

# TC4: L'EQ. CHIMIQUE - OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

## I - La constante d'équilibre

1 - Dépendance de  $K^\circ(T)$  avec  $T$ : loi de Van't Hoff.

Déf: de  $K^\circ(T)$ :  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = - \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d}{dT} (\Delta_r G^\circ)$$

$$\frac{d}{dT} (\Delta_r G^\circ) = \sum_i \nu_i \frac{d\mu_i}{dT}$$

$$\frac{d\mu_i}{dT} = -S_{m,i}^\circ(T) \Rightarrow \frac{d}{dT} (\Delta_r G^\circ) = - \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T) = -\Delta_r S^\circ(T)$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ(T)}{RT^2} - \frac{1}{RT} (-\Delta_r S^\circ)$$

donc  $\frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$  loi de Van't Hoff

⊗ Si  $\Delta_r H^\circ > 0$  (rxn endo):  $K^\circ \nearrow$  qd  $T \nearrow$

⊗ Si  $\Delta_r H^\circ < 0$  (rxn exo):  $K^\circ \searrow$  qd  $T \nearrow$

Rem: si Ellingham:  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ \Rightarrow \ln K^\circ = \underbrace{-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}}_{\text{Ellingham}} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

2 - Expression de  $K^\circ(T)$  dans l'approximation d'Ellingham

$$K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}} = \text{cte} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}} \quad \text{analogue à loi d'Arrhenius}$$

3 - Constante d'équilibre d'une réaction, combinaison linéaire d'autres eq. bilans.

(a) Eq. bilans etrés d'eq. fondamentales en  $X_i$  des solutions.

⊗ Autoprotolyse de l'eau:  $H_2O = H^+ + HO^-$   $K^\circ = K_e$

⊗ Réaction acido-basique:  $= \frac{[H^+]_{eq} [HO^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = 10^{-14}$  à 25°C



$$K^\circ = K_a(T) = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = 10^{-4,7}$$



$$K^\circ = K_s(T) = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2$$



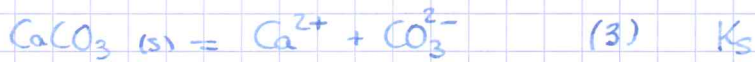
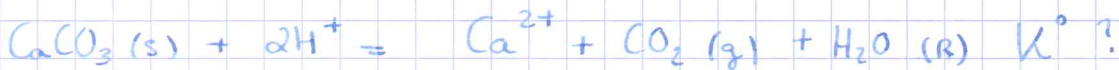
$$K^\circ = \beta_2(T) = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} \approx 10^{12} \quad \text{ion complexe (en solution)}$$

(b) Calcul de  $K^\circ(T)$  d'une rxn, CL d'autres rxns :

$$\text{CL de rxns} \Rightarrow \Delta_r G^\circ = \text{CL}(\Delta_r G_i^\circ) \quad \text{or} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Rightarrow K^\circ = \prod_i (K_i^\circ(T))^{\alpha_i}$$

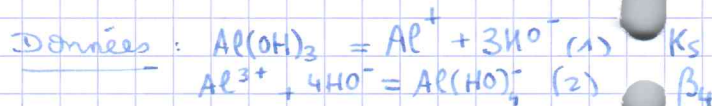
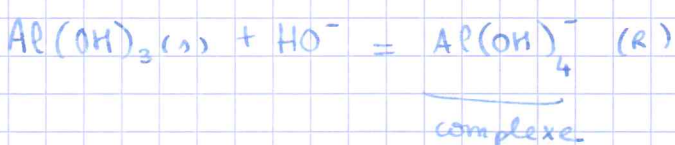
Ex. 1: Dissolution du calcaire en milieu acide



$$(R) = (3) - (2) - (1) + (4) \Rightarrow \Delta_r G^\circ = \Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_4^\circ$$

$$\Rightarrow K^\circ = \frac{K_s K_d}{K_{A1} K_{A2}}$$

Ex. 2: dissolution de  $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s})$  en milieu très basique



$$(R) = (1) + (2) \Rightarrow K^\circ = K_s \cdot \beta_4$$

**II - Etat final d'un sys. chimique : équilibre chimique ou transfo. totale ?**

1 - Transfo en  $\gamma$  gaz, homogène ou hétérogène solide/gaz

● Eq.  $\chi_i$  impliquant des gaz et éventuellement des solides  $\sum_i \nu_i A_i = 0$

