

Ch ThCh 3 – Equilibre chimique

Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique

I. Equilibre et évolution d'un système chimique

1) Enthalpie libre de réaction et quotient de réaction

$$\Delta_r G = \quad \text{avec } Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad \text{et } \Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

Par définition :

$$Q_r = \prod_i \quad \text{est appelé le } \mathbf{quotient \ de \ réaction \ (ou \ produit \ des \ activités)}$$

2) Premier critère d'évolution

Premier critère d'évolution : Une réaction à P et T constantes se fait dans le sens direct ($d\xi > 0$) si $\Delta_r G$

CE : Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.

3) Equilibre – loi d'action de masse

Critère d'équilibre : $\Delta_r G =$

On en déduit la loi d'action de masse (ou relation de Guldberg et Waage) :

$$\text{A l'équilibre } Q_r = \quad \text{avec l'expression de la constante d'équilibre } K^0(T) =$$

CE : Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.

4) Deuxième critère d'évolution :

Deuxième critère d'évolution : On compare le quotient de réaction à la constante d'équilibre

Si $Q_r < K^0(T)$ la réaction se fait dans le sens direct jusqu'à l'équilibre ou la consommation de l'un des réactifs.

CE : Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de Q_r et K^0 .

5) Influence de la température sur $K^0(T)$ - Relation de Van't Hoff

La constante d'équilibre ne dépend que de T

a) **Température d'inversion** T_i telle que $K^0(T_i) =$ ou $\Delta_r G^0(T_i) =$

Domaine d'équilibre autour de T_i :

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

CE : Citer et exploiter la relation de Van't Hoff.

Démo :

Lorsque la température augmente, la constante d'équilibre thermodynamique :

- pour une réaction endothermique $\Delta_r H^0 > 0$
- pour une réaction exothermique $\Delta_r H^0 < 0$

On peut intégrer la relation de Van't Hoff pour calculer la constante d'équilibre à une autre température T_2 si on connaît $K^0(T_1)$ et $\Delta_r H^0$

(CE) Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.

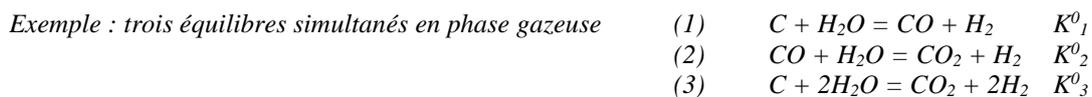
Exemple : Pour l'équilibre $N_2O_4 = 2 NO_2$, on donne $K^0(320K)=0,674$ et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0 = 57,0 kJ.mol^{-1}$. Déterminer $K^0(300K)$ dans l'approximation d'Ellingham.

6) Relation entre constantes d'équilibre

Soit un équilibre (3) dont l'équation bilan est la combinaison linéaire des équations bilans de deux équilibres (1) et (2) :

$$(3) = q(1) + r(2), \text{ alors } \Delta_r G_3^0 =$$

$$\text{d'où } K_3^0 =$$



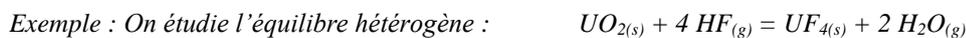
7) Composition chimique du système dans l'état final

a) Cas de l'équilibre chimique ou de la transformation totale

Rappel du critère d'évolution :

Si $Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i} < K^0(T)$ la réaction se fait dans le sens direct jusqu'à l'équilibre ou la consommation de l'un des réactifs.

CE : Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.



On maintient la température égale à $T = 700 K$ et la pression à $P = 1 \text{ bar}$.

On donne $K^0(700 K) = 6,8.10^4$.

- 1) Si on part de $n_1 = 1,0 \text{ mol}$ de UO_2 et de $n_2 = 1,0 \text{ mol}$ de HF , quelle sera la composition finale du système ?
- 2) Même question si $n_1 = 0,10 \text{ mol}$ de UO_2 et de $n_2 = 1,0 \text{ mol}$ de HF .

