

Ch. T4

Etude des équilibres physico-chimiques. Application à l'optimisation de procédés chimiques

INTRODUCTION

I. VARIANCE D'UN SYSTEME A L'EQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE

- I.1. EXEMPLE INTRODUCTIF : EQUILIBRE DE PHASES
- I.2. MODELISATION D'UN ETAT D'EQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE
- I.3. VARIANCE D'UN ETAT D'EQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE
- I.4. CALCUL GENERIQUE DE LA VARIANCE
- I.5. NOMBRE DE DEGRES DE LIBERTE ET FACTEURS D'EQUILIBRE

II. CONSERVATION OU RUPTURE D'UN ETAT D'EQUILIBRE

- II.1. POSITION DU PROBLEME
- II.2. EXEMPLE DE RUPTURE D'EQUILIBRE
- II.3. CAS D'EQUILIBRES SIMULTANES

III. OPTIMISATION DE PROCEDES CHIMIQUES : UNE PREMIERE APPROCHE

- III.1. PROBLEMATIQUES INDUSTRIELLES
- III.2. ETUDE DE L'OPTIMISATION DU PROCEDE HABER-BOSCH DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC
 - a- OPTIMISATION DES FACTEURS D'EQUILIBRE PHYSIQUE
 - b- OPTIMISATION DU MELANGE REACTIF DE DEPART
- III.3. MINIMISATION DE REACTIONS SECONDAIRES

CONCEPTS-CLES

Variance, nombre de degrés de liberté, facteurs d'équilibre, rupture d'équilibre, réaction totale, optimisation.

COMPETENCES ESSENTIELLES DEVELOPPEES

- T41 : Reconnaître si une variable intensive est ou non un facteur d'équilibre [I]
- T42 : Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat [I]
- T43 : Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de réaction totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques [II]
- T44 : Identifier les paramètres d'influence et déterminer leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire. [III]

INTRODUCTION

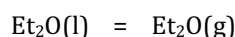
Ce chapitre va nous permettre de préciser comment l'opérateur ou l'ingénieur chimiste peut jouer sur des **paramètres du système pour contrôler la composition d'un système ou « optimiser » un procédé chimique industriel sous contrôle thermodynamique**, cadre dans lequel on se place par hypothèse :

- l'opérateur ne peut pas forcément faire varier tous les paramètres (pression, température, volume, proportions de réactifs) en même temps. Le concept de **variance d'un état d'équilibre** est ici introduit pour délimiter le nombre de facteurs sur lesquels on peut jouer pour optimiser un procédé chimique ;
- l'ingénieur chimiste devra déterminer sur quels facteurs jouer, et dans quel sens les modifier pour optimiser le procédé chimique. Pour étudier cet aspect, on s'appuiera sur des exemples industriels concrets.

I. VARIANCE D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE A L'EQUILIBRE

I.1. EXEMPLE INTRODUCTIF : EQUILIBRE DE PHASES

Considérons l'équilibre diphasé d'un corps pur :



On peut décrire le système à l'équilibre par les deux variables intensives purement physiques : P et T , ainsi que par les fractions molaires dans chaque phase : $x_{\text{Et}_2\text{O}}^{\text{l}}$ et $x_{\text{Et}_2\text{O}}^{\text{g}}$, qui sont ici trivialement égales à 1 (corps pur).

Question légitime : Peut-on a priori fixer indépendamment la pression et la température tout en restant à l'équilibre diphasé ?

L'étude en physique de l'équilibre de phases des corps purs a montré que **pour une température donnée**, supérieur à la température du point triple et inférieure à la température critique, **l'équilibre entre deux phases** (ici : liquide/gaz) **n'a lieu qu'à une seule et unique pression appelée pression de vapeur saturante P_{vap}** . On peut ainsi tracer un diagramme de phases (P, T) qui montre qu'il y a **RUPTURE DE L'EQUILIBRE (l)/(g)** si on s'écarte d'une courbe $P_{\text{vap}} = f(T)$.

En conclusion, si l'on veut conserver l'équilibre, **on ne peut pas fixer de façon aléatoire ET la pression, ET la température** ; l'expérimentateur possède **un seul et unique degré de liberté**. Il ne peut fixer qu'un seul paramètre : soit T , soit P .

On essaye dans ce paragraphe de répondre à ce type de question en élargissant le champ d'études aux transformations physico-chimiques, et aux systèmes sièges de plusieurs équilibres physico-chimiques.