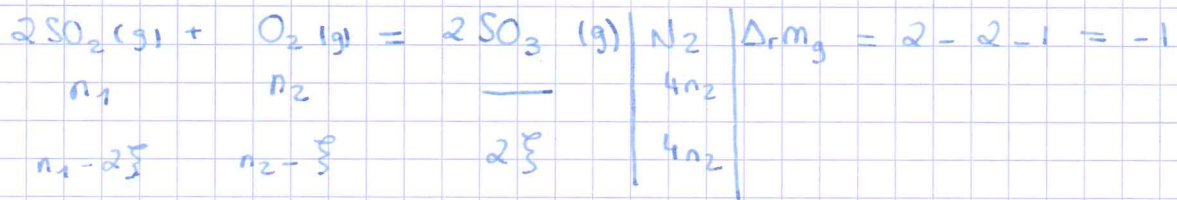
$$\begin{aligned} \rightarrow \text{gaz} : a_i &= \frac{P_i}{P^\circ} \\ \rightarrow \text{solide} : a_i &= 1 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \rightarrow \text{gaz} : a_i &= \frac{P_i}{P^\circ} \\ \rightarrow \text{solide} : a_i &= 1 \end{aligned}} \right\} Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \prod_{i \text{ gaz}} \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$$

$$\rightarrow \text{A l'éq } \chi_i \text{ LAM: } Q_{\text{req}} = K^\circ(T) = \prod_{i \text{ gaz}} \left( \frac{P_i^{\text{eq}}}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$$

$$\rightarrow \text{expression en fonction des } n_i : P_i = x_i P = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \cdot P \Rightarrow Q_{\text{req}} = K^\circ(T) = \left( \frac{P}{P^\circ \cdot n_{\text{tot}}^{\sum \nu_i}} \right)^{\Delta_r n_g} \times \prod_{i \text{ gaz}} (n_i)^{\nu_i}$$



8) ex. 1: rxn en Y gazeuse homogène → dans l'air

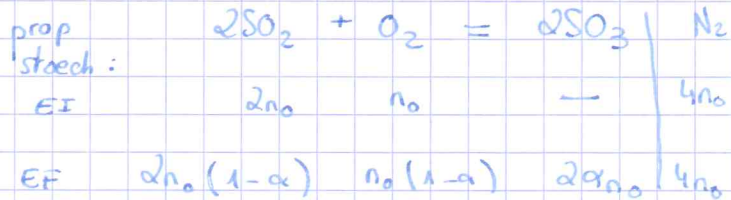


$$n_{\text{tot}}^{\text{g}} = n_1 + 5m_2 \quad n_{\text{tot}}^{\text{g}} = n_1 + 5m_2 - \xi$$

$$K^{\circ}(T) = Q_{\text{req}} = \frac{(n_1 + 5n_2 - 3\xi_{\text{eq}}) P^{\circ}}{P} \cdot \frac{4\xi_{\text{eq}}^2}{(n_1 - 2\xi_{\text{eq}})^2 (n_2 - \xi_{\text{eq}})}$$

résultat ⇒  $\xi_{\text{eq}}$

$$\alpha \hat{=} \frac{\xi}{m_0} = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$$



$$n_{\text{tot}}^{\text{g}} = n_0 [7 - \alpha]$$

$$K^{\circ}(T) = Q_{\text{req}} = \frac{n_0(7 - \alpha_{\text{eq}}) P^{\circ}}{P} \cdot \frac{4n_0^2}{4n_0^2(1 - \alpha_{\text{eq}})^2 n_0(1 - \alpha_{\text{eq}})}$$

$$K^{\circ}(T) = \frac{(7 - \alpha_{\text{eq}}) \alpha_{\text{eq}}^2}{(1 - \alpha_{\text{eq}})^3}$$

ex. 2: Eq hétérogène solide/gaz  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$Q_r = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^{\circ}} = \frac{P}{P^{\circ}}$$

