

ThCh-3 : Équilibre chimique - Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique

I	Équilibre et évolution d'un système chimique	3
I.1	Critère d'évolution et équilibre	3
I.2	Influence de la température sur K°	5
I.3	Relation entre constantes d'équilibre	5
I.4	Composition chimique du système dans l'état final (Révisions)	7
II	Paramètres d'influence	7
II.1	Définition	7
II.2	Cas de la pression et de la température	7
II.3	Nombre de degré de liberté d'un système à l'équilibre chimique	9
III	Optimisation d'un procédé chimique	9
III.1	objectifs	9
III.2	Déplacement ou rupture d'équilibre	11
III.3	Optimisation des paramètres physiques P et T	13
III.4	Optimisation des paramètres chimiques	15

Chapitre ThCh-3

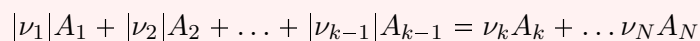
Équilibre chimique - Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique

I Équilibre et évolution d'un système chimique

I.1 Critère d'évolution et équilibre

Définition n°1 Enthalpie libre de réaction

Soit la réaction chimique suivante



On définit l'enthalpie libre de réaction comme

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r) \quad \text{avec} \quad Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad \text{et} \quad \Delta_r G^\circ(T) = \sum_i (\nu_i \mu_i^\circ(T))$$

avec Q_r le quotient de réaction et $\Delta_r G^\circ(T)$ l'enthalpie libre standard de réaction.

Démonstration

1. Établir la relation entre $\Delta_r G$ et Q_r .

Définition n°2 Critère d'évolution - Équilibre

Une réaction à P et T constantes se fait dans le sens **direct** Ssi $\Delta_r G < 0$, i.e. $Q_r < K^\circ$.
Le système est à l'**équilibre** si $\Delta_r G = 0$, soit

$$Q_r = K^\circ(T) \quad \text{avec} \quad K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$$

C'est la loi d'action de masse (ou relation de Guldberg et Waage).

Démonstration

1. Rappeler le signe de la différentielle dG . En déduire le signe de $\Delta_r G \cdot d\xi$.
2. Conclure sur le critère d'évolution.
3. Établir alors la loi d'action de masse.
4. Établir alors le critère d'évolution sous sa forme vue en MPSI.

I.2 Influence de la température sur K°

Définition n°3 Température d'inversion

On appelle température d'inversion T_i la température telle que

$$K^\circ(T_i) = 1 \quad \text{soit} \quad \Delta_r G^\circ(T_i) = 0$$

Définition n°4 Relation de Van't Hoff

L'évolution de la constante d'équilibre K° par rapport à la température T est donnée par la relation de Van't Hoff

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

On en déduit que

- $K^\circ(T)$ croît avec la température pour une réaction endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$;
- $K^\circ(T)$ décroît avec la température pour une réaction exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$

Démonstration

1. Rappeler l'expression de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. En déduire l'expression de $\ln(K^\circ)$.
2. En déduire la loi de Van't Hoff.

Application n°1 : Détermination de $K^\circ(T)$

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

Pour l'équilibre $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$, on donne

$$K^\circ(320 \text{ K}) = 0,674 \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ = 57,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

1. Sans calcul, la température d'inversion est-elle inférieure ou supérieure à $T_1 = 320 \text{ K}$?
2. Déterminer $K^\circ(300 \text{ K})$. On se placera dans l'approximation d'Ellingham.
3. Déterminer la température d'inversion.

I.3 Relation entre constantes d'équilibre

Définition n°5 Combinaison d'équations chimiques

Soit une équation chimique (E_3) combinaison linéaire d'équations (E_1) et (E_2) :

$$(E_3) = \alpha_1(E_1) + \alpha_2(E_2) \quad \text{alors par la loi de Hess} \quad \Delta_r G_3^\circ = \alpha_1 \Delta_r G_1^\circ + \alpha_2 \Delta_r G_2^\circ,$$

ce qui revient à écrire

$$K_3^\circ = (K_1^\circ)^{\alpha_1} \times (K_2^\circ)^{\alpha_2}$$

I.4 Composition chimique du système dans l'état final (Révisions)

La détermination de l'état final a été traitée en MPSI. L'état final est

- soit un état d'équilibre, alors $Q_{\text{eq}} = K^\circ$ et l'avancement est tel que $\xi_{\text{eq}} < \xi_{\text{max}}$;
- soit une rupture d'équilibre, et donc la réaction est totale $\xi_f = \xi_{\text{max}}$.