I.2. MODELISATION D'UN ETAT D'EQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE

+ On décrit ici le système à l'équilibre physico-chimique par la liste :

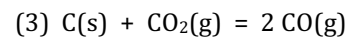
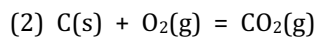
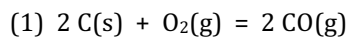
- de ses **constituants physico-chimiques** $A_i(\phi)$
- des **équilibres physico-chimiques établis** :
- des **paramètres intensifs physiques** :
- des **paramètres intensifs de composition des phases** :

Remarque très utile pour la suite :

En phase gazeuse, on peut remplacer les fractions molaires par les pressions partielles, qui seront plus utiles : $P_i = P \times x_i^g$
 En solution, les concentrations molaires peuvent également remplacer les fractions molaires : $C_i = x_i/V_m$

NB : On se contente de recenser les équilibres physico-chimiques indépendants entre eux : concrètement, aucune des équations de réaction répertoriées ne doit être combinaison linéaire de plusieurs autres.

Exemple : Les trois équilibres suivants ne sont pas indépendants entre eux :



En effet :

I.3. VARIANCE D'UN ETAT D'EQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE

Variance d'un système dans un état d'équilibre physico-chimique :

On appelle variance ν d'un système en équilibre physico-chimique le nombre de paramètres intensifs de description qui peuvent subir des variations *indépendantes entre elles* sans modifier la nature des équilibres physico-chimiques établis du système.

♣ **Lors d'une modification des paramètres intensifs**, cela impose qu'on doive obtenir un système équivalent au système initial, c'est-à-dire qui doit comporter les mêmes constituants physico-chimiques et **ne remettre en cause aucun des équilibres physico-chimiques à l'œuvre à l'état initial**.

Exemple de la variance du système comprenant $\text{Et}_2\text{O(l)}$ et $\text{Et}_2\text{O(g)}$ en équilibre :

I.4. CALCUL GÉNÉRIQUE DE LA VARIANCE

En pratique, pour déterminer la variance ν d'un système en état d'équilibre :

1/ on liste les **PARAMETRES INTENSIFS DE DESCRIPTION** : on en compte **X**.

Il s'agit de :

2/ Tous ne peuvent pas varier indépendamment si on veut conserver les équilibres physico-chimiques : il y a un certain nombre de contraintes qui relient les X paramètres intensifs. On liste les **contraintes imposées au système par l'état d'équilibre** : on en compte **Y**. Ce sont :

- les **relations de Guldberg et Waage** pour les équilibres de phase et les équilibres chimiques ;
- les **relations mathématiques de fermeture** : pour chacune des phases ϕ du système.
- une éventuelle **équation d'électroneutralité** (cas où le système contient des ions)

Alors, la variance du système à l'équilibre est :

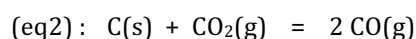
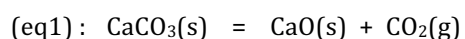
$$\nu =$$

Remarques : - pour une phase gazeuse, la relation de fermeture peut aussi s'écrire :

- dans le cas de solides S_1 et S_2 non-miscibles,

T42

Exemple 1 : On considère le système siège d'un équilibre entre $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$ et $\text{CO}_2(\text{g})$ d'une part, entre $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{C}(\text{s})$ et $\text{CO}(\text{g})$ d'autre part, dans une atmosphère de diazote $\text{N}_2(\text{g})$, gaz inerte :



a/ Liste des paramètres

intensifs de description ($X =$) :

b/ Liste des contraintes ($Y =$) - relations de « fermeture » :

- relations de Guldberg et Waage :

On en déduit la variance du système ainsi constitué : $\nu =$ _____ $=$ _____

T42

Exemple 2 : On considère le système issu de la dissolution partielle de l'acétate de sodium $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{s})$, base faible, dans l'eau :

(eq1) :

(eq2) :

a/ Liste des paramètres intensifs de description ($X =$) :

b/ Liste des contraintes ($Y =$) : - relations de « fermeture » :

- relations de Guldberg et Waage :

- électroneutralité :

On en déduit la variance du système ainsi constitué : $\nu =$ _____ $=$ _____

I.5. NOMBRE DE DEGRES DE LIBERTES ET FACTEURS D'EQUILIBRE

a- NOMBRE DE DEGRES DE LIBERTE DE L'OPERATEUR

Nombre de degrés de liberté L sur un état d'équilibre :

- Pour un système donné, le *nombre de paramètres intensifs pouvant être fixés librement et indépendamment des autres par un opérateur*, sans observer de modification dans les équilibres physico-chimiques en place, est appelé nombre de degrés de libertés.

