

# III

## La transformation chimique



*«Je n'ai jamais trouvé ce que je  
cherchais, mais beaucoup mieux.»*  
JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF  
(1852-1911)

### PLAN DU CHAPITRE

I	Application du premier principe à la transformation chimique . . . . .	4
---	--	---

I.1	Rappel sur l'enthalpie - intérêt pour les transformations isobares . . . . .	4
I.2	Cas d'une transformation chimique en réacteur isobare-isotherme : la chaleur de réaction . . . . .	4
	a - Expression générale . . . . .	4
	b - Caractérisation : sens du transfert thermique . . . . .	5
I.3	Cas d'une transformation chimique en réacteur isobare-adiabatique - tempé- rature de fin de réaction . . . . .	6
	a - Cas général . . . . .	6
	b - Cas des $C_p(\text{produit})$ indépendants de $T$ . . . . .	7
<b>II</b>	<b>Application du second principe à la réaction chimique . . . . .</b>	<b>7</b>
II.1	Quelques rappels essentiels : enthalpie libre de réaction . . . . .	7
II.2	Evolution spontanée des systèmes chimiques - retour sur la fonction potentiel G . . . . .	8
	a - Critère d'évolution - réaction chimique spontanée et création d'en- tropie . . . . .	8
	b - Prévion du sens de réaction . . . . .	9
II.3	L'équilibre chimique . . . . .	11
	a - Expression de $\Delta_r G$ - quotient réactionnel $Q$ - loi d'action de masse . . . . .	11
	b - La constante d'équilibre $K^0$ . . . . .	11
	c - Conséquences . . . . .	12
	d - Variation de $K^0(T)$ avec $T$ : relation de Van't Hoff . . . . .	13
II.4	Cas fondamentaux de l'équilibre chimique . . . . .	13
	a - Equilibre chimique en phase homogène . . . . .	13
	b - Equilibre chimique en phase hétérogène . . . . .	15
II.5	Etat final d'un système : réaction totale ou équilibre . . . . .	15
	a - Réaction non totale : situation d'équilibre chimique . . . . .	15
	b - Réaction totale . . . . .	16
	c - Critère : équilibre ou réaction totale . . . . .	16
<b>III</b>	<b>Optimisation des procédés chimiques . . . . .</b>	<b>16</b>
III.1	Degrés de liberté d'un système à l'équilibre : variance . . . . .	16
	a - Principe de calcul . . . . .	17

	b - Exemples et conséquences . . . . .	17
III.2	Déplacement d'un équilibre : critère . . . . .	19
III.3	Déplacement d'un équilibre par modification de $K^0(T)$ : action de la température - loi de modération sur la température . . . . .	20
III.4	Déplacement d'un équilibre par modification de $Q$ . . . . .	21
	a - Influence de la pression : loi de Le Châtelier (loi de modération sur la pression) . . . . .	21
	b - Influence d'un ajout de constituant gazeux (hors programme) . . .	22
III.5	Exercices résolus . . . . .	24
	a - Exercice 1 : . . . . .	24
	b - Exercice 2 : . . . . .	24

---

Ce chapitre propose d'appliquer les premier et second principes à la réaction chimique. L'utilisation du second principe sera l'occasion de revenir sur la fonction potentiel  $G$  des réactions isobares-isothermes. L'objectif est ici double, avec une première partie consacrée à l'étude de l'équilibre des systèmes chimiques, et une seconde qui examinera si des paramètres comme pression, température et composition sont susceptibles de le modifier ; on parlera de "déplacement d'équilibre" ; ainsi, la connaissance des éventuelles variables d'influence peut être mise à profit dans **l'optimisation des procédés de synthèse chimique**. Les énoncé

## I Application du premier principe à la transformation chimique

### I.1 Rappel sur l'enthalpie - intérêt pour les transformations isobares

Supposons un système  $\Sigma$  subissant une transformation ( $1 \rightarrow 2$ ) isobare. On a d'après le 1<sup>er</sup> principe :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 = Q_p + W = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$\text{soit : } (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = Q_p \implies \Delta H_{1 \rightarrow 2} = Q_p$$

Lors d'une transformation effectuée à pression constante, la chaleur échangée avec l'extérieur est donnée par :

$$Q_p = \Delta H_P(1 \rightarrow 2) = H_P(2) - H_P(1)$$

INTÉRÊT POUR L'ÉTUDE DES SYSTÈMES CHIMIQUES : la pression étant très souvent fixée à la pression atmosphérique lors de transformations chimiques, la fonction enthalpie constitue la fonction d'intérêt pour l'étude des échanges de chaleur entre un système chimique et l'extérieur.

### I.2 Cas d'une transformation chimique en réacteur isobare-isotherme : la chaleur de réaction

#### a - Expression générale

On considère le système fermé  $\Sigma$ , siège d'une réaction chimique, constitué des réactifs et produits de celle-ci, ainsi que **du réacteur**, l'ensemble évoluant à **pression et température constantes** :

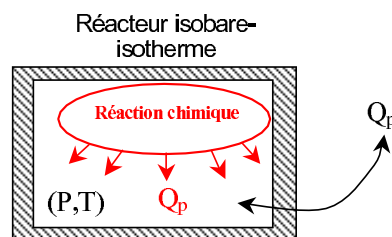
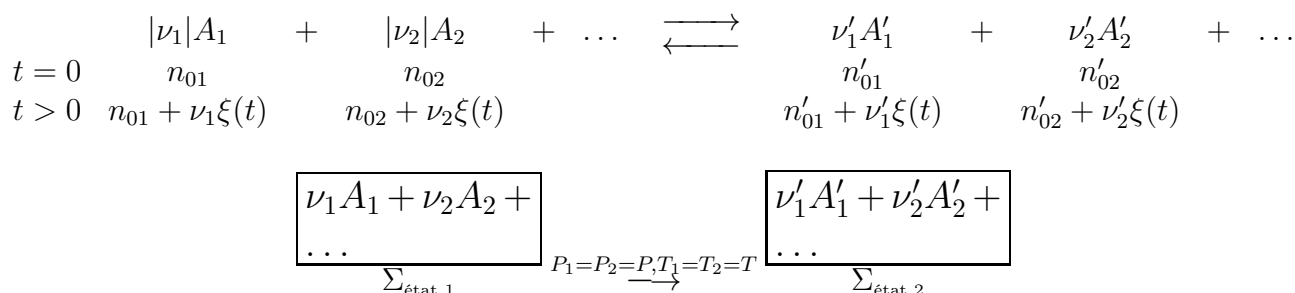


