

Chapitre 4 : Optimisation d'un procédé chimique

I. Paramètres influençant la position d'équilibre

1. Paramètres accessibles à l'opérateur

Pour optimiser un rendement d'une réaction chimique, l'opérateur doit identifier les paramètres sur lesquels il peut agir. Il doit en connaître le nombre et la nature de ces derniers.

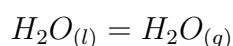
On privilégie les variables intensives car celles-ci sont indépendantes de la taille du système. Elles ont donc un caractère plus universel.

Pour optimiser le déplacement de la réaction, l'opérateur a, a priori, trois moyens d'action : la température, la pression et la composition du mélange réactionnel initial. Selon les cas, toutes ces possibilités ne sont pas adéquates ou indépendantes.

2. Nombre de paramètres intensifs indépendants

Pour un système donné, l'opérateur n'a qu'un choix limité de paramètres intensifs indépendants.

Exemple de l'équilibre d'un corps pur sous deux phases :

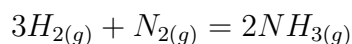


La composition de ces deux phases est donc connue. Ce sont des corps purs.

Paramètres intensifs : P, T

La température et la pression ne sont pas indépendantes lors de l'équilibre d'un corps pur. Par conséquent, ce système ne possède qu'un seul degré de liberté. On ne peut fixer arbitrairement que la valeur de la température ou de la pression.

Exemple : Synthèse de l'ammoniac

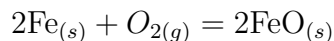


Paramètres intensifs :

Relations entre les paramètres :

Par conséquent, l'opérateur pourra agir sur paramètres intensifs indépendants.

Exemple : Oxydation d'un métal par le dioxygène gazeux



Les deux phases solides sont non miscibles. La composition de ces deux phases est donc connue. Ce sont des corps purs.

Paramètres intensifs :

Relations entre les paramètres :

Par conséquent, l'opérateur pourra agir sur paramètre intensif indépendant.
Il pourra donc choisir soit la valeur de la température soit celle de la pression.

II. Déplacement et rupture d'équilibre

1. Définition

Définitions :

On appelle déplacement d'équilibre une évolution d'un système initialement à l'équilibre vers un autre état d'équilibre par la modification d'un des facteurs d'équilibre.

On appelle rupture d'équilibre une évolution d'un système initialement à l'équilibre par la modification d'un des facteurs d'équilibre vers un état où l'un des constituants de l'équilibre a disparu. On a obtenu un autre système physico-chimique à l'équilibre.

La modification d'un facteur d'équilibre, les autres étant fixés, va aboutir à l'une des situations décrites précédemment.

Pour des synthèses industrielles, il est très important d'optimiser le rendement par modification de ces facteurs d'équilibre.

Si l'opérateur fixe un nombre de paramètres intensifs supérieur à la variance du système alors il y aura rupture d'équilibre.

Prenons l'exemple suivant :

Équilibre liquide vapeur d'un corps pur : $A(l) = A(g)$

Paramètres intensifs :

Relations :

Nombre de paramètres intensifs indépendants :

On considère une évolution à pression fixée. Si on fixe la température, on a disparition d'une des phases : il y a rupture d'équilibre.

Pour la suite, on considère des systèmes possédant au moins deux paramètres intensifs indépendants. On modifie un paramètre intensif et on cherche :

- le sens de déplacement de l'équilibre
- le nouvel état final

2. Méthode

Principe de modération de Le Châtelier :

→ **Premier cas : modification de la température**

La constante d'équilibre est modifiée. Elle permet de trouver le sens d'évolution.

→ **Second cas : évolution à température fixée**

La constante d'équilibre ne varie pas. Il faut calculer le quotient de réaction pour prédire le sens d'évolution :

- Si $Q_r < K^0$:
- Si $Q_r > K^0$:
- Si $Q_r = K^0$:

III. Optimisation d'un procédé chimique

On modifie un facteur d'équilibre, les autres étant fixés.

1. Influence de la température

Principe de modération :

Une augmentation de température va faire évoluer le système dans le sens endothermique, c'est-à-dire d'une absorption d'énergie thermique.

