

## Optimisation d'un procédé chimique

### PC / PSI

Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre physico-chimique : variance, nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.

Optimisation d'un procédé chimique :

- par modification de la valeur de  $K^\circ$ ;
- par modification de la valeur du quotient réactionnel.

Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique.

Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.

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

**Approche documentaire** : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.

## Variance $\nu$ d'un système à l'équilibre

### Définition

C'est le nombre de paramètres intensifs indépendants minimum à connaître pour décrire l'état final du système

### Calcul

$$\begin{aligned}\nu &= (\text{nombre paramètres intensifs total}) - (\text{nombre de relations qui les lient}) \\ &= N - R\end{aligned}$$

*Calculer la variance d'un système formé de  $N_{2(g)}$ ,  $H_{2(g)}$  et  $NH_{3(g)}$  à l'équilibre dans les deux cas suivants*

*a) EI : composition quelconque*

*b) EI :  $N_2$  et  $H_2$  dans les proportions stœchiométriques*

*Equation de la réaction qui se produit :  $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2 NH_{3(g)}$*

### Et si on impose plus de $\nu$ paramètres intensifs indépendants ?

Le système mathématique qui permet de déterminer les paramètres intensifs dans l'état final peut ne pas avoir de solution.

Le système chimique final sera alors physicochimiquement différent du système chimique initial.

On dit qu'il y a **rupture d'équilibre**.

exemple : chgt d'état du corps pur

**$\nu$  est donc le nombre de degrés de liberté du système**

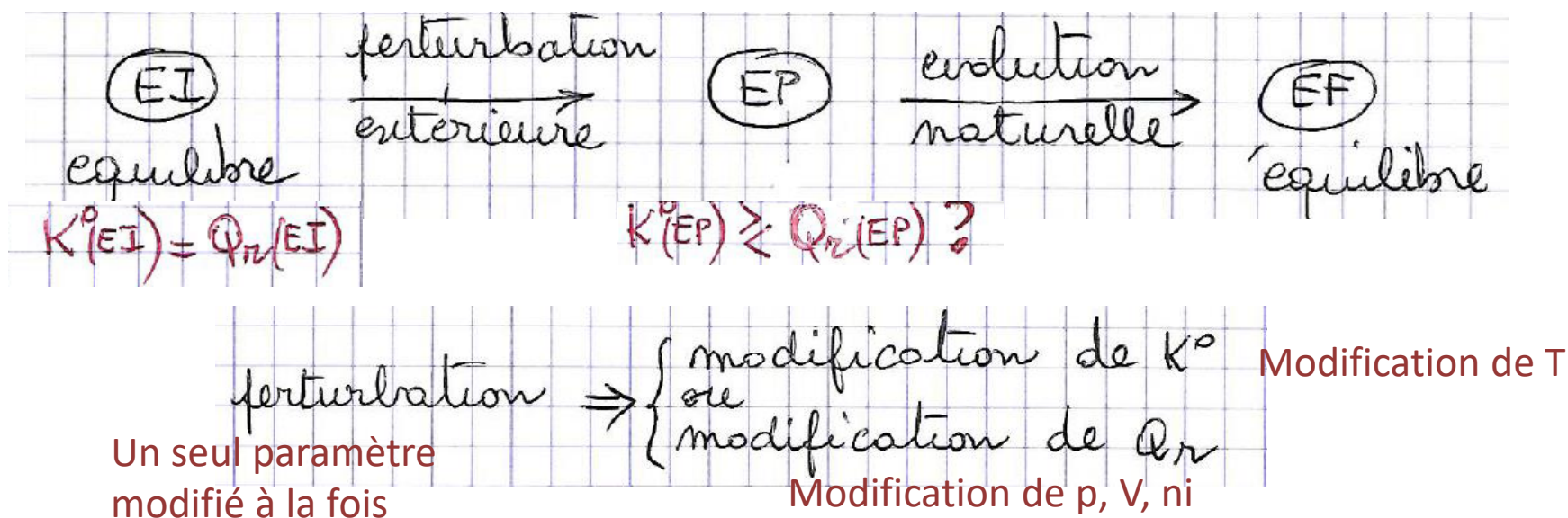
**Déplacer un équilibre**, c'est imposer une contrainte au système qui l'amène d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre de même nature physicochimique.

