

Optimisation d'un procédé chimique

(1)

Élément imposé: Protocole pour étudier l'influence de T° ou P sur le déplacement d'un équilibre

Niveau: MP

Prérequis: Notion sur l'équilibre chimique avec la thermodynamique (ΔG).

Introduction: Une partie des objectifs de la chimie = synthèse ou production d'espèces chimiques (industrie ou laboratoire).

- Il faut trouver des conditions opératoires pour effectuer ces transformations dans des conditions optimales et de manière efficace. Par exemple, un industriel veut minimiser le coût de revient par unité de quantité de matière produite.

- Ici, nous allons deux moyens d'optimiser thermodynamiquement un procédé chimique : par modification de K_T° ou de Q .

réduction des ions nitrates en monoxyde d'azote:



oxydation du cuivre:

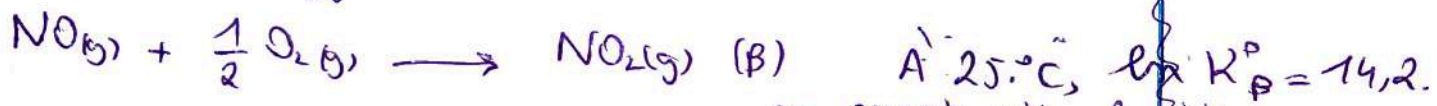


Donc la réaction totale est



Et $\Delta_r G_a = 6F(E_2^\circ - E_1^\circ) = -RT \ln K_a^\circ$. À 25°C, $\ln K_a^\circ = 145$.

Puis le monoxyde d'azote s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote au contact du dioxygène:



Ensuite on remplit la seringue du gaz ^{en ayant retiré le piston} (un bout a été fermage avec ferre) et on repositionne rapidement le piston. La seringue permet d'être à l'abri.

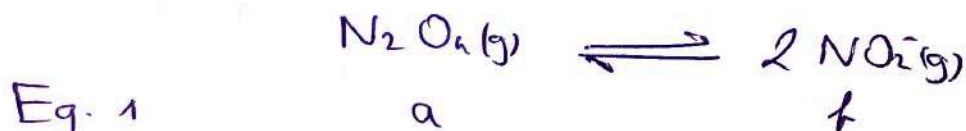
Sécurité: Oxydes d'azote = oxydants puissants. Gaz irritant (yeux, nez) à une limite supérieure à 50 ppm + acide nitrique \Rightarrow danger \Rightarrow flux en coton, lunettes de protection et gants en nitrile. + manipulation sous hotte.

3. Étude thermodynamique: Les du remplissage de la seringue, l'équilibre s'établit rapidement à la T° de la pièce T. La préparation des deux gaz à l'éq. est déterminée par K_T° .

On soumet le système à une petite perturbation qui fait passer la T° de T à T+dT et la pression de P à P+dP. On a aussi

$$a \rightarrow a+da \quad \text{et} \quad b \rightarrow b+db$$

Mais $da = -d\mathcal{G}$ et $db = 2d\mathcal{G}$. On a le tableau d'avancement suivant



Pour l'équilibre 1, $K_T^\circ = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ} = \frac{f^2}{a n} \frac{P}{P^\circ}$

avec $n = a + b$ la quantité de matière totale en gaz.

$$\left(P_{\text{NO}_2} = \frac{f}{n} P \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{a}{n} P. \right)$$

Donc en prenant la différentielle logarithmique de la dernière expression, on a

$$\frac{dK_T^\circ}{K_T^\circ} = \frac{2df}{f} - \frac{da}{a} - \frac{dn}{n} + \frac{dP}{P}$$

Or $da = -d\gamma$, $db = 2d\gamma$, $dn = da + db = d\gamma$ donc

$$\boxed{\frac{dK_T^\circ}{K_T^\circ} = \lambda d\gamma + \frac{dP}{P}} \quad \text{avec } \lambda = \frac{4}{f} + \frac{1}{a} - \frac{1}{n} > 0 \text{ car } \begin{matrix} n > a \\ n > b \end{matrix}$$

II Optimisation des paramètres intensifs T et P

1. Influence de la température à pression constante

Expérience: On plonge la seringue remplie de gaz dans un mélange eau / glace (à 0°C). On ne bloque pas le piston afin d'avoir une pression constante. On observe un éclaircissement du contenu de la seringue.

On plonge ensuite la seringue dans un bain d'eau chaude (60°C). La couleur devient plus foncée.

