

Transformations,  
approche  
thermodynamique

# Évolution et équilibre (suite)

Chapitre 3

## ***II - Application : prévision de l'évolution d'un système vers un état final***

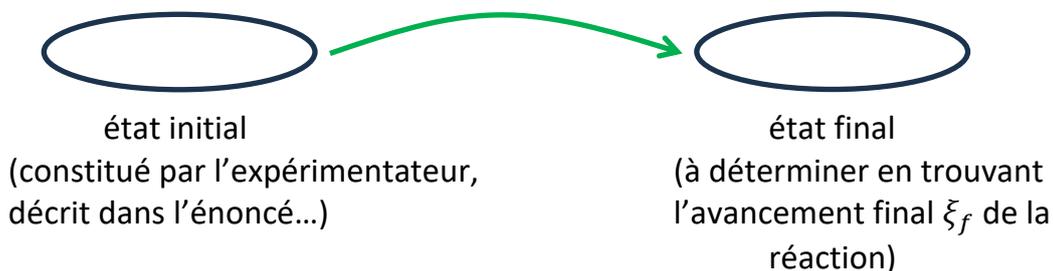
---

Dans les exemples traités dans ce paragraphe, on supposera toujours que se déroule une transformation :

- modélisée par une **unique réaction chimique**, d'équation générale  $0 = \sum_i \nu_i A_i$
- **isotherme** (ce qui implique que  $K^\circ$  est une constante)
- dans un système **fermé**.

*Remarque : une transformation due à **deux** réactions chimiques simultanées sera vue à l'occasion d'un exercice.*

### Schéma général du problème posé :



**Le but du problème est de décrire l'état final de la transformation, c'est-à-dire l'état du système lorsqu'il n'est plus capable d'évolution spontanée. Pour cela, il faut déterminer la valeur de l'avancement final  $\xi_f$  de la réaction.**

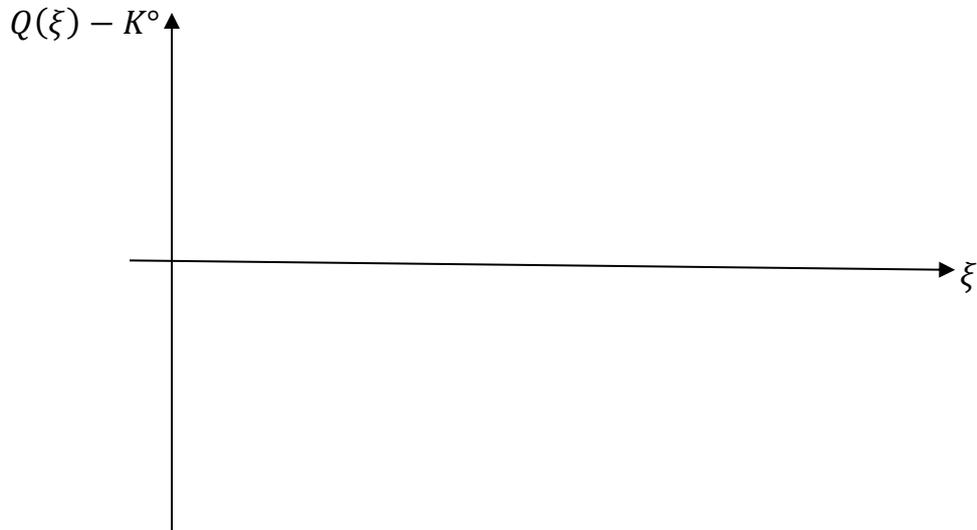
Pour résoudre le problème :

- on calcule le quotient réactionnel  $Q_0$  de la réaction dans l'état initial et on le compare à  $K^\circ$  : cela détermine le sens d'évolution spontanée ;
- on réalise un tableau d'avancement, ce qui permet d'exprimer la quantité de matière de chaque espèce physico-chimique comme une fonction de  $\xi$  ;
- on exprime le quotient réactionnel en remplaçant chaque concentration ou pression partielle par son expression en fonction de  $\xi$  grâce au tableau précédent : on obtient une fonction  $Q(\xi)$  croissante avec  $\xi$ .

L'évolution spontanée se poursuit tant que  $Q(\xi) < K^\circ$ , c'est-à-dire  $Q(\xi) - K^\circ < 0$ ... jusqu'à l'équilibre ( $Q(\xi) - K^\circ = 0$ ) **ou** jusqu'à épuisement du réactif limitant.

Pour bien comprendre ces deux cas, représenter l'allure générale de la fonction  $Q(\xi) - K^\circ$ . Cette fonction est croissante et s'annule pour la valeur particulière  $\xi = \xi_{eq}$  qui est l'état d'équilibre selon la loi de Guldberg et Waage.

