

$$\Delta_r G(T, P) = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (3.2)$$

Avec  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ , on peut réécrire l'enthalpie libre de réaction *via* le quotient de réaction  $Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$  :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \ln((a_i)^{\nu_i}) = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad (3.3)$$

\* en posant

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \quad (3.4)$$

l'**enthalpie libre standard de réaction**. L'expression de  $Q$  étant déterminée par les conditions dans lesquelles on prépare le système physico-chimique, il faut savoir exprimer  $\Delta_r G^\circ$  afin de connaître entièrement  $\Delta_r G$ .

### I.2 Expression de $\Delta_r G^\circ$

#### a) Relations générales

On peut exprimer l'enthalpie libre standard de réaction à partir des autres grandeurs de réaction :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial n_i} (H_i^\circ - TS_i^\circ) = \sum_i \nu_i (H_{m,i}^\circ - TS_{m,i}^\circ) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \quad (3.5)$$

Notons également deux relations pouvant parfois être utiles :

- $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$  car  $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$  (à partir de l'expression de la différentielle de  $G$ ) ;
- $\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$ .

Pour la deuxième formule, elle vient de  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{H - TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$

On se sert donc des tables thermodynamiques pour déterminer  $\Delta_r G^\circ$ . Rappelons et complétons quelques éléments sur  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ .

#### b) Enthalpie standard de réaction

Rappelons que la loi de Hess nous a conduit à écrire que

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) \quad (3.6)$$

L'enthalpie standard de réaction dépend de la température selon la loi de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ \quad (3.7)$$

On utilise néanmoins couramment l'approximation d'Ellingham permettant d'écrire  $\Delta_r H^\circ \simeq \text{cste}$ .

On aurait très bien pu faire directement l'analogie entre  $G = H - TS$  et  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ .

### c) Entropie standard de réaction

De la même façon, on a :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ \quad (3.8)$$

On peut prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$  selon l'évolution de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction. En effet, on peut noter que  $S_m^\circ(g) \gg S_m^\circ(l) > S_m^\circ(s)$ , et la valeur de  $S_m^\circ(g)$  est relativement constante pour les différents gaz. Ainsi

\*

$$\Delta_r S^\circ \simeq \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i S_{m,i}^\circ \simeq \left( \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i \right) S_m^\circ(\text{gaz}) \quad (3.9)$$

Puis :

- si  $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i > 0$ , c'est-à-dire que la réaction produit plus de gaz qu'elle n'en consomme,  $\Delta_r S^\circ > 0$  (cohérent car davantage de particules de gaz augmente le désordre) ;
- si  $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i < 0$ , c'est-à-dire que la réaction consomme plus de gaz qu'elle n'en produit,  $\Delta_r S^\circ < 0$

\*

Par	exemple	à
298 K	$S_m^\circ(\text{O}_2)$	=
	$205 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
et	$S_m^\circ(\text{N}_2)$	=
	$192 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	

Notons que  $\Delta_r S^\circ$  dépend également de la température, selon la loi

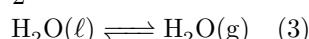
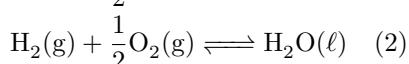
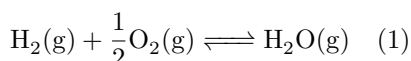
$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} \quad (3.10)$$

En effet, avec  $dH = C_p dT = T dS + V dP$ ,  $dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dP$ , donc  $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T}$ , conduisant ensuite à la formule énoncée.

Bien souvent, néanmoins, l'entropie standard de réaction pourra être considérée constante : on inclut cette hypothèse supplémentaire dans l'approximation d'Ellingham.

## I.3 Combinaison linéaire d'équations chimiques

Rappelons que lorsqu'une équation de réaction chimique est combinaison linéaire de plusieurs autres équations, on retrouve la même relation pour les grandeurs  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ . Prenons l'exemple d'une réaction permettant de rappeler les résultats concernant les changements d'état :



Avec (1) = (2) + (3), on peut donc écrire, à la température  $T_{\text{vap}}$  :

\*

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3 = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ \quad (3.11)$$

$$\Delta_r S_1^\circ = \Delta_r S_2^\circ + \Delta_r S_3^\circ = \left( S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_2(\ell)) \right) + \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}} \quad (3.12)$$

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_3^\circ = (\Delta_r H_2^\circ - T_{\text{vap}} \Delta_r S_2^\circ) + \underbrace{(\Delta_{\text{vap}} H^\circ - T_{\text{vap}} \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}})}_{=0} = \Delta_r G_2^\circ \quad (3.13)$$

L'enthalpie et l'entropie sont discontinues lors d'un changement d'état, tandis que l'enthalpie libre est continue.

## II. Équilibre chimique

Maintenant que nous avons les outils nécessaires à l'étude d'une réaction chimique, exploitons-les.

