LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

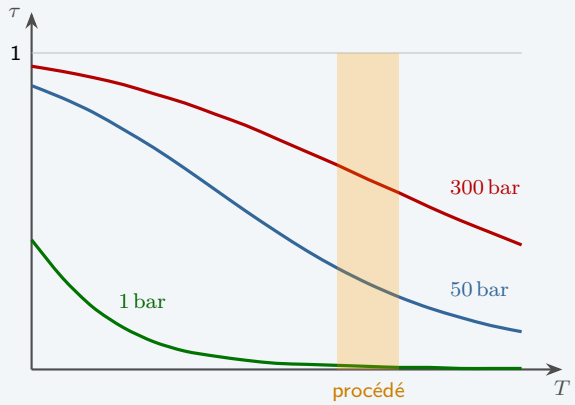
Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

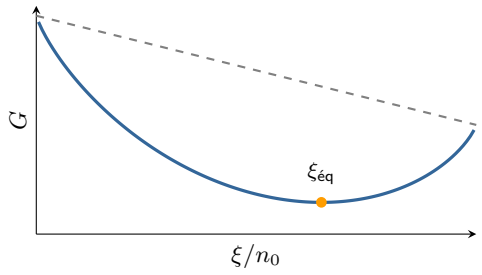
Le sens d'évolution découle de $\Delta_r G\,\mathrm{d}\xi \leq 0$ avec $\Delta_r G = RT\ln(Q/K^\circ)$: on compare Q et K°. Pour prévoir l'effet d'une perturbation sur un équilibre, on calcule la variation de $\ln Q - \ln K^\circ$ qu'elle provoque : seule la température modifie K° (van't Hoff), la pression et la composition modifient Q (Le Chatelier, constituants actifs et inactifs). La variance indique combien de paramètres intensifs l'expérimentateur peut fixer ; l'optimisation d'un procédé concilie thermodynamique, cinétique, coût et environnement.

I Critère d'évolution

Entropie créée et sens d'évolution R D

$$\delta S_c = -\frac{\Delta_r G\,\mathrm{d}\xi}{T} \geq 0 \qquad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q = RT\ln\frac{Q}{K^\circ}$$

$Q < K^\circ$: sens direct ; $Q > K^\circ$: sens inverse ; $Q = K^\circ$: équilibre.



$G(\xi)$ est convexe ($\mathrm{d}^2G/\mathrm{d}\xi^2 > 0$), de pente $\Delta_r G$, infinie aux extrémités à cause du terme de mélange : le minimum est intérieur. Sans terme de mélange (tirets), la réaction serait totale.

II Variance

☞ Méthode — Recensement M

$v = X - Y$: $X = T$, P, fractions molaires de chaque phase de composition variable ; $Y =$ une relation $\sum x_i = 1$ par phase, une loi d'action des masses par équilibre indépendant, les égalités de potentiels chimiques entre phases, les relations imposées (proportions stœchiométriques…). Retirer T si $\Delta_r H^\circ = 0$, P si $\Delta\nu_g = 0$ (variance réduite).

Système	v	Conséquence
$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$	1	à P fixée, T imposée : rupture si l'on change T
$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$, proportions 1 : 3	2	on choisit T et P
$C(s) + CO_2 = 2\,CO$	2	composition fixée par T et P
Fe, FeO, Fe_3O_4, O_2	0	point invariant

$v \leq 1$: la modification d'un facteur provoque une rupture ; $v \geq 2$: déplacement possible.

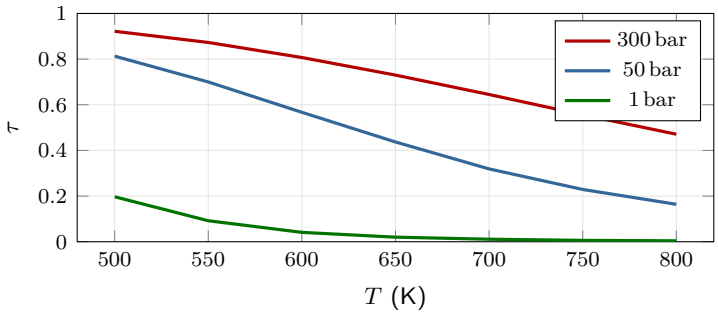
III Déplacement des équilibres

Lois de déplacement R D

van't Hoff : $\Delta_r H^\circ \, \mathrm{d}T \, \mathrm{d}\xi > 0$ Le Chatelier : $\Delta\nu_g \, \mathrm{d}P \, \mathrm{d}\xi < 0$

$$Q = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{n_{\text{tot}} P^\circ}\right)^{\Delta\nu_g} = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{RT}{V P^\circ}\right)^{\Delta\nu_g} \qquad \mathrm{d}\ln Q\big|_{T,P} = \frac{\mathrm{d}n_j}{n_j}(\nu_j - x_j \Delta\nu_g)$$

Perturbation	Agit sur	Effet
$T \nearrow$	K°	sens endothermique
$P \nearrow$ (composition fixée)	Q	sens où n_{gaz} diminue
inerte à (T, V)	—	aucun
inerte à (T, P)	Q	comme une baisse de P : sens où n_{gaz} augmente
constituant actif à (T, V)	Q	consommation du constituant ajouté
constituant actif à (T, P)	Q	signe de $-(\nu_j - x_j \Delta\nu_g)$
dilution d'une solution	Q	sens où le nombre de solutés augmente (Ostwald)
élimination d'un produit	Q	réaction poussée jusqu'au bout



Synthèse de l'ammoniac (1 : 3) : la conversion d'équilibre diminue avec T (exothermique) et augmente avec P ($\Delta\nu_g = -2$).

Ordres de grandeur

- Haber-Bosch : 700 à 750 K, 150 à 300 bar, catalyseur au fer, N_2/H_2 1 : 3, condensation de NH_3 et recyclage, purge des inertes ; environ 180 Mt par an.
- $N_2 + O_2 = 2\,NO$ ($\Delta_r H^\circ = 180\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$) : 1300 ppm de NO à l'équilibre dans l'air à 1500 K, 8000 ppm à 2000 K : abaisser la température de flamme réduit les oxydes d'azote.

IV Méthodes et pièges

☞ Méthode — Prévoir l'effet d'une perturbation M

Partir de $\Delta_r G = 0$; écrire Q avec les variables maintenues fixes (n_i et P, ou n_i et V) ; calculer $\mathrm{d}(\Delta_r G) = RT(\mathrm{d}\ln Q - \mathrm{d}\ln K^\circ)$; conclure par $\Delta_r G \, \mathrm{d}\xi < 0$. Vérifier qu'aucune phase ne disparaît (sinon rupture).

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Le principe de modération est faux en général pour l'ajout d'un constituant actif à P fixée (N_2 ajouté à la synthèse de NH_3 si $x_{N_2} > \frac{1}{2}$).
- Dans n_{tot}, ne compter que les gaz, mais tous les gaz (inertes compris).
- Un catalyseur ne déplace pas l'équilibre ; ajouter un solide pur présent ne change rien.
- Une température basse favorise une réaction exothermique mais la ralentit : compromis.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais relier δS_c à $\Delta_r G$ et comparer Q à K°.
- ☐ Je sais justifier l'allure de $G(\xi)$.
- ☐ Je sais calculer une variance par recensement et l'interpréter.
- ☐ Je sais démontrer les lois de van't Hoff et de Le Chatelier.
- ☐ Je sais étudier l'ajout d'un constituant actif ou inactif à (T, P) ou (T, V).
- ☐ Je sais proposer et justifier des conditions industrielles optimales.