On peut calculer l'avancement $\xi = \frac{n_i - n_i(0)}{\nu_i}$ mais d'autres grandeurs peuvent être utilisées pour caractériser l'équilibre :

b) Taux de conversion d'un réactif τ et coefficient de dissociation α

- **Taux de conversion** (ou taux d'avancement) :

Def : Le **taux de conversion** d'un réactif est le rapport de la quantité de réactif ayant réagi, à la quantité initiale de celui-ci : $\tau = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$. C'est une grandeur sans dimension (intensive) pouvant varier entre 0 et 1.

Rem : Le taux de conversion est appelé taux d'avancement si le réactif est limitant.

Exemple : synthèse de l'ammoniac

- **Coefficient de dissociation :**

Lorsque l'un des réactifs se dissocie (cas d'un seul réactif), il peut être intéressant de calculer son **coefficient de dissociation** :

c'est le quotient de la quantité du réactif dissocié à un instant donné à sa quantité initiale : $\alpha = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$.

Exemple :

c) Rendement théorique à l'équilibre (ou rendement thermodynamique)

Le rendement théorique à l'équilibre d'une réaction mesure le rapport ρ de la quantité de produit obtenu à l'équilibre, à la quantité de produit qui se formerait si le réactif limitant était entièrement consommé.

Exemple : synthèse de l'ammoniac

II. Paramètres d'influence

1) Définition des paramètres d'influence (ou facteurs d'équilibre)

On appelle **paramètre d'influence (ou facteur d'équilibre)** tout paramètre d'un système physico-chimique en équilibre dont la variation entraîne une de l'état d'équilibre du système.

Ce sont

2 types :

- Les paramètres physiques : P et T
- Les paramètres de composition des différentes phases du système : fractions molaires de chaque phase ou pressions partielles pour les gaz ou concentrations en solution

2) Cas de la pression et de la température

CE : Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

- **La pression est un facteur d'équilibre si (et seulement si) $\Delta_r n(\text{gaz}) \neq 0$**
(s'il y a variation du nombre de moles de gaz) car alors elle apparaît dans l'expression du quotient de réaction

Exemple 1 : $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Exemple 2 : $2 \text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

- **La température est un facteur d'équilibre, sauf si la réaction est** $(\Delta_r H^0 = \quad)$
car alors K^0 ne dépend pas de T

3) Nombre de degré de liberté d'un système en équilibre chimique (variance)

Le nombre de degrés de liberté (ou la **variance** V) d'un système en équilibre chimique est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il faut et il suffit de fixer pour définir un état d'équilibre du système.

Si on essaie d'en fixer arbitrairement plus il peut y avoir rupture d'équilibre.

Rem : Tous les degrés de liberté ne sont pas facteurs d'équilibre



III. Optimisation d'un procédé chimique

CE : Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

1) Objectifs

L'un des soucis des industriels est l'obtention d'un rendement élevé pour minimiser le coût de production.

- La **thermodynamique** va permettre de prévoir ce **rendement théorique** et d'identifier les conditions opératoires qui permettent d'espérer un rendement maximal (ou une fraction molaire maximale en produit formé). Plusieurs paramètres sont à optimiser : P , T , la composition du mélange réactionnel initial.
- Mais ce rendement ne sera pas toujours atteint si la réaction est trop lente. Il faudra donc faire un **compromis entre la thermodynamique et la cinétique**. En général la vitesse de la réaction augmente avec la température. On choisit donc souvent une température plus élevée que celle que prévoit la thermodynamique. Mais on peut aussi améliorer la cinétique par l'utilisation d'un catalyseur.
- Le coût des installations est aussi un critère important. Pour diminuer la dimension des bâtiments, on peut choisir de travailler à pression plus élevée même si cela diminue le rendement thermodynamique.
- L'aspect écologique doit aussi être pris en compte. Il faut minimiser la formation de produits polluants et recycler les produits secondaires formés.

2) Déplacement ou rupture d'équilibre

a) Définitions

Considérons un système physico-chimique en équilibre, la modification d'un paramètre d'influence peut provoquer :

- Un déplacement d'équilibre : le système conserve sa nature et on atteint un nouvel état d'équilibre
- Une rupture d'équilibre : l'un des constituants du système disparaît (ce peut être un bon moyen d'optimiser le rendement)

b) Cas d'une rupture d'équilibre

Si le système étudié a seulement 0 ou 1 degré de liberté, quand on modifie un paramètre d'influence les autres étant fixés (modifier P à T fixé ou modifier T à P fixé...) alors il y a

Intérêt industriel : la réaction est alors totale !

