

Chap.5 – Optimisation d'un procédé chimique

1. Variance : nombre de degré de liberté d'un système chimique

- 1.1. Paramètres d'état intensifs – Facteurs d'équilibre
- 1.2. Définition de la variance
- 1.3. Calcul du nombre *effectif* de degrés de liberté

2. Déplacement d'équilibre – Rupture d'équilibre

- 2.1. Optimisation d'un procédé chimique
- 2.2. Déplacement ou rupture d'équilibre – Loi qualitative de modération
- 2.3. Modification de K° via la température
- 2.4. Différentes manières de modifier Q_r

Intro : Un expérimentateur souhaitant synthétiser un produit chimique recherche les conditions expérimentales optimales pour réaliser la réaction : quel état initial du système garantit un rendement maximal dans l'état final ? La notion de *variance* et de degré de liberté d'un système chimique va permettre d'identifier le nombre de *paramètres intensifs* indépendants que l'expérimentateur peut fixer pour optimiser son procédé. Comment peut-il agir pour *déplacer l'équilibre chimique* dans le sens souhaité, sans rompre cet équilibre ?

1. Variance : nombre de degré de liberté d'un système chimique

1.1. Paramètres d'état intensifs – Facteurs d'équilibre

L'état d'un système physico-chimique se caractérise par la valeur de ses *paramètres d'état intensifs*. Les paramètres d'état extensifs ne sont pas considérés, ce qui signifie que deux systèmes ne différant que par leur masse totale (donc ayant tous leurs paramètres intensifs égaux) sont considérés comme identiques.

Lorsqu'un chimiste souhaite synthétiser un produit chimique, il veut se placer dans les conditions optimales permettant cette synthèse. Cette optimisation d'un procédé chimique regroupe plusieurs objectifs :

- *meilleur rendement* : maximiser la quantité de produit obtenu à partir d'une quantité donnée de réactifs
- *rester dans des conditions physiquement, techniquement et financièrement réalisables* : une température très élevée peut impliquer une dépense énergétique excessive ; une pression très élevée nécessite un réacteur très étanche donc cher ; etc.
- *minimiser la formation de produits secondaires indésirables* : produits polluants ; produits engendrant des réactions parasites ; etc.

Qu'est-ce que « optimiser » une synthèse ?

Il s'agit de repérer l'état initial dans lequel se placer pour optimiser la réaction : quelles valeurs donner aux paramètres intensifs du système initial pour optimiser la synthèse ?

On verra que les paramètres intensifs n'ont pas tous une influence sur la *composition finale du système*.

Définition d'un « facteur d'équilibre »

C'est un paramètre intensif qui influe sur la composition du système dans l'état d'équilibre final.

1.2. Définition de la variance

Définition de la variance d'un système chimique

La variance v est le nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut choisir pour fixer complètement l'état final du système physico-chimique.

$$v = X - Y$$

C'est le nombre total X de paramètres intensifs moins le nombre Y de relations indépendantes les reliant.

Vocabulaire : On parle de système *invariant* ($v=0$), *monovariant* ($v=1$), *divariant*, *trivariant*...

1.3. Calcul du nombre effectif de degrés de liberté

A. Identification des paramètres intensifs d'un système physico-chimique : $X = N + 2$

$$\{P, T, x_i\}$$

Pression et température ainsi que les fractions molaires de tous les constituants physico-chimiques. Pour un système polyphasé, on rappelle qu'une espèce liquide (ex : $H_2O_{(l)}$) n'est pas le même constituant « physico-chimique » que la même espèce sous forme solide ou gazeuse (ex : $H_2O_{(g)}$).

Il suffit donc de dénombrer les constituants physico-chimiques N apparaissant dans les différentes réactions chimiques déterminant l'état d'équilibre final. Lors de ce dénombrement, l'état initial du système est considéré quelconque : tous les constituants sont présents en quantité quelconque (réactifs ET produits).

Facteurs d'équilibre : $X' = X - 1$ ou $X' = X - 2$

- T n'est pas facteur d'équilibre d'une réaction athermique $\Delta_r H^0 \sim 0$
- P n'est pas facteur d'équilibre d'une réaction se faisant à quantité de matière de gaz constante $\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$

On démontrera au cours de ce chapitre ce résultat. Il faut ainsi dénombrer les facteurs d'équilibre X' plutôt que les paramètres intensifs. On notera que les fractions molaires sont toujours facteurs d'équilibre.

B. Identification des relations indépendantes reliant les paramètres intensifs entre eux : $Y = \varphi + R$

$$\sum_i x_i = 1$$
$$K^0 = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Pour chaque phase, écrire que la somme des fractions molaires vaut 1 quelque soit l'état d'équilibre du système chimique dans l'état final. Cet ensemble de relations traduit la loi de conservation de l'élément chimique.

Pour chaque réaction, écrire qu'à l'état d'équilibre les activités sont telles que la « loi d'action des masses » est vérifiée. Il suffit donc de dénombrer les phases φ du système chimique, ainsi que le nombre R de réactions indépendantes déterminant l'état final. Une réaction qui serait une combinaison linéaire d'autres réactions ne doit pas être comptabilisée.

