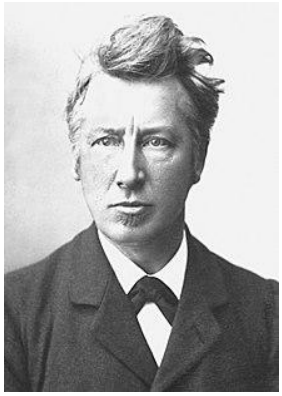
Chapitre C2. 2e principe : Evolution vers l'équilibre chimique et déplacements d'équilibres



Jacobus Henricus Van't Hoff *(1852-1911) était un chimiste néerlandais. Ses travaux portent sur la représentation des molécules dans l'espace et sur la cinétique chimique qu'il développe en appliquant les lois de la thermodynamique aux équilibres chimiques. Il explique également la pression osmotique par analogie entre les comportements des solutions diluées et des gaz.*
En 1901, il reçoit le premier prix Nobel de chimie.

NB : dans ce chapitre, on introduit la ***relation de Van't Hoff*** *qui traduit l'influence de la température sur une constante d'équilibre. Il existe aussi la loi de Van't Hoff qui porte sur la cinétique chimique (HP en MP).*

INTRO :

En MPSI, a été introduite la **constante d'équilibre** K° d'une réaction et le **critère d'évolution vers un état d'équilibre chimique** (comparaison du quotient de réaction Q_r à K°) a été admis. Dans ce chapitre, on détermine la valeur de K° à partir de tables thermodynamiques et des **grandeurs standard de réaction** et on démontre le critère d'évolution en utilisant la condition d'évolution, à T et P fixées, en terme d'enthalpie libre et de potentiel chimique en faisant appel aux d'activités des espèces physico-chimiques.
Par ailleurs, on utilise ces notions pour discuter de **l'optimisation des conditions opératoires d'une synthèse chimique** ou comment « déplacer un équilibre ».

Buts de ce chapitre : introduire les entropies standard de réaction ; établir et utiliser le critère d'évolution spontané d'un système chimique ; étudier l'influence d'un paramètre pour optimiser une synthèse chimique.

Prérequis :
MPSI : Description d'un système et de son évolution vers un état final & Thermodynamique
MP : T1 Transformations infinitésimales & C1 Effets thermiques

Plan du chapitre :

A) Enthalpie libre – Potentiel chimique 2
1) Enthalpie libre $\boldsymbol{G}$ 2
2) Potentiel chimique – Système fermé de composition variable 3
B) Evolution et équilibre d'un système physico-chimique 5
1) Enthalpie libre de réaction – Enthalpie libre standard de réaction 5
2) Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction – Entropie standard de réaction 6
3) Sens d'évolution spontanée d'un système – 1ère version du critère d'évolution 7
4) Condition d'équilibre chimique – Expression de $\boldsymbol{K}°$ – 2e version du critère d'évolution 8
5) Méthodes de détermination de $\boldsymbol{K}°(\boldsymbol{T})$ constante d'équilibre d'une réaction à la température $\boldsymbol{T}$ 8
6) Détermination de l'état final d'un système physico-chimique *(Rappels MPSI)* 9
C) Optimisation d'un procédé chimique 10

1) Degrés de liberté d'un système à l'équilibre : variance 10
2) Déplacement d'équilibre : principe – deux « leviers » 11
3) Modification de la constante d'équilibre (« Levier » n°1) → Influence de $\boldsymbol{T}$ – Relation de Van't Hoff ... 12
4) Modification du quotient de réaction (« Levier » n°2) par modification de la pression 13
5) Modification du quotient de réaction (« Levier » n°2) par modification de la composition 14
6) Principe de modération de Le Châtelier 15
7) Au-delà de la thermodynamique : compromis 15
Annexe relative au § A.2.b : potentiel chimique d'un GP 16
Exercices de cours 17
Approche documentaire : Synthèse industrielle de l'ammoniac 19

A) Enthalpie libre – Potentiel chimique

1) Enthalpie libre G

a) Définition

DEFINITION **:**
L'ENTHALPIE LIBRE d'un système, notée G, est définie par :

$$\boxed{G = H - TS = U + PV - TS}$$

où U est l'énergie interne, P la pression, V le volume, T la température et S l'entropie du système. Comme l'énergie interne ou l'enthalpie, c'est une **fonction d'état extensive.**
USI de G : J

b) Propriété

♦ **On considère** un système **fermé**, **macroscopiquement au repos** subissant une transformation **isobare**, **isotherme** et **spontanée sans autre travail que ceux des forces de pression**.
Pour une telle situation, la différentielle de l'enthalpie libre s'exprime en fonction de l'entropie créée. On a la relation :

$$\boxed{dG = -T \cdot \delta S_{créée} \leq 0}$$

➲ Démonstration à connaître : Etablir le résultat ci-dessus en appliquant les principes de thermodynamique.

*Rq : Notion de **potentiel thermodynamique***
- Pour un système thermodynamique donné, un potentiel thermodynamique Φ est une fonction d'état qui atteint un minimum à l'équilibre thermodynamique du système.
Pour toute évolution spontanée du système, après relaxation des contraintes s'exerçant sur le système, Φ ne peut que décroître : $d\Phi \leq 0$. L'équilibre est atteint lorsque $d\Phi = 0$, l'équilibre correspond à un minimum de Φ.*
** En thermodynamique, on n'envisage que des équilibres stables.*
D'après la relation ci-dessus, G est donc le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des systèmes fermés, macroscopiquement au repos subissant une transformation isobare, isotherme et spontanée sans autre travail que ceux des forces de pression.
- Analogie thermo – mécanique : Dans le cas d'un système conservatif à un seul ddl x, c'est l'énergie potentielle $E_p(x)$ qui, en mécanique, joue un rôle similaire à celui du potentiel thermodynamique. En effet, $E_p(x)$ est minimale en la position x_e d'un équilibre stable.

2) Potentiel chimique – Système fermé de composition variable

a) Cas d'un système fermé de composition constante

Pour un **système fermé, de composition constante** et macroscopiquement au repos subissant une **transformation infinitésimale quelconque**, on a les identités thermodynamiques :

$\boldsymbol{dU = TdS - PdV}$ (1)	$\boldsymbol{dH = TdS + VdP}$ (2)	$\boldsymbol{dG = -SdT + VdP}$ (3)

➲ Exercice classique : déduire de (1) ou (2) l'identité (3).

Pour un tel système, G est donc une fonction de deux **grandeurs d'état intensives : $\boldsymbol{T}$ et $\boldsymbol{P}$**.
On note $\boldsymbol{G(T,P)}$.

b) Cas d'un système fermé de composition variable

♦ Pour un **système fermé de composition variable** (système siège d'une **transition de phase** ou d'une **réaction chimique**), G dépend également de la composition du système donc des variables n_k avec k variant de 1 à N (avec N le nombre de constituants physico-chimiques).

On note $\boldsymbol{G(T,P,n_k)}$.
La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_k} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_k} \cdot dP + \sum_{k=1}^{N} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{j\neq k}} \cdot dn_k\right]$$

On appelle **POTENTIEL CHIMIQUE** du constituant physico-chimique B_k la grandeur **intensive** :

$$\boldsymbol{\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{j\neq k}}}$$

→ C'est la **variation infinitésimale $\boldsymbol{dG}$** de G **quand la quantité de matière du constituant $\boldsymbol{B_k}$ varie de $\boldsymbol{dn_k}$ et que $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{P}$ et les quantités de matière des autres constituants $\boldsymbol{B_{j\neq k}}$ sont fixées**.
USI de $\boldsymbol{\mu_k}$: $\boldsymbol{J.mol^{-1}}$

Pour un **système fermé, de composition variable**, on a donc :

$$\boldsymbol{dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^{N} \mu_k dn_k}$$

Par ailleurs, l'enthalpie libre G du système étant une fonction **extensive**, elle s'écrit :

$$G = \sum_{k=1}^{N} (n_k \cdot \mu_k)$$

Avec μ_k le potentiel chimique du constituant physico-chimique B_k et n_k sa quantité de matière.

NB : G étant une fonction de T, P et de la composition du système, il en est de même pour les potentiels chimiques μ_k : on note $\boldsymbol{\mu_k(T,P,composition)}$.

♦ **Expression du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité**

On admet que le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique B_k s'écrit :

$$\boldsymbol{\mu_k(T, P, composition) = \mu_k°(T) + RTln(a_k)}$$

Avec $\boldsymbol{\mu_k}°(\boldsymbol{T})$ le potentiel chimique du **constituant $\boldsymbol{B_k}$ dans son état standard à la température $\boldsymbol{T}$** et $\boldsymbol{a_k}$ **l'activité chimique du constituant $\boldsymbol{B_k}$** dans le système considéré.

Cf annexe pour la démonstration de cette expression dans le cas d'un gaz parfait.

