# **Chapitre 2 — Equilibres chimiques**

## Table des matières

1	Evo	lution spontanée : quel est le "moteur" des transformations chimiques?	2
	1.1	L'équilibre chimique	2
	1.2	Une transformation suit-elle une "pente" énergétique?	4
2	Q v	s K : comment prévoir l'évolution d'un système?	6
	2.1	Loi d'action des masses et constante d'équilibre	6
	2.2	Quotient de réaction $Q$ : un outil pour suivre l'évolution d'un système	10
	2.3	Méthode d'étude des équilibres	12
	2.4	Réaction quantitative ("A vous de jouer" corrigé)	13
	2.5	Réaction peu avancée	14
	2.6	Cas intermédiaire	16
	2.7	Exemples plus complexes (avec résolution numérique)	17
3	Con	nment optimiser un procédé?	18
	3.1	La stratégie	18
	3.2	Modification de la constante d'équilibre K (donc de la température)	19
	3.3	Modification du quotient réactionnel Q	21
	3.4	En résumé : adapter les conditions au contexte	23

## Chapitre 2 — Equilibres chimiques

« La transformation limitée, dont nous devons la connaissance à Berthollet, est caractérisée par ce qu'elle s'arrête avant d'être totale [...] Je remplace donc, pour ces cas, dans l'équation chimiqne, le signe = qui, en réalité, n'exprime pas seulement l'égalité, mais montre aussi le sens de la transformation, par le signe ⇄. Celui-ci exprime clairement qu'un acte chimique s'accomplit en même temps dans deux sens opposés. »

Jacobus van't Hoff (1884)

#### Observation

#### Synthèse d'un ester

On introduit dans un ballon :  $n_0=0.50\,\mathrm{mol}$  d'acide éthanoïque et  $n_0=0.50\,\mathrm{mol}$  d'éthanol. Voici l'équation de réaction et le tableau d'avancement :

mol.	CH <sub>3</sub> COOH +	$-C_2H_5OH \rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub> O
État initial (mol)	0.50	0.50	0	0
État final (mol)	$0.50 - \xi$	$0.50 - \xi$	$\xi$	$\xi$

Le mélange est chauffé quelques heures, puis analysé. On ne retrouve que  $0.23\,\mathrm{mol}$  d'ester. Si on calcule l'avancement maximal théorique comme indiqué dans le chapitre précédent on s'attend à  $\xi_{\mathrm{max}}=0.5\,\mathrm{mol}$ . Le rendement réel risque donc d'être décevant, bien en deçà du rendement théorique ...

Pourquoi cette différence importante? N'a-t-on pas assez attendu? Assez chauffé?

Pourquoi la transformation semble ne pas aller jusqu'à son terme, celui que nous avions prévu? Pourquoi les réactifs n'ont-ils pas été entièrement consommés?

Cela n'est pas un accident. Ce n'est pas une erreur expérimentale. C'est un phénomène très commun, partagé par de nombreuses transformations (*toutes* en réalité). On a atteint un **équilibre chimique**. Lorsque le mélange atteint une certaine composition, celle-ci n'évolue plus. On parle alors d'état d'équilibre par analogie avec le repos des systèmes mécaniques. Il ne se passe (en apparence) plus rien. Dans ce cas — et dans bien d'autres — on observe un avancement réel  $\xi_{eq}$  nettement inférieur : la réaction ne va pas jusqu'à son terme.

Ce chapitre a pour but de comprendre ce phénomène, d'en déduire les lois, et surtout d'apprendre à le maîtriser. Nous verrons que l'analogie avec l'équilibre mécanique est trompeuse car l'équilibre chimique n'est pas réellement un état de repos. C'est un équilibre dynamique. Or comprendre cette dynamique invisible, c'est se donner les moyens d'en orienter l'évolution.

#### **Objectifs:**

- Comprendre les conditions d'apparition d'un état d'équilibre chimique.
- Construire une modélisation rigoureuse à l'aide du *quotient réactionnel* et de la *constante d'équilibre*.
- Étudier l'influence des perturbations (pression, température, concentrations).
- Initier l'intuition de l'*enthalpie libre* (et énergie libre) comme moteur des transformations spontanées.

# 1 Évolution spontanée : quel est le "moteur" des transformations chimiques?

## 1.1 L'équilibre chimique

Les chimistes ont longtemps pensé, jusqu'au XIXe siècle, que l'action chimique était totale et univoque (toujours dans le même sens). Une situation comme celle de l'estérification, où les réactifs et les produits coexistent à l'état final, était forcément le résultat d'une anomalie, d'un "blocage" qu'il fallait vaincre. Berthollet est le premier chimiste qui a compris que la situation d'équilibre était au contraire le cas général!

#### Une observation inattendue au bord du lac Natron

**Égypte, 1799.** En pleine expédition scientifique aux côtés de Bonaparte, le chimiste Claude Berthollet fait une observation déterminante. Aux abords d'un lac salé, il est frappé par le caractère exceptionnel de ce qu'il observe : la présence naturelle de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonate de sodium), formé à partir de NaCl (chlorure de sodium) et de CaCO<sub>3</sub> (carbonate de calcium) :

$$CaCO_{3}\left(s\right)+2\,NaCl\left(aq\right)\longrightarrow CaCl_{2}\left(aq\right)+Na_{2}CO_{3}\left(s\right)$$

Or, selon les théories dominantes de l'époque, cette réaction ne devrait pas se produire. En laboratoire, Berthollet observe la réaction inverse. De plus, cette réaction inverse est la seule explicable théoriquement à partir des affinités chimiques.

Au lieu de voir cela comme une anomalie, un cas particulier, Berthollet en tire une conclusion radicale : *le sens d'une transformation dépend des proportions initiales des réactifs*, et les transformations sont **réversibles**. Selon les conditions elles peuvent se produire dans un sens ou un autre. Les produits peuvent "faire marche arrière", et un équilibre finit par s'établir.

Berthollet parle d'équilibre chimique car il interprète la transformation chimique dans les termes de la mécanique newtonienne : chaque substance possède une "force chimique" (l'affinité, ou "action chimique") et l'équilibre est un état de repos atteint lorsque ces forces se compensent.

**En réalité il n'en est rien!** Et c'est important de le comprendre. L'équilibre chimique n'est pas un état de repos comme en mécanique. Les savants qui poursuivront le travail de Berthollet (Berthelot, Guldberg et Waage, ou encore van't Hoff) ont progressivement découvert la réalité microscopique, **dynamique**, de l'équilibre :

#### A retenir

L'équilibre chimique **n'est pas un état de repos**. A l'échelle microscopique, il correspond à deux transformations inverses qui se compensent en se produisant à la même vitesse.

Pour traduire cela, van't Hoff a introduit le symbole "⇄". Nous préférons utiliser aujourd'hui la notation "⇌" (Nous verrons que "⇄" est réservé à un autre contexte, celui des mécanismes réactionnels). Ainsi, la transformation observée par Berthollet pourra être modélisée par l'équation suivante :

$$CaCO_3(s) + 2 NaCl(aq) \rightleftharpoons CaCl_2(aq) + Na_2CO_3(s)$$

Pour une écriture, l'équation de réaction, il y a donc deux transformations possibles :

- Dans le sens **direct** : de gauche à droite, tel qu'on a choisi de représenter l'équilibre (c'est un choix arbitraire, on aurait pu choisir l'inverse).
- Le sens **indirect** ou sens inverse : de droite à gauche.

Un équilibre étant réversible, selon les conditions initiales la transformation chimique peut se produire dans le sens direct ou le sens inverse.

## Caractéristiques de l'équilibre chimique

## Définition

Un système chimique est à l'**équilibre** lorsque, dans les conditions expérimentales données (température, pression, concentrations...), plus aucune évolution spontanée n'est possible.