Système particularisé : $Y' = Y + k$

Parfois, l'expérimentateur est contraint de fixer certaines conditions initiales, pour des raisons techniques par exemple. On dit que le système a été *particularisé*. Cela rajoute k relations supplémentaires à prendre en compte.

Quelques situations typiques :

- travail à température imposée (resp. à pression imposée) : il faut alors retirer un degré de liberté puisque ce paramètre intensif ne peut être librement choisi (sauf bien-sûr s'il n'est pas facteur d'équilibre)
- initialement les constituants sont introduits dans des proportions non-quelconques :
 - uniquement des réactifs, pas de produits : si plusieurs constituants appartenant à la même phase sont produits (ex : $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}$) : il existe une relation supplémentaire entre leur fraction molaire dans l'état final
 - réactifs appartenant à la même phase et en proportion stœchiométrique : il existe une relation supplémentaire entre leur fraction molaire dans l'état final

C. Conclusion :

La variance n'est donc le **nombre maximal de degré de liberté** d'un système physico-chimique.

Nombre effectif de degrés de liberté

(« variance réduite »)

Dans certaines conditions T et P peuvent ne pas être facteurs d'équilibre.

Par ailleurs, l'expérimentateur est parfois contraint de fixer certains paramètres indépendamment de sa volonté.

Le **nombre effectif de degré de liberté** est le nombre de paramètres intensifs que l'expérimentateur est véritablement libre de choisir indépendamment les uns des autres : $v_r = X' - Y'$

$$v_r = (N + 2 - \dots) - (R + \varphi + k)$$

Remarque : Attention, la fraction de gaz dans le système (ou celle de liquide, ou de solide) n'est pas un paramètre pertinent. Seule la composition à l'intérieur de chaque phase compte. En effet, si l'expérimentateur souhaite produire un des constituants de la phase gazeuse, connaître la quantité de gaz (même rapportée à la quantité de matière du système) lui donnera une info extensive sur la synthèse qu'il cherche à réaliser.

Exemples :

- ❖ Démontrer qu'un corps pur monophasé est un système divariant ; qu'un corps pur diphasé est monovariant ; un corps pur triphasé est invariant. Quelles sont les conséquences graphiques dans le diagramme (P, T) ?
- ❖ Démontrer que le système chimique défini par les 3 réactions suivantes est divariant :
$$I_2(g) + H_2(g) = 2HI(g) \qquad I_2(s) = I_2(g) \qquad I_2(s) + H_2(g) = 2HI(g)$$
- ❖ Démontrer que le nombre de degré de liberté de l'équilibre suivant est de 3 :
$$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$$
- ❖ Que devient ce nombre si l'on introduit initialement uniquement $CO(g)$ et $H_2O(g)$ dans des proportions stœchiométriques ? Quel paramètre reste-t-il pour fixer la composition à l'équilibre ?

2. Déplacement d'équilibre – Rupture d'équilibre

2.1. Optimisation d'un procédé chimique

On considère la situation suivante : l'équilibre chimique est réalisé, et l'expérimentateur souhaite **déplacer cet équilibre vers la droite ou vers la gauche** en agissant sur un des paramètres intensifs suivants : pression, température, fraction molaire d'un des constituants. L'objectif peut être d'augmenter le rendement d'une réaction chimique (non totale bien-sûr) en cherchant les conditions qui permettent d'augmenter la quantité de produits et diminuer la quantité de réactifs introduits. L'expérimentateur peut aussi modifier les paramètres afin de provoquer une **rupture d'équilibre** : un des constituants disparaît alors du mélange.

2.2. Déplacement ou rupture d'équilibre – Loi qualitative de modération

Définition d'un « déplacement d'équilibre »

Initialement le système est à l'équilibre.

On fait alors varier **une seule variable intensive** de manière infinitésimale, les autres étant laissées constantes.

Si le système évolue vers un nouvel état d'équilibre composé des mêmes constituants physico-chimiques, alors on dit qu'il y a eu **déplacement d'équilibre**.

Définition d'une « rupture d'équilibre »

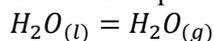
Au cours du même type d'opération, si le système évolue vers un nouvel état d'équilibre qui n'est pas composé des mêmes constituants physico-chimiques (**apparition ou disparition d'un des constituants physico-chimiques**), le système chimique a changé de nature dans l'état final : il y a eu **rupture d'équilibre**.

Loi qualitative de modération
« Principe de Le Chatelier »

*Le déplacement de l'équilibre se fait de manière à s'opposer à la perturbation qui l'a engendré.
Attention, ce critère est souvent facile à constater, mais pas toujours.*

Remarque : Un déplacement d'équilibre n'est possible que si le système est au moins divariant ($v \geq 2$). Monovariant est insuffisant, car pour ne pas rompre l'équilibre la modification d'un paramètre nécessite forcément d'en modifier aussi un deuxième : l'opération décrite précédemment n'est donc pas possible (variation d'un paramètre *tous les autres étant gardés constants*). Si on ne change qu'un seul paramètre intensif en laissant tous les autres constants, alors on rompt nécessairement l'équilibre.