### II.1 Évolution d'une réaction selon le signe de $\Delta_r G$

On a vu au chapitre C1 que  $G$  constituait un potentiel thermodynamique. Montrons que cela va nous renseigner sur l'évolution d'une réaction. On considère donc une réaction chimique isobare ( $P = P_{\text{ext}}$ )

et isotherme ( $T = T_{\text{ext}}$ ). Appliquons les deux premiers principes infinitésimaux au milieu réactionnel, en supposant qu'il n'est soumis qu'à des forces extérieures de pression :

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \implies \delta Q = T(dS - \delta S_c) \end{cases} \quad (3.14)$$

\*

c'est-à-dire encore  $dU = -PdV + TdS - T\delta S_c$ . Cela nous permet d'écrire la différentielle de  $G$  :

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT - T\delta S_c \quad (3.16)$$

On peut alors effectuer une identification avec l'expression de la différentielle de  $G$  déjà obtenue auparavant, à savoir  $dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$ , conduisant à la propriété suivante :

### Évolution d'une réaction chimique

L'évolution spontanée d'une réaction chimique est déterminée via l'inégalité suivante, issue du second principe :

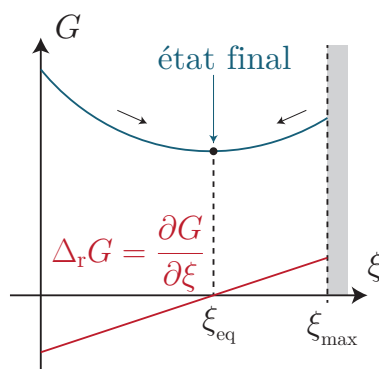
$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_c \leq 0 \quad (3.17)$$

\*

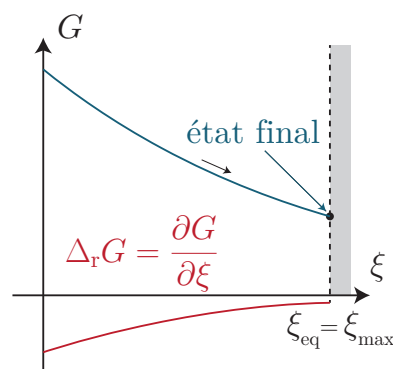
- soit  $\Delta_r G < 0$ , alors  $d\xi > 0$  et la réaction se produit en sens direct ;
- soit  $\Delta_r G > 0$ , alors  $d\xi < 0$  et la réaction se produit en sens indirect ;
- soit  $\Delta_r G = 0$ , alors le système est à l'équilibre chimique.

Notons que le système peut cesser d'évoluer pour deux raisons, illustrées ci-après :

- soit car  $\Delta_r G = 0$ , c'est l'équilibre chimique ;
- soit  $\Delta_r G \neq 0$ , mais  $\xi$  ne peut plus varier car un des réactifs a disparu.



Réaction équilibrée



Réaction totale

## II.2 Constante d'équilibre

Jusqu'à présent, on avait défini en chimie la notion de constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  et selon la valeur de  $Q$  par rapport à  $K^\circ(T)$ , on pouvait déterminer si la réaction se produisait en sens direct, indirect, ou si le système était à l'équilibre. Ce que l'on vient de démontrer nous permet alors de le justifier, à la condition de définir  $K^\circ(T)$  de la manière suivante :

### Constante d'équilibre d'une réaction chimique

Pour une réaction chimique d'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$ , la constante d'équilibre de la réaction est définie par :

\*

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T) \iff K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad (3.18)$$

Cette relation est appelée **loi d'action de masse**, ou **relation de Guldberg et Waage**.

L'enthalpie libre de réaction se réécrit alors :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT(\ln Q - \ln K^\circ(T)) = RT \ln \left( \frac{Q}{K^\circ(T)} \right) \quad (3.19)$$

Ainsi on retrouve les mêmes conclusions qu'en 1<sup>ère</sup> année, à savoir :

- si  $\Delta_r G < 0$ , c'est-à-dire  $Q < K^\circ(T)$ , la réaction se produit en sens direct ;
- si  $\Delta_r G > 0$ , c'est-à-dire  $Q > K^\circ(T)$ , la réaction se produit en sens indirect ;
- si  $\Delta_r G = 0$ , c'est-à-dire  $Q = K^\circ(T)$ , le système est à l'équilibre chimique.



Rappelons ici que cette discussion est purement thermodynamique, rien ne nous dit que la réaction se produit effectivement : l'aspect cinétique d'une réaction chimique doit également être discuté.