-

En effet, **les conditions de manipulations imposent parfois des relations supplémentaires entre les fractions molaires, ou la valeur de P ou de T ; ces contraintes supplémentaires sont au nombre de q**. On parle de **systèmes particularisés**, et on leur associe une **variance particularisée** (ou variance réduite) v' :

T42 *Exemple* : Considérons le système obtenu à partir d'un mélange équimolaire en phase gazeuse de $\text{PCl}_3(\text{g})$ et de $\text{Cl}_2(\text{g})$, en équilibre avec $\text{PCl}_5(\text{g})$: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PCl}_5(\text{g})$. Le fait de partir d'un mélange stœchiométrique des réactants implique une relation supplémentaire entre fractions molaires en phase gazeuse :

Ainsi, le système est particularisé :

T42 ♠ *Exemple trompeur* : Considérons le système obtenu à 320 K à partir de carbonate de calcium solide pur, susceptible d'être siège de l'équilibre $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Le fait de partir du carbonate de calcium pur implique-t-il une relation supplémentaire entre fractions molaires ? Quel est le nombre de degrés de liberté d'un opérateur sur ce système ?

b- CHOIX DES PARAMETRES INTENSIFS A FIXER

Une fois déterminé le nombre de degrés de liberté, **peut-on choisir librement ces paramètres parmi P, T et les fractions molaires ?**

+ Facteurs d'équilibre :**Facteur d'équilibre** : paramètre intensif de description dont une modification impose une variation de la composition .

Selon cette définition, les fractions molaires x_i^ϕ sont toutes facteurs d'équilibres triviaux ! En revanche, ce n'est pas toujours le cas de la pression et de la température. On admet (et on redémontrera au cas par cas) que :

- la pression totale P n'est facteur d'équilibre que si une des réactions chimiques fait varier la quantité de matière de gaz ;
- la température T n'est pas facteur d'équilibre si les réactions chimiques sont toutes athermiques (cf. loi de VAN'T HOFF).

T41 *Exemple* : Examinons ce critère sur la pression sur l'exemple du mélange en phase gazeuse de CO, H₂O, CO₂ et H₂, siège de l'équilibre : $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$. Montrons que P n'est pas un facteur d'équilibre.

+ Si un des paramètres intensifs physiques (P ou T) n'est pas facteur d'équilibre, comme nous l'avons remarqué avec l'exemple, il n'intervient dans aucune des relations de Guldberg et Waage que l'on peut écrire pour le système. **Pour que l'équilibre soit défini, il faut que l'opérateur fixe ce paramètre intensif, sans quoi il ne serait pas spécifié.**

T42 *Exemple* : On reprend l'exemple du système précédent à l'équilibre.

- Variance et nombre de degrés de liberté :

- Le choix de $x(\text{CO})$, $x(\text{H}_2\text{O})$, $x(\text{CO}_2)$ et $x(\text{H}_2)$ permet-il de décrire le système à l'équilibre ?

- Le choix de P , T , $x(\text{CO})$ et $x(\text{H}_2\text{O})$ permet-il de décrire le système à l'équilibre ?

- Le choix de $P(\text{CO})$, $P(\text{H}_2\text{O})$, $P(\text{CO}_2)$ et $P(\text{H}_2)$ permet-il de décrire le système à l'équilibre ?

II. CONSERVATION OU RUPTURE D'UN ETAT D'EQUILIBRE

II.1. POSITION DU PROBLEME

On considère une **perturbation d'un système à l'équilibre** : un des paramètres de description est modifié. Si ce paramètre est un facteur d'équilibre, **le système évolue, jusqu'à se retrouver dans un état de repos**. Pour autant, **la description de l'état d'équilibre initial du système est-il conservé ?** La réponse dépend du nombre de degrés de liberté du système...