↑  
si CO<sub>2</sub>  
seul gaz  
présent

→ Si  $\bar{\text{eq}} \chi$ : LAM:

$$Q_{\text{req}} = K^{\circ}(T) = \frac{P_{\text{eq}}}{P^{\circ}}$$

Q: on impose  $P = P^{\circ}$ . A quelle(s) temp. opérer pour avoir  $\bar{\text{eq}} \chi$ ?

$$Q_r = 1 \rightarrow \bar{\text{eq}} \chi \Leftrightarrow K^{\circ}(T = T_i) = 1$$

cdl: → si on travaille à  $T = T_i$  /  $K^{\circ}(T_i) = 1$ ,  $\bar{\text{eq}} \chi$ .

→ si on impose  $T \neq T_i$ : pas de LAM ⇒ pas d' $\bar{\text{eq}} \chi$ ;

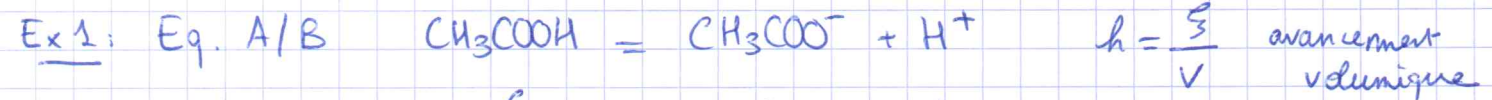
2 - Transf.  $\chi$  en sol. ag. homogène ou hétérogène liq/solide

● Solutés:  $a_i = \frac{C_i}{C^{\circ}}$       Solvant:  $a_{\text{solv}} = 1$

Précipités éventuels:  $a_i = 1$

$$Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \prod_{\text{solutés}} \left(\frac{C_i}{C^{\circ}}\right)^{\nu_i} = \prod_{\text{solutés}} C_i^{\nu_i}$$

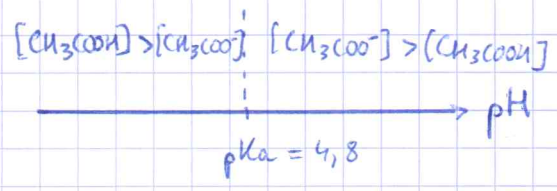
● Cond. d' $\bar{\text{eq}} \chi$ : LAM:  $K^{\circ}(T) = Q_r^{\text{eq}} = \prod_{\text{solutés}} \left(\frac{C_i^{\text{eq}}}{C^{\circ}}\right)^{\nu_i}$



|           |           |     |     |
|-----------|-----------|-----|-----|
| <u>EI</u> | $C_0$     | /   | /   |
| <u>EF</u> | $C_0 - h$ | $h$ | $h$ |

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{h^2}{C_0 - h}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \quad \text{Henderson}$$



ex. 2: Eq. de dissolution / précipitation



• eq X:  $Q_r^{\text{eq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = K_s(T)$

or  $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} \hat{=} s \Rightarrow s^2 = K_s$

