



Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Évolution et équilibre d'un système chimique



Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

1

Évolution spontanée d'un système chimique



Critère d'évolution spontanée

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

Or pour un système chimique en évolution isobare isotherme, le système évolue spontanément dans le sens tel que $dG \leq 0$

Donc

$$\Delta_r G d\xi \leq 0$$

- ▶ Si $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$ Évolution dans le sens direct
- ▶ Si $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ Évolution dans le sens indirect



Création d'entropie

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

On considère un système physico-chimique monophasé siège d'une réaction chimique et caractérisé par une enthalpie libre $G(T, p, \xi)$.

Rappeler l'expression de dG .

Exprimer de même dU .



Exprimer la création d'entropie lors de l'évolution isobare, isotherme, spontanée d'un système.

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique



Enthalpie libre de réaction et quotient de réaction

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique



Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

2

Conditions d'équilibre chimique



Constante d'équilibre thermodynamique

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique



Évolution vers l'état d'équilibre

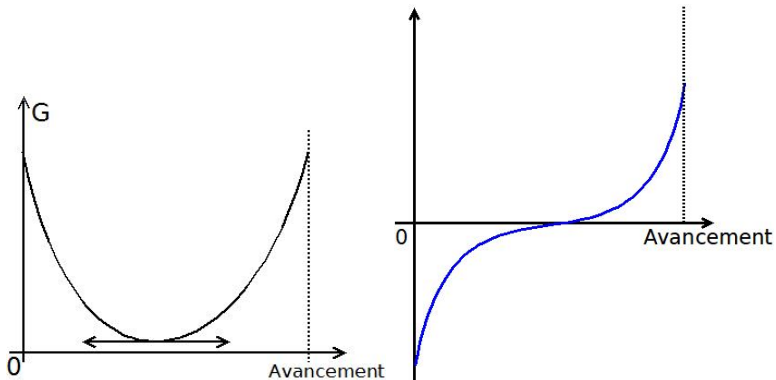
Évolution et équilibre d'un système chimique

Évolution spontanée d'un système chimique

Conditions d'équilibre chimique

Déplacement d'équilibre

Optimisation d'un procédé chimique





Évolution et équilibre d'un système chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

**Conditions
d'équilibre
chimique**

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique



Application 1 : Sens d'évolution spontanée

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

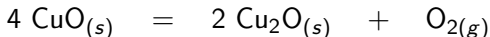
Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$, sont placées à $T = 900 \text{ K}$, 0.1 mol de $\text{CuO}_{(s)}$, 0.01 mol de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et 0.01 mol de $\text{O}_{2(g)}$. La transformation chimique considérée est modélisée par la réaction suivante :



Données à 900 K :

$$\Delta_f G^\circ(\text{CuO}_{(s)}) = -75 \text{ kJ/mol}; \Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}) = -438 \text{ kJ/mol}$$

Déterminer si le système est à l'équilibre ou son sens d'évolution spontanée.



Expression de la constante d'équilibre dans l'approximation d'Ellingham

Évolution et équilibre d'un système chimique

Évolution spontanée d'un système chimique

Conditions d'équilibre chimique

Déplacement d'équilibre

Optimisation d'un procédé chimique



Loi de Van't Hoff

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique



Température d'inversion

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Définition

- ▶ Si $K^\circ \gg 1$ alors la réaction est quasi totale dans le sens direct (ou peu avancée dans le sens indirect)
- ▶ Si $K^\circ \ll 1$ alors la réaction est quasi totale dans le sens indirect (ou peu avancée dans le sens direct)
- ▶ Si $K \in [10^{-2}; 10^2]$ Réaction équilibrée



Application 2 : Détermination de constantes d'équilibre

Évolution et équilibre d'un système chimique

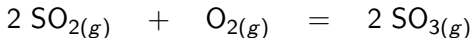
Évolution spontanée d'un système chimique

Conditions d'équilibre chimique

Déplacement d'équilibre

Optimisation d'un procédé chimique

On étudie l'équilibre suivant :



Données numériques (dans l'approximation d'Ellingham) :

	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-297	0	-396
S_m° en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	248	205	257

1. Calculer la constante d'équilibre $K^\circ(298 \text{ K})$.
2. Déterminer la constante d'équilibre $K^\circ(1100 \text{ K})$ en calculant l'enthalpie libre standard à cette température.
3. Retrouver ce résultat en exploitant la loi de Van't Hoff
4. Calculer la température d'inversion.



Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

3

Déplacement d'équilibre



Influence de la température

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

On suppose que le système chimique a atteint un état d'équilibre.

- ▶ Cas d'une réaction exothermique



Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

► Cas d'une réaction endothermique



Loi de modération de Van't Hoff

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Énoncé



Influence de la pression

**Évolution et
équilibre
d'un système
chimique**

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

**Déplacement
d'équilibre**

Optimisation
d'un procédé
chimique



Évolution et équilibre d'un système chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

**Déplacement
d'équilibre**

Optimisation
d'un procédé
chimique



Évolution et équilibre d'un système chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

**Déplacement
d'équilibre**

Optimisation
d'un procédé
chimique



Loi de modération de Le Chatelier

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

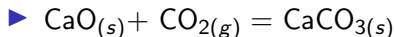
Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Énoncé

Exemples :





Déplacement d'équilibre / Rupture d'équilibre

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

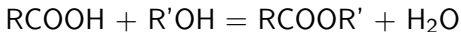
Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Il existe d'autres lois de modération.

Exemple : Estérification



Si on place l'un des réactifs (le moins cher) en large excès, le système évolue dans le sens de la consommation des réactifs, c'est à dire dans le sens de la formation de produits (il y a donc augmentation du rendement de l'estérification).