Interprétation: Dans le mélange eau / glace, on a donc déplacé l'équilibre dans le sens de la formation de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ incolore. Dans l'eau chaude, on a déplacé l'équilibre dans le sens de la formation de $\text{NO}_2(\text{g})$.

Ceci est en accord avec les calculs précédents et la loi de Van't Hoff. En effet, on a P constant donc

$$\frac{dK_T^\circ}{K_T^\circ} = \lambda d\gamma.$$

et par la loi de Van't Hoff

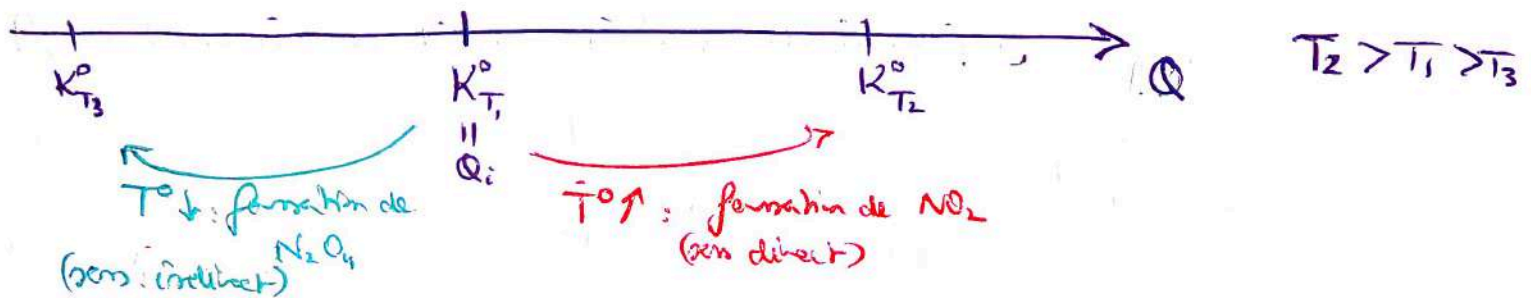
(5)

$$\frac{d \ln K_T^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \frac{d K_T^\circ}{K_T^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

Donc $d \ln K_T^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$. Or la réaction de décomposition de

N_2O_4 en NO_2 est endothermique : $\Delta_r H^\circ = 75,6 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$.

Donc $d \ln K_T^\circ$ est du signe de dT : si T augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation de NO_2 . (avec schéma)



Req : Si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique), K_T° diminue avec T .

Conclusion : Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

2. Influence de la pression à température constante

Expérience : On enfonce rapidement le piston de la seringue. La couleur devient plus foncée puis s'éclaircit.

Interprétation : En comprimant rapidement le piston, on peut, en première approximation, considérer que la transformation est isotherme. Seule P varie.

La couleur du système est plus foncée car la concentration en $NO_2(g)$ augmente rapidement mais à ce stade, le système n'est plus à l'équilibre.

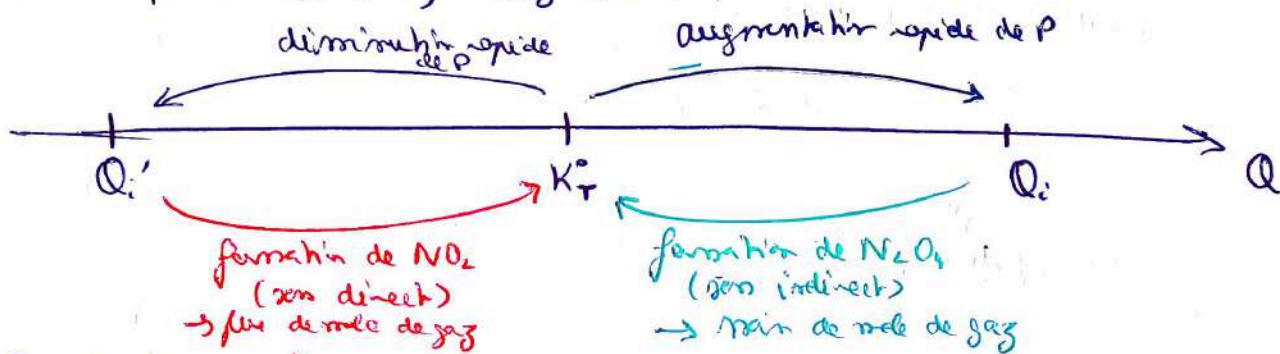
Si on attend qq secondes, un nouvel équilibre s'établit à la nouvelle pression et à la température de la pièce. On observe un éclaircissement du

⑥

Ceci est en accord avec la formule du II-2). En effet, comme K_T^0 ne dépend que de T , $dK_T^0 = 0$ donc

$$d\gamma = -\frac{1}{\lambda} \frac{d\rho}{\rho}$$

Done pour $dP > 0$, $dY < 0$.



