

Thermochimie 3

Équilibre chimique : déplacement, rupture, optimisation

M.Tuloup

3 octobre 2023

I Introduction

- ▶ Exercices : influence sur l'avancement final de :
 - température
 - pression
 - quantités de matière
- ▶ Possibilité de rupture d'équilibre (plus d'évolution alors que $\Delta_r G \neq 0!$)
- ▶ Généralisation
- ▶ Optimisation en contexte industriel

II Rappels

- ▶ Réaction algèbrisée :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

- ▶ Quotient réactionnel :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}.$$



$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0(T) = 0$$



- ▶ $Q < K^0(T)$ sens direct, sens 1, consommation des réactifs, et production des produits
- ▶ $Q > K^0(T)$ sens indirect, sens 2, de consommation des produits et production des réactifs !

- ▶ équilibre = système n'évolue plus :

$$K^0(T) = Q_{eq}$$

- ▶ Attention dans l'expression du quotient réactionnel, même si en apparence ils n'interviennent pas dans la valeur de Q car leurs activités sont égales à 1, il est indispensable que les **constituants en phases condensées** soient tous **présents** pour que l'équilibre soit possible et qu'on puisse écrire $K^0(T) = Q$.
- ▶ Sens évolution lié à $\Delta_r G =$ pente du graphe de $G(\xi)$.
- ▶ Attention $\xi \in [\xi_{\min}, \xi_{\max}]$ (quantités de matières des différents constituants positives !)
- ▶ Exemples d'évolution au tableau :

III Équilibre v/s réaction quantitative

- ▶ Réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$.
- ▶ $n_{i,0}$ les quantités initiales des différentes espèces \Rightarrow valeur maximale de ξ : ξ_{\max} .
- ▶ Réaction **totale** ou **quantitative** si on peut considérer que $\xi_f = \xi_{\max}$.
- ▶ Prédiction réaction totale ?
- ▶ Constante d'équilibre est « grande » ?
- ▶ Exemple $\text{H}_{2,(g)} + \text{Cl}_{2,(g)} = 2 \text{HCl}_{(g)}$.
- ▶ En cas d'équilibre, en fait on n'a **jamais** $\xi_f = \xi_{\max} !!$
- ▶ Souvent vrai mais :
 - il n'y a pas de vraie règle numérique sur la constante d'équilibre qui permette d'affirmer cela
 - curieusement le caractère total ou pas dépend des quantités de matières initiales $n_{i,0}$.

- ▶ Exemple un acide faible :
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ et une simulation Python.
- ▶ Complication si possibilité rupture d'équilibre.
- ▶ Exemple $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

IV Variance

IV.1°) Définitions

- ▶ **facteur d'équilibre** : paramètre **intensif** du système, dont la variation à partir d'une situation d'équilibre entraîne une évolution du système.
- ▶ En général : température, pression, fractions molaires x_i .
- ▶ Pas le volume (extensif)

- ▶ **variance** : nombre de paramètres intensifs indépendants dont les valeurs déterminent complètement un état d'équilibre.
- ▶ ou encore : nombre maximal de paramètres intensifs qu'on peut fixer indépendamment sans rompre l'équilibre.

IV.2°) Calculs

- ▶ Programme \Rightarrow décompte du nombre de paramètres intensifs : X
- ▶ et nombre de relations entre ces paramètres intensifs : Y
- ▶ Alors

$$v = X - Y$$

IV.3°) Exemples

- $\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{H}_{2,(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2,(g)}$
 - ▶ $X =$, $Y =$, $\nu =$
 - ▶ Cas où initialement que $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

- $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{2,(g)} + \text{H}_{2,(g)}$
 - ▶ $X =$, $Y =$, $\nu =$
 - ▶ Piège pour la pression !

- Équilibre hétérogène : $\text{CaCO}_{3,(s)} = \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2,(g)}$
 - ▶ $X =$, $Y =$, $\nu =$
 - ▶ Cf. changement d'état

V Déplacement, optimisation

- ▶ Équilibre plus ou moins avancé vers la droite : comparaison ξ_f (avancement final) à ξ_{\max} .
- ▶ Rechercher de conditions expérimentales pour favoriser ou limiter une réaction
- ▶ dans une optique d'optimisation.
- ▶ problème complexe car coûts (produits, installations, énergie...), problèmes de pollution, etc...
- ▶ C'est un vrai travail d'ingénieur !

V.1°) Idée générale et Méthodologie

- ▶ Situation initiale \Rightarrow calcul premier état d'équilibre final.
- ▶ pour lequel on a $K_1^0 = K^0(T_1) = Q_{eq,1}$
- ▶ on modifie un paramètre (température, pression, volume, quantité de matière d'un constituant physico-chimique intervenant dans la réaction ou pas!)
- ▶ Programme \Rightarrow **un seul paramètre varie** et on précise quels sont les autres paramètres fixés.
- ▶ Nouvelle constante d'équilibre K_2^0 , nouveau quotient réactionnel Q_2 (a priori $K_2^0 \neq Q_2$).
- ▶ Schéma :
- ▶ Signe de $\Delta_r G$ détermine le sens de l'évolution : comparaison Q_2 et K_2^0 :
 - $Q_2 < K_2^0$ sens direct : on va encore un peu plus loin dans la fabrication des produits.

- $Q_2 > K_2^0$ sens indirect : on fait marche arrière en consommant des produits qui avaient été fabriqués dans la première étape !
 - ▶ $Q_2 = K_2^0$: il ne se passe rien !
- ▶ lois générales (lois de modération de Le Chatelier, cf. induction), mais plus au programme.
- ▶ Systématiquement suivre la méthode exposée ici (même si on peut anticiper le résultat qu'on évoquera en exercice...).
- ▶ Situations où il n'y a pas modération... \Rightarrow prudence !
- ▶ En exercice : technique pour traiter les différents cas.
- ▶ En général c'est très simple.
- ▶ Parfois plus technique...

V.2°) Exemples simples

V.2.A) Variation de température, à P fixée, ainsi que les quantités de matières

V.2.B) Variation de pression, à T fixée, ainsi que les quantités de matières

V.2.C) Ajout d'un constituant physico-chimique à T fixée, à P ou V fixée, autres quantités de matière fixées