FIGURE III.1 – Transformation chimique en réacteur isobare-isotherme



HYPOTHÈSE : on suppose une réaction d'avancement  $\xi$

Par hypothèse le réacteur est isobare et isotherme soit  $(P, T) = \text{cstes}$  donc :

$$dH_{P,T} = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} \cdot d\xi = \Delta_r H \cdot d\xi$$

donc :

$$\Delta H_{P,T} = \int_{\xi=0}^{\xi(t)} \Delta_r H(P, T) \cdot d\xi$$

Sachant que  $H$  ne dépend que de  $T$  pour un gaz parfait (Seconde loi de Joule cf MPSI) et une phase condensée (cf MPSI également), il vient avec une assez bonne approximation :  $\Delta_r H(P, T) \simeq \Delta_r H^0(T)$  ( condition standard  $P = P^0$ ) pour tous les systèmes chimiques donc :

$$\Delta H_{P,T}(\xi(t)) \simeq \Delta_r H^0(T) \int_{\xi=0}^{\xi(t)} d\xi = \Delta_r H^0(T) \cdot \xi(t)$$

Ainsi, la chaleur de réaction à pression et température constantes pour un avancement  $\xi(t)$  s'écrit :

$$\Delta H_{P,T}(\xi(t)) = Q_P(\xi(t)) = \Delta_r H^0(T) \cdot \xi(t)$$

### b - Caractérisation : sens du transfert thermique

Dans le cas d'une transformation évoluant en sens "❶" (sens direct), soit  $\xi(t > 0) > 0$ , on déduit de la relation précédente que :

- Si  $\Delta_r H^0 > 0$  alors  $Q_P(\xi(t)) > 0 \implies$  le système "**réclame**" de la chaleur à l'extérieur pour un avancement  $\xi(t > 0) > 0$  donc la **réaction est endothermique**



- Si  $\Delta_r H^0 < 0$  alors  $Q_P(\xi(t)) < 0 \Rightarrow$  le système **cède** de la chaleur à l'extérieur pour un avancement  $\xi(t > 0) > 0$  donc la **réaction est exothermique**

EXEMPLE :  $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \quad \Delta_r H^0 = -95,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Si  $\Delta_r H^0 = 0$  alors  $Q_P(\forall \xi(t)) = 0 \Rightarrow$  le système **ne cède ni ne réclame** de chaleur à l'extérieur donc la **réaction est athermique**

EXEMPLE :  $NaBr \longrightarrow Na^+ + Br^- \quad \Delta_r H^0 \simeq 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

### I.3 Cas d'une transformation chimique en réacteur isobare-adiabatique - température de fin de réaction

#### a - Cas général

HYPOTHÈSES :

- Le système est le réacteur et tout son contenu.
- Transformation est isobare  $\rightarrow \Delta H = Q_p$
- Réacteur adiabatique  $\rightarrow \Delta H = Q_p = 0$
- On prendra une réaction non athermique :  $\Delta_r H^0 \neq 0$

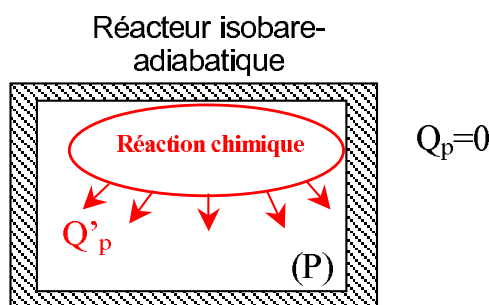


FIGURE III.2 – Transformation chimique en réacteur isobare-adiabatique

CONSÉQUENCE : le réacteur étant adiabatique  $\Delta H = 0 \Rightarrow$  la totalité de la chaleur échangée par la réaction sert à échauffer ou refroidir les produits de réaction **dans le réacteur**, soit :

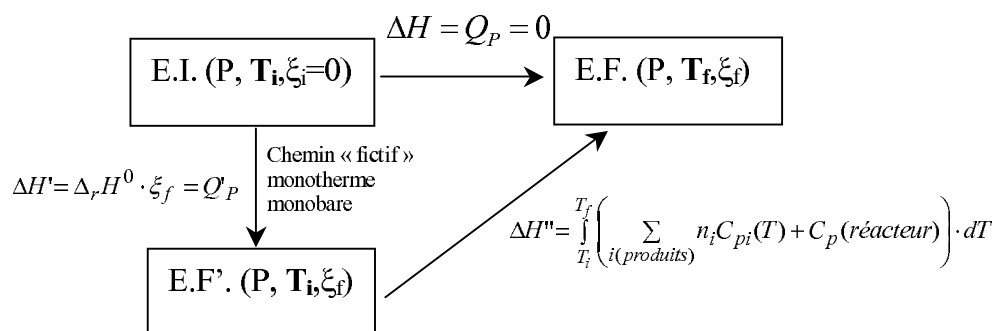
$$\Delta H' = Q'_p = \Delta_r H^0(T) \cdot \xi_f$$

Ceci est résumé dans le schéma ci-dessous dans lequel on fait intervenir un état intermédiaire EF' :

On en déduit en exploitant le cycle ci-dessus que :

$$\Delta H = \Delta H' + \Delta H'' = 0$$

soit :



$$\Delta_r H^0 \cdot \xi_f + \int_{T_i}^{T_f} \left( \sum_{i \text{ produits}} n_i C_{p_i}(T) + C_{p_{\text{réacteur}}} \right) \cdot dT = 0$$

La résolution de cette équation conduit à l'obtention de la température  $T_f$  atteinte par les produits réactionnels ainsi que le réacteur (cf TD : calcul d'une température de flamme)

### b - Cas des $C_p(\text{produit})$ indépendants de $T$

Si les  $C_{p_i}$  sont indépendants de la température, l'intégrale précédente se calcule immédiatement, et la relation devient :

$$\Delta_r H^0 \cdot \xi_f + \left( \sum_{i \text{ produits}} n_i C_{p_i} + C_{p_{\text{réacteur}}} \right) \cdot (T_f - T_i) = 0$$

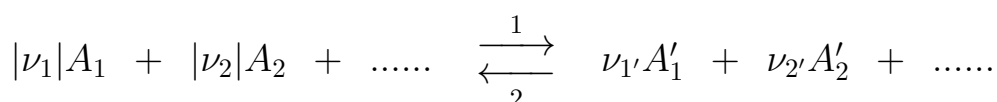
soit :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^0 \cdot \xi_f}{\left( \sum_{i \text{ produits}} n_i C_{p_i} + C_{p_{\text{réacteur}}} \right)}$$