Conclusion: À température constante, une augmentation de la pression totale déplace un équilibre dans le sens de la disparition de quantité de matière en phase gazeuse. Et une diminution de la pression totale

" " " " " " formation " "

Toute perturbation appliquée à un système à l'équilibre chimique entraîne un déplacement de l'équilibre dans un sens qui s'oppose à la perturbation.

3. Principe de modération de Le Chatelier

Il s'agit d'un minute de médiation qui déduit l'existence de l'équilibre comme s'opposent aux contraintes que l'on cherche à exercer sur un système physico-chimiques.

Si on cherche à augmenter la pression d'un système physico-chimique

Il faut un apport de transfert thermique. S'il existe un équilibre une diminution du volume

chimique, celui-ci se déplace dans le sens endothermique
et l'effet effectivement obtenu est une augmentation de température plus
faible que celle qui aurait été observée en l'absence de l'équilibre.

(7)

~~Dans un tube, on ajoute de la solution saturée de NaCl jusqu'à obtenir une solution vert pâle \Rightarrow on obtient plus de $[CuCl_4]^-$.~~

$$\underset{\text{flav. säure}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})}} + 4 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \underset{\text{vert. pommee}}{[\text{CuCl}_4]^{2-}_{(\text{aq})}} + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
$$Q = \frac{[\text{CuCl}_4]^{2-} (c^\ominus)^4}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot [\text{Cl}^-]^4} \stackrel{\text{eq}}{=} K_T^\ominus$$

on ajoute de l'eau
dans le térmomètre

Diagram illustrating the formation of $[CuCl_4]^{2-}$ and $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ complexes from Cu^{2+} and Cl^- ions.

The diagram shows a horizontal axis representing the concentration of Cl^- ions. The axis is labeled Cl^- at the right end. A point K_T^0 is marked on the axis. To the left of K_T^0 , the concentration is Cl_i . To the right of K_T^0 , the concentration is Cl_i' .

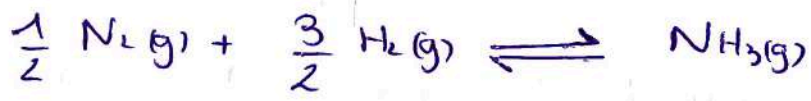
Arrows indicate the following processes:

- A red arrow points from Cl_i to K_T^0 , labeled "formation de $[CuCl_4]^{2-}$ (non direct)".
- A blue arrow points from Cl_i' to K_T^0 , labeled "formation de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (non indirect)".
- A purple arrow points from Cl_i to Cl_i' , labeled "ajout de Cl^- ".
- A purple arrow points from Cl_i' to Cl_i , labeled "élimination de Cl^- ".

Avec ces deux exemples, on retrouve le principe de médiation de Le Châtelier.

Conclusion: Nous avons vu ici différents paramètres (T° , P , ajout / élimination de réactifs) qui influencent l'équilibre chimique. Nous aurions aussi pu regarder l'influence de la composition initiale du mélange réactionnel. Ceci peut s'interpréter à l'aide du principe de modération de Le Chatelier.

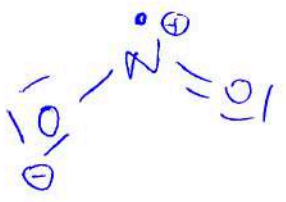
Évidemment, nous n'avons vu ici que le facteur thermodynamique pour optimiser un procédé chimique mais la cinétique est aussi importante. Par exemple, pour la synthèse de NH_3 ,



on travaille à haute pression (entre 200 et 1000 bars) ce qui favorise la formation de NH_3 et à haute température ^(400°C) malgré le caractère exothermique de la réaction pour favoriser la vitesse de réaction. Les hautes pressions favorisent aussi la vitesse de réaction. On utilise aussi un catalyseur en phase solide à base de fer.

Bibliographie:

- Tout-en-un chimie MP/MP* - PT/PT*, Durand (2022), chap. 4
- BUP n° 879, cahier n° 1, Décembre 2005, pp 1173 - 1179
- Épreuves orales de chimie, F. Portier - De Burlet pp 67-69.



radicaux ajouts relativement stables