

# Équilibres chimiques

## 1 Application du premier principe à la transformation chimique

### 1.1 Etat standard

#### 1.1.1 Pression standard

Pour tout état physique du constituant, l'état standard correspond à une pression standard :

$$P^0 = 1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

#### 1.1.2 Température

Il n'y a pas de température standard.

#### 1.1.3 Etat standard

Définition :

L'**état standard** d'un constituant à la température  $T$  est l'état hypothétique de ce constituant à la température  $T$  et sous la pression  $P^0$  dans le même état physique.

Remarque :

On parle d'état hypothétique car le constituant pur peut ne pas exister à l'état gaz, solide ou liquide sous la pression  $P^0$  à la température  $T$ .

##### 1.1.3.1 Constituant gazeux

Soit un constituant gazeux pur (pression  $P$ ) ou dans un mélange (pression partielle  $p_i$ ) à la température  $T$ .

L'état standard correspond à ce constituant pur sous  $P^0$ , à la même température  $T$ , et se comportant comme un gaz parfait.

##### 1.1.3.2 Constituant en phase condensée

Soit un constituant liquide (ou solide) dans les conditions  $P, T$ , dans un mélange ou non.

L'état standard correspond à ce constituant pur sous  $P^0$ , à la même température  $T$ , et dans le même état physique liquide (ou solide).

##### 1.1.3.3 Constituant en solution aqueuse

Il nous faut distinguer solvant et soluté.

- Pour le solvant (ici l'eau), l'état standard correspond au corps pur à l'état liquide sous  $P^0$ , à la même température  $T$ .

- Pour le soluté : espèce à l'origine solide, liquide ou gazeuse dissoute dans un solvant en large excès :

L'état standard correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la concentration  $c^0 = 1\text{mol.L}^{-1}$ , sous  $P^0$ , à la même température  $T$ , les interactions entre particules étant nulles comme à dilution infinie.

### 1.2 Etat standard de référence

Définition :

L'**état standard de référence** d'un constituant à la température  $T$  est l'état standard du corps pur correspondant à la phase thermodynamique la plus stable à la température  $T$  et sous une pression  $P^0$

= 1 bar.

Remarques :

L'état standard de référence est défini pour une température donnée, et varie selon la température.  
Ne pas confondre état standard et état standard de référence, le second ne peut être que réel.

Cas particuliers :

Pour le carbone, l'état standard de référence est le graphite pour toute température.

Pour les corps simple dont la température d'ébullition est inférieure à 25°C (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>,...), l'état standard de référence est le corps simple diatomique gazeux à toute température.

Quand pour le même élément à l'état gazeux, il existe plusieurs corps simples (O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>), l'état standard de référence est le corps simple de plus faible atomicité. Pour l'oxygène, on prend O<sub>2</sub>.

## 1.3 Grandeurs molaires

### 1.3.1 Grandeurs molaires standard d'un constituant pur

Nous considérons un constituant pur dans une seule phase. Pour le décrire, nous allons utiliser les variables (T, P, n) avec n le nombre de moles du corps pur.

Pour une grandeur extensive, on peut écrire :

$$dX(T, P, n) = \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left( \frac{\partial X}{\partial n} \right)_{T, P} dn$$

Définition :

On définit la **grandeur molaire** d'un constituant pur, pour T et P fixées, par :

$$X_m^*(T, P) = \left( \frac{\partial X}{\partial n} \right)_{T, P} \quad (1)$$

On appelle **grandeur molaire standard** d'un constituant pur la valeur de la grandeur molaire de ce même constituant pris à l'état standard, donc sous une pression P<sup>0</sup>.

$$X_m^{*0}(T) = \left( \frac{\partial X}{\partial n} \right)_T \quad (2)$$

Remarques :

La notation <sub>m</sub> signifie qu'on a affaire à une grandeur molaire et \* à un constituant pur.

Toute grandeur molaire est intensive.