**Facteur d'équilibre**, c'est un paramètre intensif dont la modification déplace l'équilibre

## Loi de modération

"Lorsqu'une perturbation extérieure d'un système en équilibre provoque une évolution vers un autre état d'équilibre de même nature, l'évolution s'oppose à cette perturbation et en modère les effets".

## Principe de l'étude du déplacement d'équilibre



## Déplacement par modification de T

$$Q_r(EP) = Q_r(EI)$$

## Loi de Van'T Hoff

Traduction de la loi de modération

Toute augmentation (*diminution*) de température, à composition et p constantes, déplace l'équilibre dans le sens endothermique (*exothermique*).

## Relation de Van'T Hoff (sous forme dérivée)

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

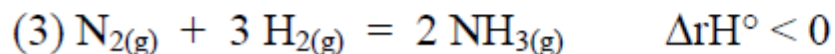
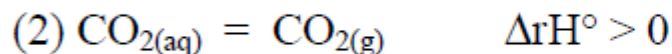
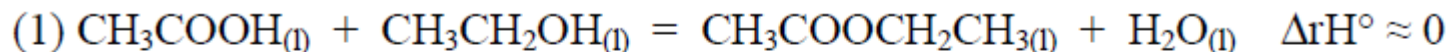


## Relation de Van'T Hoff (sous forme intégrée)

Si on néglige l'influence de T sur l'enthalpie standard de réaction, on a :

$$\ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) - \Delta_r H^\circ / R (1/T_2 - 1/T_1)$$

## Exemples



Pollution thermique de l'eau

### Déplacement par modification de pression

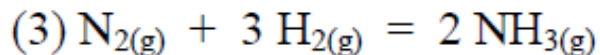
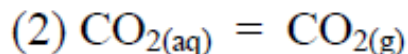
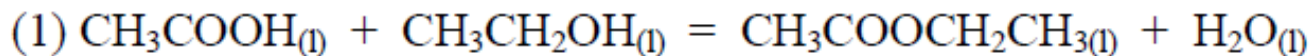
$$K^{\circ}(\text{EP}) = K^{\circ}(\text{EI})$$

#### Loi de Le Chatelier

Traduction de la loi de modération

Toute augmentation (*diminution*) de pression, à T et composition constantes, déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution (*augmentation*) du nombre total de moles gazeuses.

#### Exemples



*Retrouver les conclusions de la loi de modération par l'analyse de  $Q_r$  au cas par cas*

## Addition de solvant à T constante (dilution de la solution)

### Loi de dilution de Oswald

$$K^{\circ}(\text{EP}) = K^{\circ}(\text{EI})$$

La dilution d'un acide faible augmente sa dissociation.



*Démonstration par l'analyse de Qr*

De façon plus générale

Traduction de la loi de modération ????

$$Q = \left(\frac{1}{V}\right)^{\sum_{\text{soluté}} \nu_i} \times \prod_{\text{soluté}} \left(\frac{m_i}{c^{\circ}}\right)^{\nu_i} \times \prod_{\text{autre}} a_j^{\nu_j} = \left(\frac{1}{V}\right)^{\sum_{\text{soluté}} \nu_i} \times c \bar{e}$$

L'addition de solvant (dilution) à T constante, déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre total de moles de solutés.

**Conséquence** : réalisation de témoin

- Autres influences qualitativement



## Addition d'un soluté $A_k$ à T et V constants

$A_i$  est un constituant actif  $\Leftrightarrow A_i$  participe à la réaction chimique ( $\nu_i \neq 0$ )

Traduction de la loi de modération ???