**a) Dans le cas où  $\xi_{max} > \xi_{eq}$**

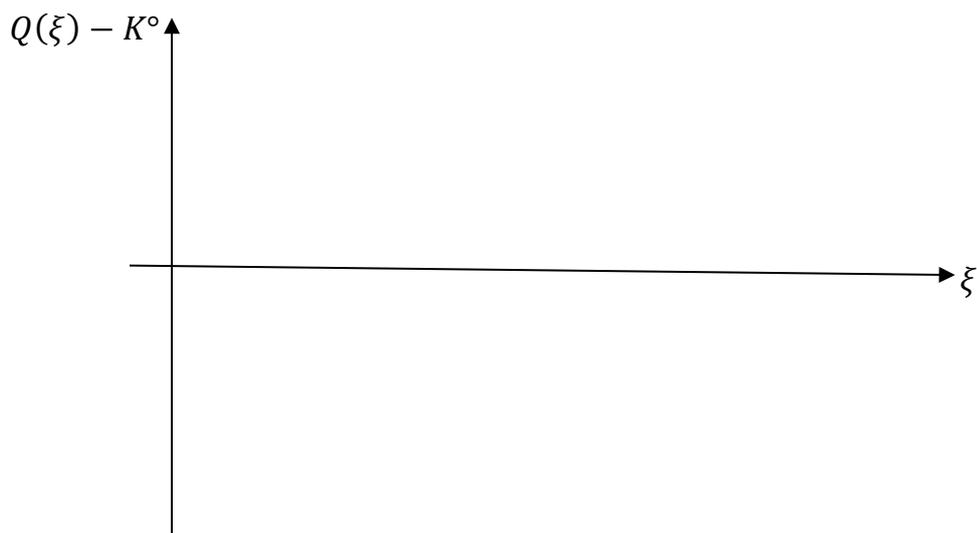


Dans ce cas, l'état final est atteint alors qu'il reste encore du réactif limitant : l'état final est un **état d'équilibre**.

On a alors :

$$\xi_f =$$

**b) Dans le cas où  $\xi_{max} < \xi_{eq}$**



Dans ce cas, l'état final est atteint lorsque le réactif limitant est épuisé. Lorsque ceci se produit, on dit qu'il se produit une **rupture d'équilibre**. La réaction a alors été **rigoureusement totale**.

On a alors :

$$\xi_f =$$

*Dans la suite de ce paragraphe, on va étudier quelques exemples de résolutions.*

*On va être amené à se poser deux questions en particulier :*

- Comment savoir dans laquelle des situations on se trouve parmi les deux ci-dessus : *équilibre ou rupture d'équilibre ?*

Pour cela, on va utiliser le raisonnement hypothèse/vérification... mais aussi apprendre à reconnaître des cas où ceci peut être prévu dès le départ.

- Comment faire pour résoudre l'équation  $Q(\xi) - K^\circ = 0$  afin d'obtenir la valeur de  $\xi_{eq}$  ?

Cela dépendra des situations : Résolution analytique ? Résolution numérique ?

Résolution par hypothèse/vérification d'une réaction quasi-totale ou très peu avancée ?

### Exemples étudiés

*Cas 1 : dissociation du calcaire (exercice 12)*

*Méthode hypothèse/vérification pour déterminer si l'état final est un équilibre ou s'il y a rupture d'équilibre*

*Cas 2 : oxydation du cuivre par l'acide nitrique (exercice 13)*

*Cas où le réactif limitant est un soluté*

*Cas 3 : synthèse en NOBr en phase gazeuse (exercice 11)*

*Cas où le réactif limitant est un gaz*

*Résolution par la méthode de la dichotomie*

*Cas 4 : oxydation du cuivre par l'acide nitrique (exercice 13)*

*Problème de la résolution numérique dans un tel cas*

*Résolution par la méthode de l'hypothèse/vérification pour la réaction quasi-totale*

*Cas 5 : dissociation d'un acide très faible dans l'eau (exercice 14)*

*Résolution par la méthode de l'hypothèse/vérification pour la réaction peu avancée*

### ***III - Optimisation d'un procédé chimique***

---

On s'intéresse dans cette partie à la manière **d'optimiser un procédé chimique** :

- quels sont les objectifs ?

- quels sont les choix à notre disposition ?

Première approche, le « déplacement d'équilibre » : un état d'équilibre étant réalisé, on s'intéresse à la modification d'un unique paramètre

Méthode :

**Applications : ex. 11.6), 16.2)4), 17**

Deuxième approche : on exprime la grandeur que l'on souhaite optimiser ( $\xi_f$ , rendement...) en fonction d'un paramètre initial et on résout pour trouver la meilleure valeur de ce paramètre.

**Applications : ex. 12.2)3), 16.3)**