### II.3 Influence de la température sur $K^\circ(T)$

Contrairement à une idée reçue, la température n'augmente pas toujours la valeur de la constante d'équilibre (ou la vitesse de réaction). On peut déterminer le lien entre  $K^\circ(T)$  et la température via la **relation de Van't Hoff** :

$$\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (3.20)$$

Partons de la relation de Gibbs-Helmholtz :  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$ . On la dérive partiellement par rapport à l'avancement et on utilise l'égalité de Schwartz :

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right) = -\frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{H}{T^2} \right) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (3.21)$$

\* puis on considère l'état standard :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = \frac{d(R \ln K^\circ(T))}{dT} \quad (3.22)$$

On remplace en particulier les dérivées partielles par des dérivées droite, vu que les grandeurs introduites dépendent juste de la température. Ainsi :

- si  $\Delta_r H^\circ > 0$  (réaction endothermique),  $K^\circ(T)$  croît avec la température ;
- si  $\Delta_r H^\circ < 0$  (réaction exothermique),  $K^\circ(T)$  décroît avec la température ;
- si  $\Delta_r H^\circ = 0$ , la réaction est athermique et  $K^\circ(T) = \text{cste}$ .

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on peut intégrer la relation précédente et déterminer la constante à différentes températures :

$$\ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \frac{\Delta_r H}{R} \left( -\frac{1}{T_2} - \left( -\frac{1}{T_1} \right) \right) \quad (3.23)$$

c'est-à-dire encore

$$\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = \exp \left( \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) \quad (3.24)$$

On trouve parfois dans certains sujets la notion de **température d'inversion**  $T_i$ . Il s'agit de la température, pour une réaction chimique, telle que  $K^\circ(T_i) = 1$ . Cela signifie concrètement que, lorsque toutes les espèces chimiques sont à l'état standard, c'est la température à laquelle le sens de la réaction s'inverse.

## III. Optimisation d'un procédé chimique

Partant d'un équilibre physico-chimique d'un système, que se passe-t-il si on modifie un des paramètres décrivant le système (pression, température, composition, etc.) ? Dans quel sens évolue la réaction ? Vers quel état d'équilibre le système évolue-t-il ? Tentons de donner une réponse.

### III.1 Variance

On a déjà donné une définition de la variance au chapitre C2 : c'est le nombre de paramètres intensifs et indépendants que l'on peut choisir pour fixer entièrement l'état d'équilibre du système. Mais à quoi cette grandeur sert-elle concrètement ? Si on souhaite optimiser un procédé chimique (c'est-à-dire influencer la valeur de l'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$ ), il est important de connaître le nombre de paramètres que l'on peut modifier.

On va calculer la variance dans quelques cas particulier de réactions chimiques.



Ce n'est pas tant sa valeur qui importe, c'est le commentaire que l'on en fait !

#### i) Exemple 1 : système homogène

Considérons la réaction  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , de quotient réactionnel :

$$Q = \frac{x(\text{PCl}_3)x(\text{Cl}_2)}{x(\text{PCl}_5)} \frac{P}{P^\circ} \quad (3.25)$$

Listons les paramètres intensifs qui influencent le système réactionnel (on parle de **facteurs d'équilibre** ou de **paramètres d'influence**) :

- la pression  $P$ , car le quotient réactionnel (pas la constante d'équilibre, attention) en dépend *a priori* et selon sa valeur on peut modifier la composition du système ;
- la température  $T$  car on vient de voir que  $K^\circ(T)$  dépend *a priori* de la température, elle peut donc avoir une influence sur l'équilibre chimique ;
- les fractions molaires des réactifs et produits, au nombre de 3 : si on modifie l'un des  $x_i$  à  $T$  et  $P$  fixées, les autres vont évoluer afin de maintenir le quotient réactionnel égal à  $K^\circ(T)$ .

\*

On a donc 5 facteurs d'équilibre intensifs. Cependant ils ne sont pas tous indépendants :

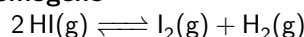
- l'expression de  $K^\circ(T)$  relie ces paramètres ;
- les trois constituants sont dans la même phase gazeuse, donc on a nécessairement  $x(\text{PCl}_3) + x(\text{Cl}_2) + x(\text{PCl}_5) = 1$ .

Donc au final on a trois facteurs d'équilibre indépendants que l'on peut choisir pour fixer entièrement la composition du système réactionnel :  $v = 3$ .

Ainsi, la variance peut s'écrire  $v = X - Y$ , avec  $X$  le nombre de paramètres intensifs nécessaires à la description du système et  $Y$  le nombre de relations existant entre ces paramètres.

Supposons que le système ne soit initialement constitué que de  $\text{PCl}_5$ . Alors l'équation de la réaction chimique impose  $x(\text{PCl}_3) = x(\text{Cl}_2)$ , c'est-à-dire une relation supplémentaire et la variance passe à  $v = 2$ . Si on fixe la température  $T$  et la pression, l'équilibre ne peut exister que pour certaines valeurs de fractions molaires.

#### ii) Exemple 2 : système homogène



de quotient réactionnel :

$$Q = \frac{x(\text{I}_2)x(\text{H}_2)}{x(\text{HI})^2} \quad (3.26)$$



#### Exercice

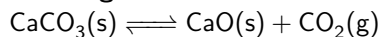
Déterminer la variance de ce système.