## II Application du second principe à la réaction chimique

### II.1 Quelques rappels essentiels : enthalpie libre de réaction

Soit le système chimique «générique», siège de la réaction chimique suivante :



On a :

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \left[ \sum_i \nu_i \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)}_{\mu_i = G_i} \right] d\xi$$

soit à  $(P, T) = \text{cstes}$  :

$$dG_{P,T} = \left[ \sum_i \nu_i \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)}_{\mu_i = G_i} \right] d\xi$$

que l'on note :

$$\boxed{dG_{P,T} = \Delta_r G \cdot d\xi} \quad (\text{III.1})$$

avec **l'enthalpie libre de réaction** que l'on définit donc par :

$$\boxed{\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_i = \sum_i \nu_i \mu_i} \quad (\text{III.2})$$

Par ailleurs, nous pouvons écrire avec le jeu de variables  $(P, T, \xi)$  :

$$\boxed{dG_{P,T} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right) \cdot d\xi} \quad (\text{III.3})$$

En rapprochant les relations III.1 et III.3 on obtient la définition suivante de l'enthalpie de réaction :

$$\boxed{\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T}} \quad (\text{III.4})$$

## II.2 Evolution spontanée des systèmes chimiques - retour sur la fonction potentiel G

### a - Critère d'évolution - réaction chimique spontanée et création d'entropie

HYPOTHÈSE : évolution **spontanée** d'un système chimique à température  $T$  et pression  $P$  homogènes  $\Rightarrow$  **irréversible** et donc  $\delta S^C > 0$

IDÉE : on souhaite dégager un critère de prévision d'évolution des réactions.

Reprenons le calcul de la différentielle de  $G$  à partir de sa définition :



$$dG = d(H - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = \delta Q - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$$

avec le second principe pour une transformation spontanée :  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\delta S^C}_{>0} \implies \delta Q = TdS - T\delta S^C$   
on obtient :

$$dG = TdS - T\delta S^C + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT - T\delta S^C$$

donc :

$$dG = VdP - SdT - T\delta S^C$$

En identifiant ceci de l'expression déjà établie  $dG = VdP - SdT + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = VdP - SdT + \Delta_r G \cdot d\xi$   
on obtient :

$$T \underbrace{\delta S^C}_{>0} = -\Delta_r G \cdot d\xi = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \cdot d\xi > 0$$

on dégage finalement le critère d'évolution des systèmes chimiques avec :

$$\Delta_r G \cdot d\xi = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \cdot d\xi < 0 \Leftrightarrow \text{le système évolue}$$

CAS PARTICULIER IMPORTANT : pour le cas des réactions isobares-isothermes, on rappelle que  $dG_{P,T} = \Delta_r G \cdot d\xi$ , on retrouve le caractère de potentiel thermodynamique de la fonction  $G$  pour cette classe de transformation, et le critère d'évolution devient alors :

$$dG_{P,T} = \Delta_r G \cdot d\xi = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \cdot d\xi < 0 \Leftrightarrow \text{le système évolue}$$

CONCLUSION : la réaction chimique est à l'origine de la création d'entropie.

### b - Prédiction du sens de réaction

Si le système est susceptible d'évoluer, on doit avoir  $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ , ce qui permet d'envisager les cas de figure suivants :

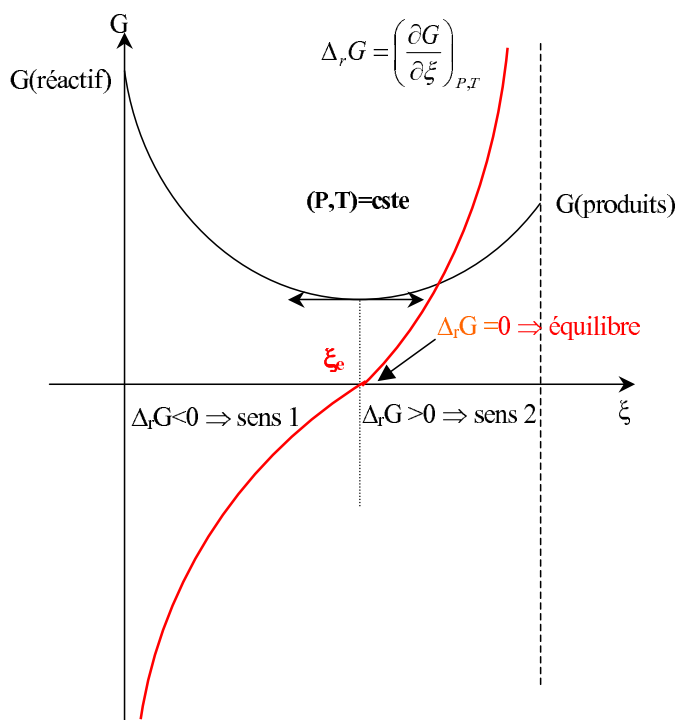
◇ Si  $\Delta_r G < 0$  alors il faut  $d\xi > 0$  pour avoir  $\Delta_r G d\xi < 0 \rightarrow$  évolution en sens ❶

◇ Si  $\Delta_r G > 0$  alors il faut  $d\xi < 0$  pour avoir  $\Delta_r G d\xi < 0 \rightarrow$  évolution en sens ②

◇ Si  $\Delta_r G = 0$  soit  $\delta S^C = 0 \rightarrow$  le système est en équilibre chimique  $\forall d\xi$

ILLUSTRATION GRAPHIQUE :

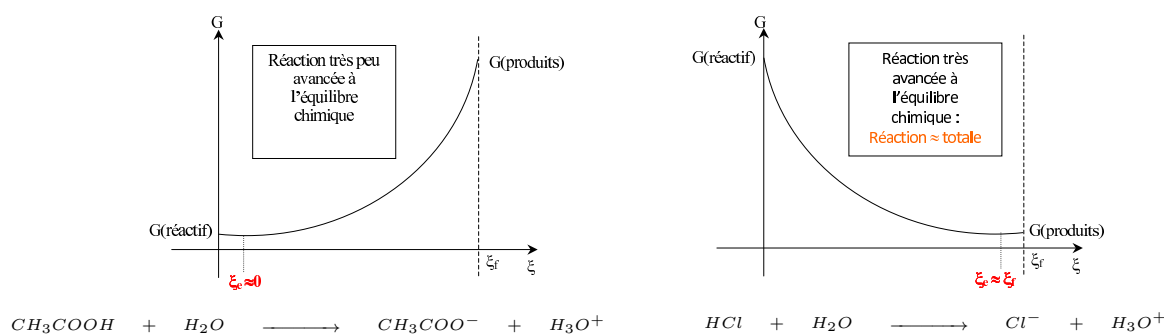
Hypothèse :  $(P, T) = \text{cstes}$  Critère évol.!!!!  $\Rightarrow dG_{P,T} = \Delta_r G \cdot d\xi < 0$



### A retenir :

La connaissance de  $\Delta_r G$  permet de prévoir complètement le comportement du système (sens d'évolution ou équilibre).

