LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

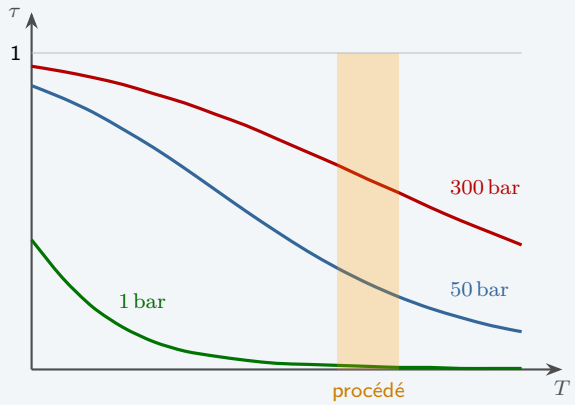
Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

TC3

THERMOCHIMIE

Équilibres chimiques et optimisation d'un procédé

Critère d'évolution — Allure de $G(\xi)$ — Variance — Déplacement et rupture d'équilibre — Lois de van't Hoff et de Le Chatelier — Constituants actifs et inactifs — Synthèse de l'ammoniac



« *Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation [...] ne peut éprouver que des modifications intérieures qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure.*

— Henry Le Chatelier, *Comptes rendus de l'Académie[illegible]s*, t. 99 (1884)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Synthèse de l'ammoniac »

TC3 — Équilibres chimiques

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Relier l'entropie créée à l'enthalpie libre de réaction ; utiliser $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q = RT\ln(Q/K^\circ)$ pour prévoir le sens d'évolution.
- Donner et justifier l'allure de la courbe $G(\xi)$.
- Recenser les paramètres intensifs d'un système à l'équilibre et en déduire sa variance (nombre de degrés de liberté).
- Distinguer déplacement et rupture d'équilibre ; identifier les facteurs d'équilibre.
- Prévoir l'effet d'une variation de température (van't Hoff), de pression (Le Chatelier), de l'ajout d'un constituant actif ou inactif, à (T, P) ou à (T, V) fixés.
- Proposer des conditions opératoires optimales pour une synthèse industrielle, en conciliant thermodynamique, cinétique, coût et environnement.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. Ce chapitre réinvestit les outils du chapitre TC2 ($\Delta_r G$, K°, van't Hoff) pour répondre à une question d'ingénieur : comment choisir T, P et la composition pour obtenir le meilleur rendement ? Toutes les démonstrations reposent sur une seule idée : après une perturbation, on compare le nouveau quotient de réaction à la nouvelle constante d'équilibre. La simulation PhysioNova « Synthèse de l'ammoniac » permet de régler la température, la pression, la proportion H_2/N_2 et la teneur en inerte, et d'observer le taux de conversion à l'équilibre.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Critère d'évolution d'un système chimique . . . 3
I.1 Entropie créée et enthalpie libre de réaction . . . 3
I.2 Comparaison de Q et de K° . . . 3
I.3 Allure de la courbe $G(\xi)$ . . . 3
II Variance d'un système à l'équilibre . . . 4
II.1 Facteurs d'équilibre et variance . . . 4
III Optimisation thermodynamique d'un procédé . . . 6
III.1 Déplacement et rupture d'équilibre . . . 6
III.2 Influence de la température : modification de K° . . . 6
III.3 Influence de la pression : loi de Le Chatelier . . . 7
III.4 Ajout d'un constituant inactif . . . 7
III.5 Ajout d'un constituant actif . . . 7
III.6 Étude de cas : la synthèse de l'ammoniac . . . 8
III.7 Minimiser la formation d'un produit secondaire . . . 9
IV Synthèse . . . 11
V Exercices d'approfondissement . . . 11
VI Classiques des concours . . . 13

I Critère d'évolution d'un système chimique

I.1 Entropie créée et enthalpie libre de réaction

Critère d'évolution R D

Pour un système fermé siège d'une réaction unique, évoluant à T et P fixées (seules les forces de pression travaillent) :

$$\delta S_c = -\frac{\Delta_r G \, \mathrm{d}\xi}{T} \geq 0 \qquad \Longleftrightarrow \qquad \Delta_r G \, \mathrm{d}\xi \leq 0$$

Démonstration. Par définition, $G = U + PV - TS$, donc $\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$. Le premier principe donne $\mathrm{d}U = \delta Q - P\mathrm{d}V$ (évolution à P fixée) et le second $\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$ (thermostat à T). D'où, à T et P fixées, $\mathrm{d}G = \delta Q - T\left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_c\right) = -T\delta S_c$. Comme par ailleurs $\mathrm{d}G = \Delta_r G \, \mathrm{d}\xi$ à T, P fixées, on obtient le résultat.

Remarque

La réaction chimique est un phénomène irréversible : l'entropie créée n'est nulle qu'à l'équilibre. La grandeur $\mathcal{A} = -\Delta_r G$, appelée affinité chimique (De Donder), apparaît dans les anciens programmes et certains sujets ; elle est hors programme.

I.2 Comparaison de Q et de K°

Puisque $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ (chapitre TC2) :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)}$$

Sens d'évolution R

- $Q < K^\circ$: $\Delta_r G < 0$, donc $\mathrm{d}\xi > 0$: évolution dans le **sens direct** ;
- $Q > K^\circ$: $\Delta_r G > 0$, donc $\mathrm{d}\xi < 0$: évolution dans le **sens inverse** ;
- $Q = K^\circ$: $\Delta_r G = 0$: **équilibre chimique**.

I.3 Allure de la courbe $G(\xi)$

Prenons l'exemple d'une isomérisation en phase gazeuse A(g) = B(g), à partir de n_0 mol de A, à T et P fixées. Avec $n_\mathrm{A} = n_0 - \xi$, $n_\mathrm{B} = \xi$, $n_\mathrm{tot} = n_0$:

$$G(\xi) = (n_0 - \xi)\left[\mu_\mathrm{A}^* + RT \ln \frac{n_0 - \xi}{n_0}\right] + \xi\left[\mu_\mathrm{B}^* + RT \ln \frac{\xi}{n_0}\right]$$

où $\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$.

