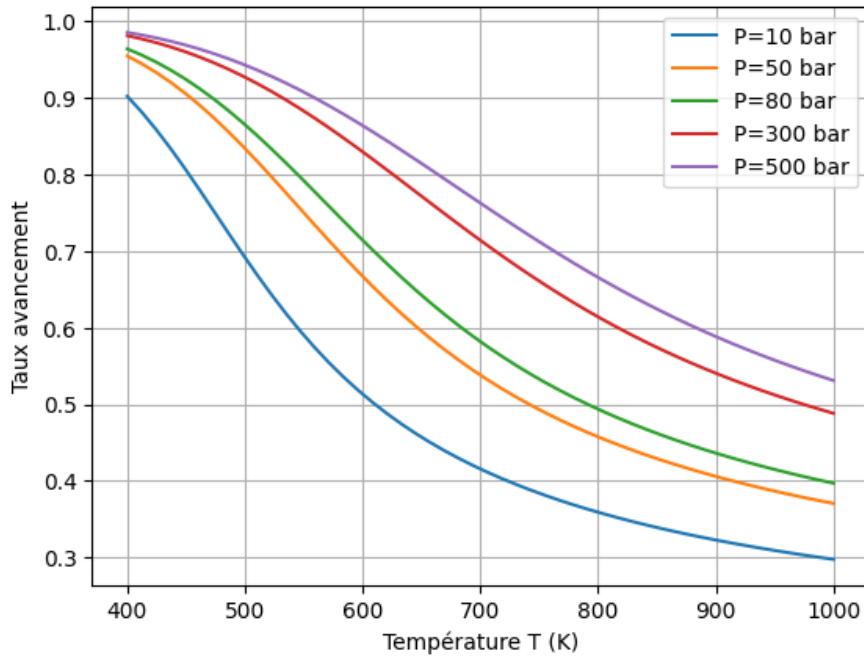
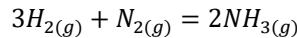
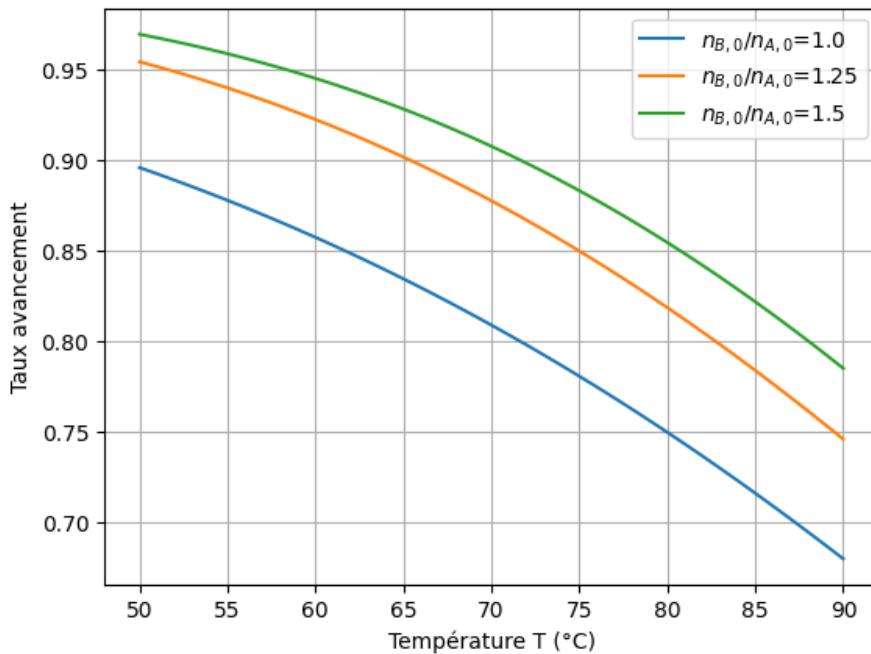
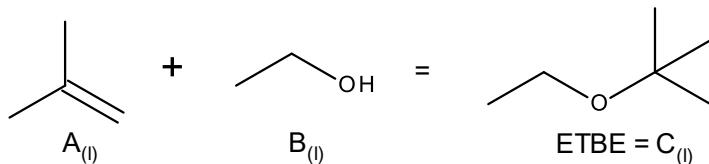


## Chapitre 7 : Perturbation d'un système physico-chimique à l'équilibre chimique

### Exemple 1 :



### Exemple 2 :



### Position du problème :

- pour optimiser un procédé chimique, il est usuel de privilégier la modification de **paramètres intensifs** toujours indépendants de la taille du système.
- l'opérateur n'a qu'un choix limité de **paramètres intensifs indépendants**.

## I. Variance d'un système physico-chimique à l'équilibre

### 1. Paramètres intensifs d'un système physico-chimique

- Paramètres physiques :
- Paramètres de composition :
- Exemple de la synthèse de la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(g)}$  :

### 2. Facteurs d'équilibre

- Définition :
- Remarques :
  - Les paramètres de composition sont facteurs d'équilibre, sauf pour les espèces pures dans leur phase.
  - $T$  n'est pas un facteur d'équilibre si la réaction est
  - $P$  n'est pas un facteur d'équilibre si
- Exemple de la synthèse de la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(g)}$  :

### 3. Variance $v$

#### a. Définition(s)

- La variance  $v$  d'un système physico-chimique à l'équilibre est le nombre de paramètres intensifs indépendant qu'il est nécessaire de fixer pour décrire l'état d'équilibre du système physico-chimique (autrement dit sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système physico-chimique).
- La variance est aussi le nombre maximal de paramètres intensifs qu'un opérateur peut fixer librement sans rompre l'équilibre d'un système thermodynamique
- La variance est le nombre maximal de degrés de liberté d'un système physico-chimique à l'équilibre.