Exemple : L'équilibre suivant est réalisé (fractions molaires quelconques) :



Si l'on modifie la température en laissant tous les autres paramètres intensifs constants, on rompt l'équilibre. Si l'on veut modifier la température, il faut aussi modifier la pression pour conserver l'équilibre.

Idée clef pour déplacer l'équilibre dans le sens souhaité (cas d'une seule réaction)

*Le sens de déplacement souhaité est le sens direct $Q_r < K^0$ ou indirect $Q_r > K^0$.
La modification doit provoquer l'inégalité recherchée, soit en jouant sur K^0 , soit en jouant sur Q_r .*

2.3. Modification de K^0 via la température

*La loi de Van't Hoff permet d'affirmer qu'une **augmentation** de température déplace l'équilibre dans le sens **endothermique**.*

❖ A démontrer en comparant Q_r à K^0 une fois la modification effectuée (donc hors équilibre)

Si la réaction est adiabatique (toujours le cas sur des temps suffisamment courts, diffusion thermique n'a pas eu le temps de se faire), on reconnaît bien là un effet de modération : le déplacement dans le sens endothermique a tendance à diminuer la température.

Si aucune modification de l'état du système chimique considéré $\{A_i\}$ ne permet de restaurer l'égalité $Q_r = K^0$, un des constituants au moins sera complètement consommé : il y a alors rupture d'équilibre.

Ex : corps pur diphasé ; ou formation du ciment : $3 \text{CaCO}_3(s) + \text{SiO}_2(s) \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_5(s) + 3 \text{CO}_2(g)$

2.4. Différentes manières de modifier Q_r

Méthode pour déterminer le sens du déplacement

*Il faut exprimer dQ_r en fonction de dP ou dn_i , la variation (algébrique) provoquée par l'expérimentateur.
Selon le signe de dQ_r on en déduit le sens de déplacement de l'équilibre.*

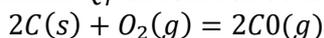
Modification de Q_r par modification de la pression

Il faut pouvoir redémontrer ce résultat à chaque fois :

*Une **augmentation** de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une **diminution de quantité de gaz** :*

- $\sum_i \nu_{i\text{gaz}} > 0 \Rightarrow$ sens indirect
- $\sum_i \nu_{i\text{gaz}} < 0 \Rightarrow$ sens direct
- $\sum_i \nu_{i\text{gaz}} = 0 \Rightarrow P$ n'est pas facteur d'équilibre

❖ A vérifier sur l'exemple suivant en exprimant Q_r en fonction de la pression totale :



Modification de Q_r en modifiant les quantités de matière d'un constituant actif

Un constituant est **actif** s'il apparaît dans une réaction à laquelle est soumis le système chimique.
Un constituant est **inactif** s'il ne participe à aucune des réactions auxquelles est soumis le système.

- ❖ Montrer que l'introduction d'un solide seul dans sa phase ne modifie pas l'équilibre, à partir de l'exemple suivant : $2C_s + O_{2\text{gaz}} \rightleftharpoons 2CO_{\text{gaz}}$ on ajoute du C_s
- ❖ Dissociation d'un acide faible dans l'eau : $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
Démontrer que l'ajout d'un constituant actif déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation
- Introduction d'un constituant gazeux actif :
 - montrer que l'introduction *isochore* d'un gaz actif tend à déplacer l'EQ dans le sens de sa consommation : $2C_s + O_{2\text{gaz}} \rightleftharpoons 2CO_{\text{gaz}}$
 - montrer que dans le cas d'une introduction isobare, il n'existe pas de nécessairement de règle générale lors de l'ajout de N_2 , il faut connaître au préalable x_{N_2} au moment de l'ajout (effet de dilution et de consommation se compensent en partie) : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

En modifiant les quantités de matière des constituants inactifs

- ❖ Démontrer qu'en solution diluée, l'ajout de solvant provoque la dissociation des solides électrolytiques :
$$AgCl_{(s)} = Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$$
- ❖ Introduction d'un constituant gazeux inerte. Cette introduction modifie n , nombre total de moles gazeuses, donc également P ou V, car $PV = nRT$
 - montrer que l'introduction *isochore* de N_2 ne modifie pas l'équilibre suivant
$$2C_s + O_{2\text{gaz}} \rightleftharpoons 2CO_{\text{gaz}}$$
 - montrer que l'introduction *isobare* de N_2 tend à s'opposer à l'effet de dilution des constituants actifs (création de gaz dans la réaction ci-dessus)

<p>Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre physico-chimique : variance, nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.</p> <p>Optimisation d'un procédé chimique : – par modification de la valeur de K° ; – par modification de la valeur du quotient réactionnel.</p>	<p>Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique.</p> <p>Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.</p>
---	--