- L'équilibre chimique est un état *stable*, atteint naturellement par les systèmes fermés. Il dépend fortement des conditions du milieu (température, pression, etc.).
- Il est **réversible** : selon les conditions initiales, la transformation se fait dans le sens direct ou dans le sens inverse de l'équation de réaction.
- Il correspond à une transformation **incomplète** : le réactif limitant n'est jamais totalement consommé, les réactifs et les produits coexistent à l'état d'équilibre.
- Il est dynamique : les réactions directe et inverse se poursuivent en permanence à l'échelle microscopique, mais à vitesse égale. Ainsi, les concentrations des réactifs et des produits restent constantes à l'échelle macroscopique. Ce caractère dynamique signifie qu'il ne s'agit pas d'une absence de réaction, mais d'un équilibre entre deux flux opposés.

## Remarque

Les systèmes ouverts (soumis à des échanges de matière ou d'énergie) peuvent ne jamais atteindre un équilibre chimique; c'est souvent le cas dans les systèmes biologiques ou industriels continuellement alimentés.

#### Attention

En chimie, on parle de **réaction réversible** pour désigner une transformation qui peut se faire *dans les deux sens*. Il ne faut pas confondre cette notion avec celle de **réversibilité thermodynamique** : idéal théorique correspondant à une transformation faite d'une succession d'états d'équilibre. Ce n'est **pas du tout** ce dont il est question ici.

Autrefois, certains manuels utilisaient le mot « renversable » pour désigner les réactions qui pouvaient « se renverser », afin d'éviter la confusion avec la thermodynamique. Mais ce terme a été abandonné.

## 1.2 Une transformation suit-elle une "pente" énergétique?

Les chimistes qui, comme Berthollet, s'intéressaient à l'action chimique, poursuivaient un rêve : rendre la chimie aussi prédictive que la reine des sciences à l'époque, la mécanique newtonienne. Leurs questions : Comment prévoir le sens des transformations? Comment prévoir la composition du système une fois l'équilibre atteint? (Questions que Lavoisier avait d'ailleurs soigneusement évité).

#### Observation

#### Une bille dans une cuvette

Le concept d'énergie, en mécanique, permet de prévoir facilement l'évolution d'un système : prenons une bille que l'on dépose dans une cuvette. Si on la place à droite du point bas, elle roule vers la gauche. Si on la place à gauche, elle roule vers la droite. Son mouvement s'arrête toujours au même endroit : le fond. Ce point est **un état d'équilibre mécanique**. Comment expliquer cela? La bille possède de l'énergie lorsqu'on la place sur les bords (énergie potentielle de pesanteur). Cette énergie est peu à peu *dissipée* par frottement au cours du mouvement. C'est cette dissipation, cette "perte" d'énergie mécanique, qui explique l'évolution vers un état stable.

#### **₩** Problème

Existe-t-il une "fonction énergie potentielle" qui oriente l'évolution d'un système chimique comme la pesanteur oriente la trajectoire d'une bille? Une transformation chimique peut-elle suivre, elle aussi, une "pente" invisible? Peut-on dire qu'elle évolue vers un état plus stable? Et si oui, quelle grandeur chimique faudrait-il suivre pour caractériser cette évolution?

Ces questions ont été au cœur de l'étude des équilibres chimiques au XIXe siècle. Berthollet a ouvert la voie. Marcellin Berthelot a prolongé son travail par des études de thermochimie :

pour lui c'est la chaleur dégagée par l'action chimique (ce qu'on appelle aujourd'hui l'enthalpie) qui joue le rôle de l'énergie potentielle en chimie; en effet, si une transformation libère de l'énergie (thermique) c'est donc qu'elle n'a pas besoin d'en consommer pour se produire, autrement dit qu'elle se fait toute seule, spontanément. Le système est donc le siège d'une conversion d'énergie: le stock d'énergie, l'enthalpie, est consommé et converti en chaleur. De la même manière que la bille dans la cuvette consomme son stock d'énergie potentielle pour la convertir en énergie cinétique.

La thermodynamique va mettre par terre la théorie de Berthelot. En réalité, ce n'est pas la diminution d'énergie qui est le moteur des transformations, mais l'augmentation de l'entropie de l'univers (tous ces concepts seront vus dans le cours de thermodynamique en physique, nous n'en avons pas besoin pour l'instant). De là va découler un fait important : pour créer cette entropie, le système va devoir prélever de l'énergie dans son stock, et par conséquent toute l'enthalpie ne sera pas utilisable pour la transformation chimique. C'est ce que montreront les travaux de savants comme Willard Gibbs aux Etats Unis, Hermann Helmoltz en Allemagne et Pierre Duhem en France.

Aujourd'hui, on désigne sous le nom **enthalpie libre** ou énergie de Gibbs, notée G, la portion de l'énergie chimique utilisable. Et c'est cette fonction qui a été choisi pour jouer le rôle de l'énergie potentielle en chimie. Il est possible de calculer l'enthalpie d'un système chimique comme une fonction  $G(\xi)$  de l'avancement chimique  $\xi$ . En effet le système subit en son sein de nombreuses modifications (réarrangements, ruptures et formations de liaisons) qui provoquent une modification de son énergie à mesure que la réaction avance.

Or, qu'observe-t-on lorsqu'on trace G en fonction de  $\xi$ ?

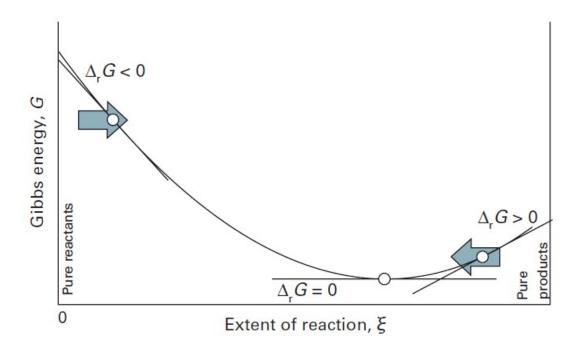


FIGURE 1 – Evolution de l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) en fonction de l'avancement.

Nous retrouvons — enfin — notre cuvette! Et un instrument imparable pour prédire l'action

chimique, appelé **enthalpie libre de réaction** qui n'est autre que la pente de la courbe en un point donné, autrement dit :

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

Ensuite l'évolution se prévoit à partir des conditions initiales, comme avec la bille qui se dirige vers le fond de la cuvette :

- Si  $\Delta_r G < 0$  la transformation se fait dans le sens direct ( $d\xi > 0$ ).
- Si  $\Delta_r G > 0$  la transformation se fait dans le sens indirect ( $d\xi < 0$ ).
- Dans tous les cas, l'équilibre est atteint lorsque  $\Delta_r G = 0$ .

#### Observation

Dans un paysage montagneux, l'eau descend naturellement vers la vallée. Elle suit une pente, sans connaître l'altitude exacte de chaque point. De même, un système chimique évolue vers un état particulier — l'équilibre — en suivant une "pente" invisible, dictée par l'enthalpie libre G.

Mais, contrairement au cas de la bille, nous ne connaissons pas encore la grandeur chimique exacte qui décrit cette "pente". Nous n'allons d'ailleurs pas la construire tout de suite. Notre objectif immédiat est plus modeste : apprendre à reconnaître si un système est à l'équilibre, et si ce n'est pas le cas, prédire dans quel sens il va évoluer.

Pour cela, nous allons introduire un outil fondamental : le **quotient réactionnel**, noté *Q*, qui nous permet de comparer l'état courant du système à l'état d'équilibre. Ce sera l'objet de la prochaine section.