On rappelle que le calcul de la grandeur de réaction dépend d'un choix de coefficients stœchiométriques algébriques, c'est-à-dire d'un choix de sens 1 d'évolution. Il suffit donc que l'évolution soit dans l'autre sens pour changer le signe de la grandeur de réaction.

Loi de Van't Hoff :

Si $\Delta_r H^0(T) > 0$ alors $K^0(T)$ est une fonction croissante de la température.

Plaçons-nous dans le cas où $\Delta_r H^0(T) > 0$. On part d'un état d'équilibre 1 à la température T_1 tel que $Q_1 = K_1^0$. On augmente la température jusqu'à T_2 . On a alors . Juste après le changement de température, avant toute évolution, on a . L'évolution se fait dans le sens

Conclusion :

Une augmentation de la température entraîne une évolution dans le sens endothermique :

Si $\Delta_r H^0(T) = 0$, la température n'est pas un facteur d'équilibre et est donc sans influence sur l'équilibre.

2. Influence de la pression

Principe de modération :

Une augmentation de pression entraîne une évolution dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz.

On considère la réaction suivante :

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

Rappel : Grandeur de réaction pour les constituants gazeux seuls

→ **Cas particulier : équilibre homogène gazeux**

On pose $n = \sum_i n_i$, le nombre total de moles de gaz.

L'activité d'un composant gazeux s'écrit :

Quotient de réaction :

En augmentant la pression, on augmente le quotient de réaction si $\sum_i v_i > 0$. On se retrouve alors avec $Q_r > K^0(T)$, le système évolue dans le sens

→ **Cas général**

On écrit le quotient de réaction en différentiant les composés gazeux et les autres.

En augmentant la pression, on augmente le quotient de réaction si $\sum_i \nu_{i,gaz} > 0$. On se retrouve alors avec $Q_r > K^0(T)$, le système évolue dans le sens

Conclusion :

L'augmentation de la pression, à température fixée, déplace l'équilibre dans le sens de la disparition de quantité de matière en phase gazeuse.

3. Ajout d'un constituant inactif

On considère une évolution isotherme et isobare.

a. Ajout d'un constituant inactif en phase gazeuse

On écrit le quotient réactionnel :

Lorsqu'on ajoute un constituant inactif en phase gazeuse, on ne fait varier que la quantité totale de matière gazeuse n .

Si $\Delta_r n_{gaz} > 0$, alors Q_r diminue et atteint la valeur Q'_r :

Si $\Delta_r n_{gaz} < 0$, alors Q_r augmente et atteint la valeur Q'_r :

Conclusion :

L'ajout isotherme et isobare d'un constituant inactif gazeux fait évoluer le système dans le sens d'une augmentation de la quantité gazeuse.

b. Dilution en phase liquide

On ajoute du solvant.

On écrit le quotient réactionnel :

En ajoutant du solvant, on augmente V .

Si $\sum_i v_i = \Delta_r n_{sol} > 0$, alors

Si $\sum_i v_i = \Delta_r n_{sol} < 0$, alors

Conclusion :

La dilution favorise la dissociation des sels.

4. Ajout d'un constituant actif

a. Constituant actif à l'état condensé pur

Quelle que soit la quantité de ce constituant, son activité vaut 1. Par conséquent, le quotient réactionnel n'est pas modifié par un ajout et reste égal à la constante d'équilibre.

Conclusion :

L'ajout d'un constituant actif à l'état condensé pur ne provoque aucun déplacement d'équilibre.

b. Constituant actif gazeux

On considère une évolution isotherme et isobare. On ajoute du constituant A_j

Deux grandeurs sont modifiées :

- la quantité de A_j : $n'_j > n_j$
- la quantité totale : $n' > n$

On écrit le quotient de réaction :

On ne peut pas conclure sur le sens de variation du quotient de réaction et donc sur le sens d'évolution de la réaction. Si v_j et $\Delta_r n_{gaz}$ sont de même signe, les deux termes ont des influences antagonistes.

c. Soluté en phase aqueuse

L'évolution est isotherme et monobare. De plus, on peut considérer que l'évolution se fait à volume constant car le solvant est en excès.

On ajoute un réactif A_j donc $v_j < 0$. Le quotient de réaction diminue. L'évolution se fait dans le sens $\xrightarrow{1}$.

Conclusion :

L'ajout d'un soluté provoque un déplacement dans le sens de la réaction qui le consomme.