Propriétés de $G(\xi)$ R D

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\xi}{n_0 - \xi} \qquad \frac{\mathrm{d}^2 G}{\mathrm{d}\xi^2} = \frac{RT\, n_0}{\xi(n_0 - \xi)} > 0$$

G est convexe, de pente $-\infty$ en $\xi = 0$ et $+\infty$ en $\xi = n_0$: elle présente un unique minimum, à l'intérieur de l'intervalle, en $\xi_{\text{éq}}$ tel que $\Delta_r G = 0$. Le terme de mélange (en $x \ln x$) est responsable de ce minimum : une réaction entre gaz n'est jamais rigoureusement totale.

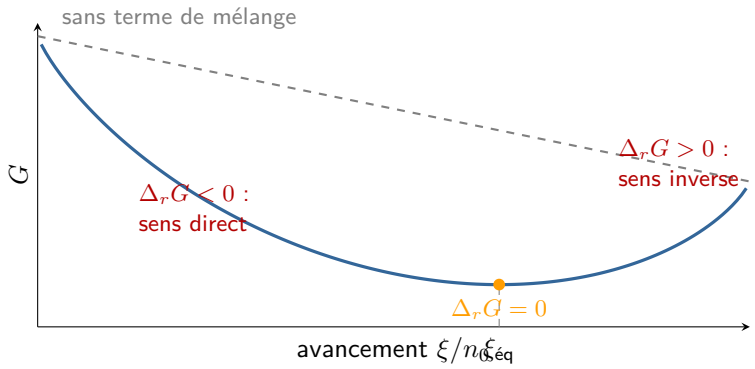


Fig. 1 : Allure de $G(\xi)$: la pente vaut $\Delta_r G$; l'équilibre correspond au minimum. Sans le terme de mélange (droite en tirets), le minimum serait à une extrémité et la réaction serait totale.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 **Sens d'évolution d'un mélange réactionnel** ✦✦✧✧✧

Pour $N_2(g) + 3\,H_2(g) = 2\,NH_3(g)$, on donne $K^\circ(723\,\text{K}) = 2{,}0 \times 10^{-5}$. On introduit dans un réacteur maintenu à $723\,\text{K}$: $2\,\text{mol}$ de NH_3, $1\,\text{mol}$ de N_2 et $5\,\text{mol}$ de H_2.

Q-1) Exprimer Q en fonction des fractions molaires et de P.

Q-2) Prévoir le sens d'évolution sous $P = 300\,\text{bar}$, puis sous $P = 400\,\text{bar}$. Calculer $\Delta_r G$ dans chaque cas.

Correction

Q-1) $Q = \dfrac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2}\, x_{H_2}^3} \left(\dfrac{P^\circ}{P}\right)^2$ avec $x_{NH_3} = 0{,}250$, $x_{N_2} = 0{,}125$, $x_{H_2} = 0{,}625$, d'où $Q = \dfrac{2{,}05}{(P/P^\circ)^2}$.

Q-2) Sous $300\,\text{bar}$: $Q = 2{,}28 \times 10^{-5} > K^\circ$; $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ} = 0{,}78\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: l'ammoniac se décompose (sens inverse). Sous $400\,\text{bar}$: $Q = 1{,}28 \times 10^{-5} < K^\circ$; $\Delta_r G = -2{,}7\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: l'ammoniac se forme. La pression seule peut inverser le sens d'évolution (§ III).

II Variance d'un système à l'équilibre

II.1 Facteurs d'équilibre et variance

Définition — Facteur d'équilibre, variance R

- Un **facteur d'équilibre** est un paramètre intensif dont la variation, les autres restant fixés, modifie l'état d'équilibre : T (si $\Delta_r H^\circ \neq 0$), P (si $\Delta\nu_g \neq 0$), les fractions molaires ou concentrations.
- La **variance** v (nombre de degrés de liberté) d'un système à l'équilibre est le nombre de paramètres intensifs que l'expérimentateur peut fixer librement sans rompre l'équilibre, l'état intensif du système étant alors entièrement déterminé.

☞ Méthode — Calculer une variance par recensement M

1. Recenser les paramètres intensifs X : T, P et la composition de chaque phase (fractions molaires ou concentrations des constituants présents). Une phase condensée pure n'apporte aucun paramètre de composition (son activité vaut 1).
2. Recenser les relations Y entre ces paramètres : une relation $\sum_i x_i = 1$ par phase de composition variable ; une loi d'action des masses par équilibre chimique indépendant ; une égalité de potentiels chimiques par constituant présent dans deux phases ; les relations particulières imposées par l'expérimentateur (proportions stœchiométriques, électroneutralité…).
3. $v = X - Y$. Si T (réaction athermique, $\Delta_r H^\circ = 0$) ou P ($\Delta\nu_g = 0$ et phases condensées) n'est pas facteur d'équilibre, on peut le retirer du décompte : on obtient la variance réduite.

Système	Recensement	v
$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$	T, $P = p_{CO_2}$; 1 relation ($K^\circ = P/P^\circ$)	1
$H_2O(l) = H_2O(g)$ (eau pure)	T, P ; 1 relation ($\mu_l = \mu_g$)	1
$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, mélange quelconque	T, P, 3 fractions ; $\sum x_i = 1$, K°	3
même système, N_2 et H_2 introduits 1 : 3	une relation de plus : $x_{H_2} = 3x_{N_2}$	2
$C(s) + CO_2(g) = 2\,CO(g)$	T, P, x_{CO}, x_{CO_2} ; $\sum x_i = 1$, K°	2
Fe, FeO, Fe_3O_4, O_2 (2 équilibres)	T, $P = p_{O_2}$; 2 lois d'action des masses	0

Interprétation R

- $v = 0$ (invariant) : l'équilibre n'existe que pour des valeurs déterminées de tous les paramètres (point triple).
- $v = 1$ (monovariant) : fixer un paramètre fixe tout l'état intensif. À P fixée, l'équilibre n'existe qu'à une température donnée (comme l'ébullition d'un corps pur) : modifier T provoque la **rupture** de l'équilibre (disparition d'une phase).
- $v \geq 2$: on peut modifier un facteur d'équilibre en maintenant les autres fixés et obtenir un **déplacement** de l'équilibre.