## 2 Q vs K : comment prévoir l'évolution d'un système?

## 2.1 Loi d'action des masses et constante d'équilibre

#### Berthelot, Guldberg, Waage : genèse de la loi d'action des masses

En 1861, le chimiste français Marcellin Berthelot entreprend avec son ami Léon Péan de Saint-Gilles une série de recherches sur l'équilibre d'estérification. Il s'agit de la première étude expérimentale d'un état d'équilibre en chimie. Le mémoire, intitulé « Recherches sur les affinités », propose une étude systématique de la composition du système, une fois l'équilibre atteint à partir de diverses conditions initiales. Cette collaboration sera malheureusement de courte durée : Péan de Saint-Gilles est frappé par la tuberculose et vit les derniers instants de sa vie. Le premier mémoire, dont il est l'auteur, se termine par ces mots : « Nous poursuivrons aussi loin que nos forces nous le permettront ».

Berthelot délaisse ensuite le sujet pour se consacrer à la thermochimie. Mais deux ans plus tard, son travail intéressera deux savants norvégiens qui produiront leurs propres « Etudes sur les Affinités » : le chimiste Peter Waage et son beau-frère physicien-mathématicien Cato

Guldberg. Les deux hommes se servent des chiffres obtenus par Berthelot pour montrer que l'équilibre est atteint quand le rapport entre les concentrations des réactifs et des produits atteint une certaine valeur, toujours la même. Mais surtout, ils vont franchir un pas important : alors que l'équilibre d'estérification semble être pour Berthelot un cas particulier, les deux Norvégiens en font la règle générale de la transformation chimique : ce qu'ils appellent loi d'action des masses.

## Remarque

#### Loi d'action des masses

Prenons un cas très simple, une transformation modélisée par l'équation

$$P + Q \rightleftharpoons R + S$$

Guldberg et Waage montrent qu'on atteint forcément, au bout d'un temps suffisamment long, un état d'équilibre où le rapport des concentrations des réactifs et des produits atteint toujours la même valeur c:

$$\frac{[R]_{eq}[S]_{eq}}{[P]_{eq}[Q]_{eq}} = c$$

Dans un premier temps, les deux savants adoptent l'explication de Claude Berthollet : l'équilibre est atteint lorsque les "actions chimiques" des réactifs s'équilibrent. Or celles-ci sont proportionnelles à leurs quantités — à leurs masses. D'où le terme d'"action des masses". En 1879 Guldberg et Waage proposeront une autre interprétation, celle qui prévaut aujourd'hui à l'équilibre, les vitesses directe et inverse sont égales. L'équilibre est vu comme le résultat d'une dynamique réciproque.

#### La constante d'équilibre moderne

Dans la formulation contemporaine de la loi d'action des masses ... On ne parle plus ni d'action, ni de masses! On leur substitue le concept d'**activité** d'un constituant physico-chimique.

## Définition

L'activité  $a_i$  d'un constituant physico-chimique  $A_i$  représente sa propension effective à modifier les autres substances dans son voisinage, en tenant compte des interactions avec les autres espèces présentes. C'est une grandeur **sans dimension** dont l'expression dépend de la nature et de l'état physique de l'espèce considérée :

- Pour un soluté en solution diluée :  $a_i = c_i/c^\circ$  avec  $c^\circ = 1.00 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la **concentration standard** ;
- Pour un gaz parfait :  $a_i = P_i/P^\circ$  avec  $P^\circ = 1.00$  bar, la **pression standard**;
- Pour un solide ou un liquide pur :  $a_i = 1.00$ .
- Par extension, pour le solvant dans une solution :  $a_i = 1.00$
- Pour un liquide dans un mélange dit idéal :  $a_i = x_i$  (2e année)

#### Définition

#### Loi d'action des masses

Soit une transformation chimique modélisée par l'équation généralisée :

$$0 = \sum_{i} \nu_i A_i$$

Alors le système évolue vers un état d'équilibre caractérisé par :

$$K(T) = \prod_{i} a_{i,eq}^{\nu_i}$$

où  $a_{i,eq}$  désigne l'activité du constituant i **une fois l'équilibre atteint**.

K(T) est appelé **constante d'équilibre**. C'est une grandeur **sans dimension** propre à l'équilibre considéré (et sa représentation par l'équation de réaction). Elle ne dépend **que de la température**, et **non des conditions initiales du système**.

Quelques exemples d'équations de réactions et les expressions de leurs constantes d'équilibre :

## Équation de réaction

#### Constante d'équilibre

$$N_2(g) + 3 H_2(g) \Longrightarrow 2 NH_3(g)$$
  $K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \cdot (P^{\circ})^2$ 

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \Longleftrightarrow CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \quad K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH] \cdot c^\circ}$$

$$CaCO_3(s) \Longleftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$
 
$$K_s = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{(c^{\circ})^2}$$

TABLE 1 – Exemples d'expression de la constante d'équilibre à partir de l'équation de réaction

## ? À vous de jouer

Exprimer les constantes d'équilibres correspondant aux réactions suivantes :

- 1.  $2SO_2(g) + O_2(g) \Longrightarrow 2SO_3(g)$
- 2.  $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$
- 3.  $Fe^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq) \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s)$
- 4.  $AgNO_3(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$
- 5.  $CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l)$

#### Opérations sur les constantes d'équilibre

Opération sur le bilan	Effet sur la constante d'équilibre $K^\circ$
Multiplication par un coefficient n	$K_{\text{nouveau}} = K^n$
Inversion du sens de la réaction	$K_{\text{nouveau}} = \frac{1}{K}$
Addition de bilans	$E = E_1 + E_2$ , alors $K_{\text{nouveau}} = K_1 \cdot K_2$
Combinaison linéaire générale	Si $E = aE_1 + bE_2 + \dots$ , alors $K = K_1^a \cdot K_2^b \cdot \dots$

TABLE 2 – Règles de transformation des constantes d'équilibre

## ? À vous de jouer

Démontrez les 4 propriétés précédentes.

## **∓** À retenir

#### Règle générale

$$R = \sum_{j} \alpha_{j} R_{j} \quad \Rightarrow \quad K = \prod_{j} (K_{j})^{\alpha_{j}}$$

où  $\alpha_j$  est le coefficient multiplicateur de l'équation de réaction  $R_j$  pour obtenir l'équation de réaction R.

#### Et les transformations "totales"?

En toute rigueur ... ça n'existe pas!!! Toute réaction est un équilibre. C'est par un choix arbitraire que l'on a décidé que certaines d'entre elles pouvaient être considérées comme totales ou quantitatives. Dans certains cas, on considèrera que le réactif limitant est presque intégralement consommé ( $\xi_{eq} \simeq \xi_{max}$ ). Généralement, cela est vérifié lorsque  $K \gg 1$  (en pratique  $K > 10^4$ ). Mais en toute rigueur il faut vérifier a postériori la validité de cette hypothèse par calcul des concentrations car cela dépend également de la composition initiale et de la stœchiométrie.

A l'inverse, on considère que si  $K \ll 1$  (par exemple  $K < 10^{-4}$ ) alors la réaction est très peu avancée. Les réactifs ne sont alors pratiquement pas consommés, ce qui signifie que  $\xi_{eq}$  est négligeable devant les quantités de matières initiales.

#### A retenir

Hypothèses sur la nature de la réaction :

$$K > 10^4$$
  $\Rightarrow$  **Réaction quantitative (totale)**

Équilibre très déplacé en faveur des produits

$$K < 10^{-4}$$
  $\Rightarrow$  **Réaction très peu avancée**

Équilibre très déplacé en faveur des réactifs

$$10^{-4} < K < 10^4 \implies$$
 Réaction équilibrée

On ne peut pas faire d'hypothèse sur l'état final a priori

#### Attention

Dans la suite de ce cours, nous verrons une autre situation pouvant conduire à une disparition complète de l'un des réactifs, **même si la réaction est équilibrée**.