Exemple de l'oxydation du fer : $2Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2FeO_{(s)}$ si on impose $P(O_2) > P_{eq}(O_2)$

c) Principe historique de modération

Le Châtelier a posé en 1888 le principe de modération : **toute modification d'un paramètre d'influence (facteur d'équilibre) entraîne une évolution dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance**, vers un nouvel état d'équilibre qui n'est pas toujours atteint (dans le cas d'une rupture d'équilibre).

d) Méthode d'étude : Comparer Q_r à $K^0(T)$ ou calculer le signe de $\Delta_r G$

Les lois de « déplacement des équilibres » sont hors programme, il faut justifier à chaque fois le sens d'évolution :

- Une modification de T modifie la constante d'équilibre $K^0(T)$. Le quotient de réaction Q_r n'a pas encore varié. La nouvelle valeur de $K^0(T)$ permet de déduire le sens d'évolution : le quotient de réaction Q_r cherche à rejoindre cette nouvelle constante $K^0(T)$.
- Une modification de P ou de la composition (supposés facteurs d'équilibre) modifie le quotient de réaction Q_r mais ne modifie pas la constante d'équilibre à T fixée. Il y a évolution dans le sens où Q_r cherche à rejoindre $K^0(T)$ ou dans le sens où $\Delta_r G < 0$.

3) Optimisation des paramètres physiques P et T

a) Influence de la température (à P constante)

- Justification obligatoire :

- Conclusions :

- **Loi de modération : loi de Van't Hoff** (hors programme donc justification obligatoire mais très utile) :
Une élévation de température (à P constante) provoque un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens
- **Optimisation d'une synthèse : Une réaction endothermique est favorisée par**

Exemple : Synthèse de l'ammoniac $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2 NH_{3(g)} \quad \Delta_r H^0 = -92 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Compromis industriel : T entre 350°C et 500°C et utilisation d'un catalyseur

b) Influence de la pression (à T constante)

- Justification obligatoire :

- Conclusions :

- **Loi de modération : loi de Le Châtelier** (hors programme donc justification obligatoire mais très utile):
Une élévation de pression (à T constante) provoque un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens d'une
- **Optimisation d'une synthèse : Une réaction au cours de laquelle il y a diminution du nombre de moles de gaz est favorisée par**

Exemple: Synthèse de l'ammoniac

Choix industriel : $P = 80$ à 300 bars

Si P est trop élevée cela augmente le coût de l'installation.

4) Optimisation des paramètres chimiques

- a) **Influence de l'ajout d'un constituant inactif** (qui ne prend pas part aux réactions chimiques)
Ajout isotherme et isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse

Seul le nombre de moles total de gaz n_{tot} varie. Il faut donc exprimer Q_r en fonction des n_i , de n_{tot} et de la pression totale P . Le système évolue dans le sens d'une augmentation de la quantité globale de gaz.

Exemple : influence de l'ajout de O_2 sur la synthèse de l'ammoniac

b) Influence de l'ajout d'un constituant actif

i. Ajout d'un constituant actif à l'état condensé pur

Evolution :

ii. Ajout isotherme et isobare d'un constituant actif en phase gazeuse

Il y a augmentation de la quantité n_i du constituant ajouté et du nombre de moles n_{tot} total de gaz.

Les deux influences sont antagonistes, il n'y a pas de conclusion générale.

Il faut exprimer Q_r en fonction des n_i et du nombre de moles total de gaz n_{tot} (et des constantes $P...$)

Exemple : Synthèse de l'ammoniac

iii. Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel

On cherche souvent à maximiser la fraction molaire de produit souhaité (mais on peut aussi maximiser le taux de conversion ou le rendement, il faut respecter l'énoncé)

Exemple : Synthèse de l'ammoniac à $P = 200\text{bar}$ et $T = 450^\circ\text{C}$