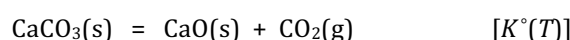
Deux issues sont possibles si un opérateur modifie un des facteurs d'équilibre sans modifier les autres :

- **si le nombre de degrés de liberté est suffisant, les équilibres sont simplement déplacés** : la composition du système change mais sans remettre en cause les équilibres physico-chimiques en place.

- **sinon**, il y a modification de la composition du système par **rupture d'un équilibre au moins** : une des réactions au moins devient totale, avec disparition d'au moins un constituant physico-chimique du système initial.

II.2. EXEMPLE DE RUPTURE D'EQUILIBRE

Exemple : Considérons de nouveau le système constitué de $\text{CaCO}_3(\text{s})$, de $\text{CaO}(\text{s})$ et de $\text{CO}_2(\text{g})$, siège de l'équilibre :



a/ Variance et nombre de degrés de liberté (cf. I.5) :

b / Visualisation graphique :

Conclusion :

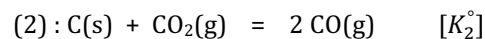
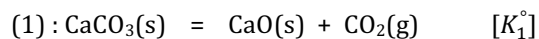
On généralise :

La perturbation d'un unique facteur d'équilibre d'un système à zéro ou un seul degré de liberté conduit à une rupture d'équilibre.

II.3. CAS D'EQUILIBRES SIMULTANES

T43 Exercice de cours pour un système monovariant :

On considère un système siège des équilibres suivants :



a/ Vérifier que la variance du système est $\nu = 1$.

b/ Montrer que si T est choisie, la pression totale et la composition ne peuvent être contrôlées par l'opérateur.

c/ Montrer que si P est choisie, la température et la composition ne peuvent être contrôlées par l'opérateur (exercice maison : trouver une relation implicite entre P et T).

d/ A 1000 K, $K_1^\circ = 0,11$ et $K_2^\circ = 3,3$. Les réactions sont conduites dans une enceinte de volume $V = 1,00$ L. On part de $n_1 = 1,0$ mmol de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et de $n_2 = 10$ mol de $\text{C}(\text{s})$. Montrer que l'équilibre (1) est rompu et déterminer l'état final.

III. OPTIMISATION DE PROCÉDES CHIMIQUES : UNE PREMIÈRE APPROCHE

III.1. PROBLÉMATIQUES INDUSTRIELLES

Des contraintes économiques s'imposent à de nombreux procédés de synthèse de produits ou d'élaboration de matériaux dans l'industrie chimique « fine » ou « lourde »¹ :

- économie liée à la possibilité d'introduire des réactants non purifiés en amont ;
- facilité d'isolement du produit visé à l'issue de la transformation ;
- optimisation énergétique (chauffer, comprimer des gaz, coûte de l'argent) ;
- considérations cinétiques : la vitesse de transformation doit être la plus importante possible...
- économie d'un réactif coûteux ;
- rendement optimisé à l'équilibre :

Dans la suite, sauf mention contraire, on ne travaille que sur l'aspect thermodynamique de l'optimisation de procédés : on se place sous contrôle thermodynamique (ce qui n'est pas le cas général dans l'industrie, comme on le verra !). **On cherche à optimiser le rendement à l'équilibre**, déduit du quotient réactionnel à l'équilibre : $Q_{r,eq} = K^\circ(T)$:

-
-

III.2. ÉTUDE DE L'OPTIMISATION DU PROCÉDE HABER-BOSCH DE SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

+ Etude documentaire préalable : le procédé Haber-Bosch

Réaction de synthèse :
$$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$$

$$K^\circ(T) = \quad \quad \quad \text{ou} \quad \quad K^\circ(T) =$$

Les éléments à retenir, utiles pour la suite de l'étude, sont les suivants :