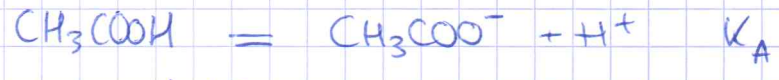
$s = \sqrt{K_s(T)}$  dépend de T

• rôle de T? : rxn de dissolut° endothermique  $\Delta_r H^\circ > 0$

$$\frac{d(\ln K_s)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow K_s \uparrow \text{ qd } T \uparrow$$

$$\Rightarrow s \uparrow \text{ qd } T \uparrow$$

(ii) compétition précipitation / acidité  
dissolution de  $\text{AgCH}_3\text{COO}(s)$



$$s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}$$

$$= \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}} + \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot h}{K_A}$$

$$s = \frac{K_s}{s} + \frac{h}{K_A} \cdot \frac{K_s}{s} \Rightarrow s^2 = K_s \left( 1 + \frac{h}{K_A} \right)$$



### III - Caractérisation de l'état intensif d'un sys en éq. $\mathcal{Y}$ - $\mathcal{X}$ . Variance

#### 1 - Variance d'un système à l'équilibre

(a) Paramètres intensifs facteurs de l'éq et variance

⊙ (Ei) Eq.  $\mathcal{X}$ .  $\rightarrow$  on envisage de modifier un ou plusieurs para. intensifs pr déplacer l'éq voire le rompre.

Q: sur quels paras. agir ?

R: LAN:  $K^\circ(T) = Q_{reg}(P, \text{composition})$   
 $\hookrightarrow \{P_i\}$  ou  $\{x_i\}$  ou  $\{c_i\}$

A priori: paras intensifs facteurs de l'éq:  $T, P, \{x_i\}$  ou  $\{c_i\}$

$\rightarrow$  Exceptions

⊙  $T$  pas facteur de l'éq: si  $K^\circ$  est indép de  $T$

$\hookrightarrow$  réactions athermiques;  $\Delta_r H^\circ = 0 \Rightarrow K^\circ = \text{cste.}$

⊙  $P$  pas facteur de l'éq:

⊙ rxn en  $\mathcal{Y}$  condensée liq. ou solide:  $a_i$  indép de  $P$

$\rightarrow P$  sans influence sur la posit° de l'éq.  $\rightarrow Q_r$  indép de  $P$ .

⊙ Or  $\propto \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^{\Delta_r n_g}$  ne dépend pas de  $P$  si  $\Delta_r n_g = 0$

Q: ⊙ Cb de para. intensifs facteurs de l'éq peut-on imposer indépendamment pr que le sys. soit en éq. ?

ou ⊙ Quel est le nbre max de p. int. qu'on peut faire varier sans modifier la nature du système ?

⊙ Quel est le nbre de degrés de lib du sys en éq. ?

C nombre  $\hat{=}$  la variance  $\mathcal{V}$  du sys  $\mathcal{Y}$ - $\mathcal{X}$ .

(b) Comment calculer la variance ?

$$\mathcal{V} = p - r$$

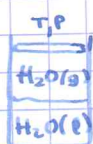
nb de para intensifs a priori facteurs de l'éq

nb de relations liant ses paras

$\hookrightarrow$  nb de para. intensifs facteurs de l'éq INDEP

(c) Quelques exemples

(i) Corps pur sous 2P



•  $p$ ?  $T, P, (x_{H_2O}^l, x_{H_2O}^s)$   $p = 2$  (ou 4)

•  $r$ ?  $x_{H_2O}^l = 1$   $x_{H_2O}^s = 1$



$$\rightarrow \text{traduit par } \mu_l(T, P) = \mu_g(T, P)$$

$$\rightarrow \text{ou: } K^\circ(T) = Q_r^{\text{eq}} = \frac{P_{H_2O}^{\text{sat}}}{P^\circ} = \frac{P}{P^\circ}$$

+ 1 rel. entre P et T ( $\mu_l = \mu_g$  ou bien  $\frac{P_{\text{eq}}}{P^\circ} = K^\circ$ )

$$\hookrightarrow r = 1 \text{ (ou 3)}$$

$N = 1$  libre choix d'1 paramètre intensif à l'éq de P (par ex. T ou P)

(ii) Système binaire sous 2P

ex: air liquide / air ( $N_2(l), O_2(l)$ ) / ( $N_2(g), O_2(g)$ )