Applications :

Enthalpie molaire standard (en J.mol<sup>-1</sup>) :  $H_m^{*0}(T) = \left( \frac{\partial H}{\partial n} \right)_T$

Capacité thermique molaire standard à pression constante (en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) :  $C_{pm}^0 = \left( \frac{\partial C_p}{\partial n} \right)_T$

Pour une phase condensée ou un gaz parfait :  $\Delta H^0 = C_p^0 \Delta T \Rightarrow \Delta H^0 = n C_{pm}^0 \Delta T$

### 1.3.2 Grandeurs molaires partielles standard d'un constituant dans un mélange

Nous considérons maintenant un mélange de N constituants A<sub>i</sub>. Pour le décrire, nous allons utiliser les variables (T, P, n<sub>i</sub>) avec n<sub>i</sub> le nombre de moles du constituant A<sub>i</sub>.

Pour une grandeur extensive, on peut écrire :

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

Définition :

On définit la **grandeur molaire partielle** d'un constituant  $A_i$  dans un mélange par :

$$X_{m,i} = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (3)$$

On appelle **grandeur molaire partielle standard** d'un constituant  $A_i$  dans un mélange la valeur de la grandeur molaire partielle de ce même constituant pris à l'état standard, donc sous une pression  $P^0$ .

$$X_{m,i}^0 = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P^0,n_{j \neq i}} \quad (4)$$

On relie alors la grandeur extensive,  $X$ , aux grandeurs molaires partielles des  $N$  constituants  $A_i$  dans le mélange par l'**identité d'Euler** :

$$X(n_{i,i=1..N}) = \sum_{i=1}^N n_i X_{m,i} \quad (5)$$

Applications :

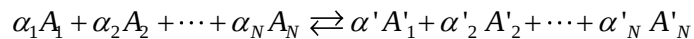
Enthalpie molaire partielle standard du constituant  $A_i$  (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  $H_{m,i}^0(T) = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P^0,n_{j \neq i}}$

Capacité thermique molaire standard à pression constante (en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  $C_{pm,i}^0 = \left( \frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right)_{T,P^0,n_{j \neq i}}$

Pour une phase condensée ou un gaz parfait :  $\Delta H^0 = C_p^0 \Delta T \Rightarrow \Delta H^0 = \left( \sum_{i=1}^N n_i C_{pm,i}^0 \right) \Delta T$

## 1.4 Enthalpie standard de réaction

On s'intéresse à un système (mélange de constituants) qui va subir une transformation chimique.



Soit la réaction chimique suivante : ou  $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$  avec  $\begin{cases} \nu_i = -\alpha_i & \text{et } A_i = A_i \\ \nu_i = \alpha'_i & \text{et } A_i = A'_i \end{cases}$

### 1.4.1 Avancement et quantité de matière

Soit  $n_i(t)$  la quantité du constituant  $A_i$  à l'instant  $t$ , on peut exprimer  $n_i(t)$  en fonction de l'avancement de réaction  $\xi(t)$  :  $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$

Remarques :

C'est une grandeur algébrique.

Toute évolution élémentaire se traduit donc par une variation élémentaire des quantités de matières :  $dn_i(t) = \nu_i d\xi(t)$

Pour décrire le système, nous allons maintenant utiliser les variables  $(T, P, \xi)$  appelées variables de De Donder. Pour une grandeur extensive, on peut écrire :

$$dX(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \sum_i \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

### 1.4.2 Enthalpie standard de réaction

On cherche à suivre l'évolution de la grandeur extensive, enthalpie  $H$ , au cours d'une transformation chimique à température et pression fixées. D'après l'identité d'Euler, on a :

$$H(t) = \sum_{i=1}^N n_i(t) H_{m,i} = \sum_{i=1}^N (n_i(0) + \nu_i \xi(t)) H_{m,i} = \sum_{i=1}^N n_i(0) H_{m,i} + \xi(t) \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}$$

On trouve donc la variation de l'enthalpie au cours de la réaction :

$$\Delta H(t) = H(t) - H(0) = \xi(t) \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i} = \xi(t) \Delta_r H$$

Définition :

On définit l'**enthalpie de réaction** (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) associée à une réaction chimique par :

$$\Delta_r H(T, P) = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}(T) \quad (6)$$

Elle représente la variation d'enthalpie par unité d'avancement d'une transformation chimique à pression et à températures constantes.