Remarque

La règle des phases de Gibbs, $v = c + 2 - \varphi$ (c : nombre de constituants indépendants, φ : nombre de phases), redonne ces résultats ; son utilisation n'est pas un objectif du programme, qui privilégie le recensement, plus explicite physiquement.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 Variances ✦✦✧✧✧

Calculer la variance des systèmes suivants et interpréter :

Q-1) $2\,SO_2(g) + O_2(g) = 2\,SO_3(g)$, en partant des proportions stœchiométriques.

Q-2) Estérification en phase liquide : acide + alcool = ester + eau (réaction quasi athermique), à partir d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool.

Q-3) $NH_4Cl(s) = NH_3(g) + HCl(g)$, le solide étant introduit seul dans une enceinte vide.

Correction

Q-1) $X = 5$ (T, P, trois fractions molaires) ; $Y = 3$ ($\sum x_i = 1$, K°, $x_{SO_2} = 2x_{O_2}$) : $v = 2$. L'industriel choisit T et P ; la composition en découle.

Q-2) $X = 6$ (T, P, quatre fractions) ; $Y = 4$ ($\sum x_i = 1$, K°, $x_{\text{acide}} = x_{\text{alcool}}$, $x_{\text{ester}} = x_{\text{eau}}$) : $v = 2$. Mais P n'est pas facteur d'équilibre (phase condensée) et T quasiment pas ($\Delta_r H^\circ \approx 0$) : la composition d'équilibre est pratiquement imposée ($v' = 0$) ; seul l'excès d'un réactif ou l'élimination d'un produit permet d'améliorer le rendement.

Q-3) $X = 4$ (T, P, x_{NH_3}, x_{HCl}) ; $Y = 3$ ($\sum x_i = 1$, K°, $x_{NH_3} = x_{HCl}$) : $v = 1$. À T donnée, la pression de dissociation est imposée : $P = 2P^\circ\sqrt{K^\circ}$.

III Optimisation thermodynamique d'un procédé

III.1 Déplacement et rupture d'équilibre

Définition — Déplacement, rupture R

Un système initialement à l'équilibre est perturbé par la modification d'un paramètre.

- Il y a **déplacement d'équilibre** s'il évolue vers un nouvel état d'équilibre de même nature (mêmes constituants et mêmes phases présents).
- Il y a **rupture d'équilibre** si l'évolution conduit à la disparition d'un constituant ou d'une phase : la transformation devient totale.

Méthode — Prévoir l'effet d'une perturbation M

Juste avant la perturbation, $Q = K^\circ$ et $\Delta_r G = 0$. On calcule la variation $\mathrm{d}(\Delta_r G) = RT\,\mathrm{d}\ln Q - RT\,\mathrm{d}\ln K^\circ$ provoquée par la perturbation, à l'avancement fixé. Le système évolue ensuite avec $\Delta_r G\,\mathrm{d}\xi < 0$: $\mathrm{d}\xi$ est du signe opposé à $\mathrm{d}(\Delta_r G)$.

On peut agir de deux façons : modifier K° (seule la température le permet) ou modifier Q (pression, composition). La plupart des résultats vérifient le **principe de modération** énoncé par Le Chatelier en 1884 : le système évolue dans le sens qui s'oppose à la perturbation ; nous verrons qu'il ne s'applique pas sans précaution à l'ajout d'un constituant.

III.2 Influence de la température : modification de K°

Loi de van't Hoff R D

À pression et composition fixées, une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens **endothermique** :

$$\Delta_r H^\circ\,\mathrm{d}T\,\mathrm{d}\xi > 0$$

Démonstration. À P et composition fixées, Q ne varie pas (il ne dépend que des x_i et de P, ou des concentrations). Donc $\mathrm{d}(\Delta_r G) = -RT\,\mathrm{d}\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T}\mathrm{d}T$. Le système évolue avec $\mathrm{d}\xi$ du signe de $-\mathrm{d}(\Delta_r G)$, c'est-à-dire du signe de $\Delta_r H^\circ\,\mathrm{d}T$.

Une réaction exothermique est favorisée par les basses températures… où elle est souvent trop lente : le choix

de T résulte d'un **compromis thermodynamique-cinétique**. Un catalyseur accélère la réaction sans modifier l'état d'équilibre ; il permet de travailler à plus basse température.

III.3 Influence de la pression : loi de Le Chatelier

Pour un mélange idéal de gaz parfaits (éventuellement en présence de phases condensées pures) :

$$Q = \prod_{\text{gaz}} x_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta\nu_g} \prod_{\text{solutés}} \left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)^{\nu_i}$$

Loi de Le Chatelier R D

À température et composition fixées, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une **diminution de la quantité de matière gazeuse** :

$$\Delta\nu_g \, \mathrm{d}P \, \mathrm{d}\xi < 0$$

Si $\Delta\nu_g = 0$, la pression n'est pas facteur d'équilibre.

Démonstration. K° ne dépend pas de P ; $\mathrm{d}\ln Q = \Delta\nu_g \frac{\mathrm{d}P}{P}$, donc $\mathrm{d}(\Delta_r G) = RT\Delta\nu_g \frac{\mathrm{d}P}{P}$, et $\mathrm{d}\xi$ est du signe de $-\Delta\nu_g \mathrm{d}P$. L'influence de la pression sur les phases condensées est négligeable.