$p^?$  T, P,  $x_{N_2}^l, x_{O_2}^l, x_{N_2}^g, x_{O_2}^g$

$p = 6$

$r^?$   $\begin{cases} x_{N_2}^l + x_{O_2}^l = 1 \\ x_{N_2}^g + x_{O_2}^g = 1 \end{cases}$

$O_2(l) = O_2(g) \quad K_1^\circ$

$N_2(l) = N_2(g) \quad K_2^\circ$

à l'éq:  $K_1^\circ = \frac{P_{O_2}^{\text{sat}}}{P^\circ} = x_{O_2}^g \frac{P}{P^\circ}$

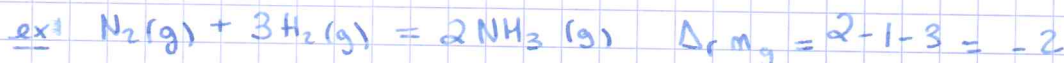
$r = 4$

$K_2^\circ = \frac{P_{N_2}^{\text{sat}}}{P^\circ} = x_{N_2}^g \frac{P}{P^\circ}$

$\hookrightarrow N = 2$

T et P peuvent varier indépendamment sans rompre l'éq.

(iii) Eq X en 1 gaz



$p^?$  T, P,  $x_{N_2}, x_{H_2}, x_{NH_3}$

$p = 5$

$r^?$   $x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$

$\Rightarrow v = 3$

$K^\circ(T) = Q_r^{\text{eq}}$

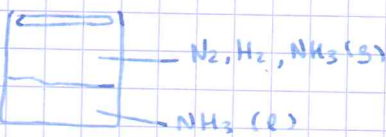
$r = 2$

on choisit librement P, T, + 1 para. de compo

si prop stoech. on a aussi  $x_{H_2} = 3x_{N_2}$  donc  $r = 3 \Rightarrow v = 2$

ex 2 extraction de  $NH_3$

Hyp: prop stoech.



$p^?$  T, P,  $x_{N_2}^g, x_{H_2}^g, x_{NH_3}^g$  ( $x_{NH_3}^l$ )

$p = 5$  (6)

$r^?$   $\sum x_i^g = 1, (x_{NH_3}^l = 1), K^\circ(T) = Q_r^{\text{eq}}, \mu_{NH_3}^g = \mu_{NH_3}^l, x_{H_2} = 3x_{N_2}$

$r = 4$  (5) si stoech et 3 (4) sinon

donc  $N = 2$  (ou 1 si prop stoech)

(iv) Eq. hétérogène gaz/solide



$\Delta_r m_g = 1 \neq 0$  (donc dépend de P)

$p^?$  T, P, ( $x_{CO_2} = 1$ )  $\Rightarrow p = 2$

$r^?$   $K^\circ(T) = \frac{P_{CO_2}^{\text{eq}}}{P^\circ} = \frac{P}{P^\circ} \Rightarrow r = 1$

$N = 1$  (T ou P)



(v) Eq en solution aqueuse homogène



phase condensée :  $p? T, X, x_{\text{AH}}, x_{\text{A}^-}, x_{\text{H}^+}, x_{\text{HO}^-}, x_{\text{H}_2\text{O}} \quad p = 6$

$r? \sum x_i = 1, \quad [A^-] + [HO^-] = [H^+] \quad (\text{électroneutralité})$

LAN 1 :  $K_A$   
LAN 2 :  $K_e \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{LAN 1} \\ \text{LAN 2} \end{array}} \right\} r = 4 \Rightarrow \nu = 2$

(vi) Eq hétéro. en sol.