Etat physique	Activité[*1]	Potentiel chimique
$\boldsymbol{B_k}$ est le solvant d'une solution	$\boldsymbol{a_k = 1}$	$\boldsymbol{\mu_k(T, P) = \mu_k°(T)}$ ⇨ Potentiel chimique indépendant de P
$\boldsymbol{B_{k(aq)}}$ est un soluté d'une solution	$\boldsymbol{a_k = \frac{[B_k]}{C°}}$ Avec $\boldsymbol{C° = 1\ mol.L^{-1}}$ la concentration molaire standard et $[B_k]$ la **concentration molaire** de $B_{k(aq)}$	$\boldsymbol{\mu_k(T, P, composition) = \mu_k°(T) + RTln\left(\frac{[B_k]}{C°}\right)}$
$\boldsymbol{B_{k(s\ ou\ l)}}$ est un solide pur ou un liquide pur seul dans sa phase	$\boldsymbol{a_k = 1}$	$\boldsymbol{\mu_k(T, P) = \mu_k°(T)}$ ⇨ Potentiel chimique indépendant de P
$\boldsymbol{B_{k(g)}}$ est un gaz, supposé parfait, pur	$\boldsymbol{a_k = \frac{P}{P°}}$ Avec $\boldsymbol{P° = 1\ bar}$ la pression standard et P la **pression** du gaz	$\boldsymbol{\mu_k(T, P) = \mu_k°(T) + RTln\left(\frac{P}{P°}\right)}$
$\boldsymbol{B_{k(g)}}$ est un gaz, supposé parfait, en mélange idéal	$\boldsymbol{a_k = \frac{P_k}{P°}}$ Avec $\boldsymbol{P° = 1\ bar}$ la pression standard et P_k la **pression partielle**[*2] de $B_{k(g)}$	$\boldsymbol{\mu_k(T, P, composition) = \mu_k°(T) + RTln\left(\frac{P_k}{P°}\right)}$

Rappels *(cf MPSI)* :

[*1] Soit $B_{k(\phi)}$ un constituant physico-chimique :

L'activité $a(B_{k(\phi)})$ ou $\boldsymbol{a_k}$ du constituant $B_{k(\phi)}$ est une **grandeur positive, sans dimension, sans unité** et qui dépend de l'état physique de $B_{k(\phi)}$, de sa nature (solvant, soluté…) et de sa quantité de matière.

[*2] P_k la **pression partielle** du constituant gazeux $\boldsymbol{B_{k(g)}}$ vérifie :

$$\boldsymbol{P_k V = n_k RT} \quad \boldsymbol{et} \quad \boldsymbol{\frac{P_k}{P} = \frac{n_k}{n_{tot(g)}}}$$

avec P la pression totale et n_{tot} la quantité de matière totale de gaz telles que : $PV = n_{tot(g)}RT$

♦ Application au cas d'un **changement d'état** *phase (1) ↔ phase (2)* **isotherme d'un corps pur** :

Condition d'évolution :

La phase dont le potentiel chimique est le plus élevé disparait.

⇔ à T et P fixées, la **phase la plus stable** est celle dont le **potentiel chimique est le plus bas**.

Condition d'équilibre :

A l'équilibre entre deux phases, il y a égalité des potentiels chimiques : $\boldsymbol{\mu_1 = \mu_2}$ $\boldsymbol{(dG = 0)}$.

⇔ pour que deux phases (1) et (2) coexistent, il faut que $\boldsymbol{\mu_1 = \mu_2}$.

➲ Démonstration :

Au cours d'un changement d'état isotherme donc isobare, $dG \leq 0$. Or, ici, $dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$.

Le système est fermé et il ne subit pas de réaction chimique donc $dn_1 = -dn_2$.

Ainsi $(\mu_1 - \mu_2)\,.\,dn_1 \leq 0$. Si $\mu_1 > \mu_2$ alors $dn_1 < 0$ ainsi la phase (1) disparaît et si $\mu_1 < \mu_2$ alors $dn_1 > 0$ ainsi la phase (2) disparaît. CCL : la phase dont le potentiel chimique est le plus élevé disparait.

B) Evolution et équilibre d'un système physico-chimique

A partir des tables thermodynamiques et de la connaissance de l'état initial du système physico-chimique, comment prévoir le sens d'évolution d'un système et quelle est la condition d'équilibre ?

1) Enthalpie libre de réaction – Enthalpie libre standard de réaction

On s'intéresse à la réaction : $0 = \sum_{k=1}^{N} \nu_k B_k$

a) Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

ENTHALPIE LIBRE DE REACTION (USI : $J.mol^{-1}$) :

$$\Delta_r G = \sum_{k=1}^{N} (\nu_k \cdot \mu_k) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

Avec ξ l'avancement de la réaction, μ_k le potentiel chimique du constituant B_k et ν_k son coefficient stœchiométrique algébrique.
$\Delta_r G$ est une grandeur intensive algébrique qui dépend de l'écriture de l'équation bilan de la réaction.

Ainsi, pour une transformation chimique **isotherme et isobare** avec une variation $d\xi$ de l'avancement, l'enthalpie libre du système varie de :

$$\boxed{dG = d\xi \cdot \Delta_r G}$$

b) Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°$

ENTHALPIE LIBRE STANDARD DE REACTION (USI : $J.mol^{-1}$) :

$$\Delta_r G°(T) = \sum_{k=1}^{N} \left(\nu_k \cdot \mu_k°(T)\right) = \left(\frac{\partial G°}{\partial \xi}\right)_T$$

avec $\mu_k°$ le potentiel chimique du **constituant B_k dans son état standard à la température T**.
L'enthalpie libre standard de réaction ne dépend que de la température.

Démonstration de la 2e égalité :

$$G°(T, n_k) = \sum_{k=1}^{N} \left(n_k \cdot \mu_k°(T)\right) = \sum_{k=1}^{N} \left((n_{k0} + \nu_k\, \xi)\mu_k°(T)\right) = \sum_{k=1}^{N} \left(n_{k0}\mu_k°(T)\right) + \xi \cdot \sum_{k=1}^{N} \left(\nu_k \mu_k°(T)\right)$$

$$\Leftrightarrow G°(T, n_k) = \sum_{k=1}^{N} \left(n_{k0}\mu_k°(T)\right) + \xi \cdot \Delta_r G°$$

c) Relation entre $\Delta_r G$ et $\Delta_r G°$

On rassemble les résultats des § B.1 et A.2.b :

$$\Delta_r G = \sum_{k=1}^{N} (\nu_k \cdot \mu_k) \qquad \text{avec} \qquad \mu_k = \mu_k°(T) + RT ln(a_k)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = \sum_{k=1}^{N} \nu_k (\mu_k°(T) + RT ln(a_k)) = \sum_{k=1}^{N} \left(\nu_k \cdot \mu_k°(T)\right) + RT \cdot \sum_{k=1}^{N} \nu_k \cdot ln(a_k)$$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G = \Delta_r G° + RT \cdot \sum_{k=1}^{N} ln({a_k}^{\nu_k}) = \Delta_r G° + RT \cdot \ln\left(\prod_{k=1}^{N} {a_k}^{\nu_k}\right)$$

On reconnait l'expression du **quotient de réaction** *(cf MPSI)*.

BILAN : $\boxed{\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \cdot \ln(Q_r)}$

2) Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction – Entropie standard de réaction

a) Relation entre $\Delta_r G°$, $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$

L'enthalpie libre d'un système est définie par $G = H - TS$.
Ainsi l'enthalpie libre standard s'écrit : $G°(T,\xi) = H°(T,\xi) - TS°(T,\xi)$

En prenant la dérivée partielle par rapport à l'avancement à température fixée, il vient :

$$\left(\frac{\partial G°}{\partial \xi}\right)_T = \left(\frac{\partial H°}{\partial \xi}\right)_T - T\left(\frac{\partial S°}{\partial \xi}\right)_T$$

On définit **l'ENTROPIE STANDARD DE REACTION** (USI : $\boldsymbol{J.K^{-1}\cdot mol^{-1}}$) :

$$\boldsymbol{\Delta_r S° = \left(\frac{\partial S°}{\partial \xi}\right)_T}$$

BILAN :

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°}}$$

Avec $\Delta_r H°$ (resp^t $\Delta_r S°$) l'enthalpie (resp^t l'entropie) standard de réaction.

· **Les tables thermodynamiques d'enthalpies standard de formation** $\Delta_f H°$ permettent de calculer $\Delta_r H°$ par application de la **loi de Hess, cf Ch.C1.**

· Il existe aussi des **tables d'entropies molaires standard absolues** $S_{m,k}°$ des constituants B_k qui permettent de calculer $\Delta_r S°$, cf § suivant.

b) Expression de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S°$ - Tables d'entropies molaires standard absolues des constituants

L'ENTROPIE STANDARD DE REACTION vérifie :

$$\boldsymbol{\Delta_r S° = \left(\frac{\partial S°}{\partial \xi}\right)_T = \sum_{k=1}^{N} \nu_k S_{m,k}°}$$

Avec $S_{m,k}°$ **l'entropie molaire standard absolue du constituant** B_k**.**

L'entropie est une fonction qui croît avec le désordre du système. A la température ambiante, on peut classer les entropies molaires standard dans cet ordre :

$$\boldsymbol{S°_{m(\text{gaz})} > S°_{m(\text{liquide})} > S°_{m(\text{solide})}}$$

Les ordres de grandeurs sont les suivants :

	solide	liquide	gaz
$S_m^0(298\ \text{K})\left(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\right)$	5 - 80	80 - 130	150 - 250

On peut donc prévoir ou interpréter le signe de l'entropie standard de réaction :
- $\Delta_r S° > 0$: la réaction **évolue dans le sens de désordre** (production de phases plus désordonnées) ;
- $\Delta_r S° < 0$: la réaction **évolue dans le sens de l'ordre** (production de phases plus ordonnées).

c) Approximation d'Ellingham

♦ **APPROXIMATION D'ELLINGHAM : Tant qu'aucun constituant ne change d'état**, l'enthalpie et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température :

$$\boldsymbol{\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ} \quad \boldsymbol{et} \quad \boldsymbol{\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ}$$

Ainsi, $\Delta_r G^\circ$ est une fonction affine de la température.