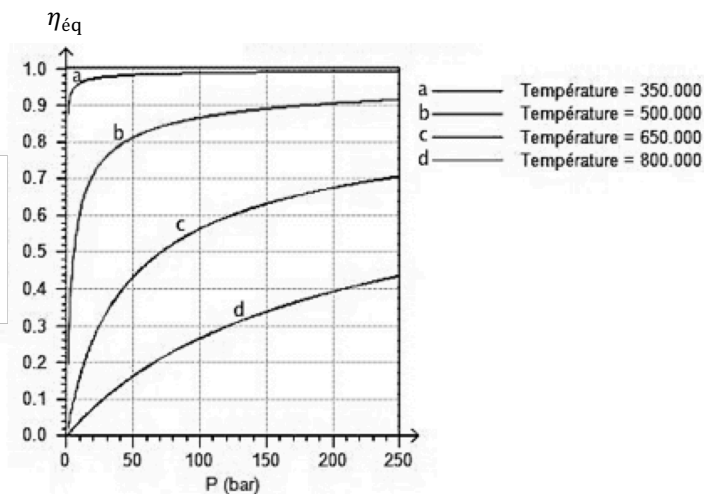
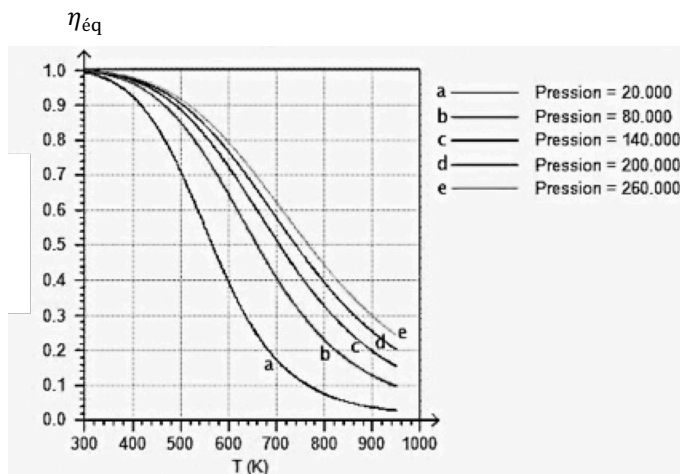
- le réactant le plus coûteux est, de loin, le dihydrogène, produit à partir de gaz naturel, et devant être purifié en plusieurs étapes coûteuses ; N_2 provient de l'air ;
- la réaction de synthèse de l'ammoniac est lente et nécessite des catalyseurs $\rightarrow$ on n'est pas sous contrôle thermodynamique à strictement parler, mais on raisonnera comme si c'était le cas !
- la réaction de synthèse de l'ammoniac est menée à température moyenne (450 °C) et très haute pression (200 bar) ;
- le mélange réactif est introduit dans les proportions stœchiométriques (1 éq. de N_2 pour 3 éq. de H_2) ;
- l'ammoniac est condensé à l'issue de la transformation, ce qui implique un recyclage des gaz dans le réacteur...

a- OPTIMISATION DES FACTEURS D'ÉQUILIBRE PHYSIQUES

On se place dans le cadre d'un mélange gazeux réactif dans les proportions stœchiométriques (conditions réelles), et on regarde l'influence des paramètres physiques intensifs que sont la **pression totale** et la **température**.

$\rightarrow$ Les conditions idéales de synthèse de l'ammoniac sous contrôle thermodynamique sont : {

¹ Dénominations relatives au tonnage des procédés industriels concernés.



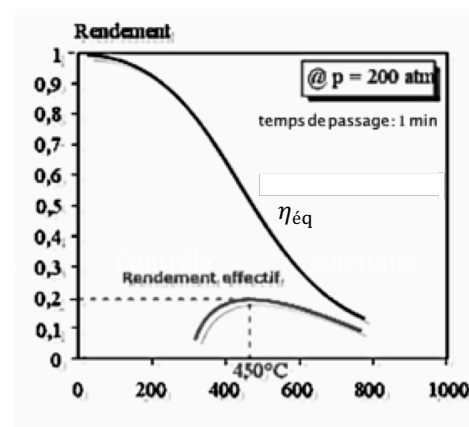
+ Influence de la température T :

Influence directe de T sur via la :

→ Sous contrôle thermodynamique, le rendement d'un produit de synthèse sera favorisé :

- si la réaction est exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$) :
- si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$) :

T44 Cas de la synthèse de l'ammoniac : $\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$



+ Influence de la pression P : influence sur le rendement via $Q_{r,\text{éq}}$

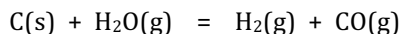
Si on suppose l'équilibre atteint (ce qui est faux comme on le sait), on a, dans le cas de la réaction de synthèse de l'ammoniac :

T44

Généralisation : sous contrôle thermodynamique, l'équilibre sera d'autant plus favorisé dans le sens de la consommation de matière gazeuse que la pression totale sera élevée (résultat à redémontrer à chaque fois).