$p? T, X, x_{\text{Ag}^+}, x_{\text{Cl}^-}, x_{\text{H}_2\text{O}} \quad p = 4$

$r? x_{\text{Ag}^+} + x_{\text{Cl}^-} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

$x_{\text{Ag}^+} = x_{\text{Cl}^-}$

$r = 3$

$\left. \vphantom{\begin{array}{l} p = 4 \\ r = 3 \end{array}} \right\} \nu = 1$

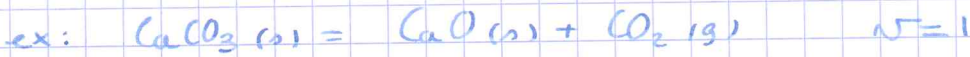
LAN :  $K_s(T) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

2. Déplacement ou rupture de l'équilibre chimique

Q: la modif. d'1 para. int. facteur de l'éq provoque-t-elle un déplacement ou une rupture de l'éq. ?

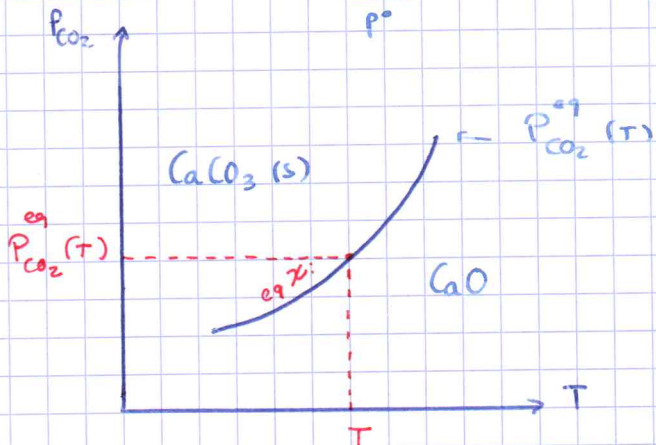
(a)  $\nu = 1$  ou 0 : rupture de l'éq.

$Q_r = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}$



LAN:  $K^p(T) = \frac{P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}}{P^\circ} \rightarrow P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}(T)$

$K^\circ = Q_{r, \text{eq}} = \frac{P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}}{P^\circ}$



• A  $P_{\text{CO}_2}$  fixée, on fait varier  $T$   
 $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} = RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}}$   
 $\rightarrow$  si  $P_{\text{CO}_2} > P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} : \Delta_r G > 0$   
 $\Rightarrow$  év. sens indirect

Concl: lorsque  $\nu = 0$  ou 1, modif. d'un para. int. facteurs de l'éq.  $\Rightarrow$  rupture de l'éq.

(b)  $\nu > 1$  : déplacement de l'équilibre



p:  $T, P, x_{CO_2}, x_{CO}$  r:  $x_{CO_2} + x_{CO} = 1$ , LAM  $\Rightarrow \nu = 2$

donc  $\Rightarrow$  libre choix de T et P.

donc modif de P, à T fixe, on reste à l'éq mais il est déplacé:

$$Q_r = \left(\frac{P_{CO}}{P^0}\right)^2 \times \frac{P}{P_{CO_2}} = \frac{P}{P \cdot n_{CO_2}^0} \times \frac{n_{CO}^2}{n_{CO_2}} \propto P$$

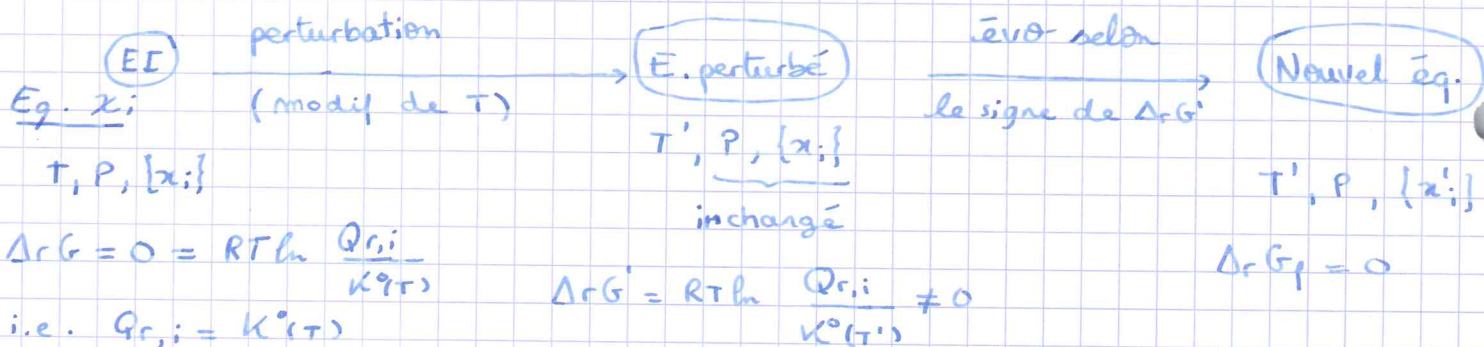
$\Rightarrow Q_r > K^0 \Rightarrow \Delta_r G > 0$  déplacement dans le sens indirect