On appelle **enthalpie standard de réaction** la valeur de l'enthalpie de réaction associée à la réaction chimique où tous les constituants sont pris dans leur état standard, donc sous une pression  $P^0$ .

$$\Delta_r H^0(T) = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}^0(T) \quad (7)$$

Remarques :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}^0(T) = \left( \sum_{i=1}^N \nu_i C_{pm,i}^0(T) \right) T \quad \text{si les } C_{pm,i}^0 \text{ sont indépendants de la température.}$$

$\Delta_r$  est appelée opérateur de Lewis, le « r » veut dire réaction.

L'enthalpie de réaction est une grandeur molaire, elle est donc intensive.

L'enthalpie de réaction doit s'accompagner de l'écriture de l'équation de réaction correspondante puisqu'elle dépend de la valeur des coefficients stœchiométriques.

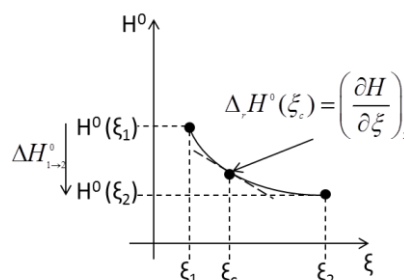
Attention : Ne pas confondre les notations  $\Delta$  et  $\Delta_r$  !!!

-  $\Delta H$  correspond à la variation de la grandeur extensive entre les deux états d'équilibre

-  $\Delta_r H$  correspond à la pente de la tangente à la courbe  $H(\xi)$  à T et P constantes en un point

Ainsi, entre deux états d'équilibre, à T et P constantes, on

$$\text{aura : } \Delta H_{1 \rightarrow 2}^0 = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_T d\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^0 d\xi = \Delta_r H^0 (\xi_2 - \xi_1)$$



## 1.5 Enthalpie standard de formation

### 1.5.1 Réaction standard de formation

Définition :

La **réaction standard de formation** d'une espèce chimique, à une température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température T.

### 1.5.2 Enthalpie standard de formation

Définition :

L'**enthalpie standard de formation** ( $\text{J.mol}^{-1}$ )  $\Delta_f H^0$  d'un composé est l'enthalpie standard de réaction correspondant à la réaction standard de formation de cette espèce à la température considérée.

Remarques :

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence est nulle à toute température.

Par convention, à toute température :  $\Delta_f H^0(H_{(aq)}^+) = 0$

## 1.6 Calculs d'enthalpie standard de réaction

### 1.6.1 Loi de Hess

Propriété :

L'enthalpie standard de toute réaction est égale à la somme des enthalpies standards de formation de chaque constituant, affectées du coefficient stœchiométrique algébrique correspondant. Cette relation est aussi connue sous le nom de première **loi de Hess** :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T) \quad (8)$$

### 1.6.2 Approximation d'Ellingham

Approximation d'Ellingham :

L'enthalpie standard de réaction est supposée indépendante de la température en l'absence de changement d'état.

## 1.7 Effets thermiques pour une transformation isobare

### 1.7.1 Transformation chimique isobare et isotherme

On suppose un système fermé dans lequel s'effectue une transformation chimique entre des constituants  $A_i$  de manière isobare et isotherme.

Pour une transformation isobare, le premier principe de la thermodynamique nous dit que l'on peut identifier l'énergie thermique apportée,  $Q_p$ , à la variation d'enthalpie du système,  $\Delta H$ .