Ici, la pression n'intervient pas dans l'expression de la constante d'équilibre et n'est donc pas un facteur d'équilibre. On a une variance de  $v = 2$ , c'est-à-dire un système divariant (Certains parlent alors de **variance réduite**, du fait que l'on a pris en compte que la pression n'était pas facteur d'équilibre) car :

- $X = 4$  : température  $T$  + trois fractions molaires ;
- $Y = 2$  :  $K^\circ(T)$  et  $\sum_i x_i = 1$  constituent deux relations entre les paramètres intensifs.

Ainsi fixer la température et une fraction molaire impose la valeur des deux autres fractions molaires.

### iii) Exemple 3 : système hétérogène



Chaque constituant de cette réaction chimique étant seul dans sa phase, la fraction molaire de chaque constituant vaut 1. La variance vaut  $v = 1$  (système monovariant), car :

- $X = 2$  : pression et température ;
- $Y = 1$  :  $K^\circ(T)$ .

Par exemple, une fois  $T$  fixée, l'équilibre ne peut exister qu'à une seule pression que l'opérateur n'a pas la possibilité de choisir.

## III.2 Principe général de l'optimisation

En écrivant l'enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G = RT \left[ \underbrace{\ln Q}_{f(P, x_i)} - \underbrace{\ln K^\circ(T)}_{f(T)} \right] \quad (3.27)$$

on en conclut que deux types de modifications sont possibles : soit une modification de température changeant la valeur  $K^\circ(T)$ , soit une modification des autres paramètres intensifs (pression, composition) affectant la valeur de  $Q$ .

Partons d'un état d'équilibre (état 1) d'une réaction, où  $\Delta_r G_1 = 0$ . On modifie un paramètre en laissant les autres constants, d'où :

$$\Delta_r G_2 \neq 0 \iff K_2^\circ \neq Q_2 \quad (3.28)$$

le système est hors d'équilibre, et évolue vers un état 3. On peut connaître le sens d'évolution en regardant comment  $K^\circ(T)$  ou  $Q$  évolue avec la variable modifiée.

Notons deux cas possibles pour l'état 3 :

- soit  $\Delta_r G_3 = 0$ , c'est-à-dire qu'on arrive vers un nouvel état d'équilibre, on parle de **déplacement d'équilibre** ;
- soit un réactif disparaît, on parle alors de **rupture d'équilibre**.

Notons qu'il faut que  $v \geq 2$  pour observer un déplacement d'équilibre. Donnons un contre-exemple : reprenons l'exemple 3, de variance  $v = 1$ . On a  $K^\circ(T) = \frac{P(\text{CO}_2)}{P^\circ} = \frac{P}{P^\circ}$ . Si on diminue  $P$  à  $T$  fixé, alors  $Q < K^\circ(T)$ , et il n'est pas possible de changer un autre paramètre pour rétablir l'équilibre : la réaction se déplace dans le sens de la consommation totale de  $\text{CaCO}_3$  : il y a rupture d'équilibre.

On pourrait tracer l'équivalent d'un diagramme de phase en coordonnées  $(P, T)$ , où l'équilibre n'est possible que sur une courbe définie par  $P(T) = P^\circ K^\circ(T)$  et séparant deux domaines de stabilité.

## III.3 Modification de la température

Déterminons ce qu'il se passe si, à partir d'un état d'équilibre caractérisé par  $K_1^\circ = Q_1$ , on augmente la température à pression et composition constantes. Rappelons, pour ce faire, la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (3.29)$$

Ainsi :

- si la réaction est endothermique,  $\Delta_r H^\circ > 0$  et  $K^\circ(T)$  est une fonction croissante de la température, donc  $K_2^\circ > Q_2 = Q_1$ , la réaction se déplace dans le sens direct ;
- si la réaction est exothermique  $\Delta_r H^\circ < 0$ ,  $K^\circ(T)$  est une fonction décroissante de la température, donc la réaction se déplace dans le sens indirect.

Une augmentation isobare de la température à partir d'un état d'équilibre fait évoluer le système dans le sens de la réaction endothermique (règle de Van't Hoff, à démontrer à chaque fois).

- Si  $\Delta_r H^\circ = 0$ ,  $T$  n'est pas un facteur d'équilibre. C'est par exemple le cas des réactions d'estérification, qui sont quasiment athermiques, où le chauffage n'est là que pour améliorer la cinétique.
- Il s'agit d'une loi de modération : les effets s'opposent à la cause qui leur ont donné naissance. Par exemple pour une réaction dont le sens direct est exothermique, l'augmentation de température provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de chaleur, c'est-à-dire le sens indirect.

### III.4 Modification du quotient réactionnel

#### a) Modification de la pression

Si le quotient réactionnel dépend de la pression, alors ce dernier est un facteur d'équilibre. En pratique, écrire explicitement le quotient réactionnel permet de savoir comment évolue  $Q$ , et prévoir le sens de la réaction chimique. Néanmoins vous pouvez retenir le résultat suivant :

##### Loi de Le Chatelier

Lors d'une augmentation de pression d'un système chimique en équilibre, à température fixée, la réaction chimique se produit dans le sens de la consommation de matière gazeuse, c'est-à-dire dans le sens où  $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i < 0$ .