Concl: si  $\nu \geq 2$ , la modif d'un para. int. facteur de l'éq entraîne un déplacement de l'éq.  $x_i$ , sans le rompre.

#### IV - Optimisation d'un procédé chimique par modification de $K^0(T)$ , cad. de T.

hypo:  $\nu \geq 2$  dépl. d'éq.

##### 1 - Principe de l'optimisation



##### Etat perturbé

Si  $K^0(T') > K^0(T)$ , alors  $K^0(T') > Q_{r,i}$  i.e.  $\Delta_r G' < 0$  évo sens direct

Si  $K^0(T') < K^0(T)$ , alors  $K^0(T') < Q_{r,i}$  i.e.  $\Delta_r G' > 0$  évo sens indirect

Bilan: il suffit de calculer la nouvelle cste d'éq  $K^0(T)$ , et de la comparer à  $Q_{r,i}$  (inchangé)  $\Rightarrow$  sens de déplacement.

##### 2. Procédés hT ou bT selon le caractère endo-exothermique de la transfo.

Loi de Van't Hoff:  $\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

ENDO:  $\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow K^0 \nearrow$  qd  $T \nearrow$

Si  $T' > T$ ,  $K^0(T') > K^0(T) \Rightarrow K^0(T') > Q_r \Rightarrow \Delta_r G' = RT \ln \frac{Q_r}{K^0(T')} < 0$   
 $\Rightarrow$  évo sens direct

$\hookrightarrow$  élévation de T  $\Rightarrow$  dépl. sens direct pour une rxn endo.



EXO:  $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow K^\circ \searrow \text{qd } T \nearrow$

Si  $T' > T$ ,  $K^\circ(T') < K^\circ(T) \Rightarrow K^\circ(T') < Q_r \Rightarrow \Delta_r G' > 0$

$\Rightarrow$  élévation de  $T \Rightarrow$  déplacement sens indirect pr rxn exothermique.

Conclusion: pour optimiser le rendement d'une réaction (i.e. déplacer l'éq. sens direct le + possible), il faut:

$\rightarrow$  opérer à hT si la réaction est ENDOTHERMIQUE.

$\rightarrow$  opérer à bT si la réaction est EXOTHERMIQUE.

3- Ex: synthèse de  $\text{NH}_3$



$\Rightarrow$  optimisation thermo: hT.

or  $T_{\text{ind}} \approx 450^\circ\text{C}$  pr vaincre blocage cinétique } compromis thermo/cinétique

$\rightarrow$  taux de conversion du réactif le + cher



$n_0$

$3n_0$

-

$$\alpha = \frac{\sum n}{n_0} = \frac{\sum n}{\sum n_{\text{max}}} = \rho \text{ (rendement)}$$

$n_0(1-\alpha)$

$3n_0(1-\alpha)$

$2n_0\alpha$

$\rightarrow$  pts d'intersect° entre  $K^\circ(T)$  et  $Q_r(\xi)$



## V - Optimisation d'un procédé chimique par modification de $Q_r$

### 1 - Principe

On modifie  $Q_r$  en modifiant P ou l'un des  $x_i$ , à T fixée (donc  $K^\circ(T)$  fixée)

(EI)

perturb.