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P = Q_p + W + P\Delta V = Q_p + \underbrace{-P\Delta V + P\Delta V}_{=0} = Q_p$$

De plus, on peut choisir un chemin fictif entre les mêmes états initiaux (I) et finaux (F) sur lequel la transformation est isotherme et isobare, alors on peut appliquer :

$$Q_p = \Delta H = \int_{\xi_I}^{\xi_F} \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \int_{\xi_I}^{\xi_F} \Delta_r H d\xi \approx \int_{\xi_I}^{\xi_F} \Delta_r H^0 d\xi \approx \Delta_r H^0 (\xi_F - \xi_I)$$

Alors, en supposant l'avancement initial nul, on obtient :  $Q_p = \Delta H \approx \xi_f \Delta_r H^0$

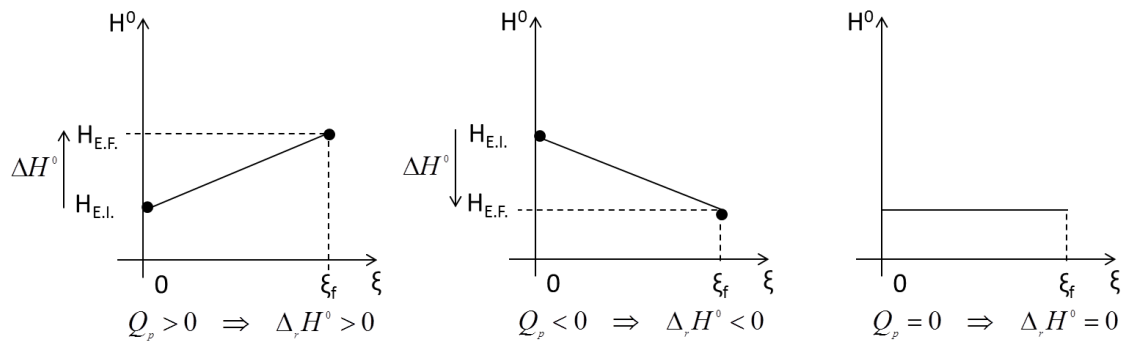
Propriété :

Au cours d'une transformation chimique se déroulant de manière isobare et isotherme, entre deux états d'équilibre thermique et mécanique, le transfert thermique  $Q$  entre le système et le milieu extérieur est une fonction affine de l'avancement de la réaction, pour un mélange idéal :

$$Q_p = \Delta H \approx \xi_f \Delta_r H^0 \quad (9)$$

Remarques :

En supposant  $\xi_f > 0$ , on remarque que le signe de  $\Delta_r H^0$  est directement lié à celui de  $Q_p$ .

**Définition :**

Lorsque  $Q_p > 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 > 0$ , il y a absorption de chaleur, la réaction est dite **endothermique**.

Lorsque  $Q_p < 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 < 0$ , il y a dégagement de chaleur, la réaction est dite **exothermique**.

Lorsque  $Q_p = 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = 0$ , il n'y a pas de transfert thermique, la réaction est dite **athermique**.

**1.7.2 Transformation chimique isobare et adiabatique**

On suppose un système fermé dans lequel s'effectue une transformation chimique entre des constituants  $A_i$  de manière monobare et adiabatique (transformation rapide et/ou dans un calorimètre). La température du système peut donc varier. On a alors :

$$Q_p = \Delta H = 0 \neq \xi_f \Delta_r H^0$$

**Définition :**

La **température de flamme** est la température maximale atteinte par un système qui subit une transformation chimique dans un réacteur adiabatique sous pression constante.