III.4 Ajout d'un constituant inactif

Un constituant **inactif** (ou inerte) n'intervient pas dans l'équation de la réaction (N_2 de l'air pour une oxydation, argon, solvant). En phase gazeuse, on réécrit Q avec les quantités de matière, $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$ (n_{tot} : quantité totale de *gaz*, inertes compris) ou $P = n_{\text{tot}}RT/V$:

$$Q = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{n_{\text{tot}}P^\circ}\right)^{\Delta\nu_g} = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{RT}{VP^\circ}\right)^{\Delta\nu_g}$$

Effet d'un inerte R D

- À T et V fixés : Q ne dépend pas de n_{tot} ; l'ajout d'un inerte est **sans effet**.
- À T et P fixées : $\mathrm{d}\ln Q = -\Delta\nu_g \frac{\mathrm{d}n}{n_{\text{tot}}}$; l'ajout d'un inerte ($\mathrm{d}n > 0$) déplace l'équilibre dans le sens d'une **augmentation** de la quantité de gaz ($\Delta\nu_g \, \mathrm{d}\xi > 0$). Il équivaut à une baisse de pression (dilution).
- En solution aqueuse, l'ajout de solvant (dilution) multiplie chaque c_i par le même facteur : $\mathrm{d}\ln Q = -\left(\sum_{\text{solutés}} \nu_i\right) \frac{\mathrm{d}V}{V}$. La dilution favorise le sens qui augmente le nombre de particules dissoutes (loi de dilution d'Ostwald : un acide faible se dissocie davantage quand on le dilue).

III.5 Ajout d'un constituant actif

Effet de l'ajout d'un réactif ou d'un produit R D

On ajoute $\mathrm{d}n_j > 0$ du constituant gazeux A_j (nombre stœchiométrique ν_j, fraction molaire x_j).

- À T et V fixés : $\mathrm{d}\ln Q = \nu_j \frac{\mathrm{d}n_j}{n_j}$, donc $\nu_j \, \mathrm{d}\xi < 0$: l'équilibre se déplace dans le sens de la **consommation** du constituant ajouté. Même conclusion pour un soluté ajouté à volume de solution

constant.

- À T et P fixées :

$$\mathrm{d}\ln Q = \frac{\mathrm{d}n_j}{n_j}\,(\nu_j - x_j\,\Delta\nu_g)$$

  la conclusion dépend du signe de $\nu_j - x_j\Delta\nu_g$, donc de la composition.
- L'ajout d'une phase condensée pure (activité 1) déjà présente est sans effet.

Démonstration (à T, P fixées). $\ln Q = \sum_i \nu_i \ln n_i - \Delta\nu_g \ln n_{\text{tot}} + \Delta\nu_g \ln \frac{P}{P^\circ}$; seuls n_j et n_{tot} varient, de $\mathrm{d}n_j$: $\mathrm{d}\ln Q = \nu_j \frac{\mathrm{d}n_j}{n_j} - \Delta\nu_g \frac{\mathrm{d}n_j}{n_{\text{tot}}}$.

Exemple : ajout de diazote à l'équilibre de synthèse de l'ammoniac ($\nu_{N_2} = -1$, $\Delta\nu_g = -2$). $\mathrm{d}\ln Q = \frac{\mathrm{d}n}{n_{N_2}}(2x_{N_2} - 1)$: si $x_{N_2} > \frac{1}{2}$, Q augmente, $Q > K^\circ$, et l'équilibre se déplace dans le sens inverse, c'est-à-dire dans le sens de la *formation* de N_2 ! Pour le dihydrogène ($\nu = -3$), $\mathrm{d}\ln Q = \frac{\mathrm{d}n}{n_{H_2}}(2x_{H_2} - 3) < 0$ toujours : l'ajout de H_2 favorise toujours la synthèse.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Le principe de modération (« le système consomme ce qu'on lui ajoute ») est **faux** en général pour l'ajout d'un constituant actif à pression fixée : il faut calculer $\mathrm{d}\ln Q$.
- Ne pas confondre l'effet de P à composition fixée (Le Chatelier) et l'effet de l'ajout d'un gaz, qui modifie la composition.
- Un catalyseur, un changement de vitesse d'agitation… ne déplacent pas l'équilibre ; ils permettent seulement de l'atteindre plus vite.

Perturbation	Grandeur modifiée	Sens du déplacement
$T \nearrow$ (P, composition fixées)	K°	sens endothermique
$P \nearrow$ (T, composition fixées)	Q	sens où n_{gaz} diminue
inerte, (T, V) fixés	—	aucun effet
inerte, (T, P) fixées	Q (dilution)	sens où n_{gaz} augmente
constituant actif, (T, V) fixés	Q	consommation du constituant ajouté
constituant actif, (T, P) fixées	Q	signe de $-(\nu_j - x_j\Delta\nu_g)$: à calculer
élimination continue d'un produit	Q maintenu $< K^\circ$	sens direct jusqu'à épuisement

III.6 Étude de cas : la synthèse de l'ammoniac

Le procédé Haber-Bosch (1913) produit environ $180\,\mathrm{Mt}$ d'ammoniac par an, matière première de presque tous les engrais azotés. La réaction $N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$ est exothermique ($\Delta_r H^\circ = -92{,}2\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) et diminue la quantité de gaz ($\Delta\nu_g = -2$).

★ À retenir

- **Température** : la thermodynamique impose une basse température (réaction exothermique) mais la cinétique, même avec un catalyseur au fer, exige 700–$750\,\mathrm{K}$: compromis.
- **Pression** : 150–$300\,\mathrm{bar}$ (Le Chatelier), au prix d'installations coûteuses et d'une énergie de compression importante.
- **Composition** : proportions N_2/H_2 1 : 3, qui maximisent la fraction d'ammoniac à l'équilibre

(exercice d'approfondissement) ; l'ammoniac est condensé en sortie de réacteur et les gaz non convertis sont recyclés ; les inertes (argon, méthane) qui s'accumulent dans la boucle diminuent la conversion à P fixée : on purge une partie des gaz.