Exemple : Si l'on considère l'équilibre de dissociation de formation de dihydrogène à partir du charbon à haute température :

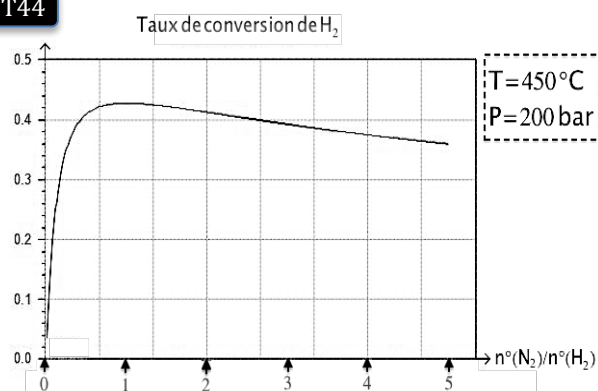
T44



b- OPTIMISATION DU MELANGE REACTIF DE DEPART

+ **Optimisation de la conversion du réactif le plus coûteux : le dihydrogène, par choix des proportions initiales**

T44



Pourtant, ces conditions, économiquement les meilleures *a priori*, ne sont pas celles choisies...

♠ **Explication :** Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, le rendement est faible, de sorte que, après soutirage par traitement cryogénique de l'ammoniac synthétisé, les réactants n'ayant pas été consommés sont recyclés. Afin de garder un processus en continu stationnaire, il est nécessaire de conserver des proportions stœchiométriques pour le mélange réactionnel, d'où le choix des conditions de synthèse dans le procédé Haber-Bosch : 75 % H_2 pour 25 % N_2 .

+ **Optimisation de la fraction molaire finale en produit par choix des proportions initiales :**

T44

Indépendamment de toute notion de coût, on peut penser optimiser le pourcentage d'ammoniac dans le mélange après réaction, en sortie de réacteur, donc la fraction molaire $x(\text{NH}_3)$, afin de pouvoir en recondenser un maximum à chaque cycle de soutirage. Voici comment on peut procéder par calcul différentiel (raisonnablement hors programme) :

❖ A l'équilibre, à T et P fixés : $K^\circ(T) = \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 \times \frac{(x_{\text{NH}_3,\text{eq}})^2}{x_{\text{N}_2,\text{eq}} \cdot (x_{\text{H}_2,\text{eq}})^3}$, donc : $\frac{(x_{\text{NH}_3,\text{eq}})^2}{x_{\text{N}_2,\text{eq}} \cdot (x_{\text{H}_2,\text{eq}})^3} = K^\circ(T) \times \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 = \text{cte}$

On procède ensuite par « différentiation logarithmique ». En passant la relation précédente au logarithme :

$$2 \ln x_{\text{NH}_3,\text{eq}} - \ln x_{\text{N}_2,\text{eq}} - 3 \ln x_{\text{H}_2,\text{eq}} = \text{cte}' \quad \text{Puis en différentiant :} \quad 2 \frac{dx_{\text{NH}_3,\text{eq}}}{x_{\text{NH}_3,\text{eq}}} - \frac{dx_{\text{N}_2,\text{eq}}}{x_{\text{N}_2,\text{eq}}} - 3 \frac{dx_{\text{H}_2,\text{eq}}}{x_{\text{H}_2,\text{eq}}} = 0.$$

❖ On veut trouver la condition pour que $x_{\text{NH}_3,\text{eq}}$ soit maximal, ce qui impose la condition suivante : $dx_{\text{NH}_3,\text{eq}} = 0$. La relation différentielle précédente se réécrit : $\frac{dx_{\text{N}_2,\text{eq}}}{x_{\text{N}_2,\text{eq}}} + 3 \frac{dx_{\text{H}_2,\text{eq}}}{x_{\text{H}_2,\text{eq}}} = 0$ (*)

❖ Enfin, la relation de fermeture en phase gazeuse : $x_{\text{NH}_3,\text{eq}} + x_{\text{N}_2,\text{eq}} + x_{\text{H}_2,\text{eq}} = 1$ se différentie en : $dx_{\text{N}_2,\text{eq}} + dx_{\text{H}_2,\text{eq}} = 0$ d'où $dx_{\text{N}_2,\text{eq}} = -dx_{\text{H}_2,\text{eq}}$. En reportant dans la relation (*) : $\frac{1}{x_{\text{N}_2,\text{eq}}} - \frac{3}{x_{\text{H}_2,\text{eq}}} = 0$ soit : $x_{\text{H}_2,\text{eq}} = 3 x_{\text{N}_2,\text{eq}}$.