**2 Equilibres chimiques****2.1 Constante d'équilibre thermodynamique****2.1.1 Définition****Définition :**

La valeur du quotient réactionnel à l'équilibre à la température  $T$  est la **constante d'équilibre thermodynamique**  $K^0(T)$ . On obtient alors la **loi d'action de masse** ou **relation de Guldberg et Waage** :

$$K^0(T) = Q_{eq}(T) = \prod_i (a_i)^{v_i}_{eq} \quad (10)$$

**2.1.2 Diverses expressions de  $K^0$** **2.1.2.1 Système homogène gazeux**

En supposant les gaz parfaits, l'activité se met sous la forme :  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

$$K^0(T) = \prod_i \left( \frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{v_i} \quad (11)$$

Avec les quantités de matière :  $P_i = \frac{n_i}{n} P$

$$K^0(T) = \left( \frac{P}{n \cdot P^0} \right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i (n_{i,eq})^{\nu_i} \quad (12)$$

Avec les fractions molaires :  $P_i = x_i P$

$$K^0(T) = \left( \frac{P}{P^0} \right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i (x_{i,eq})^{\nu_i} \quad (13)$$

### 2.1.2.2 Systèmes gazeux en présence de phases condensées pures

L'activité d'un corps pur condensé est égale à 1, elle n'apparaît donc pas dans l'expression de  $K^0(T)$ .

### 2.1.2.3 Mélange condensé idéal

L'activité d'un constituant solide (ou liquide) dans un mélange idéal est égale à sa fraction molaire :

$$K^0(T) = \prod_i (x_{i,eq})^{\nu_i} \quad (14)$$

### 2.1.2.4 Solution aqueuse diluée idéale

L'activité du solvant tend vers 1 et celle des solutés s'exprime en fonction de leur concentration

molaire :  $a_i = \frac{c_i}{c^0}$

$$K^0(T) = \prod_i \left( \frac{c_{i,eq}}{c^0} \right)^{\nu_i} \quad (15)$$

## 2.1.3 Relation entre constantes d'équilibre

Soit un système (3) combinaison des équations-bilans des équilibres (1) et (2) :

$$(3) = q \times (1) + r \times (2) \Rightarrow K_3^0 = (K_1^0)^q (K_2^0)^r$$

## 2.1.4 Variation de la constante d'équilibre avec la température

Relation isobare de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} \quad (16)$$

Remarques :

Lorsque l'enthalpie standard de réaction peut être considérée comme constante, on peut intégrer (16) pour connaître la constante d'équilibre à la température  $T_2$ , la connaissant à la température  $T_1$  ou pour déterminer l'enthalpie standard de réaction à partir des données des constantes d'équilibre :

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

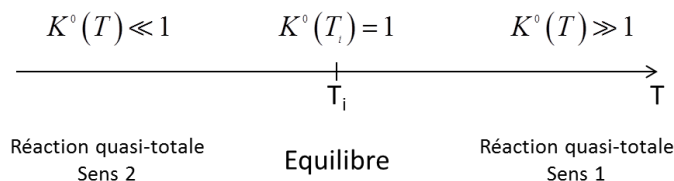
Dans ce modèle, connaissant la constante d'équilibre à différentes températures, on peut tracer la courbe :  $\ln K^0(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , dont la pente sera :  $-\frac{\Delta_r H^0}{R}$ . On suppose ici que l'on se place dans l'approximation d'Ellingham.

Définition :

La température pour laquelle  $K^0(T_i) = 1$  est appelée **température d'inversion**,  $T_i$ .

Remarque :

On peut alors trouver les domaines de températures dans lesquelles la réaction est quasi-totale. Pour une réaction endothermique :



## 2.2 Etat final d'un système

Pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, l'état final peut être atteint de deux manières différentes :

- si le quotient de réaction atteint la valeur de la constante d'équilibre, on parle alors d'équilibre chimique
- si un réactif est totalement consommé avant que la constante d'équilibre ne soit atteinte, on parle alors de transformation totale.

## 2.3 Lois de déplacement des équilibres

### 2.3.1 Méthode d'étude

En 1888, Le Châtelier énonce le **principe de modération** permettant de prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre chimique, suite à une perturbation :

« Une modification de l'une des variables intensives qui définit l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification. »

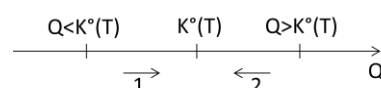
Remarques :

Si la perturbation consiste en une modification de la température, il y a modification de la constante d'équilibre. La nouvelle valeur de cette constante permet de déduire le sens d'évolution.