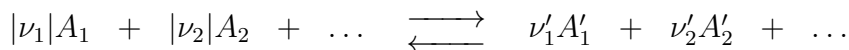
**Cas particuliers :** Dans le cas de réactions très peu avancées (mise en solution acide faible) ou au contraire quasi-totales (mise en solution acide fort), le profil énergétique devient :



### II.3 L'équilibre chimique

#### a - Expression de $\Delta_r G$ - quotient réactionnel $Q$ - loi d'action de masse

On reprend ici la réaction générique d'équation bilan :



**NB :** on rappelle que  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

L'enthalpie libre de réaction s'écrit par définition :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_i^0 + RT \ln a_i] = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i}$$

soit :

$$\Delta_r G = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^0}_{=\Delta_r G^0(T)} + RT \ln \Pi_i a_i^{\nu_i}$$

avec  $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{a_1^{\nu'_1} \times a_2^{\nu'_2} \times \dots}{a_1^{|\nu_1|} \times a_2^{|\nu_2|} \times \dots}$$

On pose le **quotient réactionnel  $Q$**  :

$$Q = \Pi_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_1^{\nu'_1} \times a_2^{\nu'_2} \times \dots}{a_1^{|\nu_1|} \times a_2^{|\nu_2|} \times \dots}$$

d'où finalement :

$$\Delta_r G(T, \xi) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q(\xi) \quad \text{loi d'action de masse}$$

#### b - La constante d'équilibre $K^0$

En situation d'équilibre du système chimique, on a

$$\Delta_r G(T, \xi_e) = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G^0 + RT \ln \underbrace{Q(\xi_e)}_{=K^0} = 0$$

avec  $Q_e = Q(\xi_e)$  quotient réactionnel en situation d'équilibre appelée **constante d'équilibre** du système chimique et notée  $K^0(T)$ .

Soit à retenir :

$$\text{Equilibre du système chimique} \Leftrightarrow \Delta_r G^0(T) + RT \ln K^0(T) = 0$$

avec  $K^0(T) = \prod_i a_{i_{\text{equil}}}^{\nu_i}$

**Exemple :**

mise en solution d'un acide faible  $\Rightarrow$  :  $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$\text{donc : } K^0 = \prod_i a_{i_{\text{equil}}}^{\nu_i} = \frac{\frac{[H_3O^+]_e}{C^0} \times \frac{[A^-]_e}{C^0}}{\frac{[AH]_e}{C^0} \cdot \underbrace{a_{\text{solv}_e}}_{=1}} \quad C^0=1 \text{ mol.L}^{-1} \quad \frac{[H_3O^+]_e \times [A^-]_e}{[AH]_e} = K_a$$

(constante d'acidité du couple  $AH/A^-$ )

### c - Conséquences

i) Calcul de  $K^0(T)$  (**relation fondamentale!!!**)

D'après ce qui précède on a à l'équilibre :  $\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0$ , ce qui entraîne les deux relations importantes suivantes :

$$K^0(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}} = f(T)!!!!$$

#### Remarque II-1:

La constante d'équilibre  $K^0(T)$  ne dépend que de la température  $T$ .

ii) Nouvelle écriture de  $\Delta_r G$  - retour sur le sens d'évolution (**relation fondamentale!!!**)

En situation d'équilibre,  $\Delta_r G = 0$  soit :  $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$

donchors d'équilibre, on peut écrire :

$$\Delta_r G(T, \xi) = RT \ln \frac{Q(\xi)}{K^0(T)}$$

INTERPRÉTATION :

- ◇  $Q(\xi) < K^0(T)$  "trop de réactifs"  $\Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow$  la réaction se fait en sens ❶
- ◇  $Q(\xi) > K^0(T)$  "trop de produits"  $\Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow$  la réaction se fait en sens ❷

**d - Variation de  $K^0(T)$  avec  $T$  : relation de Van't Hoff**

On a :

$$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}$$

soit :

$$\frac{d[\ln K^0(T)]}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[ \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right]$$

ce qui devient compte tenu de la seconde relation de Gibbs-Helmoltz<sup>1</sup> :  $\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$

$$\frac{d[\ln K^0(T)]}{dT} = +\frac{1}{RT^2} \Delta_r H^0(T)$$

 Relation de Van't Hoff

**Interprétation :**

HYPOTHÈSE : on part d'un **système à l'équilibre** :

- ◇ Si la réaction est endothermique, c'est à dire  $\Delta_r H^0(T) > 0$  :  
si  $T \nearrow$  alors  $K^0(T) \nearrow$  la réaction évolue donc en sens ❶ en direction du nouvel équilibre et inversement
- ◇ Si la réaction est exothermique, c'est à dire  $\Delta_r H^0(T) < 0$  :  
si  $T \nearrow$  alors  $K^0(T) \searrow$  la réaction évolue donc en sens ❷ et inversement
- ◇ Si la réaction est athermique, c'est à dire  $\Delta_r H^0(T) = 0$  alors la température est sans effet sur l'équilibre.