◆ **Si un des constituants change d'état** :

Soient T_1, T_{ch} et T_2 trois températures telles que $T_1 < T_{ch} < T_2$.

On introduit $\Delta_{ch} H^\circ(T_{ch})$ l'enthalpie standard de changement d'état à T_{ch} du constituant B_k.

Si B_k (de coefficient stœchiométrique algébrique ν_k) subit un changement d'état à T_{ch} :

- la **variation de l'enthalpie standard de réaction** entre T_1 et T_2 vaut $\boldsymbol{\nu_k . \Delta_{ch} H^\circ(T_{ch})}$;
- la **variation de l'entropie standard de réaction** entre T_1 et T_2 vaut $\frac{\boldsymbol{\nu_k . \Delta_{ch} H^\circ(T_{ch})}}{\boldsymbol{T_{ch}}}$.

3) Sens d'évolution spontanée d'un système – 1ère version du critère d'évolution

BILAN des § A.1 et § B.1.a :

Pour une **transformation isobare et isotherme :**

◆ Lien entre l'enthalpie libre de réaction et l'entropie créée :

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta_r G \cdot d\xi = -T \cdot \delta S_{créée}}}$$

◆ Condition d'évolution spontanée :

$$\boldsymbol{\Delta_r G \cdot d\xi < 0}$$

Ainsi le signe de $\Delta_r G$ permet de conclure sur le sens d'évolution spontanée de la réaction :

$\boldsymbol{\Delta_r G < 0}$ implique $d\xi > 0$ **: le système évolue dans le sens direct**

$\boldsymbol{\Delta_r G > 0}$ implique $d\xi < 0$ **: le système évolue dans le sens inverse**

➲ Démonstration à connaître : Etablir la relation entre enthalpie libre de réaction et entropie créée.

4) Condition d'équilibre chimique – Expression de $K°$ – 2e version du critère d'évolution

L'équilibre correspond à $\Delta_r G = 0$. Cette condition permet d'exprimer la constante de réaction $K°$ à partir de la relation du § B.1.b : $\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \cdot ln(Q_r)$

A l'équilibre, on a : $\Delta_r G = 0$ et $Q_{r,éq} = K°$ (LAM, cf MPSI) d'où :

$$0 = \Delta_r G° + RT \cdot ln(K°)$$

BILAN :

- Lien entre $K°$ et $\Delta_r G°$:

$$\Delta_r \boldsymbol{G°} = -\boldsymbol{RT ln(K°)} \Leftrightarrow \boxed{\boldsymbol{K° = exp\left(-\frac{\Delta_r G°}{RT}\right)}}$$

- En reprenant l'expression de $\Delta_r G$, on peut aussi écrire :

$$\boxed{\Delta_r \boldsymbol{G} = \boldsymbol{RT ln\left(\frac{Q_r}{K°}\right)}}$$

De cette expression, on déduit l'équivalence entre les 2 critères d'évolution spontanée d'un système :

Equivalence des critères d'évolution spontanée et d'équilibre d'un système chimique :

$\Delta_r \boldsymbol{G} < 0 \Leftrightarrow \boldsymbol{Q_r < K°}$ **: évolution dans le sens direct**

$\Delta_r \boldsymbol{G} > 0 \Leftrightarrow \boldsymbol{Q_r > K°}$**: évolution dans le sens inverse**

$\Delta_r \boldsymbol{G = 0} \Leftrightarrow \boldsymbol{Q_r = K°}$ **: pas d'évolution (état d'équilibre)**

Représentation graphique du critère d'évolution :

NB (rappel) :

- Le quotient réactionnel est une fonction de la température, de la pression et de la composition du système ;
- **La constante d'équilibre ne dépend que de la température** : $\boldsymbol{K°}(T)$.

5) Méthodes de détermination de $K°(T)$ constante d'équilibre d'une réaction à la température T

a) Méthode expérimentale

Cf TP *(détermination de pK_a en exploitant la courbe d'un dosage pHmétrique ; détermination de pK_s en exploitant la courbe d'un dosage potentiométrique)*.

b) Par combinaison de constantes d'équilibre d'autres réactions *(Rappels MPSI)*

➲ Ex 1 p.17.

c) A partir de tables thermodynamiques

Avec les tables thermodynamiques **d'enthalpies standard de formation** et **d'entropies molaires standard absolues**, on **calcule $\Delta_r \boldsymbol{H°}$, $\Delta_r \boldsymbol{S°}$ puis $\Delta_r \boldsymbol{G°}$ et enfin $\boldsymbol{K°}(\boldsymbol{T})$.**

➲ Ex 2 p.17 (exercice « bilan » du § B).

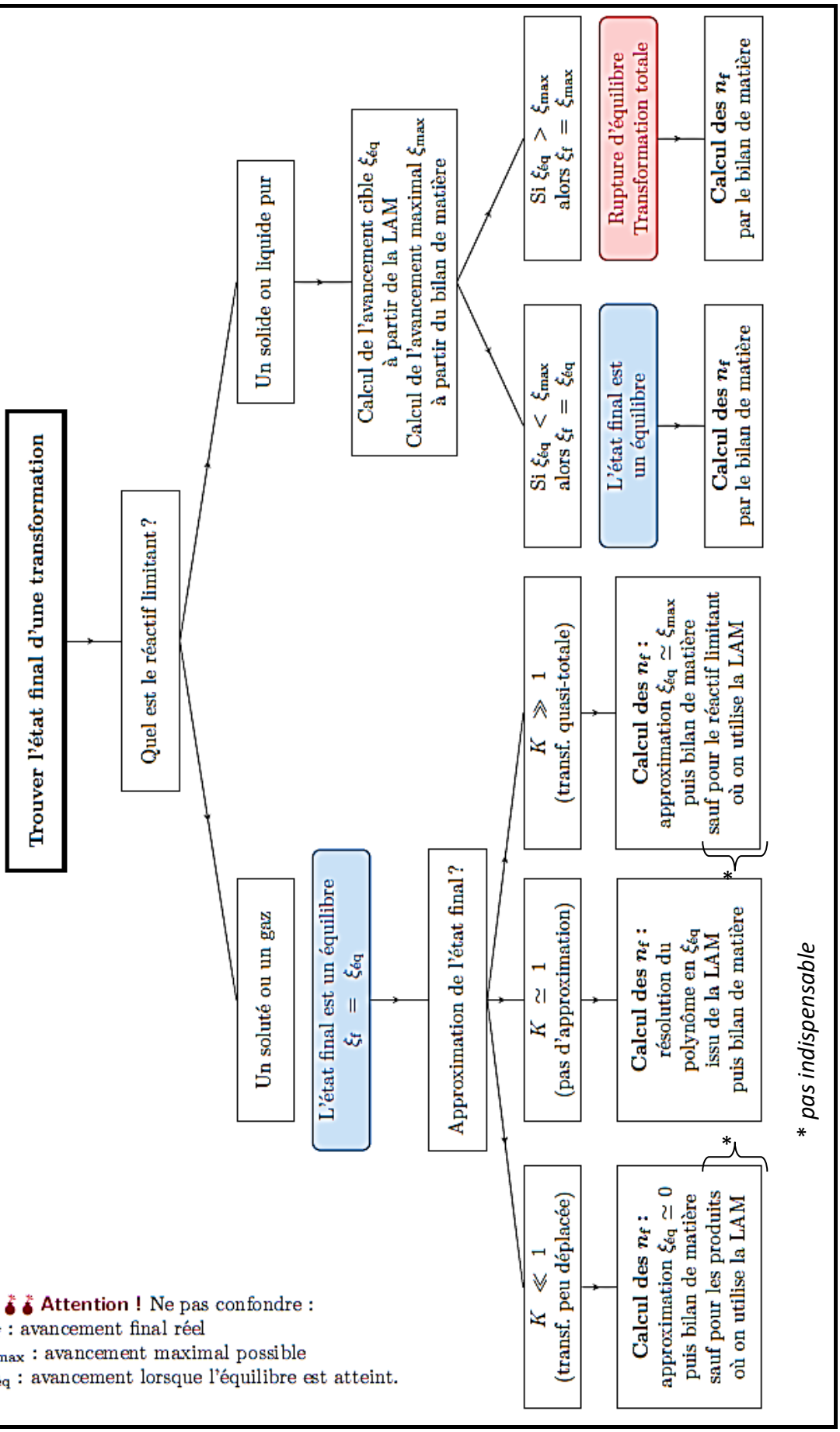
d) Connaissant $K°(T')$

Cf § C.3 : Relation de Van't Hoff

6) Détermination de l'état final d'un système physico-chimique *(Rappels MPSI)*

Méthode





➲ Ex 3-4-5 p.17-18.