- **Environnement** : la production du dihydrogène par vaporeformage du méthane émet environ 1 à 2 % du CO_2 mondial ; un procédé moderne doit concilier rentabilité, sobriété énergétique et respect de l'environnement (hydrogène électrolytique, valorisation de la chaleur de réaction).

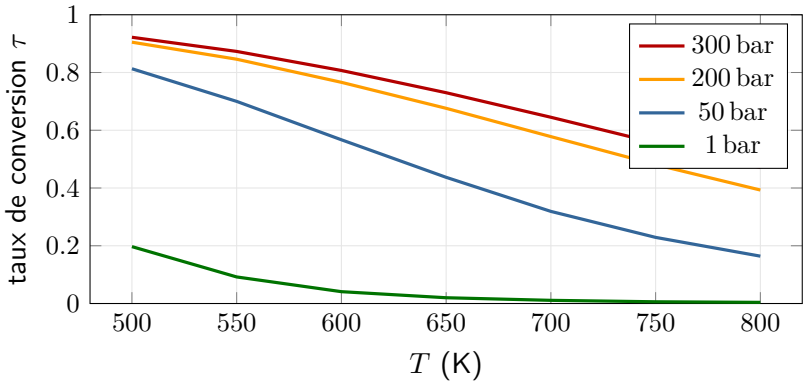


Fig. 2 : Taux de conversion de N_2 à l'équilibre pour un mélange initial N_2/H_2 1 : 3, calculé dans l'approximation d'Ellingham ($\Delta_r S^\circ = -198{,}7\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$) par dichotomie.

Activité numérique : taux de conversion par dichotomie

```
import numpy as np
from scipy.optimize import bisect
R, DrH, DrS = 8.314, -92.2e3, -198.7      # N2 + 3 H2 = 2 NH3 (Ellingham)
K = lambda T: np.exp(-(DrH - T*DrS)/(R*T))
def taux(T, P):                           # melange initial 1:3, P en bar
    Q = lambda a: 4*a**2*(4 - 2*a)**2/(27*(1 - a)**4)/P**2
    return bisect(lambda a: Q(a) - K(T), 1e-12, 1 - 1e-12)  # Q croissant
for T in (500, 600, 700, 800):
    print(T, [round(taux(T, P), 3) for P in (1, 50, 200, 300)])
```

Le quotient s'obtient avec $n_{N_2} = 1-a$, $n_{H_2} = 3(1-a)$, $n_{NH_3} = 2a$, $n_{tot} = 4-2a$. Prolongement : étudier l'effet d'une teneur de 5 % en argon dans l'alimentation.

III.7 Minimiser la formation d'un produit secondaire

Optimiser un procédé, c'est aussi limiter une réaction parasite. Dans toute combustion à l'air, le diazote et le dioxygène réagissent à haute température :

$$N_2(g) + O_2(g) = 2\,NO(g) \qquad \Delta_r H^\circ = 180{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}, \quad \Delta_r S^\circ = 24{,}8\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}, \quad \Delta\nu_g = 0.$$

- La réaction est endothermique : K° croît très vite avec T ($1{,}0\times10^{-5}$ à 1500 K, $3{,}8\times10^{-4}$ à 2000 K, $3{,}3\times10^{-3}$ à 2500 K). Pour de l'air ($x_{N_2}\approx 0{,}79$, $x_{O_2}\approx 0{,}21$, peu modifiés), $x_{NO} = \sqrt{K^\circ x_{N_2} x_{O_2}}$ vaut environ 1300 ppm à 1500 K et 8000 ppm à 2000 K.
- $\Delta\nu_g = 0$: la pression n'est pas facteur d'équilibre.
- Les oxydes d'azote sont des polluants, précurseurs des pluies acides et de l'ozone troposphérique. Pour en réduire les émissions, on abaisse la température de flamme : recirculation d'une partie des gaz brûlés (inertes qui diluent l'énergie, chapitre TC1), brûleurs étagés. À l'inverse, un fort excès d'air, qui apporte du dioxygène, augmente la teneur en monoxyde d'azote à température donnée ; le réglage résulte d'un compromis.

▶ Lors du refroidissement des gaz, la décomposition du monoxyde d'azote, pourtant favorisée à basse température, est bloquée cinétiquement : le monoxyde d'azote reste figé (trempe). On le réduit ensuite dans un pot catalytique, autre exemple du rôle de la cinétique.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 Synthèse du trioxyde de soufre

✦✦✧✧✧

$2\,SO_2(g) + O_2(g) = 2\,SO_3(g)$, $\Delta_r H^\circ = -185\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (supposée constante) et $\ln K^\circ(600\,\text{K}) = 16{,}5$.

Q-1) Prévoir l'effet d'une élévation de température, puis le confirmer en calculant $\ln K^\circ(700\,\text{K})$.

Q-2) Prévoir l'effet d'une augmentation de pression à T et composition fixées.

Q-3) Le dioxygène est fourni par l'air. Quel est l'effet du diazote à P fixée ? Pourquoi utilise-t-on tout de même l'air ?

Correction

Q-1) Réaction exothermique : une élévation de T la défavorise. $\ln K^\circ(700) = 16{,}5 - \frac{185\,000}{8{,}314}\left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700}\right) = 11{,}2$: K° est divisé par $e^{5{,}3} \approx 200$.

Q-2) $\Delta\nu_g = -1$: une augmentation de P favorise la formation de SO_3.

Q-3) À P fixée, l'inerte dilue le mélange et favorise le sens où n_{gaz} augmente, ici le sens inverse : il est défavorable. Mais l'air est gratuit alors que le dioxygène pur est coûteux, et l'effet est faible ; on compense par un excès de O_2 (constituant actif bon marché) et l'on absorbe SO_3 entre deux lits catalytiques.