INTÉRÊT : si  $K^0(T_1)$  est connu, alors on peut facilement calculer  $K^0(T_2)$  par intégration de la relation de Van't Hoff en considérant  $\Delta_r H^0 \simeq cste$  sur le domaine de température  $[T_1, T_2]$  (approximation d'Ellingham) :

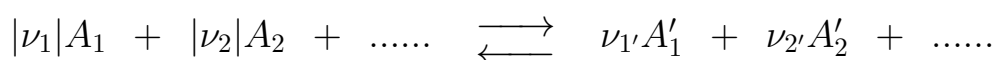
$$\int_{T_1}^{T_2} d(\ln K^0(T)) \simeq \frac{\Delta_r H^0(T)}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \implies \ln \frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} \simeq \frac{\Delta_r H^0}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

**II.4 Cas fondamentaux de l'équilibre chimique****a - Equilibre chimique en phase homogène**

Considérons le système suivant en équilibre :

---

1. cf chapitre II

**Deux cas :**◇ Réaction en phase gaz :

Le potentiel chimique d'un constituant  $i$  quelconque du système en phase gaz s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad \text{avec } P_i \text{ pression partielle de } i$$

soit une activité :  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

La condition d'équilibre en phase gaz s'écrit donc :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{\left(\frac{P_{1'}}{P^0}\right)^{\nu_{1'}} \times \left(\frac{P_{2'}}{P^0}\right)^{\nu_{2'}} \dots}{\underbrace{\left(\frac{P_1}{P^0}\right)^{|\nu_1|} \times \left(\frac{P_2}{P^0}\right)^{|\nu_2|} \dots}_{K^0(T)}} = 0$$

ou encore en posant  $P_i = x_i \cdot P$ , avec  $x_i = \frac{n_i}{n_t}$  fraction molaire de l'espèce gazeuse "i" :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{x_{1'}^{\nu_{1'}} \times x_{2'}^{\nu_{2'}}}{\underbrace{x_1^{|\nu_1|} \times x_2^{|\nu_2|}}_{K_x}} \times \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\Delta \nu_g} = 0$$

avec :  $\Delta_g \nu = \nu_{1'} + \nu_{2'} + \dots - |\nu_1| - |\nu_2| - \dots$

◇ Réaction en solution aqueuse :

On rappelle l'expression du potentiel chimique pour un composé soluté  $i$  :

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{C_i}{C^0}$$

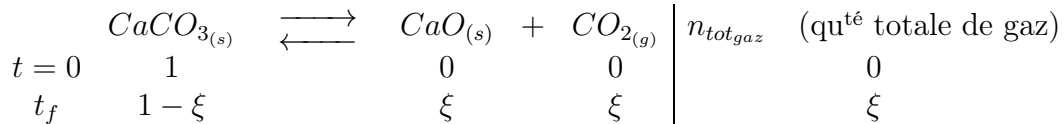
soit une activité :  $a_i = \frac{C_i}{C^0}$  avec  $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

La démarche est identique au cas précédent, et on obtient la relation suivante :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln \underbrace{\frac{C_1^{\nu_1'} \times C_2^{\nu_2'}}{C_1^{|\nu_1|} \times C_2^{|\nu_2|}}}_{+K_c(T)} = 0$$

### b - Equilibre chimique en phase hétérogène

Sur l'exemple de la dissociation du carbonate de calcium : 2 phases solides et 1 phase gaz :



La condition d'équilibre «générique» s'écrit :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_{CaO} \times a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}} = 0$$

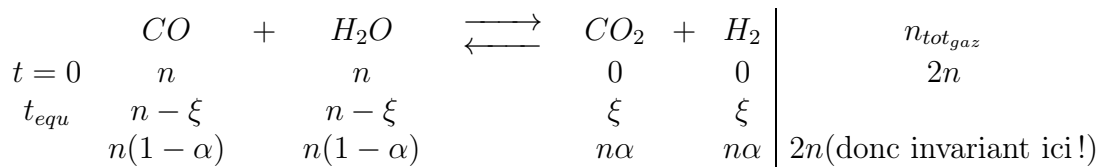
soit :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2}(\xi_e)}{P^0} = 0$$

## II.5 Etat final d'un système : réaction totale ou équilibre

### a - Réaction non totale : situation d'équilibre chimique

On considère la réaction en phase gaz à  $T = 1100 \text{ K}$  dite "réaction du gaz à l'eau" d'équation bilan :



en introduisant  $\alpha$  le rendement de la réaction, où taux de conversion avec :  $0 \leq \alpha = \frac{\xi}{n} \leq 1$

D'après les tables on tire :  $\begin{cases} \Delta_r H^0 = -41,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_r S^0 = -42 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{cases}$

En approximation d'Ellingham :  $\Delta_r G^0(1100) = -41200 + 42 \cdot T \stackrel{1100 \text{ K}}{=} 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

soit :  $K^0(1100 \text{ K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(1100)}{R \times 1100}} = 0,58$

La constante d'équilibre s'exprime par :

$$K^0(T) = \frac{\frac{P(\text{CO}_2)}{P^0} \frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}}{\frac{P(\text{CO})}{P^0} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}} = K_x \cdot \left( \frac{P}{P^0} \right)^{\overbrace{\Delta \nu_g}^{=0}} = \frac{\left( \frac{n\alpha}{2n} \right) \cdot \left( \frac{n\alpha}{2n} \right)}{\left( \frac{n(1-\alpha)}{2n} \right) \cdot \left( \frac{n(1-\alpha)}{2n} \right)} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

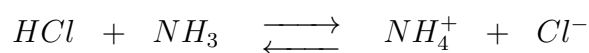
soit :

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^0}}{1 + \sqrt{K^0}} = 0,43$$

**Conclusion :**  $\alpha < 1$  la réaction est non totale. On parle naturellement **d'équilibre chimique**.

### b - Réaction totale

On considère la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'ammoniaque :



On donne  $pK_a(\text{HCl}/\text{Cl}^-) = -6,3$  et  $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

L'expression de la constante d'équilibre donne :

$$K^0 = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}][\text{NH}_3]} = \frac{K_a(\text{HCl}/\text{Cl}^-)}{K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)} = \frac{10^{6,3}}{10^{-9,2}} = 10^{15,5}$$

Le taux de conversion  $\alpha$  (calcul identique à celui mené pour la réaction précédente) donne :

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^0}}{1 + \sqrt{K^0}} \simeq 1$$

**Conclusion :** la réaction est totale.

### c - Critère : équilibre ou réaction totale

D'après ce qui précède, on retiendra le critère de caractérisation de l'équilibre :

**à retenir**

- ◇  $K^0 \ll 10^{-4}$  réaction très peu avancée
- ◇  $10^{-4} < K^0 < 10^4$  réaction équilibrée
- ◇  $K^0 > 10^4$  réaction totale

## III Optimisation des procédés chimiques

### III.1 Degrés de liberté d'un système à l'équilibre : variance



### a - Principe de calcul

**Rappel** : les variables de Gibbs  $(P, T, x_i)$  sont les variables intensives caractérisant l'équilibre du système chimique (cf chapitre I). Si le système est polyphasique  $\Rightarrow$  on tient compte des  $x_i$  dans chaque phase :

Le jeu complet de variables devient :  $(P, T, \{x_i\}_{\varphi_1}, \{x_i\}_{\varphi_2}, \dots)$

QUESTION : combien de paramètres intensifs peut-on librement fixer pour que le système fixe tous les autres une fois l'équilibre établi ?