C) Optimisation d'un procédé chimique

Comment identifier les paramètres dont la variation engendre le déplacement d'un équilibre chimique et comment prévoir le sens de ce déplacement d'équilibre ?
Cette question se pose notamment aux industriels s'ils veulent augmenter le rendement de la synthèse d'une espèce ou s'ils veulent minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.
➲ D'après l'approche documentaire (p.19-24) sur la synthèse industrielle de l'ammoniac, identifier les « paramètres d'influence » impactant le rendement des réactions chimiques notées (1), (2) et (5).

1) Degrés de liberté d'un système à l'équilibre : variance

L'étude des équilibres montre que, pour un système donné, l'opérateur n'a qu'un choix limité de paramètres intensifs indépendants.
Ex : Cas d'une transformation physique $H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}$:
Si l'on veut maintenir l'équilibre, on ne peut pas fixer arbitrairement la température **et** la pression. En effet, tant que l'équilibre existe, il existe une relation entre ces deux grandeurs : $P = P_{sat}(T)$.

Le **nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre** thermodynamique du système est appelé **variance**, notée .
$\Leftrightarrow v$ est le **nombre maximal de degrés de liberté** de ce système à l'équilibre ;
$\Leftrightarrow v$ est le nombre minimal de paramètres intensifs dont on doit préciser la valeur pour déterminer l'état du système à l'équilibre.

On calcule la variance d'un système par la relation : $\boldsymbol{v = X - Y}$ avec :
- X : le nombre de **paramètres intensifs** nécessaires à la description complète du système.
  Ex : T, P, composition du système (pressions partielles P_k…)
- Y : le **nombre de relations** entre ces paramètres.
  Ex : Equilibre d'un corps pur sous 2 phases, équilibre chimique (LAM).

Ex de calculs de variance :
♦ **Réaction** $(\boldsymbol{\alpha})$: $2NH_{3(g)} = N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$

	Cas général	Conditions initiales particulières *Elles peuvent imposer des relations supplémentaires. On parle de variance **effective** du système ainsi préparé.* Ex : $NH_{3(g)}$ seule espèce présente à t = 0
Paramètres intensifs	· Pression P · Température T · Pressions partielles P_{NH_3}, P_{N_2} et P_{H_2} **CCL : $\boldsymbol{X = 5}$**	
Relations	· Equilibre chimique décrit par LAM $\Longrightarrow$ relation entre les a_k (donc entre les P_k). · 3 constituants dans la même phase (g) $\Longrightarrow \sum_{k=1}^{3} P_k = P$ **CCL : $\boldsymbol{Y = 2}$**	· *CI et stœchiométrie de la réaction* $\Longrightarrow 3P_{N_2} = P_{H_2}$ **CCL : $\boldsymbol{Y = 3}$**
Variance $\boldsymbol{v = X - Y}$	$\boldsymbol{v = 3}$	$\boldsymbol{v = 2}$

♦ **Réaction** $(\boldsymbol{\beta})$: calcination du carbonate de calcium en l'absence de gaz inerte :

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Pour ce système physico-chimique, on a : $v = 2 - 1 = 1$

2) Déplacement d'équilibre : principe – deux « leviers »

EI : Système à l'équilibre
LAM : $Q_{r,i} = K°(T_i)$

PERTURBATION : modification d'un paramètre intensif

Modification de $\boldsymbol{T}$
⇒ **modification de $\boldsymbol{K}$°** : *« levier » n°1*

Modification de $\boldsymbol{P}$ ou d'un **paramètre de composition**
⇒ **modification de $\boldsymbol{Q_r}$** : *« levier » n°2*

A priori[1], système hors équilibre

« levier » n°1 : $Q_{r,i} \neq K°(T') = K°'$

« levier » n°2 : $Q_r{}' \neq K°(T_i)$

EVOLUTION SPONTANEE du système selon le critère d'évolution spontanée :
$\boldsymbol{Q_r' \lessgtr K°'}$

- Système à l'équilibre
  LAM : $Q_{r,f} = K°(T_f)$
- ou Rupture d'équilibre[2]

[1] Si le système est à l'équilibre juste après la perturbation alors le paramètre que l'on a modifié n'influence pas l'équilibre : il n'est pas un « facteur d'équilibre ».

[2] Suite à l'évolution spontanée du système, un des constituants n'est plus présent dans le système (cf ex ci-dessous). On atteint donc le rendement maximal compte-tenu des conditions initiales du système : on comprend l'intérêt de cette situation pour une synthèse industrielle. *Cette situation ne concerne, au sens strict, que les équilibres qui mettent en jeu une phase condensée pure, cf § B.6.*

Ex : Reprenons l'étude de la réaction (β) p.10 :

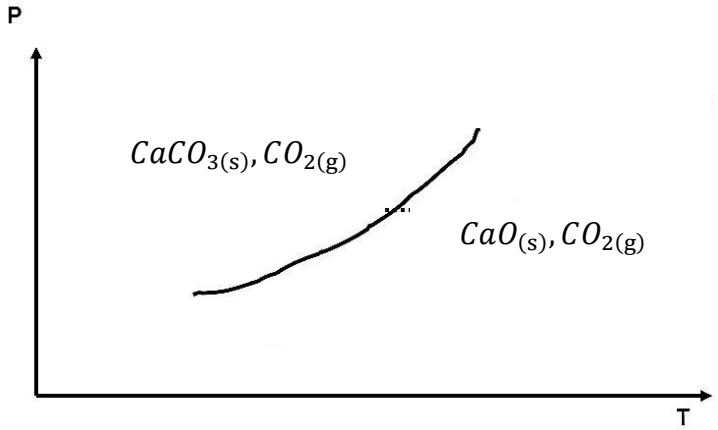
$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

On a montré que $v = 1$. Cela se traduit par le fait que la pression $(P_{CO_2})_{éq}$ à l'équilibre dépend de la température T du système. En effet, on déduit de la LAM la relation suivante :

$$\left(\frac{P_{CO_2}}{P°}\right)_{éq} = K°(T)$$

On a la courbe d'équilibre ci-contre.

On considère le système à l'équilibre à la température T_0. On garde la température fixée à T_0 et on fait varier la pression.
Quel que soit le sens de variation de la pression, on a rupture d'équilibre car un des constituants n'est plus présent dans le système : $CaO_{(s)}$ si on augmente la pression ; $CaCO_{3(s)}$ si on diminue la pression.



3) Modification de la constante d'équilibre (« Levier » n°1) → Influence de T – Relation de Van't Hoff

a) Mise en évidence expérimentale

① $2\,\underbrace{NO_{2(g)}}_{\text{roux}} \rightleftharpoons \underbrace{N_2O_{4(g)}}_{\text{incolore}}$ (cf ex 4)	② $\underbrace{Co(H_2O)_{6(aq)}^{2+}}_{\text{rose}} + 4Cl_{(aq)}^{-} \rightleftharpoons \underbrace{CoCl_{4(aq)}^{2-}}_{\text{bleu}} + 6H_2O$
Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H° = -75,6\ \text{kJ}.mol^{-1} < 0$	Signe enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H° > 0$ https://www.youtube.com/watch?v=EDGwOgEWSoo *(0'25-0'38-1'11-1'45)*

On dispose d'un système initialement à l'équilibre pour chacun des exemples.
On étudie l'influence de la température (bains d'eau chaude et d'eau froide).
➲ Interprétation de l'expérience : Déduire de l'évolution des couleurs l'influence de la température sur le déplacement d'équilibre.

b) Interprétation : Variation de $K°$ avec T – Relation de Van't Hoff

RELATION DE VAN'T HOFF :

$$\frac{d\left(ln(K°)\right)}{dT} = \frac{\Delta_r H°}{RT^2}$$

➲ Exercice classique : Etablir cette relation.

La relation de Van't Hoff permet de prévoir qualitativement et quantitativement l'influence de la température sur un équilibre.

- Quantitativement : connaissant les valeurs de $\Delta_r H°$ et $K°(T_1)$, l'intégration de la relation de Van't Hoff permet d'obtenir la valeur de $K°(T_2)$.
  ➲ Ex 6 p.18.
- **Qualitativement** : il suffit de **connaître le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ pour prévoir le sens de variation de $K°(T)$** et donc le **sens de déplacement de l'équilibre dû à une variation de température**, cf tableau ci-dessous.

Perturbation :	Si T **augmente**…	
Nature de la réaction Signe de $\Delta_r H°$	**endothermique** $\Delta_r H° > 0$	**exothermique** $\Delta_r H° < 0$
→ Sens de variation de $K°(T)$	$K°$ augmente	$K°$ diminue
→ Sens de déplacement de l'équilibre	Evolution dans le sens **direct** *car* $K°(T') > K°(T) = Q_{r,i}$	Evolution dans le sens **inverse** *car* $K°(T') < K°(T) = Q_{r,i}$

GENERALISATION - BILAN :
D'après la **relation de Van't Hoff** $\frac{d}{dT}(lnK°) = \frac{\Delta_r H°}{RT^2}$,
toutes choses égales par ailleurs,
- si T **augmente**, l'équilibre se déplace dans le sens **endothermique**.
- si T **diminue**, l'équilibre se déplace dans le sens **exothermique**.