EXERCICE 4 Effet de la pression sur la synthèse de l'ammoniac

✦✦✧✧✧

À $723\,\text{K}$, $K^\circ = 5{,}2 \times 10^{-5}$. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

Q-1) Exprimer K° en fonction du taux de conversion ρ de N_2 et de P.

Q-2) Vérifier que $\rho \approx 0{,}49$ sous $300\,\text{bar}$, puis calculer ρ sous $400\,\text{bar}$. Conclure.

Correction

Q-1) $n_{N_2} = 1-\rho$, $n_{H_2} = 3(1-\rho)$, $n_{NH_3} = 2\rho$, $n_{\text{tot}} = 2(2-\rho)$: $K^\circ = \dfrac{16\rho^2(2-\rho)^2}{27(1-\rho)^4}\left(\dfrac{P^\circ}{P}\right)^2$.

Q-2) Pour $\rho = 0{,}49$ et $P = 300\,\text{bar}$, le second membre vaut $5{,}3 \times 10^{-5} \approx K^\circ$. Sous $400\,\text{bar}$, la résolution numérique donne $\rho = 0{,}54$: le rendement augmente avec la pression, comme le prévoit la loi de Le Chatelier ($\Delta\nu_g = -2$).

EXERCICE 5 Oxydes d'azote dans les fumées d'une chaudière

✦✦✧✧✧

Un brûleur à gaz naturel fonctionne avec 50 % d'excès d'air : $CH_4 + 3\,O_2 + 12\,N_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + O_2 + 12\,N_2$. On étudie l'équilibre $N_2 + O_2 = 2\,NO$ dans les fumées ($\Delta_r H^\circ = 180{,}5\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 24{,}8\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Q-1) Calculer les fractions molaires de N_2 et O_2 dans les fumées, puis la teneur en NO à l'équilibre à $2200\,\text{K}$ et à $1800\,\text{K}$ (on néglige la consommation de N_2 et O_2).

Q-2) Une recirculation des fumées abaisse la température de flamme de $2200\,\text{K}$ à $1800\,\text{K}$. Conclure. Pourquoi la pression du brûleur est-elle sans influence ?

Correction

Q-1) Fumées : 16 mol au total, $x_{N_2} = 0{,}75$, $x_{O_2} = 0{,}0625$. $K^\circ(2200) = \exp\left(-\frac{180\,500-2200\times24{,}8}{8{,}314\times2200}\right) = 1{,}0 \times 10^{-3}$ et $x_{NO} = \sqrt{K^\circ x_{N_2} x_{O_2}} \approx 6{,}9 \times 10^{-3}$ (6900 ppm) ; à 1800 K, $K^\circ = 1{,}1 \times 10^{-4}$ et $x_{NO} \approx 2300$ ppm.

Q-2) Abaisser la température de 400 K divise la teneur d'équilibre en NO par 3 : la réaction étant endothermique, c'est le levier le plus efficace. $\Delta\nu_g = 0$: $Q = x_{NO}^2/(x_{N_2}x_{O_2})$ ne dépend pas de P.

IV Synthèse

★ À retenir

- $\delta S_c = -\Delta_r G\,\mathrm{d}\xi/T \geq 0$; $\Delta_r G = RT\ln(Q/K^\circ)$; $Q < K^\circ$: sens direct.
- $G(\xi)$ convexe, de pente $\Delta_r G$, minimale à l'équilibre (terme de mélange).
- Variance = paramètres intensifs − relations ; $v \leq 1$: rupture ; $v \geq 2$: déplacement possible.
- Van't Hoff : $\Delta_r H^\circ\,\mathrm{d}T\,\mathrm{d}\xi > 0$. Le Chatelier : $\Delta\nu_g\,\mathrm{d}P\,\mathrm{d}\xi < 0$.
- Inerte : sans effet à (T,V) ; à (T,P), équivalent à une baisse de pression.
- Constituant actif : consommé à (T,V) ; à (T,P), signe de $\nu_j - x_j\Delta\nu_g$ à étudier.
- Optimisation : compromis thermodynamique-cinétique-économique-environnemental.

V Exercices d'approfondissement

EXERCICE 6 Proportions optimales pour la synthèse de l'ammoniac ✦✦✦✧✧

On alimente un réacteur à T et P fixées avec N_2 et H_2 dans le rapport $r = n_{H_2}/n_{N_2}$, sans ammoniac.

Q-1) À l'équilibre, $x_{NH_3}^2 = K^\circ\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 x_{N_2}\,x_{H_2}^3$. Montrer que, pour une valeur fixée de x_{NH_3}, le produit $x_{N_2}x_{H_2}^3$ est maximal si $x_{H_2} = 3x_{N_2}$.

Q-2) En déduire que la fraction molaire d'ammoniac à l'équilibre est maximale pour $r = 3$.

Correction

Q-1) Avec $s = x_{N_2} + x_{H_2} = 1 - x_{NH_3}$ fixé, $f(x) = (s-x)\,x^3$ ($x = x_{H_2}$) a pour dérivée $x^2(3s-4x)$, nulle pour $x = \frac{3}{4}s$: $x_{H_2} = 3x_{N_2}$.

Q-2) Notons $F(y) = \max\left[x_{N_2}x_{H_2}^3\right]$ à $x_{NH_3} = y$ fixé. La relation d'équilibre impose $y^2 = K'\,x_{N_2}x_{H_2}^3 \leq K'F(y)$; la plus grande valeur de y compatible est obtenue quand l'égalité $x_{H_2} = 3x_{N_2}$ est réalisée dans le mélange à l'équilibre. Comme N_2 et H_2 sont consommés dans le rapport 1 : 3, le rapport n_{H_2}/n_{N_2} reste égal à 3 au cours de la réaction si et seulement s'il vaut 3 initialement : $r = 3$ est optimal.