On rappelle que l'avancement d'une réaction peut être décrit par

- l'avancement molaire ξ ;
- l'avancement volumique $x = \xi/V$;
- le coefficient de dissociation $\alpha = \frac{n(0) - n(t)}{n(0)}$ dans le cas d'une réaction avec un seul réactif ;
- le taux de conversion $\tau = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$ dans le cas d'une réaction avec plusieurs réactifs.

Définition n°6 Rendement théorique à l'équilibre

Le rendement théorique à l'équilibre (ou rendement thermodynamique) 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.

II Paramètres d'influence

II.1 Définition

Définition n°7 Paramètres d'influence

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

Ce sont les paramètres qui modifient le quotient de réaction Q_r (pression, composition) ou la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ (température).

On les classe en 2 types de paramètre d'influence :

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

II.2 Cas de la pression et de la température

Définition n°8 Pression comme paramètre d'influence

La pression est un paramètre d'influence s'il apparaît dans l'expression du quotient de réaction, i.e. si la variation du nombre de moles de gaz est non nulle :

$$\Delta\nu_{\text{gaz}} = \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i \neq 0$$

Application n°2 : Dissociation de PCl_5

Soit la réaction suivante $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

1. Exprimer le quotient de réaction. Dépend-il de la pression totale P de la phase gazeuse ? Commenter.

Application n°3 : Dissociation de HI

Soit la réaction suivante $2\text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$.

1. Exprimer le quotient de réaction. Dépend-il de la pression totale P de la phase gazeuse ? Commenter.

Définition n°9 Température comme paramètre d'influence

La température est un paramètre d'influence si la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ n'est pas une constante de T , donc si la réaction n'est pas athermique ($\Delta_r H^\circ = 0$).

II.3 Nombre de degré de liberté d'un système à l'équilibre chimique**Définition n°10 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.

Remarque : Les paramètres intensifs sont P , T , x_i .

Méthode :

- Pour chaque constituant physico-chimique, il faut connaître x_i , T et P . S'il y a n constituants, il faut connaître $X = n + 2$ paramètres intensifs pour décrire le système à l'équilibre.
- On liste les Y relations entre les paramètres intensifs à l'équilibre :
 - loi d'action de masse pour chaque équation chimique ;
 - $\sum x_i = 1$ pour chaque phase
- la variance vaut $v = X - Y$.

Application n°4 : Exemples de calcul de variance

1. Déterminer la variance d'un système siège de la réaction $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Commenter.
2. Faire de même pour la réaction $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

III Optimisation d'un procédé chimique**III.1 objectifs**

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

- 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.

III.2 Déplacement ou rupture d'équilibre

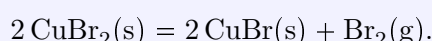
Définition n°11 Déplacement ou rupture d'équilibre

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 ($\xi_{\text{eq}} < \xi_{\text{max}}$ et $Q_{\text{eq}} = K^\circ(T)$) ;
- une rupture d'équilibre : l'un des constituants du système disparaît (ce peut être un bon moyen d'optimiser le rendement) alors $x_f = x_{\text{max}}$.

Application n°5 : Rupture d'un équilibre hétérogène

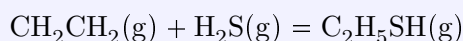
Soit la dissociation du bromure cuivrique



1. Déterminer la variance dans le cas général, puis dans le cas où on part à l'état initial de $\text{CuBr}_2(\text{s})$, et enfin si on fixe la température à 550 K. Interpréter.
2. L'équilibre étant réalisée à $T = 550 \text{ K}$, on mesure la pression à l'équilibre $P_{\text{eq}} = 510 \text{ mmHg}$. Que se passe-t-il si l'on produit à température fixée une détente imposant $P = 300 \text{ mmHg}$.