NB : **Si la réaction est athermique, la température n'est pas un facteur d'équilibre.**
C'est le cas de la réaction d'estérification : alcool + acide carboxylique = ester + eau

4) Modification du quotient de réaction (« Levier » n°2) par modification de la pression

Reprenons l'exemple ① p.12 :

$$2\,\underbrace{NO_{2(g)}}_{\text{roux}} \rightleftharpoons \underbrace{N_2O_{4(g)}}_{\text{incolore}}$$

➲ Exercice classique : Exprimer le quotient de réaction en fonction notamment de la pression P du système. En déduire l'influence de la pression sur cet équilibre.

Cas général :
Dans le quotient de réaction, la puissance de la pression est égale à la somme des coefficients stœchiométriques algébriques des constituants gazeux : $\sum_k \nu_{k(g)}$.
Qualitativement : il suffit de **connaître le signe de $\sum_k \nu_{k(g)}$ pour prévoir le sens de variation de** $Q_r(P)$ et donc le **sens de déplacement de l'équilibre dû à une variation de pression**, cf tableau ci-dessous.

Perturbation :	Si P **augmente**…	
Nature de la réaction Signe de $\sum_k \nu_{k(g)}$	Réaction qui crée globalement des gaz $\sum_k \nu_{k(g)} > 0$	Réaction qui consomme globalement des gaz $\sum_k \nu_{k(g)} < 0$
→ Sens de variation de $Q_r(P)$	Q_r augmente	Q_r diminue
→ Sens de déplacement de l'équilibre	Evolution dans le sens **inverse** *car* $Q'_r > Q_{r,i} = K°(T)$	Evolution dans le sens **direct** *car* $Q'_r < Q_{r,i} = K°(T)$

GENERALISATION - BILAN :
D'après **l'expression du quotient de réaction** Q_r,
toutes choses égales par ailleurs,
- si P **augmente**, l'équilibre se déplace dans le sens **de diminution de la quantité de matière gazeuse**.
- si P **diminue**, l'équilibre se déplace dans le sens **d'augmentation de la quantité de matière gazeuse**.

NB : Dans le cas d'un équilibre en phase condensée (aucun constituant actif gazeux), la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

5) Modification du quotient de réaction (« Levier » n°2) par modification de la composition

a) Mise en évidence

❖ *Influence de la quantité de matière d'un constituant actif (réactif ou produit)*

① *Solide*	② *Soluté*
On considère le système à l'équilibre suivant : une solution saturée en $NaCl_{(s)}$. L'équilibre chimique mis en jeu correspond à l'équation bilan : $Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons NaCl_{(s)}$ On ajoute du sel $NaCl_{(s)}$. ➲ Exercice classique : Prévoir l'évolution du système **avec l'expression du quotient de réaction Q_r.**	Reprenons l'exemple ② p. 12 : $\underbrace{Co(H_2O)^{2+}_{6(aq)}}_{\text{rose}} + 4Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons \underbrace{CoCl^{2-}_{4(aq)}}_{\text{bleu}} + 6H_2O$ Le système initial est à l'équilibre et la solution est violette. On ajoute des ions $Cl^-_{(aq)}$ *en ajoutant de l'acide chlorhydrique*. https://www.youtube.com/watch?v=EDGwOgEWSoo *(7'10)* ➲ Exercice classique : Déduire des observations l'influence de la quantité de matière d'un soluté sur le déplacement d'équilibre et expliquer ce résultat **avec l'expression de Q_r.**

❖ *Influence de la quantité de matière d'un constituant inactif (« spectateur » ou solvant)*

③ *Solvant*	④ *Gaz inerte à pression totale fixée*
On considère une solution saturée en $NaCl_{(s)}$. On ajoute de l'eau. ➲ Exercice classique : **Avec l'expression de Q_r,** prévoir dans quel sens se déplace l'équilibre. Que se passe-t-il au-delà d'une « certaine » quantité d'eau ajoutée ?	Afin d'améliorer le rendement de la synthèse de l'ammoniac, il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur (cf AD p.19). $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ ➲ Exercice classique : Expliquer cette condition opératoire **avec l'expression de Q_r.**

b) Cas où la généralisation est possible (à savoir démontrer via l'étude de « $Q_r(\theta)$ » !):

i) Ajout d'un constituant en phase condensée pure actif ou inactif ⇨ aucun déplacement d'équilibre.
ii) Ajout d'un soluté actif ou d'un gaz actif *à V constant* ⇨ déplacement d'équilibre dans le sens de sa consommation → **loi de modération**.
iii) Ajout de solvant ⇨ déplacement d'équilibre dans le sens de la « dissociation ».
iv) Ajout d'un gaz inactif *à P constante* ⇨ déplacement dans le sens d'augmentation de $n_{(gaz)}$.
v) Ajout d'un gaz inactif *à V constant* ⇨ aucun déplacement d'équilibre.

💣 **Pas de généralisation possible pour l'ajout d'un gaz actif à pression constante.**



Synthèse – Méthode § C.3-4-5

A l'EI, système à l'équilibre : $Q_{r,i} = K°(T_i)$ (LAM) $\Leftrightarrow \Delta_r G_i = 0$

Perturbation : θ varie	$\theta = T$	$\theta = P, n_k$
⟹ Variation de : Détermination du sens de variation avec :	$K°$ Relation de Van't Hoff et signe de $\Delta_r H°$	Q_r Expression de Q_r en fonction de θ et d'autres paramètres fixés
Détermination du sens de déplacement de l'équilibre avec :	Critère d'évolution : $\boldsymbol{Q'_r \lessgtr K°' \Leftrightarrow \Delta_r G' \lessgtr 0}$	

6) Principe de modération de Le Châtelier

Résultats obtenus :

◆ Si T augmente, le système évolue dans le sens de la réaction qui « consomme » effectivement de l'énergie thermique de façon à **diminuer la température**.

◆ Si P augmente, le système évolue dans le sens de la réaction qui consomme le plus de quantité de matière de gaz de façon à **diminuer la pression**.

◆ Si on **ajoute un soluté actif ou un gaz actif à volume constant** (cf ii) du § C.5.b) :

ajout d'un réactif ⇨ déplacement d'équilibre dans le **sens direct**

ajout (resp^t retrait) d'un produit ⇨ déplacement dans le **sens inverse (resp^t direct)**

Pour ces situations, on généralise :

Loi de modération de Le Chatelier (chimiste français 1850-1936) :

Un système soumis à une perturbation réagit de façon à minimiser cette perturbation.

Rq : Autre loi de modération vue en MPSI : loi de Lenz :

Les phénomènes d'induction s'opposent, par leurs effets, aux causes qui leur ont donné naissance.

7) Au-delà de la thermodynamique : compromis

Les conditions opératoires d'une synthèse industrielle sont choisies pour tendre vers l'objectif suivant : faire **rapidement beaucoup** de produit au **prix le plus bas, en maîtrisant les risques**.

Or, on peut identifier des conditions opératoires permettant d'obtenir un **bon rendement mais** qui engendrent un **surcoût**.

Par ailleurs, l'étude thermodynamique permet de prévoir les conditions opératoires permettant de maximiser le rendement mais une **étude cinétique est nécessaire** pour prendre en compte le facteur temps : on peut identifier des conditions opératoires permettant d'obtenir un **bon rendement mais** dans ces conditions, la **réaction peut être trop lente** (problème déjà soulevé avec les diagrammes E-pH, cf MPSI)!

Pour pallier ce problème, on peut ajouter un **catalyseur** (solide ou soluté inactif) qui augmente la vitesse sans influencer l'équilibre chimique.

NB :

Des **compromis** sur les conditions opératoires sont parfois nécessaires :

- Compromis **thermodynamique / coût** : pour une réaction utilisant du dioxygène, utiliser l'air atmosphérique plutôt que du dioxygène pur même si la présence de gaz inerte diminue le rendement.
- Compromis **thermodynamique / aspect « pratique »** : travailler à des hautes pressions pour limiter les volumes de stockage même si le rendement est plus faible à haute pression.
- Compromis **thermodynamique / sécurité** : ne pas travailler à trop haute pression pour limiter les risques d'explosion même si le rendement est plus faible à basse pression.
- Compromis **thermodynamique / cinétique** : pour une réaction exothermique, on peut choisir de travailler à une température pas trop faible.
  → Compromis **relation de Van't Hoff et loi d'Arrhénius**.
  Parfois, les conditions opératoires choisies induisent un **rendement thermodynamique faible** mais une **vitesse très grande** donc un **taux de production satisfaisant**. Par ailleurs, on cherche à recycler les réactifs non consommés.

Annexe relative au § A.2.b : potentiel chimique d'un GP

a) Pour un corps pur, montrons que $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m \leftarrow$ volume molaire.