Si la perturbation se fait à température fixée, elle modifie Q sans toucher à  $K^\circ$ . On a alors :

- si  $Q < K^\circ$ , évolution dans le sens 1
- si  $Q > K^\circ$ , évolution dans le sens 2
- si  $Q = K^\circ$ , le système est encore à l'équilibre

On retrouve la règle énoncée en première année donnant le sens de relaxation d'un système : « Q évolue vers K »



Définition :

On parle de **déplacement de l'équilibre initial**, s'il correspond au même système physico-chimique. Si l'un des constituants apparaît ou disparaît, il y a **rupture d'équilibre**.

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

En utilisant la relation isobare de Van't Hoff, on déduit de (12) :  $\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$

Donc, pour  $dT > 0$  :

- si  $\Delta_r H^\circ > 0$ ,  $K^\circ$  est une fonction croissante de la température, évolution dans le sens 1
- si  $\Delta_r H^\circ < 0$ ,  $K^\circ$  est une fonction décroissante de la température, évolution dans le sens 2

**Loi de Van't Hoff** : si la température augmente, il y a déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique à pression constante.

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

**Loi de Le Châtelier** : Si la pression augmente, il y a déplacement dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse à température constante.

On peut définir une autre grandeur de réaction : la quantité de matière de réaction. La quantité de matière totale d'un système est donnée par :

$$n = \sum_{i=1}^N n_i \Rightarrow \Delta_r n = \left( \frac{\partial n}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \frac{dn}{d\xi} = \sum_{i=1}^N \nu_i$$

Si l'on prend seules les espèces gazeuses, on peut définir :  $\Delta_r n_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_{i,\text{gaz}}$

On peut vérifier cette loi sur un exemple à partir de la valeur de la constante d'équilibre :

Prenons un équilibre homogène gazeux, alors :  $Q = \prod_i \left( \frac{n_i P}{n_i P^0} \right)^{\nu_i} = P^{\sum_i \nu_i} \prod_i \left( \frac{n_i}{n_i P^0} \right)^{\nu_i}$

Si l'on part d'un état d'équilibre et que l'on augmente la pression, alors  $\sum_i \nu_{i,\text{gaz}} > 0$  ou  $\Delta_r n_{\text{gaz}} > 0$

Donc :  $Q > K^0$  et évolution dans le sens 2.

## 2.4 Optimisation d'un procédé chimique

On veut ici identifier les paramètres d'influence d'un équilibre pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

On prendra l'exemple de la synthèse d'ammoniac selon la réaction :



On suppose que les réactifs sont introduits en proportion stœchiométriques.

Calculons son quotient réactionnel :  $Q = \frac{P_{NH_3}^2 (P^0)^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2 (P^0)^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3 P^2}$

### 2.4.1 Influence de la température : modification de la valeur de $K^0$

La réaction est exothermique. Elle est donc favorisée par une diminution de température.

Cependant, pour des températures inférieures à  $T_i$  un problème de cinétique apparaît. IL faut donc accepter un compromis de l'ordre 450°C et utiliser un catalyseur (fer dispersé par des oxydes de potassium  $K_2O$  et d'aluminium  $Al_2O_3$ ).

On améliore le rendement par un recyclage du diazote et du dihydrogène.

### 2.4.2 Influence de la pression : modification de la valeur de $Q$

$\Delta_r n_{\text{gaz}} = -2$  : la réaction est donc favorisée par une pression élevée. On améliore le rendement en travaillant sous des pressions de 250 à 300 bar.

### 2.4.3 Graphes

Sur les graphes suivants, on peut donc visualiser le compromis de température choisi et l'intérêt de travailler à haute pression.