Application n°6 : Synthèse industrielle de l'éthanethiol

L'éthanethiol peut être obtenu industriellement par réaction entre le sulfure de dihydrogène et l'éthène en phase gazeuse, dans un réacteur maintenu à 200°C sous une pression de 1 bar en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . L'équation bilan de la réaction étudiée est



Données à 298 K :

Espèces chimiques	$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}(\text{g})$
$\Delta_r H^\circ$ en kJ mol^{-1}	52,4	-20,6	-37,4
S_m° en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	219,3	205,8	286,0

On prendra pour la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction K° à la température $T = 200^\circ\text{C}$. On se placera dans l'approximation d'Ellingham.
2. Déterminer la variance du système dans le cas où l'équilibre est réalisé en partant d'éthène et de sulfure de dihydrogène dans des proportions stoechiométriques. Commenter.
3. Le mélange initial contient $n(\text{CH}_2\text{CH}_2) = n(\text{H}_2\text{S}) = n_0$. Déterminer le taux de conversion τ de l'éthène en éthanethiol à $T = 200^\circ\text{C}$, sous une pression de 1,00 bar.

Définition n°12 Principe de modération et méthode

Le Châtelier a posé en 1888 le principe de modération : toute modification d'un paramètre d'influence 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).

On appliquera la méthode suivante :

- Une modification de T modifie la constante d'équilibre $K^\circ(T)$. Le quotient de réaction Q_r n'ayant pas encore varié, la nouvelle valeur de $K^\circ(T)$ permet de déduire le sens d'évolution : le quotient de réaction Q_r cherche à rejoindre cette nouvelle constante $K^\circ(T)$.
- 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 $K^\circ(T)$ ou dans le sens où $\Delta_r G < 0$.

Remarque : Il faudra systématiquement justifier le sens d'évolution du système par application de la loi de modération.

III.3 Optimisation des paramètres physiques P et T **Définition n°13** Influence de T à P constante

Une **élévation de température** à pression constante provoque un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le **sens endothermique**.

Une réaction endothermique est donc favorisée par les hautes températures.

Démonstration

On considère une réaction à l'équilibre, puis on augmente la température.

1. Montrer que si la réaction est endothermique, alors la réaction va se déplacer dans le sens direct.

Définition n°14 Influence de P à T fixée

Une **élévation de la pression** à température constante provoque un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le **sens d'une diminution de la quantité globale de gaz** du système. C'est la loi de Le Châtelier (HP).

Une réaction au cours de laquelle il y a diminution du nombre de moles de gaz est favorisée par une pression élevée.

Démonstration

On considère une réaction à l'équilibre, puis on augmente la pression à T fixée.

On note

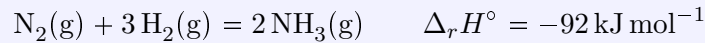
$$\Delta \nu_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_{i,\text{gaz}}$$

la somme des coefficients algébriques ν_i des espèces gazeuses de la réaction considérée.

1. Exprimer le quotient de réaction en fonction, entre autres, de $\Delta \nu_{\text{gaz}}$.
2. En déduit l'effet d'une augmentation de la pression à température constante en partant d'un état d'équilibre.

Application n°7 : Synthèse de l'ammoniac

On considère la synthèse de l'ammoniac selon la réaction



Selon le procédé Haber-Bosch, la synthèse se fait à une température entre 400 °C et 500 °C sous une pression de l'ordre de 250 bar et en présence d'un catalyseur.

1. Commenter le choix de température.
2. Commenter le choix de pression.

III.4 Optimisation des paramètres chimiques

On va discuter ici de l'ajout d'un constituant actif (présent dans la réaction considérée) ou inactif (composant spectateur). À chaque fois, il faudra justifier l'évolution du système en comparant Q_r à K° .

Définition n°15 Ajout isotherme et isobare d'un constituant inactif en phase gazeuse

Par ajout d'un composant gazeux inactif, on augmente le nombre de moles total de gaz. En exprimant Q_r en fonction de n_i , n_{tot} et de la pression totale P , on montre que le système évolue dans le sens d'une augmentation de la quantité globale de gaz actifs.

Remarque : Pour l'ajout d'un composant actif à T et P fixées, il n'y a pas de règle universelle. Il faudra regarder l'évolution de Q_r .

Application n°8 : Synthèse de l'ammoniac

1. Étudier l'influence de l'ajout de O_2 sur la synthèse de l'ammoniac à P et T fixées.
2. À partir d'un état d'équilibre, on ajoute de l'ammoniac à T et P fixées. Comment évolue le système ?
3. À partir d'un état d'équilibre, on ajoute du diazote à T et P fixées. Comment évolue le système ?

Remarque : On peut chercher à maximiser la fraction molaire de produit souhaité (mais on peut aussi maximiser un taux de conversion, il faut respecter l'énoncé). Dans ce cas, on fera une étude de fonction adaptée.