Partons de la définition du potentiel chimique :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$$

Or pour un système fermé, de composition constante, on a :

$$dG = -SdT + VdP$$

Ainsi $$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

<u>Rq</u> : pour un <u>système fermé,</u> de composition variable, on a :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^{N} \mu_k dn_k$$

Ainsi, on a également $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_k}$

Le théorème de Schwarz sur les dérivées partielles de fonctions de plusieurs variables continues permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)\right)_T$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_T = V_m$$

$$\boxed{\Leftrightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m}$$

b) Expression du potentiel chimique d'un gaz parfait $B_{(g)}$

L'équation d'état d'un gaz parfait donne :

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$$

$$\Longrightarrow \mu(T,P) = \mu(T,P°) + RTln\left(\frac{P}{P°}\right)$$

$$\boxed{\Leftrightarrow \mu(T,P) = \mu°(T) + RTln(a_B)}$$

Exercices de cours

Ex 1 - § B.5.b *(MPSI)* – *combinaison de constantes*

On dispose d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$) dans laquelle le dichlore se dismute en formant de l'eau de Javel. L'équation de la réaction est :

$$Cl_{2(aq)} + 2HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons ClO^-_{(aq)} + H_2O + Cl^-_{(aq)} \qquad (1)$$

➲ Avec les données, exprimer puis calculer la constante d'équilibre K^0_1 associée. Commenter.

Données :

$pK_e = 14{,}0$	$pK_A(ClOH/ClO-) = 7{,}5$	Constante d'équilibre K^0_2 = 5,3.10^{-4} associée à l'équilibre $Cl_{2(aq)} + 2H_2O \rightleftharpoons ClOH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ (2)

Ex 2 – § B.1 à B.5 – *$K°$ déduite des tables & critère d'évolution*

Soit la réaction de synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthylène* de bilan :

$$H_2CCH_{2(g)} + H_2O_{(g)} = C_2H_5OH_{(g)}$$

A l'état initial, le système est à 400 K ; les pressions partielles en éthylène et eau valent 0,5 bar chacune et la pression partielle en éthanol vaut 1 mbar.

Q1) Calculer l'entropie standard de cette réaction. Discuter de son signe.

Q2) Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 400 K.

Q3) Calculer le quotient de réaction à l'état initial.

Q4) Calculer l'enthalpie libre de réaction à l'état initial. Conclure sur l'évolution du système.

Q5) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 400 K. Commenter.

Données : Table d'enthalpies standard de formation et d'entropies molaires à 298 K

Espèces chimiques	$H_2CCH_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$C_2H_5OH_{(g)}$
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	52,3	-241,8	-235,1
$S_m°$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	220	189	283

* *Rq : l'éthylène est un alcène i.e. un hydrocarbure qui comporte une double liaison covalente C=C.*

Ex 3 - § B.6 *(MPSI)* – *Composition à l'EF avec réactif solide*

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$ dans $V_0 = 100\,mL$ d'eau distillée.

Q1) Donner l'équation bilan de cette réaction.

Q2) Déterminer l'avancement correspondant à l'état d'équilibre $\xi_{éq}$.

Q3) Proposer un exemple de condition initiale (i.e. quantité de matière initiale en $AgCl$) pour laquelle l'équilibre est atteint. Déterminer les quantités de matière finales dans ce cas.

Q4) Proposer un exemple de condition initiale pour laquelle il y a rupture d'équilibre. Déterminer les quantités de matière finales dans ce cas.

Donnée : $pK_s\left(AgCl_{(s)}\right) = 10$

Ex 4 - § B.6 *(MPSI)* – *Composition à l'EF pour réaction équilibrée en phase gazeuse*

On réalise la réaction dont l'équation est donnée ci-après. A la température $T = 298\,K$, on a $K°(T) = 0{,}351$. La pression totale P est fixée.

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

Initialement, on a : $n(N_2O_{4(g)})_0 = n_0 \neq 0$ mol et $n(NO_{2(g)})_0 = 0$ mol

On définit le coefficient de dissociation de $N_2O_{4(g)}$ à l'équilibre : $\alpha_{éq} = \frac{\xi_{éq}}{n_0}$

➲ Déterminer l'expression de $\alpha_{éq}$.

Ex 5 - § B.6 *(MPSI)* – *Composition à l'EF pour réaction quasi-totale en phase aqueuse*

On considère la réaction :

$$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$$

Sa constante d'équilibre vaut $K°$ = 2,5.10^4.

A l'état initial, on a $[CH_3COOH]_0 = C_1 = 1{,}5.10^{-3} mol.L^{-1}$ et $[NH_3]_0 = C_2 = 1{,}0.10^{-3} mol.L^{-1}$.

Q1) On note $x_{éq}$ l'avancement volumique à l'équilibre. Donner l'équation dont $x_{éq}$ est solution.

Une résolution numérique de cette équation donne $x_{éq}$ = 0,999 92.10^{-3} mol.L^{-1}.

Q2) Cette valeur légitime le fait de déterminer la composition de l'état final de manière approchée *et plus efficace*. Expliciter cette approximation. Aurait-on pu le prévoir ?

Q3) Déterminer la composition finale du système.

Ex 6 - § B.5.d – *influence de T sur $K°$*

Pour éviter de stocker le dihydrogène, on peut équiper une pile à combustible d'un organe appelé reformeur dans lequel le dihydrogène est produit à partir d'un hydrocarbure.

Dans le cas de la pile installée par EDF en Seine et Marne (cf schéma ci-dessous), le dihydrogène est obtenu par reformage du méthane ; l'équation-bilan de la réaction mise en jeu est :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$$

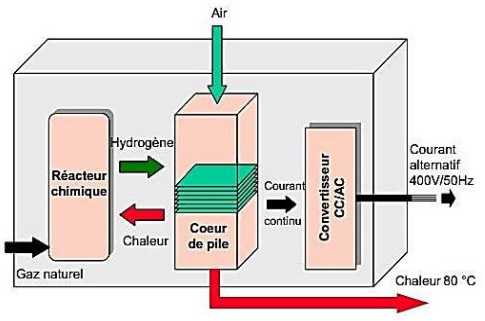
Sa constante d'équilibre à 298 K vaut 1,4.10^{-25}.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur à base de nickel, à la température T = 1173 K.

➲ Calculer la valeur de la constante d'équilibre à T = 1173 K. Commenter.

Données à 298K

Espèces chimiques	$CO_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CH_{4(g)}$
Enthalpies standard de formation $\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	-110,5	0	-241,8	-74,4



➔ *L'hydrogène est obtenu par transformation du gaz naturel dans un réacteur chimique, appelé reformeur. L'oxygène, quant à lui, est obtenu à partir de l'air.*

➔ *Le courant continu des piles est produit suivant le même principe qu'une batterie (réactions électrochimiques) à partir de l'utilisation d'hydrogène et d'oxygène pour être ensuite transformé en courant alternatif dans un convertisseur électrique.*

Approche documentaire : Synthèse industrielle de l'ammoniac

Bibliographie partielle :

- *Concours général STL 2007 Génie chimique*
- *aida.ineris.fr/sites/default/files/directive_ied/lvic_bref_1206_VF_0.pdf*

Meilleures techniques disponibles grands volumes de produits chimiques inorganiques (ammoniac)

Cf E3A MP 2022

L'azote est un élément essentiel à l'industrie des engrais. Cependant, il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisements économiquement exploitables et il est donc nécessaire de recourir à une synthèse industrielle.
Pour des raisons de coût, les composés azotés recherchés sont synthétisés à partir d'ammoniac, dont 75% de la production annuelle mondiale, qui dépasse les 100 millions de tonnes, est consommée par l'industrie des engrais.



Photographie ci-contre :
Usine Borealis de Grand-Quevilly
Le groupe Borealis, 1er producteur d'engrais azotés en France et 3e européen, exploite le site de Grand-Quevilly (Seine-Maritime) situé sur la zone portuaire de Rouen.
Ce site produit des fertilisants azotés pour l'agriculture, ce qui nécessite de produire des intermédiaires industriels tel que l'ammoniac : cette usine produit ***425 000 tonnes d'ammoniac*** *par an.*
www.borealisgroup.com/grand-quevilly

1- Principe général

La synthèse de l'ammoniac est réalisée par réaction directe entre le dihydrogène et le diazote, en présence d'oxydes de fer comme catalyseur selon :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)} \quad (1)$$

1- On opère à des pressions élevées (200 à 300 bars) et une température de l'ordre de 500°C, cette température étant une *température de compromis*.

2- On fait de plus réagir le diazote et le dihydrogène dans des proportions stœchiométriques.

Le diazote provient de l'air. Le dihydrogène est produit par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds) par la vapeur d'eau.

3- Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la réaction.

Il faut de plus éliminer toute trace de CO et CO_2 afin d'éviter la désactivation du catalyseur de la synthèse d'ammoniac.

Le procédé industriel de Haber-Bosch, finalisé en 1913, répond aux différentes contraintes évoquées ci-dessus. La chaîne de production de l'ammoniac est constituée de plusieurs étapes successives, dites *opérations unitaires*, se déroulant dans une série de réacteurs.
La figure suivante traduit sous une forme simplifiée l'ensemble de la chaîne de production.