E. perturbé

(modifie P ou

1 des  $x_i$ , modif de  $Q_r$ )  $(T, Q_r')$

Eg  $x_i$ :

$$\Delta_r G = 0 = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ(T)}$$

$$\Delta_r G' = RT \ln \frac{Q_r'}{K^\circ(T)} \neq 0$$

hors éq.  $x_i$ :

Méthode: Calculer le nouveau  $Q_r'$  consécutif à la perturbation et comparer  $Q_r'$  et  $K^\circ(T)$  (inchangée)

$\Rightarrow$  sens du déplacement de l'équilibre

## 2. Procédés hP ou bP selon le signe de $\Delta_r n_g$

→ eq.  $\chi$ : homogène ou hétérogène en  $\nu_{\text{gaz}}$ :

$$Q_r = \prod_{i \text{ gaz}} \left( \frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} = \left( \frac{P}{P^0 n_{\text{tot}}^0} \right)^{\Delta_r n_g} \times \prod_{i \text{ gaz}} n_i^{\nu_i} \propto P^{\Delta_r n_g}$$

•  $\Delta_r n_g > 0 \Rightarrow Q_r \uparrow$  qd  $P \uparrow$

→ si  $P' > P$ ,  $Q_r(P') > Q_r(P) \Rightarrow Q_r' > K^0(T)$

$$\Rightarrow \Delta_r G' > 0$$

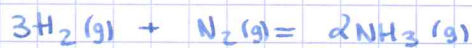
$\Rightarrow$  évo sens indirect

•  $\Delta_r n_g < 0 \Rightarrow Q_r \downarrow$  qd  $P \uparrow \Rightarrow P' > P \Rightarrow \Delta_r G' < 0 \Rightarrow$  évo sens direct

Bilan: pour optimiser une réaction, il faut: • opérer à hP si  $\Delta_r n_g < 0$

• opérer à bP si  $\Delta_r n_g > 0$

## 3. Exemples:



$$\Delta_r n_g = -2 < 0$$

$\Rightarrow$  a priori hP

ind: 250 à 300 bar

## 4. Influence de la composition sur $Q_r$ - ex. de la synthèse de $\text{NH}_3$

$$Q_r = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{0,2}}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} = \left( \frac{P^0 n_{\text{tot}}^0}{P} \right)^2 \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2}}$$

(a) Extraction de  $\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{l}) \rightarrow$  prélèvement.

typ: on modifie, à partir de l'équilibre  $\chi$ ,  $n_{\text{NH}_3}$  (ici  $\text{NH}_3 \downarrow$ )

$$Q_r \propto (n_{\text{tot}}^0 \times n_{\text{NH}_3})^2 \text{ donc } Q_r \downarrow \text{ si } n_{\text{NH}_3} \downarrow \Rightarrow Q_r' < K^0(T)$$

$\Rightarrow$  extraction de  $\text{NH}_3$  favorable.

$$\Delta_r G' < 0$$

(b) On fixe  $n_{\text{H}_2} = 3 \text{ mol}$  et on fait varier  $n_{\text{N}_2} \rightarrow$  on cherche l'optimum. évo sens  $\rightarrow$

$\rightarrow$  on trace  $\alpha$  et  $x_{\text{NH}_3}$  en fonction de  $n_{\text{N}_2}$

$x_{\text{NH}_3}$  max pour  $n_{\text{N}_2} = 1 \text{ mol}$  (proportions stoechiométriques)

$\alpha$  saturé pour  $n_{\text{N}_2} \geq 2 \text{ mol}$  ( $\alpha_{\text{sat}} \approx 60\%$ ),

$$\alpha(n_{\text{N}_2} = 1 \text{ mol}) \approx 55\%$$