On peut aussi diminuer la quantité de produits dans le milieu réactionnel. Pour cela, on peut récupérer l'eau produite par la réaction. Si on enlève toute l'eau du milieu réactionnel, la réaction est TOTALE (Rupture d'équilibre)



Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

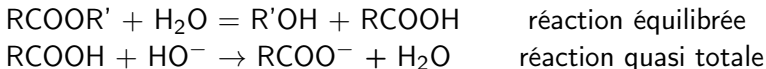
Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

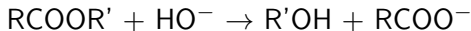
Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Si, au contraire on veut favoriser la réaction inverse (hydrolyse de l'ester), on peut travailler en milieu basique :



Bilan



On peut aussi modifier l'état d'équilibre (ou obtenir une rupture d'équilibre) en modifiant p et T



Application 3 : équilibre ou rupture d'équilibre ?

Évolution et équilibre d'un système chimique

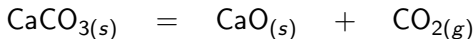
Évolution spontanée d'un système chimique

Conditions d'équilibre chimique

Déplacement d'équilibre

Optimisation d'un procédé chimique

On introduit 10×10^{-3} mol de calcaire $\text{CaCO}_{3(s)}$ dans une enceinte de volume $V = 10$ L à la température $T = 1100$ K. Le calcaire peut se dissocier selon l'équilibre :



L'équilibre est atteint pour une pression $p_{eq, \text{CO}_2} = 0.358$ bar.

Est-il possible d'atteindre l'équilibre chimique compte tenu des conditions initiales données ?



Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

4

Optimisation d'un procédé chimique



Principe

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Lors de l'optimisation d'un procédé chimique, l'opérateur cherche les conditions initiales qui lui permettent d'atteindre un ou plusieurs objectifs :

- ▶ maximiser le rendement de la réaction ;
- ▶ maximiser le taux de conversion de l'un des réactifs (souvent le réactif le plus cher) ;
- ▶ maximiser la fraction molaire d'un produit souhaité ;
- ▶ minimiser la fraction molaire d'un produit indésirable.

Tous les critères ne pourront généralement pas être respectés simultanément. L'optimisation correspondra souvent à trouver un compromis entre ces différents aspects. En pratique, l'opérateur peut a priori agir sur la pression, la température ou la composition du mélange réactionnel initial.



Notion de variance

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Définition

La variance d'un système chimique est le plus petit nombre de paramètres intensifs indépendant que l'expérimentateur doit choisir pour déterminer complètement l'état d'équilibre du système.

Calcul de la variance :

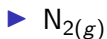
- ▶ Soit X le nombre de paramètres intensifs décrivant le système ($\{x_i\}, T, p$);
- ▶ Soit Y le nombre de relations indépendantes liant ces paramètres intensifs (relations de composition au sein de chaque phase, relations de Guldberg et Waage pour chaque équilibre indépendant).

$$v = X - Y$$

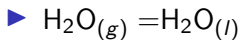


Exemples

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique



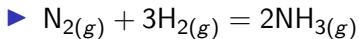
Évolution
spontanée
d'un système
chimique



Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique





En fonction du nombre de paramètres intensifs indépendants n que l'expérimentateur décide de fixer, l'état final du système diffère.

▶ $n = v$:

Le système ne dispose plus d'aucun degré de liberté restant, l'état d'équilibre est unique et entièrement défini. Tous les paramètres intensifs non contrôlés par l'expérimentateur ont une valeur figée pouvant se déduire des v paramètres fixés tant que l'équilibre est établi.

▶ $n > v$:

L'expérimentateur utilise plus de degrés de liberté que le système n'en possède et le système physico-chimique étudié ne peut exister (l'équilibre envisagé ne peut être atteint ou il y a rupture d'équilibre).



Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

► $n < v$:

Il reste des degrés de liberté au système. Une infinité d'équilibres peuvent être atteints pour le système physico-chimique étudié.



Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

On appelle « facteur d'équilibre » tout paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution de la composition du système.

Le calcul de la variance permet de dénombrer les paramètres intensifs que l'opérateur peut modifier indépendamment. En étudiant leur influence sur la position de l'équilibre, il est alors possible de choisir leur valeur initiale afin d'optimiser la synthèse.

D'après la loi de Guldberg et Waage, les conditions expérimentales doivent permettre soit de modifier le quotient réactionnel soit d'augmenter K° afin de favoriser le produit voulu.



Application 4 :

Évolution et
équilibre
d'un système
chimique

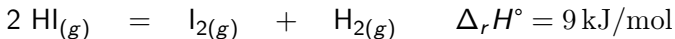
Évolution
spontanée
d'un système
chimique

Conditions
d'équilibre
chimique

Déplacement
d'équilibre

Optimisation
d'un procédé
chimique

Soit un système fermé contenant les trois constituants physico-chimiques impliqués dans l'équilibre chimique modélisé par l'équation :



1. La pression et la température sont-elles facteurs d'équilibre ?
2. Pour que le système atteigne un état d'équilibre chimique parfaitement établi l'expérimentateur peut-il fixer arbitrairement :
 - ▶ T et p ?
 - ▶ T , p_{H_2} et V ?
 - ▶ T , p et p_{H_2} ?



Application 5 : Synthèse de l'ammoniac

Évolution et équilibre d'un système chimique

Évolution spontanée d'un système chimique

Conditions d'équilibre chimique

Déplacement d'équilibre

Optimisation d'un procédé chimique

Analyse documentaire : Le procédé de Haber-Bosch