Cela se produit notamment lorsque l'un des produits **sort physiquement du système** (échappement d'un gaz, précipitation d'un solide, fixation irréversible sur une paroi...). Dans ces cas, l'équilibre chimique ne peut pas être atteint, car la condition de coexistence des espèces n'est plus réalisable. On parle alors de **rupture d'équilibre**.

## 2.2 Quotient de réaction Q : un outil pour suivre l'évolution d'un système

La constante d'équilibre nous donne le point d'arrivée, la composition finale. Mais lorsqu'un système chimique est hors d'équilibre, on aimerait prévoir la transformation spontanée c'està-dire le sens d'évolution : sens direct ou sens inverse. Il faut donc une grandeur capable de caractériser **l'état courant** du système à un instant donné (et pas seulement à l'équilibre), en lien avec l'équation de réaction. C'est le rôle du **quotient réactionnel**.

#### Définition

Le **quotient de réaction** *Q* est une fonction sans dimension, calculée à partir des activités des espèces chimiques à un instant donné. Pour l'équation :

$$0 = \sum_{i} \nu_i \, \mathbf{A}_i$$

où  $v_i$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques (positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs), on définit :

$$Q = \prod_{i} a_{i}^{\nu_{i}}$$

avec  $a_i$  l'activité de l'espèce chimique  $A_i$ .

## Remarque

Le quotient réactionnel Q est évalué à un *instant donné*, contrairement à la constante d'équilibre K. Q permet donc de suivre l'évolution du système.

Nous avons vu dans la section précédente que le sens d'une transformation dépend du signe de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ . Or la thermodynamique cette dernière s'écrit :

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q}{K} \right)$$

Cela nous donne un critère d'évolution facile à mettre en œuvre : il suffit de comparer Q et K! En effet, nous avons vu plus haut que le sens de la transformation est dicté par le signe de  $\Delta_r G$  : si  $\Delta_r G < 0$  la transformation se fait dans le sens direct, si  $\Delta_r G > 0$  la transformation se fait dans le sens indirect.

## **∓** À retenir

#### Critère d'évolution :

 $Q < K \Rightarrow$  Évolution dans le sens direct (réactifs  $\rightarrow$  produits)

 $Q > K \Rightarrow$  Évolution dans le sens inverse (produits  $\rightarrow$  réactifs)

 $Q = K \Rightarrow \text{ Équilibre : aucune évolution spontanée}$ 

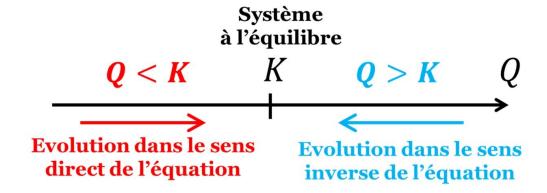


FIGURE 2 – Evolution d'un système chimique selon la valeur initiale de Q.

## 2.3 Méthode d'étude des équilibres

#### Point Méthode

#### Détermination de la composition du système à l'état final

- 1. (si besoin) Calculer les quantités de matière à l'état initial.
- 2. Écrire l'équation de réaction et le tableau d'avancement.
- 3. Écrire l'expression de la constante d'équilibre en fonction de l'avancement. On obtient alors une équation (K =) à une inconnue ( $\xi$ ), plus ou moins facile à résoudre selon son degré.
- 4. Résoudre l'équation en faisant les approximations judicieuses.
- 5. Une fois le résultat numérique obtenu (valeurs de  $\xi_{eq}$ ), vérifier la validité des approximations effectuées.

**Approximations** : on distingue 3 cas selon la valeur de K :

- Réaction quantitative ( $K > 10^4$ ), le réactif limitant est presque intégralement consommé : $\xi_{eq} \simeq \xi_{max}$ .
- Réaction très peu avancée ( $K < 10^{-4}$ ), les réactifs ne sont presque pas consommés :  $\xi_{eq} \simeq 0$ .
- Réaction équilibrée ( $10^{-4} < K < 10^4$ ), les réactifs sont partiellement consommés :  $0 < \xi_{eq} < \xi_{max}$ .

#### Attention

#### La vérification des hypothèses est indispensable!:

Lorsqu'une approximation est faite (par exemple  $\xi_{eq} \approx \xi_{max}$  si  $K \gg 1$ ), elle doit toujours être vérifiée ex post (a posteriori) une fois le résultat numérique obtenu. Ce contrôle est indispensable pour valider le résultat numérique obtenu : une approximation ne devient légitime que si elle reproduit fidèlement la réalité du système.

Validité mathématique : raisonnement par analyse et synthèse La pratique des approximations en chimie est très souvent nécessaire, et même la méthode de résolution mathématique la plus élégante. Loin d'être un bricolage, c'est une stratégie rationnelle, justifiable et contrôlable. Ce type de raisonnement suit une structure classique en mathématiques : le raisonnement par analyse (hypothèses puis calculs) et synthèse (vérification de la cohérence des hypothèses avec le résultat).

Cette méthode est *logiquement rigoureuse*, tant que la synthèse est effectivement menée.

Elle s'appuie aussi sur une propriété fondamentale en sciences : **l'unicité de la solution physique admissible**. Si une solution approchée satisfait les équations du problème, alors elle coïncide avec la véritable solution.

## 2.4 Réaction quantitative ("A vous de jouer" corrigé)

## ? À vous de jouer

Calculer les concentrations molaires des diverses espèces à l'équilibre lorsqu'on mélange 10 mL d'une solution de sulfate de cuivre à  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 90 mL d'une solution d'ammoniac à  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On suppose que la réaction qui se déroule est la suivante :

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \Longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

La constante de cette réaction vaut 10<sup>12,6</sup>.

#### Étape 1 – Données initiales

On mélange:

- $V_1 = 10 \text{ mL} = 0.010 \text{ L d'une solution de Cu}^{2+}$  à  $C_1 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
- $V_2 = 90 \text{ mL} = 0.090 \text{ L d'une solution de NH}_3 à C_2 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Volume total après mélange :  $V = V_1 + V_2 = 0.100$  L.

Quantités de matière initiales :

$$n_0(\mathrm{Cu}^{2+}) = C_1 \times V_1 = 0.1 \times 0.010 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0(NH_3) = C_2 \times V_2 = 0.1 \times 0.090 = 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

## Étape 2 – Bilan de matière (tableau d'avancement)

On construit le tableau d'avancement :

mol.	Cu <sup>2+</sup>	+ 4 NH <sub>3</sub>	$= [Cu(NH_3)_4]^{2+}$
État initial (mol)	$1.0  imes 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$	0
État final (mol)	$1.0  imes 10^{-3} - \xi$	$9.0  imes 10^{-3} - 4\xi$	$\xi$

## Étape 3 – Hypothèse de réaction quantitative

La constante d'équilibre vaut  $K^{\circ}=10^{12,6}\gg 10^4$ . Donc on suppose la réaction **quasi-totale** :  $\xi=\xi_{\rm max}=1.0\times 10^{-3}$  mol (le réactif limitant est Cu<sup>2+</sup>).