Ce résultat se démontre en calculant  $\frac{\partial(\ln Q)}{\partial P} = \sum_i \nu_i \frac{\partial(\ln a_i)}{\partial P}$ . Si le constituant  $i$  n'est pas un gaz,  $\frac{\partial(\ln a_i)}{\partial P} = 0$ . Sinon, comme  $a_i = x_i \frac{P}{P_0}$ ,  $\frac{\partial(\ln a_i)}{\partial P} = \frac{1}{a_i} \left( \frac{x_i}{P_0} \right) = \frac{1}{P}$ . D'où

$$\frac{\partial(\ln Q)}{\partial P} = \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i \frac{1}{P} = \frac{1}{P} \left( \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i \right) \quad (3.30)$$

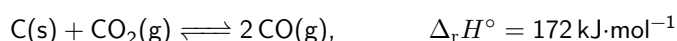
Si par exemple  $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i < 0$ ,  $Q$  est une fonction décroissante de la pression, donc une augmentation de pression conduit à ce que la réaction se déplace dans le sens direct ( $Q_2 < Q_1 = K^\circ(T)$ ), c'est-à-dire dans le sens d'une consommation de matière gazeuse.

#### b) Modification d'une ou plusieurs fractions molaires

Avec  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_{j,\text{même phase}}}$ , on peut modifier une ou plusieurs fractions molaires en changeant  $n_i$  ou une des  $n_{j \neq i}$  de la même phase (le composé  $j$  pouvant être actif, c'est-à-dire participant à la réaction, ou inerte). Il n'y a pas de règle générale, il faut traiter les situations au cas par cas.

### III.5 Exemple d'application

Prenons le cas de l'équilibre de Boudouard :



Il s'agit d'un équilibre chimique très important en sidérurgie. On peut calculer la variance :  $v = 2$ , car  $X = 4$  ( $P, T, x(\text{CO}), x(\text{CO}_2)$ ) et  $Y = 2$  ( $K^\circ(T)$  et  $x(\text{CO}) + x(\text{CO}_2) = 1$ ) et exprimer le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{x(\text{CO})^2}{x(\text{CO}_2)} \frac{P}{P^\circ} \quad (3.31)$$



#### Exercice

Déterminer l'influence de la température et de la pression sur cet équilibre chimique.

- une augmentation de température à pression constante aura pour effet, comme  $\Delta_r H^\circ > 0$ , de déplacer l'équilibre dans le sens direct ;



- une augmentation de pression à température constante aura par contre pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens indirect, comme  $Q$  augmente avec  $P$ . C'est cohérent car  $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i = 2 - 1 = 1 > 0$ .

## Exercice

Si on ajoute un constituant inerte gazeux, comment évolue l'équilibre à  $T$  et  $V$  fixés ? à  $T$  et  $P$  fixés ?

Si on fixe la température et le volume, l'ajout d'un constituant gazeux n'a aucune influence. En effet, en exprimant les fractions molaires et la pression en fonction de la quantité de matière totale de gaz  $n_{\text{tot,gaz}}$ , on trouve :

$$Q = \frac{\left(\frac{n(\text{CO})}{n_{\text{tot,gaz}}}\right)^2}{\frac{n(\text{CO}_2)}{n_{\text{tot,gaz}}}} \times \frac{n_{\text{tot,gaz}} RT}{V} = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)} \frac{RT}{V} \quad (3.32)$$

indépendant de  $n_{\text{tot,gaz}}$ . Donc l'ajout d'un constituant inerte gazeux n'a pas d'influence sur l'équilibre chimique.

Si on fixe maintenant la pression et la température, le calcul précédent devient :

$$Q = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)n_{\text{tot,gaz}}} \frac{P}{P^\circ} \quad (3.33)$$

donc l'augmentation de  $n_{\text{tot,gaz}}$  par l'ajout d'un constituant inerte diminue le quotient réactionnel, et la réaction est déplacée dans le sens direct.

## Exercice

Quelle est l'influence de l'ajout de CO à  $T$  et  $V$  fixés ? à  $T$  et  $P$  fixés ?

- à  $T$  et  $V$  fixés, le quotient réactionnel s'écrit  $Q = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)} \frac{RT}{V}$ , et il est croissant avec  $n(\text{CO})$ . Ainsi l'ajout de CO conduit à un déplacement de la réaction dans le sens indirect, c'est-à-dire de sa consommation ;

- à  $T$  et  $P$  fixés, le quotient réactionnel s'écrit maintenant  $Q = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)(n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2))} \frac{P}{P^\circ}$ .

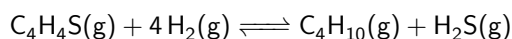
L'étude de la fonction  $f(x) = \frac{x^2}{A(x+A)}$  conduit à  $f'(x) = \frac{Ax^2 + 2A^2x}{(A(x+A))^2} > 0$  pour  $x > 0$ . Ainsi  $Q$  est encore croissant avec  $n(\text{CO})$ , et la réaction est déplacée dans le sens indirect.