RÉPONSE : ce nombre de  $\delta$  de liberté est donné par **la variance  $v$** .

#### Définition III-1: VARIANCE D'UN ÉQUILIBRE

La variance est le nombre de paramètres intensifs que l'opérateur peut fixer librement pour que l'équilibre chimique puisse exister. Une fois ces paramètres intensifs libres fixés, les autres prendront naturellement leur valeur à l'équilibre une fois ce dernier atteint.

MÉTHODE DE CALCUL : on appelle :

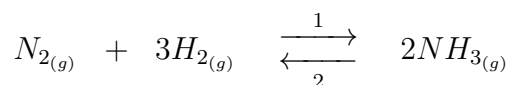
$$\left[ \begin{array}{l} X = \left( (P, T, \{x_i\}_{\varphi_1}, \{x_i\}_{\varphi_2}, \dots) \right) \text{ nombre total de paramètres intensifs du système} \\ Y = \left( (\sum_i x_i = 1)_{\varphi_1}, (\sum_i x_i = 1)_{\varphi_2}, \dots, \text{loi équilibre } \Delta_r G = 0 \right) \text{ nombre total de relations entre paramètres intensifs du système} \end{array} \right]$$

La variance  $v$  est donc définie par :  $v = X - Y$

ATTENTION : dans le cas où la réaction se déroule en phase condensée, la pression est sans effet sur l'équilibre chimique ; il convient donc de la retirer du recensement des paramètres intensifs du système.

### b - Exemples et conséquences

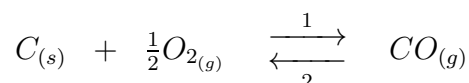
#### ❶ En phase gaz : équilibre à $v > 2$



$$\text{On a : } \left[ \begin{array}{l} X = \left( P, T, (x_{N_2}, x_{H_2}, x_{NH_3}) \right) = 5 \\ Y = \left( \sum_i x_i = 1, \text{loi équilibre} \right) = 2 \end{array} \right]$$

$v = 5 - 2 = 3$  donc l'équilibre est fixé si 3 paramètres d'état intensifs sont fixés, par exemple :  $P$ ,  $T$  et  $x_{N_2}$  la composition initiale.

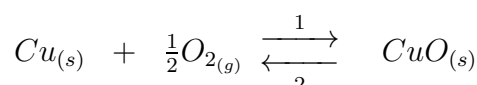
② En phase hétérogène solide/gaz avec 1 phase solide : équilibre divariant  $v = 2$



$$\text{On a : } \begin{cases} X = (P, T, (x_C, x_{O_2}, x_{CO})) = 5 \\ Y = (\sum_i x_{i_s} = 1, \sum_i x_{i_g} = 1, \text{loi équilibre}) = 3 \end{cases}$$

$v = 5 - 3 = 2$  donc l'équilibre est fixé si 2 paramètres d'état intensifs sont fixés, par exemple la pression  $P$  et la température  $T$ .

③ En phase hétérogène solide/gaz avec 2 phases solides : équilibre monovariant  $v = 1$



$$\text{On a : } \begin{cases} X = (P, T, (x_{Cu(\varphi_{sol1})}, x_{O_2}, x_{CuO(\varphi_{sol2})})) = 5 \\ Y = (\sum_i x_{i_{\varphi_{sol1}}} = 1, \sum_i x_{i_{\varphi_{sol2}}} = 1, \sum_i x_{i_g} = 1, \text{loi équilibre}) = 4 \end{cases}$$

$v = 5 - 4 = 1$  donc l'équilibre est fixé si 1 seul paramètre d'état intensif est fixé, par exemple la température  $T$ .

CONSÉQUENCES : RUPTURE OU DÉPLACEMENT D'ÉQUILIBRE ? :

- Dans un **équilibre monovariant**  $v = 1$ , si on fixe par exemple  $T$ , alors toute modification d'un autre paramètre, par exemple  $P$  entrainera une rupture d'équilibre (hors programme).

**Exemple :** réaction ③ ci-dessous à  $T$  fixée.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \left( \frac{P}{P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = RT \ln \left( \frac{P_{O_2}(\text{equ})}{P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On impose  $P_{O_2} > P_{O_2}(\text{equ}) \implies \Delta_r G < 0 \implies$  réaction sens 1 jusqu'à  $\xi_f = 1$

On impose  $P_{O_2} < P_{O_2}(\text{equ}) \implies \Delta_r G > 0 \implies$  réaction sens 2 jusqu'à  $\xi_f = 0$

- Dans un équilibre divariant ( $v = 2$ ) si on fixe par exemple  $T$ , alors toute modification d'un autre paramètre, par exemple la pression partielle d'un des gaz entrainera un déplacement d'équilibre vers une nouvelle situation d'équilibre.

**Exemple** : réaction ❷ ci-dessous à  $T$  fixée et on part de l'équilibre, soit

$$\begin{cases} P_{CO} = P_{CO}(equ.) \\ P_{CO_2} = P_{CO_2}(equ.) \end{cases}.$$

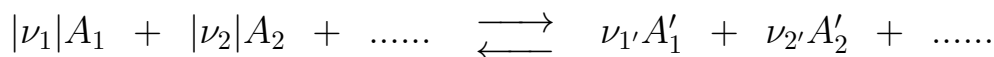
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \frac{P_{CO}}{P^0} \cdot \left( \frac{P^0}{P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = RT \ln \frac{P_{CO}}{P_{CO}(equ.)} \cdot \left( \frac{P_{O_2}(equ.)}{P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On impose  $P_{CO} < P_{CO}(equ.) \implies \Delta_r G < 0 \implies$   
réaction sens 1 jusqu'à un **nouvel équilibre** et  $P_{O_2} \downarrow$

On impose  $P_{CO} > P_{CO}(equ.) \implies \Delta_r G > 0 \implies$   
réaction sens 2 jusqu'à un **nouvel équilibre** et  $P_{O_2} \uparrow$

### III.2 Déplacement d'un équilibre : critère

Considérons un équilibre chimique quelconque :



HYPOTHÈSE : le système est à l'équilibre et on modifie un paramètre intensif  $x_i$ ,  $P_i$  ou  $T$ .