## Étape 4 – Détermination de l'état final

$$n_f(\text{Cu}^{2+}) = 0$$
  $n_f(\text{NH}_3) = 9.0 \times 10^{-3} - 4 \times 1.0 \times 10^{-3} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  
$$n_f([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On peut maintenant déterminer les concentrations à l'équilibre (dans  $V=0.100~\mathrm{L}$ ) :

$$[NH_3] = \frac{5.0 \times 10^{-3}}{0.100} = 0.050 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[[Cu(NH3)4]2+] = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{0,100} = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$
$$[Cu2+] = 0$$

## Étape 5 – Vérification de l'hypothèse réaction totale ( $[Cu^{2+}] = 0$ )

La constante d'équilibre associée est donnée par :

$$K = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq} \cdot [NH_3]_{eq}^4} = 10^{12,6}$$

Avec:

$$\begin{split} [NH_3]_{eq} &= 0\text{,}050 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ [[Cu(NH_3)_4]^{2+}]_{eq} &= 0\text{,}010 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{split}$$

$$[Cu^{2+}]_{eq} = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]_{eq}}{K \cdot [NH_3]_{eq}^4} = \frac{1,00 \times 10^{-2}}{10^{12,6} \cdot (5,00 \times 10^{-2})^4} \approx 4,00 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

**Conclusion.** La concentration en  $Cu^{2+}$  à l'équilibre est inférieure à  $10^{-9}$  mol· $L^{-1}$ , soit 7 ordres de grandeur de moins que la concentration initiale. L'hypothèse  $[Cu^{2+}] = 0$  est donc rigoureusement justifiée a posteriori.

## 2.5 Réaction peu avancée

## ? À vous de jouer

Soit la réaction en phase aqueuse entre l'acide acétique et l'eau :

CH<sub>3</sub>COOH (aq) + H<sub>2</sub>O (l) 
$$\Longrightarrow$$
 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (aq) + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq)  $K = 10^{-4.8}$ 

Donnée initiale :  $[CH_3COOH]_0 = 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

- 1. Déterminer complètement l'état d'équilibre.
- 2. Proposer une définition du taux de dissociation de l'acide, et calculer celui-ci.

## Étape 1 – Données initiales : C'est fait! Next.

**Étape 2 – Bilan de matière (tableau d'avancement)** On nous donne une concentration initiale, il n'y a pas de dilution, on peut donc travailler directement avec un tableau d'avancement volumique :

vol.	CH <sub>3</sub> COOH +	$H_2O$	$= CH_3COO^-$	$+ H_3O^+$
État initial (mol)	$C_0 = 0.10$	$\approx$ constante	0	0
État final (mol)	$C_0 - x$	_	$\boldsymbol{x}$	$\boldsymbol{x}$

#### 3. Expression de la constante d'équilibre

L'activité de l'eau est  $a_{H_2O} = 1$  (solvant), donc :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e[\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

#### 4. Hypothèse (réaction très peu avancée) et détermination de l'état final

Puisque  $K = 10^{-4.8} \approx 1.6 \times 10^{-5} \ll 1$ , on suppose que  $x \ll C_0$ :

$$C_0 - x \approx C_0 \quad \Rightarrow \quad K \approx \frac{x^2}{C_0} \quad \Rightarrow \quad x = \sqrt{KC_0} \approx 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0.10 \; \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.26 \times 10^{-3} \; \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

#### 5. Validation des hypothèses

$$x \approx 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll C_0$$

#### 6. Définition et détermination du taux de dissociationα

Il s'agit du pourcentage d'acide effectivement dissocié à l'équilibre :

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} \qquad \text{(sans unit\'e, car rapport de concentrations)}$$

On peut donc écrire :

$$\alpha = \frac{x}{C_0} = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{0.10} \approx 0,0126 \quad \Rightarrow \quad \alpha \approx 1,3 \%$$

Cette réaction n'est que faiblement engagée : seul 1,3 % de l'acide initial est dissocié. Cela justifie l'approximation  $C_0 - x \approx C_0$ . Une telle hypothèse est standard pour les acides faibles en solution diluée, et permet de simplifier grandement le calcul de x.

#### 2.6 Cas intermédiaire

#### ? À vous de jouer

On introduit à la température T=298 K,  $n_0(N_2O_4)=12,5$  mmol de tetraoxyde d'azote  $N_2O_4$  dans un récipient de volume V=1,00 L. Il se produit alors une dissociation partielle selon :

$$N_2O_4(g) \Longrightarrow 2NO_2(g)$$

Soit  $\xi$  l'avancement volumique de la réaction.

- 1. Sachant que la pression finale dans le récipient vaut p = 0.39 bar, calculer  $\xi$ .
- 2. Calculer la constante d'équilibre K(T) à 298 K.

#### 1. Tableau d'avancement

État
$$N_2O_4(g)$$
 $\leftrightharpoons$  $NO_2(g)$ Initial $n_0$ 0Final $n_0 - \xi$  $2\xi$ 

#### 2. Quantité de gaz total à l'équilibre

$$n_{\text{tot}} = n_0 - \xi + 2\xi = n_0 + \xi$$

#### 3. Loi des gaz parfaits

$$pV = n_{\text{tot}}RT \implies n_0 + \xi = \frac{pV}{RT} = \frac{0.39 \times 1.00}{0.08314 \times 298} \approx 0.0157 \text{ mol}$$

Donc:

$$\xi = 0.0157 - 0.0125 = 0.0032 \text{ mol}$$

#### 4. Constante d'équilibre

$$K = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2\xi}{V}RT\right)^2}{\left(\frac{n_0 - \xi}{V}RT\right)} = \frac{4\xi^2}{n_0 - \xi} \cdot \frac{RT}{V}$$

Numériquement :

$$K = \frac{4 \cdot (3.2 \times 10^{-3})^2}{1.25 \times 10^{-2} - 3.2 \times 10^{-3}} \cdot \frac{0.08314 \times 298}{1.00} \approx \frac{4.10 \times 10^{-5}}{9.3 \times 10^{-3}} \cdot 24.8 \approx 0.109$$

**Conclusion**: La constante d'équilibre est modérée ( $K \approx 0,1$ ): la dissociation est partielle. Aucune approximation simple ne permettait d'éviter un calcul explicite de  $\xi$ . La pression finale est ici un bon levier pour retrouver l'état du système sans résoudre l'équation d'équilibre directement.

## 2.7 Exemples plus complexes (avec résolution numérique)

Si l'équation est facilement solvable (équation du 2eme degré), la résolution peut se faire analytiquement sinon il faut procéder à une résolution assistée numériquement! Nous proposons ici deux exemples de résolutions plus complexes nécessitant un recours à un script (nous utiliserons Python). Des codes permettant ce genre de résolution figurent en annexe. Ils pourront être modifiés pour ces cas précis.

## ? À vous de jouer

Le trioxyde de soufre est produit par oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène en présence d'un catalyseur. L'équation de la réaction modélisant cette transformation est la suivante :

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \Longrightarrow 2\,SO_3(g)$$

On utilise la relation suivante donnant la constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température :

$$K = \exp\left(\frac{198 \cdot 10^3 - 188T}{8,31T}\right)$$

Les conditions sont les suivantes :

- Pression totale: 1 bar
- Quantités de matière initiales :  $n_0(SO_2) = 2 \text{ mol}$ ,  $n_0(O_2) = 1 \text{ mol}$
- Température :  $T = 1000 \,\mathrm{K}$

#### Travail demandé:

- 1. Calculer la valeur de la constante d'équilibre à 1000 K
- 2. Déterminer l'expression de  $K = f(\xi)$
- 3. Résoudre numériquement (à l'aide d'un script python) et en déduire l'avancement.