EXERCICE 7 Équilibre de Boudouard

★★★☆☆

$\mathrm{C(s)} + \mathrm{CO_2(g)} = 2\,\mathrm{CO(g)}$, $\Delta_r H^\circ = 172{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $\Delta_r S^\circ = 175{,}9\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$.

Q-1) Calculer K° à $1000\,\mathrm{K}$. Déterminer la composition de la phase gazeuse à l'équilibre en présence de carbone, sous $1\,\mathrm{bar}$, puis sous $10\,\mathrm{bar}$.

Q-2) Quel est l'effet, sur cet équilibre, d'un ajout de carbone ? d'un ajout de diazote à T et P fixées ? d'une élévation de température ?

Q-3) Calculer la variance et commenter.

Correction

Q-1) $\Delta_r G^\circ(1000) = 172\,500 - 175\,900 = -3{,}4\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $K^\circ = 1{,}51$. Avec $y = x_{\mathrm{CO}}$: $\frac{y^2}{1-y}\frac{P}{P^\circ} = K^\circ$. Sous $1\,\mathrm{bar}$: $y^2 + 1{,}51y - 1{,}51 = 0$, $y = 0{,}69$; sous $10\,\mathrm{bar}$: $y = 0{,}32$ ($\Delta\nu_g = +1$: la pression défavorise la formation de CO).

Q-2) Carbone : solide pur d'activité 1, aucun effet (tant qu'il reste du carbone). Diazote à (T, P) : dilution, déplacement dans le sens où n_{gaz} augmente, donc formation de CO. Élévation de T : sens endothermique, formation de CO.

Q-3) $X = 4$ (T, P, x_{CO}, $x_{\mathrm{CO_2}}$), $Y = 2$ ($\sum x_i = 1$, K°) : $v = 2$. En fixant T et P, la composition est imposée, d'où le diagramme $x_{\mathrm{CO}}(T)$ à P donnée utilisé en sidérurgie.

EXERCICE 8 Estérification : déplacer un équilibre athermique

★★☆☆☆

Pour acide éthanoïque + éthanol = éthanoate d'éthyle + eau (phase liquide), $K^\circ = 4{,}0$, indépendante de T.

Q-1) Montrer que Q ne dépend que des quantités de matière. Calculer le rendement à partir d'un mélange équimolaire.

Q-2) Calculer le rendement avec 3 mol d'éthanol pour 1 mol d'acide.

Q-3) Quel est l'intérêt d'un appareil de Dean-Stark, qui élimine l'eau au fur et à mesure ?

Correction

Q-1) Activités : fractions molaires (mélange supposé idéal) ; $\sum \nu_i = 0$ donc n_{tot} se simplifie : $Q = \frac{n_{\mathrm{E}} n_{\mathrm{eau}}}{n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{Al}}} \cdot \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = 4$ donne $\xi = \frac{2}{3}$: rendement 67 %.

Q-2) $\frac{\xi^2}{(1-\xi)(3-\xi)} = 4$, soit $3\xi^2 - 16\xi + 12 = 0$ et $\xi = 0{,}90$: 90 % (l'excès d'un réactif bon marché, constituant actif, déplace l'équilibre).

Q-3) En éliminant un produit, on maintient $Q < K^\circ$: la réaction progresse jusqu'à l'épuisement du réactif limitant (rupture d'équilibre volontaire), alors que la température, facteur sans effet ici, ne peut pas améliorer le rendement.

EXERCICE 9 Ajout de diazote : un contre-exemple au principe de modération

★★☆☆☆

Un mélange à l'équilibre à $700\,\mathrm{K}$ sous $200\,\mathrm{bar}$ contient $6{,}0\,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{N_2}$, $2{,}0\,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{H_2}$ et $2{,}0\,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{NH_3}$. On ajoute $0{,}10\,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{N_2}$ à T et P fixées.

Q-1) Calculer la variation relative de Q ; conclure sur le sens d'évolution.

Q-2) Même question si l'on ajoute $0{,}10\,\text{mol}$ de H_2.

Correction

Q-1) $x_{N_2} = 0{,}60$; $\frac{dQ}{Q} = \frac{dn}{n_{N_2}}(2x_{N_2} - 1) = \frac{0{,}10}{6{,}0} \times 0{,}20 = +0{,}33\,\%$: $Q > K^\circ$, l'équilibre se déplace dans le sens inverse, avec formation de N_2. (Calcul exact : Q passe de $\frac{4\times100}{6\times8}\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$ à $\frac{4\times10{,}1^2}{6{,}1\times8}\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$, soit une hausse de $0{,}34\,\%$.)

Q-2) $\frac{dQ}{Q} = \frac{dn}{n_{H_2}}(2x_{H_2} - 3) = \frac{0{,}10}{2{,}0} \times (-2{,}6) = -13\,\%$: $Q < K^\circ$, formation d'ammoniac.

VI Classiques des concours

EXERCICE 10 Oxydation du dioxyde de soufre

★★★☆☆

On étudie $2\,SO_2(g) + O_2(g) = 2\,SO_3(g)$ sous $P = 1\,\text{bar}$, à partir de SO_2 et O_2 dans les proportions stœchiométriques ; ρ désigne le taux de conversion de SO_2 à l'équilibre. On mesure $\rho_1 = 0{,}60$ à $T_1 = 900\,\text{K}$ et $\rho_2 = 0{,}85$ à $T_2 = 800\,\text{K}$.

Q-1) La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier sans calcul.

Q-2) Exprimer K° en fonction de ρ et de P. Calculer $K^\circ(T_1)$ et $K^\circ(T_2)$.

Q-3) En déduire une estimation de $\Delta_r H^\circ$.

Q-4) Démontrer l'effet d'une légère augmentation isotherme de la pression, la composition étant fixée.

Q-5) Calculer la variance du système. Combien de paramètres l'industriel peut-il choisir ?

Correction

Q-1) ρ augmente quand T diminue : K° décroît avec T, la réaction est exothermique (van't Hoff).