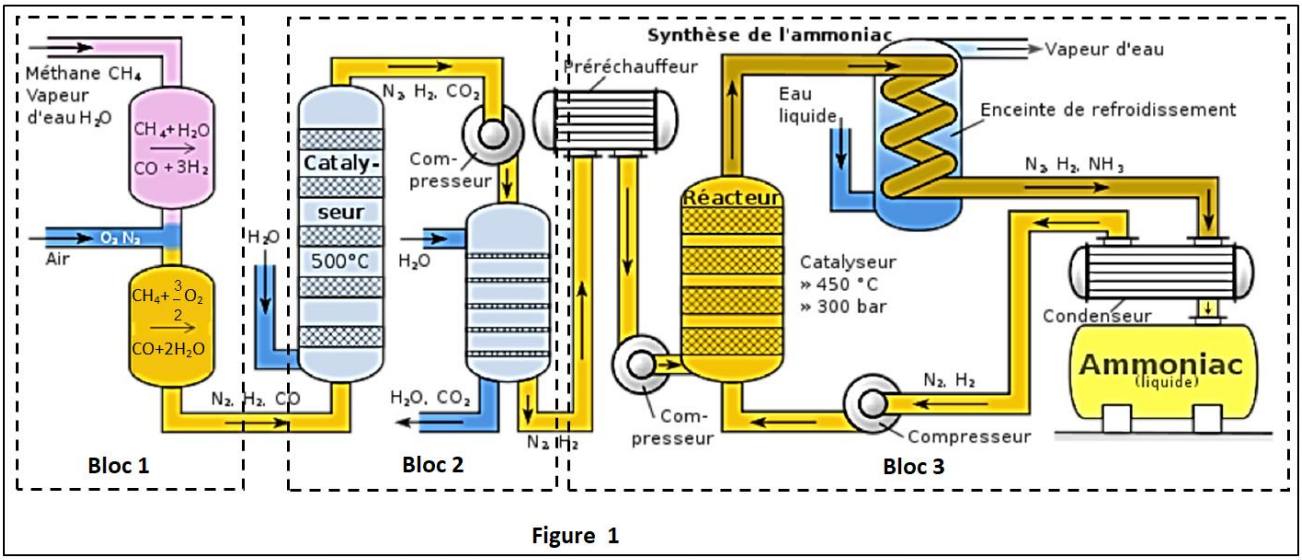


Figure 1

fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Haber

Description succincte de la figure 1 :

Le **bloc 1** réalise la production de H_2 par reformage du méthane en deux étapes :

- Le reformage primaire où se déroulent principalement les réactions

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \quad (2)$$
$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)} \quad (3)$$

Rq : réaction (2) étudiée dans l'ex 8

- Le reformage secondaire

Pour éliminer le méthane restant à l'issue de la réaction (2), on poursuit la réaction dans un réacteur de *postcombustion* à 1000 °C. On injecte de l'air chaud :

$$CH_{4(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = CO_{(g)} + 2H_2O_{(g)} \quad (4)$$

A la sortie de ce réacteur, le mélange gazeux contient $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ mais aussi $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, poisons pour les catalyseurs qu'il faut éliminer, et des traces de méthane.

Le **bloc 2** réalise la purification du mélange par :

- Conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone selon la réaction (3)
- Élimination du dioxyde de carbone (décarbonatation) par absorption en solution aqueuse.
- Méthanation : élimination des traces de CO et CO_2 (dispositif non représenté sur le schéma de principe).

Le **bloc 3** réalise la synthèse de NH_3 et son stockage sous forme liquide.
Le réacteur de synthèse d'ammoniac ne représente donc qu'une faible partie de la chaîne de production !

2- Etude des différentes étapes

a) Étude du bloc 1 : production du dihydrogène

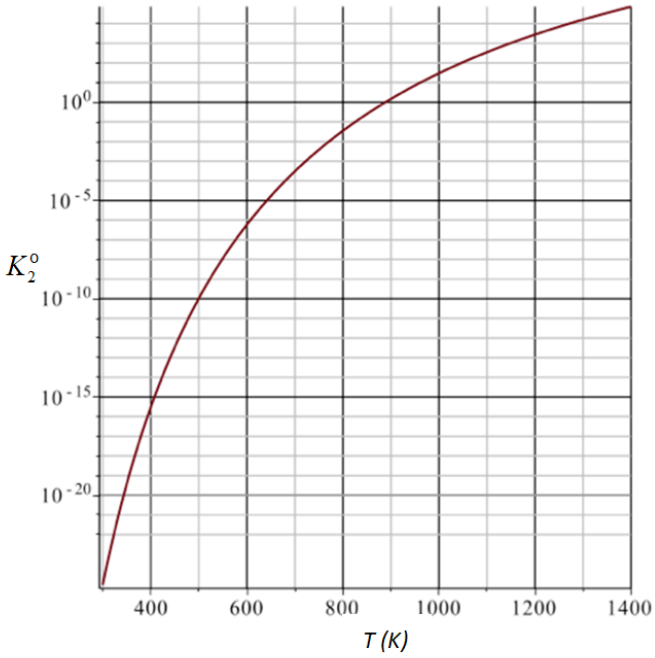


Photographie d'un reformeur

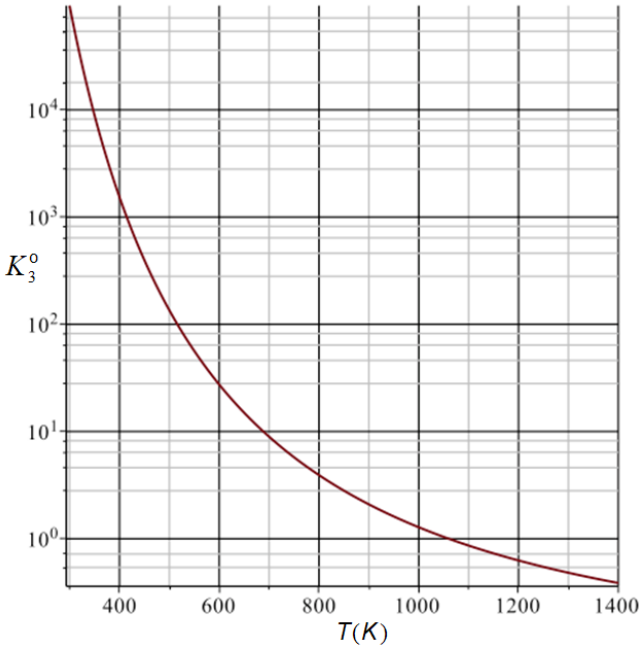
Le **reformage** se fait en deux étapes, le reformage primaire et le reformage secondaire (ou postcombustion). Entre ces deux étages se trouvent des échangeurs de récupération d'énergie thermique qui permettent de préchauffer certains flux du procédé. L'alimentation du bloc 1 en méthane se fait à une pression de l'ordre de 30 bars.

- **Reformage primaire**

Ci-dessous : courbes d'évolution des constantes d'équilibre des réactions (2) et (3) en fonction de *T*.



Réaction (2)



Réaction (3)

De plus, une réaction *parasite* de cokage peut se produire à certaines températures, selon :

$$CH_{4(g)} = C_{(s)} + 2H_{2(g)} \quad (5)$$

L'enthalpie libre standard de cette réaction vaut $\Delta_r G_5^\circ(T) = 74400 - 80,77.T$ (J.mol^{-1})

En pratique, le reformage primaire est réalisé à une **pression d'environ 30 bars**, en présence d'un **catalyseur** à base de nickel et le méthane est mélangé à de la **vapeur d'eau en excès** $\left(\frac{n(H_2O)_0}{n(CH_4)_0} \approx 3\right)$: l'excès d'eau favorise la conversion (2) et limite la réaction de cokage (5).

À la température de travail, la conversion du méthane est d'environ 90%. Il faut donc une étape supplémentaire pour brûler le méthane restant.

- **Reformage secondaire (postcombustion)**

Pour éliminer les 10% de méthane restants, les gaz sortant du réacteur de reformage primaire sont mélangés à de l'air (de débit variable). Il y a alors oxydation du méthane selon la réaction (4).
En outre, cette réaction permet par élimination du dioxygène qui réagit, de récupérer le diazote de l'air, réactif dans la réaction de synthèse.
En sortie du bloc 1, le mélange gazeux, à environ 1000°C, contient $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ mais aussi $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$ et moins de 0,5% de méthane.

b) Étude du bloc 2 : purification du mélange

Il est indispensable d'éliminer du mélange gazeux $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$, poisons pour les catalyseurs, avant son entrée dans le bloc 3. La purification est réalisée en trois étapes.

- **Conversion du monoxyde de carbone (élimination de CO)**

Le mélange gazeux en sortie du bloc 1 est refroidi par passage dans une chaudière, à une température d'environ 400°C, de sorte que la conversion de CO (3) est quasi-totale dans le sens direct.

A la sortie, la teneur en $CO_{(g)}$ est quasi négligeable et il reste à éliminer $CO_{2(g)}$ (qui représente 18 à 20% du mélange gazeux)

- **Décarbonatation (élimination du dioxyde de carbone)**

La décarbonatation repose sur l'absorption de gaz dans une solution liquide. Le mélange gazeux passe à nouveau dans une chaudière de refroidissement puis est dissous dans une solution de soude ou de carbonate de sodium.

A ce niveau, **le gaz de synthèse ne contient plus, outre N_2, H_2, que diverses traces de CO, CO_2, H_2O. Mais il faut pousser encore plus loin l'épuration des composés oxygénés** (sous peine d'empoisonnement très rapide du catalyseur de synthèse de l'ammoniac).