## ? À vous de jouer

Le vaporeformage ou reformage à la vapeur est un procédé de production de « gaz de synthèse » riche en dihydrogène à partir d'hydrocarbures (principalement du méthane) et de vapeur d'eau. Les réactions modélisant la transformation mise en jeu dans le vaporeformage du méthane sont données ci-dessous (tous les constituants sont gazeux) :

$$CH_4 + H_2O \Longrightarrow CO + 3 H_2$$
 (1)  
 $CO + H_2O \Longrightarrow CO_2 + H_2$  (2)

Les constantes thermodynamiques d'équilibre respectives dépendent de la température selon les expressions simplifiées :

$$K_1 = \exp\left(\frac{-24780}{T} + 25,63\right)$$
  
 $K_2 = \exp\left(\frac{4934}{T} - 5,17\right)$ 

On note  $\xi_1$  et  $\xi_2$  les avancements respectifs des deux réactions. À l'état initial, le système est composé de  $n_i(CH_4)$  mol de méthane et  $n_i(H_2O)$  mol d'eau.

- 1. Écrire le tableau d'avancement des deux réactions et en déduire l'expression de  $K_1$  et  $K_2$  en fonction de  $\xi_1$  et  $\xi_2$ .
- 2. Compléter les lignes de code du script en annexe et déterminer les valeurs de  $\xi_1$  et  $\xi_2$  pour une température égale à 1000 K, une quantité d'eau initiale égale à 2 mol, une quantité de méthane égale à 1 mol, et une pression totale égale à 1 bar.

## 3 Comment optimiser un procédé?

## 3.1 La stratégie

La modification des **paramètres intensifs** peut permettre d'optimiser des réactions qui à première vue sont limitées. Pour cela, il faut que le paramètre soit facteur d'équilibre, c'est-à-dire que sa modification entraînera une modification des quantités de matière à l'équilibre (par exemple, la pression ne sera facteur d'équilibre que si la quantité de matière de gaz évolue au cours de la transformation). Il faut retenir le principe général : « l'effet tend à s'opposer à la cause » (loi de modération).

## Définition

**Principe de Le Chatelier, ou loi de modération** : La perturbation d'un équilibre chimique (modification de concentration, pression ou température) modifie la valeur instantanée du quotient Q, qui devient différente de K. Le système va alors réagir spontanément dans le sens qui *tend à contrecarrer cette perturbation* pour tenter de **retrouver l'équilibre**.

## 3.2 Modification de la constante d'équilibre K (donc de la température)

La constante d'équilibre ne dépend que de la température, donc pour la modifier, il faut modifier T. Supposons que l'on cherche à optimiser la production d'ammoniac selon le procédé Haber-Bosch :

$$N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$$

La constante d'équilibre varie avec la température selon :

$$K(T) = \exp\left(\frac{11095}{T} - 23.9\right)$$

Supposons que le système est à en équilibre à la température  $T_1$ . Que se passe-t-il si on modifie cette température? Si la constante d'équilibre est ici une fonction décroissante de la température : une diminution de la température conduira à un déplacement de l'équilibre dans le sens de formation des produits (la réaction est exothermique, ce fait est donc conforme à la loi de modération).

Cette étude d'optimisation peut se faire de manière programatique à l'aide d'un script permettant de calculer l'avancement (par suite le taux de conversion) en fonction de la température. Soit un mélange initial contenant :

- $n_0$  moles de  $N_2$ ,
- $n_1$  moles de  $H_2$ ,
- n<sub>2</sub> moles de NH<sub>3</sub> (éventuellement nul),

En suivant la méthode de la section précédente nous pouvons écrire la constante d'équilibre en fonction de l'avancement :

$$K(T) = \frac{(n_2 + 2\xi)^2 \cdot n_{\text{tot}}^2}{(n_0 - \xi)(n_1 - 3\xi)^3} \cdot \left(\frac{P_{\text{tot}}}{P^{\circ}}\right)^2$$

avec:

$$n_{\text{tot}} = n_0 + n_1 + n_2 - 2\xi$$

Elle permet, pour un ensemble de données  $(n_0, n_1, n_2, P_{\text{tot}})$  et une température T (via  $K^{\circ}(T)$  connu), de déterminer numériquement l'avancement d'équilibre  $\xi$ .

#### Script Python associé:

```
import matplotlib.pyplot as plt
import math as m

X, Y = [], []
no, n1, n2 = 1, 3, 0
```

```
p = 1
6
    T = 300
    def dichotomie(f, a, b, eps):
9
            while b - a > eps:
10
                     m = (a + b) / 2
11
             if f(a) * f(m) <= 0:
12
                     b = m
13
             else:
14
                     a = m
15
            return m
16
17
    for i in range(500):
18
            K = m.exp(11095 / T - 23.9)
19
             def f_etude(ksi):
20
                     ntot = n0 + n1 + n2 - 2 * ksi
21
                     return ((n2 + 2*ksi)**2 * ntot**2) / ((n0 - ksi) * (n1 - 3*ksi)**3 * p**2) - K
22
            ksi_eq = dichotomie(f_etude, 0, min(n0, n1/3), 0.001)
23
            X.append(T)
24
            Y.append(ksi_eq / n0)
25
            T += 1
26
27
    plt.plot(X, Y, '--')
28
    plt.xlabel('T/K')
29
    plt.ylabel('Taux de conversion')
30
    plt.title("Évolution du taux de conversion avec la température")
31
   plt.grid()
32
   plt.show()
33
```

#### On obtient:

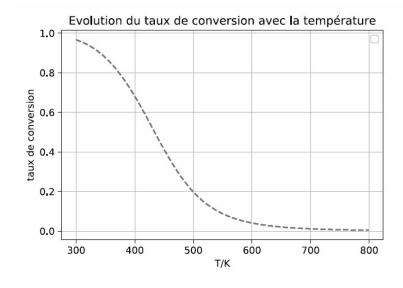


FIGURE 3 – Taux de conversion en fonction de la témpérature

Comme attendu, le taux de conversion diminue lorsque la température augmente. Mais attention, ce modèle est purement thermodynamique : il ne prend pas en compte la cinétique, pourtant essentielle pour l'optimisation industrielle du procédé. Le choix de température résulte d'un compromis entre rendement et vitesse de réaction. Habituellement, on travaille vers 450-500 °C (vers 700 K). On voit qu'à cette température le taux de conversion est extrêmement bas. Il faut donc jouer sur d'autres facteurs! Ce que nous voyons dans le paragraphe suivant.

## 3.3 Modification du quotient réactionnel Q

Lorsque le quotient de réaction augmente et dépasse la constante d'équilibre, on observe une réaction dans le sens indirect tandis que lorsque le quotient de réaction diminue et devient inférieur à la constante d'équilibre, on observe une réaction dans le sens direct. Une optimisation d'élaboration d'un produit cible consiste donc à diminuer le quotient de la réaction qui propose comme produit la cible de la synthèse.

#### 1. Modifier la pression (réactions gazeuses)

Reprenons l'étude de la synthèse industrielle de l'ammoniac. L'expression du quotient de réaction montre qu'une augmentation de la pression conduit à un abaissement du quotient de réaction et par conséquent à la production d'ammoniac. Là encore un script python permet de visualiser cela très bien. L'idée est cette fois de fixer la température et de modifier la pression : le script python proposé montre suivant montre l'évolution du taux de conversion d'un mélange initial diazote/dihydrogène en proportions stoechiométriques, en fonction de la pression à 400 K (la constante d'équilibre est alors égale à 46, 4).

```
import matplotlib.pyplot as plt
1
   import math as m
2
3
    # Définition des listes abscisses et ordonnées. X, Y = [], []
   n0=1 # Quantité de diazote.
5
   n1=3 # Quantité de dihydrogène. n2=0 # Quantité d'ammoniac.
   T = 400
   p = 0.1
    # Définition de la fonction dichotomie qui recherche le zéro # dans un intervalle donné.
10
   def dichotomie(f, a, b, eps):
11
            while b-a> eps:
12
                    milieu = (a + b) / 2
13
                    if f(a) * f(milieu) <= 0:
14
                            b = milieu
15
                    else:
16
                            a = milieu
17
           return milieu
18
19
   K = m.exp(11095 / T - 23.9)
```

```
for i in range (500):
            def f_etude(ksi):
22
                     return (n2 + 2 * ksi)**2 * (n0+ n1+ n2-2 * ksi)**2 / ((n0 - ksi) * (n1 - 3 * ksi)
23
                     ksi_eq = dichotomie(f_etude, 0, min(n0, n1 / 3), 0.001)
24
                     X.append(p)
25
                    Y.append(ksi_eq) p=p+ 0.1
26
                     plt.plot(X, Y, '--')
27
28
    # Indication des grandeurs portées sur les axes. plt.xlabel('p/bar')
29
   plt.ylabel('taux de conversion') plt.legend()
30
   plt.title('Taux de conversion en ammoniac en fonction de p') plt.grid()
31
   plt.show()
32
```

Le script permet d'observer l'évolution du taux de conversion (à température constante 400 K) en fonction de la pression.