CONSÉQUENCE : le système bascule hors d'équilibre avec :

$$\Delta_r G_E = 0 \implies \Delta_r G_{HE} = \underbrace{\Delta_r G_E}_{=0} + d(\Delta_r G)$$

donc :

$$\Delta_r G_{HE} = d(\Delta_r G)$$

Par ailleurs, la réaction chimique est à l'origine de la création d'entropie avec :

$$T\delta S^C = -\Delta_r G_{HE} \cdot d\xi$$

soit :

$$\delta S^C \sim -\Delta_r G_{HE} \cdot d\xi = -d(\Delta_r G) \cdot d\xi > 0$$

soit le **critère d'évolution** :

$$d(\Delta_r G) \cdot d\xi < 0 \quad \text{critère de déplacement d'un équilibre}$$

Ainsi, on peut tirer les règles d'évolution suivantes :

- si  $d(\Delta_r G) < 0$  alors  $d\xi > 0$  le système évolue en sens ❶.
- si  $d(\Delta_r G) > 0$  alors  $d\xi < 0$  le système évolue en sens ❷.

### III.3 Déplacement d'un équilibre par modification de $K^0(T)$ : action de la température - loi de modération sur la température

HYPOTHÈSES : on suppose le système à  $(P, \{x_i\}) = \text{cstes}$ . On modifie de  $dT$  la température.

CONSÉQUENCES : d'après la loi de Van't Hoff, l'équilibre est déplacé vers une autre valeur de  $K(T)$  :

Appliquons le critère d'évolution :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln Q$$

soit :

$$d(\Delta_r G) = \frac{\partial (\Delta_r G^0 + RT \cdot \ln Q)}{\partial T} \cdot dT$$

$$d(\Delta_r G) = \underbrace{\frac{d\Delta_r G^0}{dT}}_{=-\Delta_r S^0} \cdot dT + R \cdot \ln Q \cdot dT = (-\Delta_r S^0 + R \ln Q) \cdot dT$$

$$\text{or } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 \longrightarrow \Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0}{T} - \frac{\Delta_r G^0}{T}$$

donc :

$$d(\Delta_r G) = \left( -\frac{\Delta_r H^0}{T} + \underbrace{\frac{\Delta_r G^0}{T} + R \ln Q}_{=0 \text{ car } Q = K^0(T)} \right) \cdot dT$$

donc le **critère d'évolution** devient :

$$d(\Delta_r G) \cdot d\xi < 0 \implies -\frac{\Delta_r H^0}{T} \cdot dT \cdot d\xi < 0$$

et donc :

$$\boxed{\Delta_r H^0 \cdot dT \cdot d\xi > 0}$$

INTERPRÉTATION - LOI DE "MODÉRATION" : supposons une augmentation de température soit  $dT > 0$ . On a :

- Si  $\Delta_r H^0 > 0 \implies d\xi > 0 \implies$  **réaction en sens ❶** i.e. dans le sens endothermique pour faire "baisser" T
- Si  $\Delta_r H^0 < 0 \implies d\xi < 0 \implies$  **réaction en sens ❷** i.e. dans le sens endothermique pour faire "baisser" T

**NB** : une diminution de température provoque les effets inverses!!!

CONCLUSION : la réaction évolue pour compenser la "contrainte"!!! (principe de modération)

**NB** : ces résultats rejoignent totalement ceux déduits de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d[\ln K(T)]}{dT} = +\frac{1}{RT^2}\Delta_r H^0(T)$$

### III.4 Déplacement d'un équilibre par modification de $Q$

#### a - Influence de la pression : loi de Le Châtelier (loi de modération sur la pression)

La constante d'équilibre  $K(T)$  est une fonction de la seule variable  $T$  ; cependant, bien que ne modifiant pas la valeur de cette constante, la pression peut jouer un rôle indirect, et influencer la composition du système. On suppose dans le paragraphe qui suit que **la température  $T$  est maintenue constante**.

APPROCHE QUALITATIVE :

HYPOTHÈSE : on suppose la température  $T$  fixée.

Discussion de deux cas :

- Lorsque le système chimique total est en phase condensée (solide ou liquide), le potentiel chimique est indépendant de la pression. La condition d'équilibre chimique :

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) = 0$$

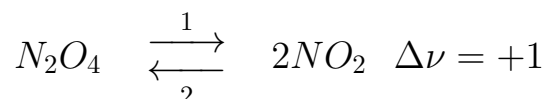
associée à la réaction ne dépend donc pas de la pression.

- Lorsque le système chimique est en phase gaz ou comporte des phases gaz, la constante d'équilibre peut s'écrire :

$$K^0(T) = K_x \times \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\Delta \nu_g}$$

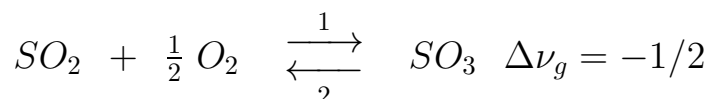
A  $T = cste$ , on a  $K^0(T) = cste$  donc si  $P$  est modifiée,  $K_x$  varie nécessairement, et la composition du système évolue donc. Le signe de  $\Delta \nu_g$  va d'ailleurs gouverner cette évolution. Illustrons ceci sur deux exemples :

- Si  $\Delta \nu_g > 0$  :



Dans ce cas de figure, une augmentation de  $P$  entraîne que  $\left(\frac{P}{P^0}\right)^{\Delta \nu_g}$  croît ce qui impose une **décroissance** de  $K_x$ , la réaction évolue donc en sens ② pour retrouver la situation d'équilibre.

- Si  $\Delta\nu_g < 0$  :



Cette fois-ci, d'une augmentation de  $P$  découle une décroissance de  $P^{\Delta\nu_g}$ , ce qui impose une **croissance** de  $K_x$ , la réaction évolue donc en sens **❶** pour retrouver la situation d'équilibre.

- Si  $\Delta\nu_g = 0$  : la pression est sans effet sur l'équilibre.

#### APPROCHE FORMELLE PAR LE CRITÈRE D'ÉVOLUTION :

HYPOTHÈSE : on fixe la température  $T = cste$  et on modifie  $P$

Si le système passe hors d'équilibre alors  $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K_x \left( \frac{P}{P^0} \right)^{\Delta\nu_g} \neq 0$ .