- **Méthanation**

Le méthane n'étant pas gênant pour le catalyseur de synthèse, on élimine les traces de CO et CO_2 en les traitant (en présence d'un catalyseur à base de nickel) en présence de dihydrogène (ce qui consomme ce dernier, mais de façon négligeable) vers 300 °C :

$$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} = CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \quad (6)$$

$$CO_{2(g)} + 4H_{2(g)} = CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \quad (7)$$

Dans les conditions expérimentales, ces réactions sont totales. L'eau est éliminée par condensation.

Le mélange est enfin prêt : 74 % $H_{2(g)}$, 24,8 % $N_{2(g)}$ (0,9 % $CH_{4(g)}$, 0,3 % Ar inertes).

c) Étude du bloc 3 (boucle de synthèse)

La boucle de synthèse est le cœur de l'installation puisqu'elle conduit à la formation de l'ammoniac.

La réaction (1) se déroule dans les **proportions stœchiométriques**.

L'annexe 1 fournit les données thermodynamiques qui permettent d'évaluer l'enthalpie standard de réaction et d'en déduire les **conditions qualitatives de température et pression favorables** : on opère à des **pressions élevées (200 à 300 bars)** et une **température de l'ordre de 500°C**.

On utilise un **catalyseur à base de fer** pour obtenir une vitesse de réaction convenable.

Deux points sont à souligner :

- la réaction de synthèse est exothermique ; il faut donc un *appareillage de récupération de chaleur* et un *système de refroidissement* pour **maintenir la température à sa valeur optimale** ;
- le rendement réel de 20 % est médiocre ; il faut donc *séparer l'ammoniac formé des gaz à recycler*. **L'ammoniac est séparé par condensation** et stocké sous forme liquide à basse température.

  Le diazote et le dihydrogène n'ayant pas réagis sont recyclés : ils sont réinjectés, après réchauffage, à l'entrée avec le gaz frais.

3- Aspects environnementaux

a) La valorisation du dioxyde de carbone produit

Remarquons que transformer le diazote en ammoniac induit la production de dioxyde de carbone (jusqu'à 750 kg par tonne d'ammoniac produit).
Il est important de **valoriser le dioxyde de carbone produit : il est utilisé dans la chaîne ultérieure de fabrication d'engrais**. Cela permet ainsi d'augmenter le rendement global de l'installation et d'éviter le rejet de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

b) La gestion énergétique

Grâce à une **exploitation judicieuse de l'énergie produite, presque tous les procédés liés à la synthèse d'ammoniac peuvent fonctionner de façon autonome**, c'est-à-dire que seule la mise en route nécessite de la vapeur d'origine externe ou produite par une chaudière d'appoint. Les besoins en énergie d'installations modernes autonomes sont environ de 29 GJ/t de NH_3 produit.

c) La gestion des déchets

- Les **gaz du reformeur** primaire et des chaudières à vapeur sont **rejetés dans l'atmosphère** par les cheminées. Les valeurs limites admissibles (en NO_x, SO_2 …) doivent être respectées.
- Tous les autres effluents produits par les installations renferment des **composants combustibles qui permettent d'alimenter le système de chauffage au gaz de l'installation.** En cas d'incident, les gaz de procédé (H_2, CH_4, CO, CO_2, NH_3, N_2, H_2O) doivent être brûlés temporairement dans une torchère.
- Les **eaux usées sont évacuées avec ou sans traitement préalable au rejet**, selon leur degré de pollution.
- Les **résidus boueux** recueillis à l'épuration des circuits de refroidissement doivent faire l'objet d'une **mise en décharge appropriée à leur nature**.
- **Catalyseurs épuisés et produits d'épuration** :
  Selon l'usage prévu et le mode de fonctionnement des installations, la durée de vie des catalyseurs employés dans les installations de production d'ammoniac varie entre 2 et 8 ans. Les catalyseurs dont l'activité est devenue insuffisante sont remplacés. La plupart des catalyseurs renferment des quantités notables d'oxydes et de sulfures des métaux lourds Co, Ni, Mo, Cu, Zn, Fe, non solubles dans l'eau. **Les déchets retournent en partie chez le fabricant en vue d'un retraitement ou sont récupérés par des usines métallurgiques en vue du recyclage des métaux**. À défaut, il faut prévoir une **mise en décharge réglementaire** en fonction de la composition des produits.

d) Des sites industriels classés Seveso

Les sites de production d'ammoniac sont des **sites dangereux** en raison notamment de l'utilisation de gaz hautement inflammables. L'usine AZF de Toulouse qui a explosé en 2001 était par exemple une usine de production d'ammoniac, d'urée et de nitrates.

e) Les évolutions

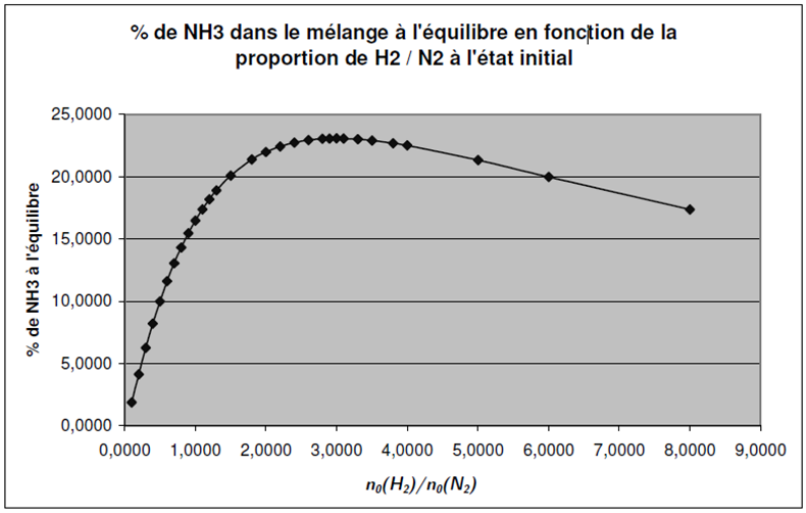
La **tendance actuelle est de diminuer la pression** (100-150 bars) de la boucle de synthèse. Cette diminution doit donc être compensée par une diminution de la température mais aussi par l'utilisation de catalyseurs plus performants.
Les recherches se poursuivent afin de trouver **d'autres méthodes de synthèse de l'ammoniac moins coûteuses**. En effet, des valeurs élevées de pression et de température nécessitent des matériels résistants et particulièrement chers.

4- Annexes

Annexe 1 : Données relatives aux réactions (1) et (3) (tous les constituants sont gazeux)

	N_2	H_2	NH_3	H_2O	CO	CO_2
$S°$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	191,5	130,6	192,3	188,7	197,6	213,7
$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)			-46,3	-241,8	-110,5	-393,5

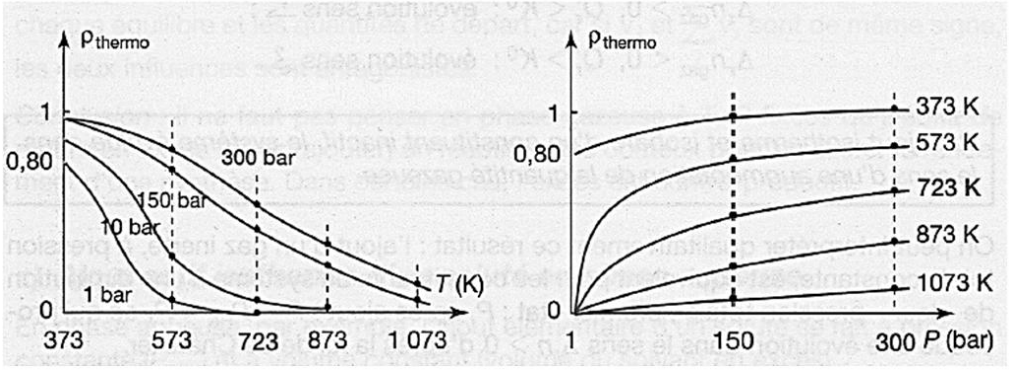
Annexe 2 : Fraction molaire d'ammoniac dans le mélange gazeux à l'équilibre en fonction de la proportion initiale en réactifs : $\frac{n_0(H_2)}{n_0(N_2)}$



Annexe 3 : Variations de $\rho_{thermo}(T,P)$

On définit le rendement thermodynamique ρ_{thermo} de la synthèse : $\rho_{thermo} = \frac{\xi_{éq}}{\xi_{max}}$ avec $\xi_{éq}$ l'avancement à l'équilibre et ξ_{max} l'avancement maximal obtenu si la réaction était totale.

La synthèse de l'ammoniac étant réalisée dans les proportions stœchiométriques, ρ_{thermo} ne dépend que de T et de P. Des logiciels de simulation permettent de tracer les variations de $\rho_{thermo}(T,P)$ selon des diagrammes isobares (figure ci-dessous à gauche) et isothermes (figure ci-dessous à droite).



Annexe 4 : Données thermodynamiques relatives à la réaction de décarbonatation du bloc 2

Equilibre de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} = H_2CO_{3(aq)} \quad (8)$$

pKa **des couples de l'acide carbonique**

- H_2CO_3 / HCO_3^- : 6,37
- HCO_3^- / CO_3^{2-} : 10,32