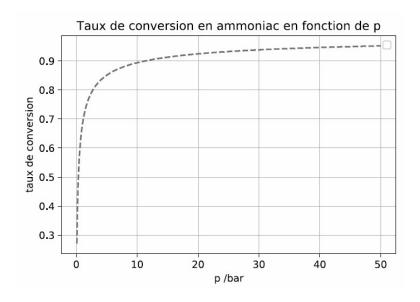


FIGURE 4 – Taux de conversion en fonction de la pression

On voit ici que la pression est un facteur d'équilibre, et que l'augmenter permet une augmentation très importante du taux de conversion. En réalité, on exploite ici que la quantité de gaz totale diminue dans le sens direct (on passe de 4 à 2 moles). En augmentant la pression, le système va chercher à diminuer la quantité de gaz pour contrecarrer cette perturbation (loi de modération) : on favorise la formation des produits.

Pour les réactions impliquant des gaz, une variation de la pression totale peut influencer l'équilibre :

- Augmenter la pression favorise le sens avec moins de moles de gaz.
- Diminuer la pression favorise le sens avec plus de moles de gaz.

#### 2. Utiliser un excès de réactif

Augmenter la concentration d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens direct.

- *Exemple (laboratoire)* : dans une estérification, on utilise souvent un excès d'éthanol (peu coûteux) pour favoriser la formation de l'ester.
- *Avantage* : méthode simple à mettre en œuvre, souvent efficace.
- *Limite*: peut compliquer la purification du produit.

#### 3. Retirer un des produits au fur et à mesure

Diminuer la concentration d'un produit pousse la réaction à le régénérer.

- *Exemple :* lors d'une estérification, on peut retirer l'eau formée par distillation (produit volatil).
- *Autre cas* : précipitation d'un produit solide qui quitte le milieu réactionnel.

#### Remarque

Ces méthodes sont souvent combinées pour augmenter le rendement. Par exemple : excès de réactif + élimination d'un produit.

## À vous de jouer

Proposer deux méthodes pour optimiser le rendement lors de la synthèse de l'ammoniac. Proposer un script permettant de visualiser cela.

## 3.4 En résumé : adapter les conditions au contexte

Voici un résumé des stratégies selon le type de réaction :

Levier	Effet sur le sens de la réaction
Ajout de réactif	Favorise les produits
Retrait de produit	Favorise les produits
Augmentation de la pression (si $\Delta n < 0$ )	Favorise les produits
Augmentation de la température (si $\Delta_r H^{\circ} > 0$ )	Favorise les produits

## ? À vous de jouer

Une usine produit de l'ester acétique (CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) par estérification. Proposer trois modifications expérimentales simples permettant d'augmenter le rendement de cette synthèse.

## Remarque

Dans un contexte industriel, le choix des conditions dépend aussi :

- du coût des matières premières,
- de la facilité de séparation des produits,
- des considérations énergétiques et environnementales.

## Compétences visées

#### **Savoirs**

- Comprendre le concept d'équilibre chimique et sa modélisation par le quotient de réaction Q et la constante d'équilibre K.
- Identifier les facteurs influençant un équilibre : concentration, pression, température.
- Connaître et exploiter le principe de Le Chatelier pour anticiper le sens d'évolution d'un système.
- Distinguer réaction totale / réaction limitée / équilibre dynamique.

#### Savoir-faire

- Écrire le quotient de réaction à partir d'une équation chimique donnée.
- Comparer *Q* et *K* pour prédire le sens d'évolution d'un système chimique.
- Proposer des stratégies expérimentales pour optimiser un rendement.
- Choisir et justifier une méthode de suivi expérimental d'un équilibre.

#### Savoir-être

- Faire preuve de rigueur dans l'analyse d'un système physico-chimique.
- Relier les modèles théoriques aux observations expérimentales.
- Adopter une démarche critique face aux conditions expérimentales et à leur influence sur le système.
- Être capable de modéliser un système complexe en identifiant les paramètres pertinents.

## Annexe A — Scripts Python

#### Recherche de racines

#### Bibliothèque utilisée: scipy

La bibliothèque scipy (*Scientific Python*) étend les capacités de numpy en offrant de nombreux outils pour le calcul scientifique :

- algèbre linéaire, statistiques, transformées de Fourier,
- calculs d'intégrales, résolution d'équations différentielles,
- méthodes d'optimisation, interpolation, recherche de racines, etc.

#### Module utilisé: scipy.optimize

Nous utilisons ici le sous-module optimize, qui contient des méthodes de résolution numérique :

- recherche de minimum ou de maximum,
- recherche de racine d'une fonction f(x) = 0.

La méthode utilisée est brentq, une méthode efficace et robuste pour trouver la racine d'une fonction sur un intervalle où elle change de signe.

**But** : résoudre numériquement l'équation

$$\frac{x^2(3-x)}{(1-x)^3} = K$$

#### Script Python (commenté) :

```
# Import général des fonctions scientifiques et de la méthode brentq pour les racines
   from scipy import *
   from scipy.optimize import brentq
3
   # Constante d'équilibre à 1000 K
   K = 3.46
6
   # Définition de la fonction f(x) = Q(x) - K
8
   def f(x):
9
           return x**2 * (3 - x) / (1 - x)**3 - K
10
   # Recherche de la racine dans l'intervalle [0, 0.999]
11
   sol = brentq(f, 0, 0.999)
12
13
   print("Valeur de l'avancement à l'équilibre : x = ", sol)
```

**Remarque** : l'intervalle [0, 0.999] est choisi pour éviter la division par zéro au point x = 1, où la fonction diverge.

## Affichage de courbes

Dans de nombreuses situations, il peut être utile de visualiser graphiquement l'évolution d'une grandeur physico-chimique en fonction d'un paramètre (température, pression, composition, etc.). Le langage Python, via la bibliothèque matplotlib.pyplot, permet de générer facilement ce type de tracés.

La bibliothèque matplotlib.pyplot est une interface de traçage inspirée de Matlab, très utilisée en sciences. Elle permet de tracer des courbes à partir de listes ou tableaux de données.

#### Structure typique d'un tracé simple :

```
import matplotlib.pyplot as plt

x = [0, 1, 2, 3]
y = [0, 1, 4, 9]

plt.plot(x, y)  # trace y=f(x)
plt.xlabel("Axe x")  # légende axe x
plt.ylabel("Axe y")  # légende axe y
plt.title("Mon graphique")# titre du graphique
plt.grid()  # quadrillage
plt.show()  # affichage de la figure
```

#### Fonction plot():

- Syntaxe de base : plot(x, y, options) où x et y sont des listes ou tableaux de même taille.
- Options usuelles (chaîne de format) :

```
— '-': ligne continue,
```

- '-': ligne pointillée,
- 'o': cercles pour les points,
- 'r': rouge, 'b': bleu, 'g': vert, etc.