# Exercices

## 3. 1 Changement d'état du thiophène

Le thiophène est un composé organique qu'on trouve naturellement dans le pétrole.

- Justifier que, dans le tableau de données,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 0$  et  $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) = 0$ .
- Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de réaction pour la vaporisation du thiophène  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  à 298 K.
- Relier l'enthalpie libre standard de la réaction thiophène<sub>(ℓ)</sub> → thiophène<sub>(g)</sub> aux potentiels chimiques standard de ces deux constituants physico-chimiques.
  - Donner les expressions des potentiels chimiques du thiophène liquide et du thiophène gazeux.
  - En déduire la pression de vapeur saturante au dessus du thiophène liquide à 298 K.
- Calculer l'entropie molaire standard du thiophène gazeux à 298 K.
- L'élimination du thiophène dans les pétroles est réalisé par *hydrodésulfuration* selon la réaction d'équation :



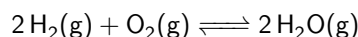
Déterminer, pour cette réaction,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  à 298 K.

Données à 298 K :

Espèce	Thiophène <sub>(g)</sub>	Thiophène <sub>(ℓ)</sub>	Butane <sub>(g)</sub>	dihydrogène <sub>(g)</sub>	sulfure d'hydrogène <sub>(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	117	80	-127	0	-21
$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	123	120	-14	0	-32
$S_m^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	-	180	310	130	-

## 3. 2 Synthèse de l'eau

Considérons l'équilibre de synthèse de l'eau :



pour lequel l'enthalpie libre de réaction standard vaut (en J·mol<sup>-1</sup>) :

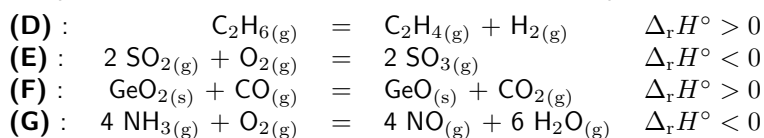
$$\Delta_r G^\circ(T) = -495000 + 7,8 T \ln T + 33,0 T + 0,01 T^2 \quad (3.34)$$

- Déterminer  $\Delta_r G^\circ$  puis  $K^\circ(T)$  pour  $T_1 = 1500$  K et  $T_2 = 3000$  K. La réaction est-elle endo- ou exo-thermique ?
- Un mélange contenant une quantité  $n_1$  de dihydrogène,  $n_2$  de dioxygène et  $n_3$  d'eau est porté à la température  $T$  sous la pression  $p = 1,0$  bar. Calculer l'enthalpie libre de réaction du système pour cette réaction et en déduire le sens d'évolution dans les trois cas suivants :
  - $n_1 = n_2 = n_3 = 1/3$  mol, à  $T_1 = 1500$  K
  - $n_1 = n_2 = 0,5$  mol et  $n_3 = 0,90$  mol à  $T_1 = 1500$  K.
  - $n_1 = 2/30$  mol,  $n_2 = 1/30$  mol et  $n_3 = 0,90$  mol à  $T_2 = 3000$  K.

## 3. 3 Déplacement ou rupture d'équilibre ?

- Peut-on déplacer les équilibres suivants sans qu'il y ait rupture d'équilibre (les proportions initiales des constituants étant quelconques) ?
    - $2 \text{CuBr}_{(\text{s})} = \text{CuBr}_{2(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{s})}$
    - $2 \text{HgO}_{(\text{s})} = 2 \text{Hg}_{(\text{ℓ})} + \text{O}_{2(\text{g})}$
    - $2 \text{NO}_{2(\text{g})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$
  - En déduire l'effet d'une augmentation de pression sur ces équilibres.

2. Les équilibres suivants sont réalisés en introduisant uniquement les réactifs en proportions stœchiométriques :



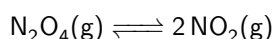
(a) Calculer la variance de chaque système en équilibre.

(b) Déterminer l'effet sur ces équilibres :

- d'une élévation de température à pression et composition constantes ;
- d'une augmentation de pression à température et composition constantes ;
- de l'introduction d'un constituant inactif gazeux soit à volume et température constants, soit à pression et température constantes.

### 3. 4 Dissociation du tétraoxyde d'azote

On considère l'équilibre



de constante d'équilibre  $K^\circ = 0,674$  à 320 K.

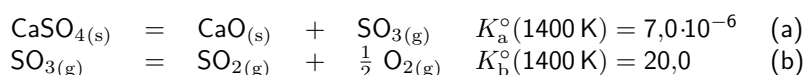
1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Commenter son signe. On suppose par la suite que l'enthalpie standard de réaction est indépendante de  $T$  dans l'intervalle considéré.
2. Déterminer  $K^\circ$  à 298 K.
3. En déduire l'entropie standard de cette réaction à 298 K.
4. On part d'un système comprenant uniquement  $n_0 = 1$  mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  à l'état initial. Le système évolue de façon isotherme à  $T_0 = 298$  K et isobare à  $P = P^\circ = 1,0$  bar. Calculer l'avancement de la réaction à l'équilibre.
5. Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H$ . En déduire la chaleur dégagée par la réaction.
6. Rappeler l'expression de l'enthalpie libre d'un mélange en fonction des potentiels chimiques des espèces qui le constituent. Calculer la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$ . Commenter.