Q-2) Pour 2 mol de SO_2 et 1 mol de O_2 : $2(1-\rho)$, $1-\rho$, 2ρ, total $3-\rho$: $K^\circ = \dfrac{\rho^2(3-\rho)}{(1-\rho)^3}\dfrac{P^\circ}{P}$.
$K_1 = \frac{0{,}36\times2{,}4}{0{,}064} = 13{,}5$; $K_2 = \frac{0{,}7225\times2{,}15}{0{,}003375} = 460$.

Q-3) $\Delta_r H^\circ = -R\ln\frac{K_2}{K_1}\Big/\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) = -\frac{8{,}314\times3{,}53}{1{,}39\cdot10^{-4}} \approx -211\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (valeur des tables : $-198\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Q-4) $Q = \dfrac{x_{SO_3}^2}{x_{SO_2}^2 x_{O_2}}\dfrac{P^\circ}{P}$ diminue quand P augmente : $Q < K^\circ$, $\Delta_r G < 0$, déplacement dans le sens direct ($\Delta\nu_g = -1$).

Q-5) $X = 5$, $Y = 3$ ($\sum x_i = 1$, K°, $x_{SO_2} = 2x_{O_2}$) : $v = 2$; on fixe T et P.

EXERCICE 11 Réduction de l'oxyde de fer(II) dans le haut fourneau

★★★☆☆

On considère $FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$. Données à $298\,\text{K}$: $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : FeO $-272{,}0$; CO $-110{,}5$; CO_2 $-393{,}5$; S_m° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) : FeO 60,8 ; Fe 27,3 ; CO 197,7 ; CO_2 213,8.

Q-1) Calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $K^\circ(1000\,\text{K})$.

Q-2) La pression est-elle un facteur d'équilibre ? Calculer la variance.

Q-3) Quelle fraction molaire minimale de CO faut-il maintenir dans le gaz pour réduire FeO à $1000\,\mathrm{K}$?

Q-4) Le gaz du haut fourneau est produit au contact du coke (équilibre de Boudouard, exercice précédent). Expliquer pourquoi on travaille avec un large excès de coke et à haute température.

Correction

Q-1) $\Delta_r H^\circ = -393{,}5 + 272{,}0 + 110{,}5 = -11{,}0\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; $\Delta_r S^\circ = 27{,}3 + 213{,}8 - 60{,}8 - 197{,}7 = -17{,}4\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$; $\Delta_r G^\circ(1000) = -11\,000 + 17\,400 = 6{,}4\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $K^\circ = 0{,}46$.

Q-2) $\Delta\nu_g = 0$: $Q = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}$ ne dépend pas de P, qui n'est pas facteur d'équilibre. $X = 4$ (T, P, x_{CO}, x_{CO_2}), $Y = 2$: $v = 2$, et variance réduite $v' = 1$: la composition du gaz ne dépend que de T.

Q-3) La réduction se produit si $Q < K^\circ$: $\frac{1-x_{CO}}{x_{CO}} < 0{,}46$, soit $x_{CO} > 0{,}68$.

Q-4) À haute température, l'équilibre de Boudouard (endothermique) fournit un gaz riche en CO ($x_{CO} \approx 0{,}69$ à $1000\,\mathrm{K}$ sous $1\,\mathrm{bar}$, davantage au-delà), et le coke en excès régénère CO à partir du CO_2 formé : le rapport x_{CO_2}/x_{CO} reste inférieur à K° et la réduction se poursuit.

EXERCICE 12 Optimiser une synthèse : l'ammoniac

★★★★☆

On reprend la synthèse de l'ammoniac (§ III.6), avec $\Delta_r H^\circ = -92{,}2\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_r S^\circ = -198{,}7\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$.

Q-1) Calculer K° à $700\,\mathrm{K}$.

Q-2) Sous $200\,\mathrm{bar}$, à partir du mélange 1 : 3, le taux de conversion d'équilibre vaut $0{,}578$ (figure du § III.6). Le vérifier.

Q-3) L'alimentation contient en réalité 5,0 % d'argon (inerte). Écrire Q en fonction du taux de conversion τ et de P ; la conversion est-elle augmentée ou diminuée ? Justifier sans calcul, puis évaluer τ numériquement.

Q-4) Pourquoi l'argon s'accumule-t-il dans la boucle de recyclage ? Que fait-on ?

Correction

Q-1) $\Delta_r G^\circ(700) = -92\,200 + 700\times 198{,}7 = 46{,}9\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; $K^\circ = \exp\left(-\frac{46\,890}{8{,}314\times 700}\right) = 3{,}2\times 10^{-4}$.

Q-2) $\frac{16\tau^2(2-\tau)^2}{27(1-\tau)^4}\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$ vaut, pour $\tau = 0{,}578$ et $P = 200\,\mathrm{bar}$: $\frac{16\times 0{,}334\times 2{,}02}{27\times 0{,}0317}\times\frac{1}{4\cdot 10^4} = 3{,}2\times 10^{-4}$: vérifié.

Q-3) Pour 1 mol de N_2, 3 mol de H_2 et $a = \frac{0{,}05\times 4}{0{,}95} = 0{,}21\,\mathrm{mol}$ d'argon : $n_{tot} = 4{,}21 - 2\tau$ et $Q = \dfrac{4\tau^2(4{,}21-2\tau)^2}{27(1-\tau)^4}\left(\dfrac{P^\circ}{P}\right)^2$. À P fixée, l'inerte dilue les réactifs et favorise le sens où n_{gaz} augmente, c'est-à-dire la décomposition de NH_3 : la conversion diminue. La résolution numérique donne $\tau \approx 0{,}57$: l'effet est faible pour 5 % d'argon.

Q-4) L'argon n'est pas consommé et n'est pas condensé avec l'ammoniac : sa teneur croît à chaque passage dans la boucle et la conversion diminue. On purge en continu une fraction des gaz recyclés (valorisée comme combustible).