Exemple:plt.plot(x, y, 'ro-') trace des cercles rouges reliés par des pointillés.

#### **Autres fonctions utiles:**

```
— plt.xlim(a, b), plt.ylim(c, d): fixe les bornes des axes,
```

- plt.legend(): affiche une légende (à associer à label="texte"),
- plt.savefig("fig.pdf"): enregistre la figure dans un fichier,
- plt.subplot(): pour créer des sous-figures dans une même fenêtre.

#### **Bonnes pratiques:**

- Toujours terminer par plt.show() (sinon rien ne s'affiche),
- Utiliser des listes x, y bien ordonnées,
- Donner des titres et légendes clairs,
- Préférer des unités explicites et cohérentes.

Nous illustrons ici cette possibilité avec l'étude de l'optimisation du taux de conversion dans la synthèse de l'ammoniac. L'objectif est de tracer le taux de conversion à l'équilibre en fonction de la température, en tenant compte de l'évolution de la constante d'équilibre K(T):

$$K(T) = \exp\left(\frac{11095}{T} - 23.9\right)$$

L'avancement d'équilibre est déterminé numériquement par une méthode de dichotomie appliquée à l'équation reliant K(T) à  $\xi$ .

```
import matplotlib.pyplot as plt
1
            import math as m
2
3
            # Initialisation des listes pour le tracé
            X, Y = [], []
5
6
            # Données initiales
7
            n0, n1, n2 = 1, 3, 0
                                         # quantités initiales (mol)
8
            p = 1
                                         # pression totale (bar)
9
            T = 300
                                         # température initiale (K)
10
11
            # Fonction de dichotomie pour trouver l'équilibre
12
            def dichotomie(f, a, b, eps):
13
            while b - a > eps:
14
            m = (a + b) / 2
15
            if f(a) * f(m) <= 0:
16
            b = m
17
            else:
18
            a = m
19
            return m
20
            # Boucle sur les températures
            for i in range(500):
23
            K = m.exp(11095 / T - 23.9)
24
            def f_etude(ksi):
25
            ntot = n0 + n1 + n2 - 2 * ksi
26
            return ((n2 + 2*ksi)**2 * ntot**2) / ((n0 - ksi) * (n1 - 3*ksi)**3 * p**2) - K
27
            ksi_eq = dichotomie(f_etude, 0, min(n0, n1/3), 0.001)
28
            X.append(T)
29
            Y.append(ksi_eq / n0) # taux de conversion
30
            T += 1
31
32
            # Tracé de la courbe
33
            plt.plot(X, Y, '--')
34
            plt.xlabel('T (K)')
35
            plt.ylabel('Taux de conversion')
36
            plt.title("Évolution du taux de conversion avec la température")
37
            plt.grid()
38
            plt.show()
39
```

## Détermination de la composition à l'équilibre

Considérons une solution aqueuse d'acide acétique de concentration initiale  $C_0$ , modélisée par l'équilibre :

$$CH_3COOH(aq) \Longrightarrow CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

On note x l'avancement de la réaction (en mol·L<sup>-1</sup>). À l'équilibre, les concentrations sont :

$$[CH_3COOH] = C_0 - x$$
,  $[CH_3COO^-] = x$ ,  $[H_3O^+] = x$ 

et la constante d'acidité vaut :

$$K_{a} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

avec  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$  à 25 °C. Cette équation peut être facilement résolue numériquement.

#### Script Python associé (méthode de la dichotomie) :

```
import matplotlib.pyplot as plt
1
2
            Ka = 1.8e-5
3
            C0 = 1e-2
4
5
             # fonction à annuler
             def f(ksi):
            return (ksi**2) / (CO - ksi) - Ka
8
             # méthode de dichotomie
10
            def dichotomie(f, a, b, eps):
11
            while b - a > eps:
            m = (a + b) / 2
13
            if f(a) * f(m) <= 0:
14
            b = m
15
            else:
16
            a = m
17
            return m
18
19
            ksi_eq = dichotomie(f, 0, CO, 1e-6)
20
             print(f"Avancement d'équilibre : {ksi_eq:.6f} mol/L")
21
             print(f''pH = {-np.log10(ksi_eq):.2f}'')
22
```

#### Résultats et interprétation :

- L'avancement  $x_{eq}$  est obtenu avec une précision fixée par eps.
- On en déduit la composition finale du système.

## ? À vous de jouer

Modifiez la concentration initiale  $C_0$  pour observer l'effet de la dilution sur l'avancement à l'équilibre et sur le pH. Que remarquez-vous? Vous pouvez également, pour vous entraîner, tracer l'avancement en fonction de la concentration initiale.

## Vaporeformage (script à compléter)

```
import matplotlib.pyplot as plt
    import numpy as np
2
   import scipy.optimize as op
   from math import exp
5
    ## Constantes d'equilibre
7
    def K1(T):
            \# Reaction 1 : CH4 + H20 = CO + 3H2
            return exp(-24780/T+25.63) # Renvoie la valeur de K1 a la temperature T
10
11
    def K2(T):
12
            # Reaction 2 : CO + H2O = CO2 + H2
13
            return exp(4934/T-5.17) # Renvoie la valeur de K2 a la temperature T
14
15
    ## Quotients reactionnels
16
    # Reaction 1 : CH4 + H20 = CO + 3H2 avancement ksi1
17
    # Reaction 2 : CO + H2O = CO2 + H2 avancement ksi2
18
19
    def Qr1(ksi1,ksi2,nH2Oi,P):
20
            # Renvoie la valeur du quotient reactionnel de la reaction 1
21
            # pour les avancements ksi1 et ksi2, pour une pression totale P (en bars)
22
            # et pour les quantites de matiere initiales : 1 mol de CH4 et nH20i mol d'eau
23
24
            return (ksi1-ksi2)*(3*ksi1+ksi2)**3*P**2/((1-ksi1)*(nH20i-ksi1-ksi2)*(1+nH20i+2*ksi1)**2)
25
26
    def Qr2(ksi1,ksi2,nH2Oi,P):
27
            # Renvoie la valeur du quotient reactionnel de la reaction 2
28
            # pour les avancements ksi1 et ksi2, pour une pression totale P (en bars)
29
            # et pour les quantites de matiere initiales : 1 mol de CH4 et nH20i mol d'eau
30
31
            return ksi2*(3*ksi1+ksi2)/((ksi1-ksi2)*(nH2Oi-ksi1-ksi2))
32
33
34
    ## Determination des avancements a l'equilibre : resolution du systeme d'equations
35
36
    def f(ksi):
37
            # Prend en argument la liste [ksi1,ksi2] et renvoie la liste [Qr1-K1,Qr2-K2]
38
            # chercher l'avancement a l'equilibre revient a chercher le zero de Q - K
```

```
40
            return [Qr1(ksi[0],ksi[1],nH2Oi,P)-K1(T),Qr2(ksi[0],ksi[1],nH2Oi,P)-K2(T)]
41
42
    # calcul pour des conditions T=1000K, P=1 bar, n(H20)=1 mol
43
   T = 1000
   nH20i = 2
45
   P=1
47
    # valeurs de depart de ksi1 et ksi2 utilisees pour le calcul numerique
48
    val_depart =[0.9,0.00001]
49
50
    [ksi1, ksi2] = op.root(f, val_depart).x # resolution numerique
51
52
53
    # le calcul numerique suivant partira des
54
    # avancement calcules au point precedent
55
   val_depart = [ksi1,ksi2]
56
   print("valeur_de_ksi 1=",ksi1)
57
   print("valeur de ksi 2=",ksi2)
58
```