Données à 298 K :

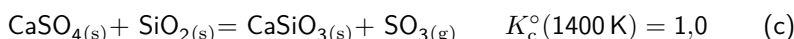
Espèce	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	9,16	33,2

### 3. 5 Du gypse au dioxyde de soufre

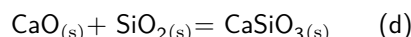
La décomposition thermique du gypse,  $\text{CaSO}_4$ , met en jeu les deux équilibres suivants :



1. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre,  $\text{CaSO}_4$  étant introduit seul dans un récipient initialement vide et porté à 1400 K.
2. En pratique, on ajoute de la silice  $\text{SiO}_2$  au sulfate de calcium ; l'équilibre (a) est alors remplacé par l'équilibre (c) :



(a) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction (d) :



(b) Calculer la pression partielle du dioxyde de soufre dans ces conditions ; conclure quant à l'intérêt de l'ajout de silice.

- 
1. Comme  $K_a^\circ = \frac{P(\text{SO}_3)}{P^\circ}$ ,  $P(\text{SO}_3) = 0,7$  Pa. Ensuite, en considérant le deuxième équilibre, on a  $n(\text{SO}_2) = 2n(\text{O}_2)$ , donc

$$K_b^\circ = \frac{2p(\text{O}_2)^{3/2}}{p(\text{SO}_3)(P^\circ)^{1/2}} \iff p(\text{O}_2) = \left( \frac{K_b^\circ p(\text{SO}_3)(P^\circ)^{1/2}}{2} \right)^{2/3} = 1,7 \cdot 10^2 \text{ Pa} \quad (3.35)$$

et donc  $p(\text{SO}_2) = 2p(\text{O}_2) = 3,4 \cdot 10^2$  Pa.

2. (a) Comme  $(d) = (c) - (a)$ ,  $\Delta_r G^\circ(d) = \Delta_r G^\circ(c) - \Delta_r G^\circ(a) \iff K_d^\circ = \frac{K_c^\circ}{K_a^\circ} = 1,4 \cdot 10^5$ .
- (b) Avec l'équilibre (c), on en déduit que  $P(\text{SO}_3) = P^\circ = 1 \text{ bar}$ , et donc en reprenant les calculs pour l'équilibre (b), il vient  $p(\text{SO}_2) = 9,28 \text{ bar}$ . L'ajout de silice a permis de considérablement favoriser la décomposition du gypse.

### 3. 6 Taux d'avancement isobare

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse :



- Déterminer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de cet équilibre à 500 K puis à 800 K.
- Calculer le taux d'avancement (défini par  $\tau = \xi_f / \xi_{\max}$ ) de la réaction, à l'équilibre, lorsqu'on introduit une quantité  $n_0$  de  $\text{PCl}_5$  à 500 K dans un récipient, la pression restant constante et égale à 1,0 bar.
- (a) Comment évolue l'équilibre si l'on augmente la pression de manière isotherme ?  
(b) Que vaut le taux d'avancement à l'équilibre si la pression est portée à 10,0 bar à 500 K ?
- (a) Comment évolue l'équilibre si l'on augmente la température de manière isobare ?  
(b) Que vaut le taux d'avancement à l'équilibre si la température est portée à 800 K et la pression à 1 bar ?

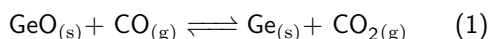
Données (grandeurs standard supposées indépendantes de la température) :

Espèce	$\text{PCl}_{5(g)}$	$\text{PCl}_{3(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-374,9	-287,0	0
$S_m^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	364,5	311,7	223,0

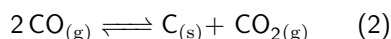
### 3. 7 Réduction du germanium

On considère :

- l'équilibre de réduction du monoxyde de germanium par le monoxyde de carbone où  $K_1^\circ = 0,8$  à 950 K :



- l'équilibre de dismutation du monoxyde de carbone, pour lequel  $K_2^\circ = 2$  à 950 K :



- Dans une enceinte fermée de  $V = 30 \text{ L}$ , maintenue à 950 K, on introduit 10 mol de  $\text{CO}_{(g)}$  après avoir éliminé l'air présent. Calculer la quantité des divers corps présents et les pressions partielles des gaz à l'équilibre.
- On ajoute alors, à 950 K, 5 mol de  $\text{GeO}_{(s)}$ . La réaction (1) se produit-elle ?
- On fait alors varier le volume de l'enceinte à  $T$  fixée. À partir de quel volume l'équilibre (1) est-il établi ?
- En augmentant encore le volume, dans quel sens se déplace l'équilibre (2) ?
- Calculer la pression totale  $P$  ainsi que le volume  $V$  pour lequel le carbone disparaît.