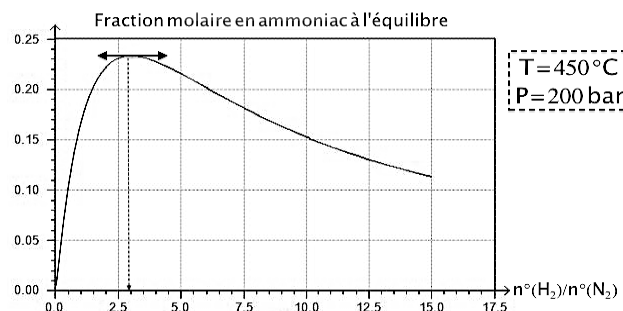
Ainsi, à l'équilibre, la fraction molaire $x(\text{NH}_3)$ ayant été maximisée : $n_{\text{H}_2,\text{eq}} = 3 n_{\text{N}_2,\text{eq}}$.

Or, avec l'avancement réactionnel :

On vérifie que $x(\text{NH}_3)$ est bien maximal grâce à un logiciel de calcul numérique :

Donc :

PROPORTIONS STœCHIOMETRIQUES !



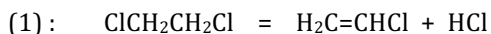
III.3. MINIMISATION DE REACTIONS SECONDAIRES

Il est rare que les réactifs d'un procédé industriel ne puissent conduire qu'à une seule réaction : des produits secondaires issus de réactions non souhaitées peuvent être obtenus en quantité notable par rapport au produit principal souhaité. Plusieurs solutions existent :

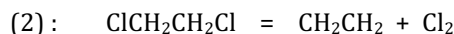
- **sous contrôle cinétique** : on **contrôle différents paramètres cinétiques** permettant de ralentir les vitesses des réactions secondaires ; un cas typique dans le domaine de la pétrochimie est d'utiliser des **catalyseurs sélectifs** (cf. isomérisations catalytiques contrôlées, réformage catalytique, etc. ...)
- **sous contrôle thermodynamique** : le plus simple est de jouer sur la température ou la pression totale, ainsi que sur les proportions initiales de réactifs.

T44 Exemple : Synthèse du chlorure de vinyle à partir du 1,2-dichloroéthane

La voie industrielle de synthèse du chlorure de vinyle $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$, monomère du polymère PVC (*poly*-chlorure de vinyle), est la pyrolyse du 1,2-dichloroéthane en phase gazeuse :



Une réaction compétitive peut cependant se dérouler, conduisant à l'éthène comme produit secondaire :



a/ Quelle est la variance du système ? A pression et température fixée, peut-on avoir deux équilibres simultanés ?

b/ Vaut-il mieux, si on ne prend en compte que la réaction souhaitée, travailler à une température basse ou élevée ?

c/ Sous contrôle thermodynamique, que vaut, aux différentes températures, le *ratio* entre la quantité de $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ produite et celle d'éthène à l'équilibre, en partant de 1,2-dichloroéthane comme seul réactant.

d/ Pourquoi la réaction de pyrolyse est-elle réalisée entre 500 et 600 °C dans l'industrie ?

$T\ (^{\circ}\text{C})$	100	550	1100
K_1°	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^4$
K_2°	$3,3 \cdot 10^{-19}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	1,2

L'ESSENTIEL EN QUESTIONS...

1. Quelle est la définition de la variance d'un état d'équilibre physico-chimique ?
2. Comment calcule-t-on la variance ? le nombre de degrés de liberté expérimental sur un système à l'équilibre physico-chimique ?
3. Qu'appelle-t-on facteurs d'équilibre ?
4. Que signifie le terme de rupture d'équilibre ? Donner quelques exemples de cas où une rupture d'équilibre peut avoir lieu.
5. Comment peut-on favoriser les produits d'une réaction endothermique ? exothermique ?
6. Dans quel cas augmenter (respectivement diminuer) la pression totale permet-il d'optimiser le rendement d'une transformation physico-chimique ?
7. Par quelle méthode peut-on, de façon générale, évaluer l'effet de la modification des conditions initiales sur le rendement d'une transformation physico-chimique ?