#### b. Calcul

$$v = X - Y$$

**X** : Nombre de paramètre intensifs décrivant le système (T, P,  $x_i$  dans chaque phase)

**Y** : Relations existant entre ces paramètres intensifs

Exemple de la synthèse de la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(g)}$  :

- Paramètres intensifs :

Relations entre les paramètres intensifs à l'équilibre :

- Bilan :

### 4. Nombre de degrés de liberté réel ou variance réduite d'un système physico-chimique à l'équilibre

$$v' = v - k$$

où  $k$  est le nombre de paramètres, ou conditions opératoires, imposés par l'opérateur

Exemples :

- Synthèse de la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(g)}$  :
- Synthèse de la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(g)}$  à 600 K :
- Synthèse de la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(g)}$  à 600 K et sous 80 bars :

Remarque : la variance, ou la variance réduite, d'un système siège d'une réaction chimique doit toujours être positive, sinon l'équilibre étudié n'existe pas

- $\text{NiCO}_3\text{(s)} = \text{NiO}\text{(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$  :

- $\text{NiCO}_3\text{(s)} = \text{NiO}\text{(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$  sous 2 bars :

## II. Etude de la modification d'un paramètre physico-chimique

### 1. Raisonnement général

Soit un système siège d'une transformation modélisée par la réaction chimique :  $\sum_i v_i A_i = 0$  de constante  $K^0(T)$ .

- 1) Modification d'un facteur d'équilibre (les autres étant fixés) : EI = état d'équilibre  $\rightarrow$  EP = état perturbé ( $\neq$  état d'équilibre)

- comparaison entre  $K^0(T) = Q_{EI}$  et  $Q_{EP} \neq K^0(T)$  pour l'étude de l'effet d'une modification de la pression ou de paramètre de composition
- comparaison entre  $K^0(T') = Q_{EI}$  et  $Q_{EP} = Q_{EI} = K^0(T)$  pour l'étude de l'effet d'une modification de la température

- 2) Conséquence sur l'évolution du système physico-chimique :

étude du signe de  $\Delta_r G_{EP} \rightarrow$  sens direct / indirect(inverse) ou n'évolue pas si le paramètre n'est pas un facteur d'équilibre

On parle de déplacement de l'équilibre chimique si l'état final est un nouvel état d'équilibre et de rupture de l'équilibre chimique si un des constituants physico-chimiques disparaît entièrement.

Exemple de la synthèse de la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3\text{(g)}$  : étude d'une augmentation de pression à T et x<sub>i</sub> csts

$$\text{EI} = K^0(T) = Q_{EI}$$

$$\Rightarrow Q_{EP}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_{EP}$$

Exemple de la synthèse de l'ETBE : étude de l'ajout de B<sub>(ℓ)</sub> à T et P csts

$$\text{EI} = K^0(T) = Q_{EI}$$

$$\Rightarrow Q_{EP}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_{EP}$$

## 2. Variance et déplacement ou rupture d'équilibre

Considérons la modification d'un facteur d'équilibre, les autres étant fixés.

- Pour un système **zérovariant**, i.e.  $v = 0 \rightarrow$

Exemple :

- Pour un système **monovariant**, i.e.  $v = 1 \rightarrow$

Exemple :

- Pour  $v \geq 2 \rightarrow$

Exemple :

## 3. Influence de la pression

Etudier l'évolution des équilibres des systèmes modélisés par la réaction chimique suivante suite à une augmentation de la pression (les autres paramètres intensifs étant fixés) :

- $\text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} = \text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

- $\text{NiCO}_{3(s)} = \text{NiO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

## 4. Influence des paramètres de composition

Etudier l'évolution des équilibres des systèmes modélisés par la réaction chimique suivante suite à l'ajout/au retrait d'un constituant (les autres paramètres intensifs étant fixés)

- $\text{NiCO}_{3(s)} = \text{NiO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$  : étude de l'influence de l'ajout de  $\text{NiO}_{(s)}$  à T et P csts

## 5. Influence de la température

Etudier l'évolution de l'équilibre d'un système modélisé par la réaction chimique suivante suite à une augmentation de la température (les autres paramètres intensifs étant fixés) :

- Exemple : Synthèse de l'ETBE :  $A_{(\ell)} + B_{(\ell)} \rightleftharpoons C_{(\ell)}$

Donnée :  $\Delta_r H^0 = -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Raisonnement :

Formule de Van't Hoff :

$$\Delta_r H^0 < 0, \text{ alors } \frac{d(\ln K^0)}{dT} < 0 \Rightarrow K^0 \text{ diminue si } T \nearrow$$

On chauffe brutalement de  $T_1$  à  $T_2$ . La composition du système n'ayant pas été modifiée :  $Q_{EP} = Q_{EI} = Q = K^0(T_1)$

Par contre la constante d'équilibre a été modifiée :  $T_2 > T_1 \Rightarrow K^0(T_2) = K_{EP}^0 \quad K^0(T_1) = K_{EI}^0 = Q$ .

On en déduit :  $\Delta_r G_{EP} =$

Conclusion :

***Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre***

- Est-ce que je sais reconnaître si une grandeur intensive est ou non un facteur d'équilibre ?
- Est-ce que je sais dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat ?
- Est-ce que je connais la méthode permettant d'interpréter l'effet de la variation d'un paramètre d'influence (pression, composition ou température) sur un système initialement à l'équilibre chimique ?
- Est-ce que je connais la méthode pour déterminer si le système, après évolution, reste à l'équilibre ou est en rupture d'équilibre ?