- 
1. Comme  $K_2^\circ = \frac{x(\text{CO}_2)}{x(\text{CO})^2} \frac{P^\circ}{P} = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})^2} \frac{P^\circ V}{RT}$ , en notant  $\xi_{\text{eq}}$  l'avancement à l'équilibre, on doit résoudre :

$$K_2^\circ \frac{RT}{P^\circ V} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{(n_0 - 2\xi_{\text{eq}})^2} \quad (3.36)$$

Un rapide calcul conduit à  $\xi_{\text{eq}} = 4,54 \text{ mol}$ , donc  $n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = \xi_{\text{eq}}$  et  $n(\text{CO}) = 0,93 \text{ mol}$ . On trouve ainsi  $P(\text{CO}_2) = 12,0 \text{ bar}$  et  $P(\text{CO}) = 2,5 \text{ bar}$ .

2. On peut calculer le quotient réactionnel associé à l'équation (1) à l'état initial :  $Q_1 = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO})} = 4,8 > K_1^\circ$ . Donc la réaction ne se produit pas (normalement sens indirect, mais il n'y a pas de germanium solide dans l'enceinte).

3. L'équilibre (1) est établi à condition de vérifier simultanément :

$$K_1^\circ = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO})} \quad \text{et} \quad K_2^\circ = \frac{P(\text{CO}_2)P^\circ}{P(\text{CO})^2} \quad (3.37)$$

conduisant à  $P(\text{CO}) = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} P^\circ = 0,40 \text{ bar}$ ,  $P(\text{CO}_2) = \frac{K_1^{\circ 2}}{K_2^\circ} P^\circ = 0,32 \text{ bar}$ . Or, si l'avancement de la réaction (1) est nul (limite de l'équilibre de (1)),  $P(\text{CO}) = (n_0 - 2\xi_{\text{eq},2}) \frac{RT}{V}$  et  $P(\text{CO}_2) = \xi_{\text{eq},2} \frac{RT}{V}$ , d'où :

$$V = \frac{n_0 RT}{P(\text{CO}) + 2P(\text{CO}_2)} = 0,759 \text{ m}^3 \quad (3.38)$$

4. Si on augmente le volume, comme le quotient de réaction est proportionnel au volume, on déplace l'équilibre dans le sens indirect.

5. Le carbone disparaît lorsque  $\xi_{\text{eq},2} = 0$  pour l'équilibre 2. En notant  $\xi_{\text{eq},1}$  l'avancement de l'équilibre 1, ce dernier doit vérifier :

$$K_1^\circ = \frac{\xi_{\text{eq},1}}{n_0 - \xi_{\text{eq},1}} \implies \xi_{\text{eq},1} = 4,44 \text{ mol} \quad (3.39)$$

La pression en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  doit toujours être la même qu'à la question 3, dans la mesure où les deux équilibres sont vérifiés (mais cette fois-ci c'est le deuxième où l'avancement est nul). Donc  $P_{\text{tot}} = 0,72 \text{ bar} = n_{\text{tot,gaz}} RT/V = (n_0 - \xi_{\text{eq},1} + \xi_{\text{eq},1}) RT/V$ . D'où

$$V = \frac{n_0 RT}{P_{\text{tot}}} = 1,10 \text{ m}^3 \quad (3.40)$$

### 3. 8 Résolution de problème : pollution au mercure

La valeur limite d'exposition au mercure  $\text{Hg}_{(\text{g})}$  dans l'air des locaux de travail est de  $0,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

On casse un thermomètre contenant  $m = 1 \text{ g}$  de mercure liquide  $\text{Hg}_{(\text{l})}$  dans une pièce fermée de volume  $V = 30 \text{ m}^3$  et de température constante  $T = 300 \text{ K}$ . À l'équilibre, la norme est-elle dépassée ?

On donne les grandeurs suivantes, dont les valeurs ont été arrondies pour pouvoir faire rapidement des calculs à la main :

- Enthalpie de vaporisation standard du mercure à  $650 \text{ K}$  :  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(650 \text{ K}) = 6 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

Espèce	$\text{Hg}_{(\text{l})}$	$\text{Hg}_{(\text{g})}$
Entropie molaire standard $S_m^\circ$ à $300 \text{ K}$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	75	175
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$ à $300 \text{ K}$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	28	21

- masse molaire du mercure :  $2 \cdot 10^2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- constante des gaz parfaits :  $R = 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

---

Calculer  $K^\circ(T)$  ( $\iff \Delta_r G^\circ = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à l'aide des données thermo. Vérifier que  $\Delta_r H^\circ$  varie peu avec la température à l'aide de  $\Delta_r C_p^\circ$ , car l'enthalpie de vaporisation est donnée à  $650 \text{ K}$ . En déduire la pression en vapeur de  $\text{Hg}$ , la convertir en  $\text{mg}/\text{m}^3$ , on trouve  $P_{\text{Hg}} = 0,6 \text{ Pa}$ , soit  $48 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Norme dépassée.