$A_i$  est un constituant inactif ou inerte  $\Leftrightarrow A_i$  ne participe pas à la réaction chimique ( $\nu_i = 0$ )

L'addition (*élimination*) d'un soluté actif, à T et V constants, déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation (*formation*).

L'addition d'un soluté inactif, à T et V constants, est sans effet sur l'équilibre.

$$Q = \left(\frac{1}{V}\right)^{\sum_{\text{solute}} \nu_i} \times \prod_{\text{solute}} \left(\frac{m_i}{c^\circ}\right)^{\nu_i} \times \prod_{\text{autre}} a_j^{\nu_j}$$

**Exemple** : estérification (cf TP)

déplacement d'un équilibre par la présence d'un autre équilibre

## Démonstration

A lire seul

$$Q = \prod_{\text{soluté}} \left( \frac{c_i}{c^0} \right)^{\nu_i} \times \prod_{\text{autre}} a_j^{\nu_j} = \prod_{\text{soluté}} \left( \frac{m_i}{c^0 \cdot V} \right)^{\nu_i} \times \prod_{\text{autre}} a_j^{\nu_j}$$

si  $\nu_k = 0$  (réactif inactif) alors  $Q$  est indépendant de  $n_k$   
 dc  $Q(EP) = Q(EI)$   
 soit PAS de DÉPLACEMENT d'équilibre

si  $\nu_k \neq 0$  (réactif actif) alors  $Q = n_k^{\nu_k} \times \text{cte}$

$Q$  = fonction  $\nearrow$  de  $n_k$  si  $\nu_k > 0$

$Q$  = fonction  $\searrow$  de  $n_k$  si  $\nu_k < 0$

addition d'un réactif ( $\nu_k < 0$ )  $\Rightarrow Q(EP) < Q(EI) = K^0$   
 $\Rightarrow$  évolution  $\xrightarrow{1}$

addition d'un produit ( $\nu_k > 0$ )  $\Rightarrow Q(EP) > Q(EI) = K^0$   
 $\Rightarrow$  évolution  $\xleftarrow{2}$

## Addition d'un gaz inactif $A_k$ à T et p ou V constants

Analyse du problème ...

Traduction de la loi de modération ????

$$Q = \prod_{\text{gaz}} \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i^\circ} \prod_{\text{autre}} a_j^{\nu_j^\circ}$$

avec  $p_i = n_i \frac{RT}{V}$  ou  $p_i = \frac{n_i}{N_g} p$

Actifs et  
inactifs

$$N_g = \sum_{\text{gaz}} n_j$$

à  $V = \text{cte}$ , l'addition de  $A_k$  ne modifie pas les  $p_i$

L'addition d'un gaz inactif, à T et V constants, est sans effet sur l'équilibre.

à  $p = \text{cte}$ , l'addition de  $A_k$  contribue à diminuer toutes les  $p_i$  = la phase gazeuse est DILUÉE.

L'addition de gaz inactif à T et p constantes, déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre total de moles gazeuses.

## Addition d'un gaz actif à T et p ou V constants

### À T et V constants

Pas d'effet de dilution de la phase gazeuse

L'addition (*élimination*) d'un gaz actif, à T et V constants, déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation (*formation*).

### A T et p constantes

L'addition du gaz provoque la dilution de la phase gazeuse !!!!

L'effet de dilution et l'effet de consommation se superposent ...

### Exemples

$\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)}$  : effet d'un excès de  $\text{N}_{2(g)}$  à T et p fixées ??

$\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$  : effet d'un excès de  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  à T et p fixées ??

## POUR CONCLURE

La loi de modération correctement interprétée permet de conclure

En cas de doute (ou si c'est demandé) .... Exprimer  $Q_r$  et analyser sa dépendance au facteur d'équilibre considéré