La variation de  $\Delta_r G$  s'écrit :  $d(\Delta_r G) = \frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \cdot dP = RT \cdot d(\ln P^{\Delta\nu_g})$

$$d(\Delta_r G) = RT \Delta\nu_g \frac{dP}{P}$$

ainsi le critère d'évolution s'écrit :

$$d\Delta_r G \cdot d\xi = +\Delta\nu_g \cdot RT \frac{dP}{P} \cdot d\xi < 0 \quad \text{donc : } \boxed{\Delta\nu_g \cdot dP \cdot d\xi < 0}$$

#### INTERPRÉTATION (LOI DE MODÉRATION DE LE CHATELIER) :

- si  $\Delta\nu_g > 0$  alors une augmentation de pression, soit  $dP > 0$  entraîne  $d\xi < 0 \Rightarrow$  le système évolue en sens **❷** afin de faire "baisser" la pression, et inversement.
- si  $\Delta\nu_g < 0$  alors une augmentation de pression, soit  $dP > 0$  entraîne  $d\xi > 0 \Rightarrow$  le système évolue en sens **❶** afin de faire "baisser" la pression, et inversement.
- si  $\Delta\nu_g = 0$  alors toute valeur de  $dP$  entraîne  $d\xi = 0 \Rightarrow$  le système est insensible aux variations de la pression.

### **b - Influence d'un ajout de constituant gazeux (hors programme)**

#### ■ Constituant actif (participant à la réaction)

Considérons un **système gazeux** (ou bien un système hétérogène contenant une phase gaz puisque seules les activités des espèces gazeuses interviennent dans le calcul du quotient réactionnel)  $(P, T) = cstes$ .

Supposons que l'on ajoute une quantité  $dn_j$  d'un constituant  $A_j$ .

On a :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

A  $(P, T)$  constants, on obtient par différenciation de cette dernière relation :

$$d\Delta_r G = RT \frac{dQ}{Q} \quad \text{avec } Q = \prod_i \left( \frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i}$$

En introduisant la pression partielle de chaque constituant  $i$ , soit  $P_i = \frac{n_i}{n}P$ , on a :

$$Q = \prod_i n_i^{\nu_i} \left( \frac{P}{nP^0} \right)^{\nu_i} = \underbrace{\left( \frac{P}{nP^0} \right)^{\Delta\nu_g}}_{=M} \underbrace{\prod_i n_i^{\nu_i}}_{=N}$$

$$d\Delta_r G = RT \frac{dM \cdot N + M \cdot dN}{MN} = RT \left[ \frac{dM}{M} + \frac{dN}{N} \right] = RT \left[ -\Delta\nu_g \frac{\overbrace{\frac{dn_j}{n}}^{dn_j}}{n} + \nu_j \frac{dn_j}{n_j} \right]$$

donc :

$$d\Delta_r G = RT \left[ -\Delta\nu_g \frac{dn_j}{n} + \nu_j \frac{dn_j}{n_j} \right]$$

soit finalement avec  $n_j = x_j \cdot n$  :

$$\boxed{d\Delta_r G = RT \left[ \frac{\nu_j}{x_j} - \Delta\nu_g \right] \frac{dn_j}{n}}$$

HYPOTHÈSE : on limite au cas simple  $\Delta\nu_g = 0$  (le cas  $\Delta\nu_g \neq 0$  pourra être traité en TD sur un exemple concret).

Le critère d'évolution devient :

$$d\Delta_r G \cdot d\xi = RT \frac{\nu_j}{x_j} \frac{dn_j}{n} \cdot d\xi < 0$$

soit puisque  $dn_j > 0$  :

$$\boxed{\nu_j d\xi < 0}$$

Ainsi :

- ◇ l'ajout d'un produit  $\nu_j > 0$  entraîne  $d\xi < 0$  soit une évolution en sens ❷.
- ◇ l'ajout d'un réactif  $\nu_j < 0$  entraîne  $d\xi > 0$  soit une évolution en sens ❶.

### ■ Constituant inerte (ie dilution du mélange réactionnel)

Supposons maintenant l'ajout d'une quantité  $dn$  d'un constituant ne jouant aucun rôle dans la réaction.

On a toujours par différentiation à  $(P, T) = \text{cstes}$  de  $\Delta_r G$  :

$$d\Delta_r G = RT \frac{dQ}{Q}$$

avec  $Q = \prod_i n_i^{\nu_i} \left( \frac{P}{nP^0} \right)^{\Delta \nu_g} = \left( \frac{P}{nP^0} \right)^{\Delta \nu_g} \prod_i n_i^{\nu_i}$

Par la même démarche que précédemment, et en remarquant que les  $n_i$  restent cette fois constants (seul  $n$  varie) :

$$d\Delta_r G = RT \frac{-\Delta \nu_g dn}{n} = -RT \Delta \nu_g \frac{dn}{n}$$

Ainsi, le critère d'évolution du système s'écrit en tenant compte de  $dn > 0$  (ajout) :

$$d\Delta_r G \cdot d\xi = -RT \Delta \nu_g \frac{dn}{n} \cdot d\xi < 0$$

soit :

$$\boxed{\Delta \nu_g \cdot d\xi > 0}$$

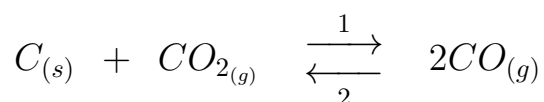
Ainsi :

- ◇ Si  $\Delta \nu_g = 0$  l'ajout n'a aucune incidence sur l'équilibre.
- ◇ Si  $\Delta \nu_g > 0$  l'ajout entraîne un déplacement en sens **❶**.
- ◇ Si  $\Delta \nu_g < 0$  l'ajout entraîne un déplacement en sens **❷**.

### III.5 Exercices résolus

#### a - Exercice 1 :

On considère l'équilibre de Boudouard à 819 K :



On donne la constante d'équilibre pour cette température  $K^0(819) = 1,32 \cdot 10^{-2}$

Dans un récipient vide de volume  $V = 22,4L$  maintenu à 819 K, on introduit 0,1 mol de carbone solide et 1 mol de dioxyde de carbone. Calculer la composition du système à l'équilibre, ainsi que la pression. Pour quel volume (à 819 K) la phase solide disparaît-elle ?

#### b - Exercice 2 :

Toujours dans le cas de l'équilibre de Boudouard maintenant considéré à  $\theta_1 = 600^\circ C$  et à  $P = P^0 = 1 \text{ bar}$ , on donne  $\Delta_r H^\circ = +174,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (supposé peu dépendant de  $\theta$ )

Sous quelle pression doit-on travailler à  $\theta_2 = 650^\circ C$  pour avoir la même composition ?