Chapitre IV :
Variance et optimisation d'un procédé chimique

Plan :

****

I- Variance d'un système à l'équilibre 2

1- Définition de la variance 2

2- Exemples de calcul direct de variance 2

II- Optimisation d'un procédé chimique 5

1- Principe de modération de Le Chatelier 5

2- Influence de la température à pression et composition constantes 6

3- Influence de la pression à température et composition constantes 7

3- Ajout d'un constituant inactif 9

4- Ajout d'un constituant actif 10

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

Chapitre IV :
Variance et optimisation d'un procédé chimique

Le but de ce chapitre est d'étudier l'***influence*** des ***paramètres physiques intensifs*** tels que la température T, la pression P, ou ***chimiques*** tels que les fractions molaires des espèces chimiques A_i sur un état d'équilibre chimique. Le calcul de la ***variance*** permet à l'opérateur de dénombrer le nombre de degré de liberté, c'est-à-dire le nombre de ***paramètres intensifs*** indépendants qu'il peut arbitrairement fixer sans modification l'état physico-chimique du système. On s'intéresse alors à l'***optimisation*** d'un procédé chimique par modification de la température T, de la pression P ou des variables de composition chimique.

Le problème de la cinétique, c'est-à-dire de la vitesse à laquelle cet équilibre est atteint et la nécessité ou non de l'utilisation d'un catalyseur, se pose ensuite.

I- Variance d'un système à l'équilibre

L'état d'équilibre d'un système physico-chimique est décrit par un certain nombre de ***paramètres intensifs***, tels que la température T, la pression P et les fractions molaires ou les concentrations molaires (variables de composition). Il existe un certain nombre de relations entre ces ***paramètres intensifs***. La ***variance*** précise alors le nombre de ***paramètres intensifs*** qui peuvent être fixés indépendamment les uns des autres sans qu'il y ait changement d'état du système physico-chimique. Le calcul de ***variance*** se fait à partir du ***théorème de Gibbs*** ou directement.

1- Définition de la variance

La ***variance*** est le nombre de variables intensives qui peuvent être fixées indépendamment les unes des autres sans qu'il y ait changement de système physico-chimique. Il n'y a donc pas apparition ou disparition d'une phase ou d'une espèce chimique. La ***variance*** représente le nombre de degrés de liberté et caractérise l'ensemble des états d'équilibre d'un système physico-chimique ouvert ou fermé, pour toutes les compositions possibles dans les différentes phases.

La ***variance v*** est égale au nombre ***X*** de paramètres intensifs, auquel on retranche le nombre *Y* de relations entre ces paramètres intensifs :

$$\mathbf{v = X - Y}$$

Une variable ou paramètre d'état intensif est facteur d'équilibre lorsque sa variation entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre.

Ainsi la pression P est facteur d'équilibre ***uniquement*** dans le cas d'équilibre pour lequel la variation totale du nombre de moles de constituants gazeux est non nulle.

De même, la température T est facteur d'équilibre ***uniquement*** dans le cas où l'***enthalpie standard de réaction*** $\Delta_r H°$ est non nulle c'est-à-dire pour des transformations ***endothermiques*** pour lesquelles l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ est strictement négative ou ***exothermiques*** pour lesquelles l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ est strictement positive.

2- Exemples de calcul direct de variance

a- Système à une seule espèce chimique, corps pur, sans réaction chimique

Seules la pression P et la température T peuvent être facteur d'équilibre ($X = 2$). La variance est donc égale au maximum à 2.

© EduKlub S.A
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

- ***Cas du corps pur monophasé :*** la température et la pression peuvent être modifiées indépendamment l'une de l'autre s'il n'y a qu'une seule phase. Il n'y a donc aucune relation entre ces deux paramètres intensifs ($Y = 0$). La variance vaut ainsi 2 pour le corps pur, existant dans une seule phase physique.

- ***Cas du corps pur diphasé :*** il existe une relation ($Y = 1$) entre la pression et la température (cf. diagramme de phase pression-température) lorsque le corps pur existe dans deux phases. La variance vaut ainsi 1 ($v = 2 - 1$). La relation ($Y = 1$) existant entre la pression et la température se déduit de l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases α et β :

$$\mu^{\alpha}(T, P) = \mu^{\beta}(T, P)$$

- ***Cas du corps pur triphasé :*** un seul couple (T, P) est défini lorsque le corps pur existe sous 3 phases différentes (***point triple***). La variance est donc nulle. En effet, le nombre de relations entre les deux paramètres intensifs est $Y = 2$:

$$\mu^{\alpha}(T, P) = \mu^{\beta}(T, P) = \mu^{\gamma}(T, P)$$

b- Système à N espèces chimiques, sans réaction chimique

La pression P et la température T peuvent toujours être facteur d'équilibre, ainsi que les variables de composition telles que les fractions molaires.

Soit ϕ le nombre de phases. Il est nécessaire de préciser pour une phase α, (N-1) fractions molaires (puisque la $N^{ième}$ est fixée par la relation $\sum_{i,\alpha} x_i^{\alpha} = 1$), soit ϕ.(N-1) variables de composition.

Le nombre de facteurs intensifs d'équilibre possible est donc :

$$\boldsymbol{X = 2 + \phi.(N-1)}$$

Le nombre de relations Y est :

$$\boldsymbol{Y = N.(\phi - 1)}$$

En effet, pour chaque constituant i, il y a (ϕ-1) égalités de potentiels chimiques dans les ϕ phases :

$$\mu_i^{\alpha}(T, P) = \mu_i^{\beta}(T, P) = ... = \mu_i^{\phi}(T, P)$$

La variance vaut alors :

$$v = 2 + \phi.(N-1) - N.(\phi - 1)$$

Soit une valeur de variance pour un système à N espèces chimiques, ϕ phases :

$$\boldsymbol{v = N + 2 - \phi}$$

A noter que la variance peut être particularisée dans le cas d'un mélange de composition le point azéotropique ou indifférent (cf. diagramme de phase binaire liquide-vapeur ou solide-liquide). Dans ce cas, les compositions de la phase liquide et vapeur (mélange de composition le point azéotropique), ou solide et liquide mélange de composition le point indifférent) sont égale. On a alors une relation supplémentaire entre les paramètres intensifs.

c- Système à N espèces chimiques, avec transformation chimique

Lorsqu'il y a une transformation chimique, les variables intensives de composition sont reliées par la loi d'action de masse, le système étant à l'état d'équilibre :

$$K°(T) = \prod_i \left(a_i^{éq}\right)^{\nu_i}$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

Si *r* est le nombre de transformations chimiques, la variance vaut alors :

$$\mathbf{v = (N - r) + 2 - \phi}$$

Théorème de Gibbs (hors programme)

Dans le cas de transformations chimiques faisant intervenir des ions, l'électroneutralité étant toujours vérifiée, il existe une relation supplémentaire sur les variables de composition, d'où une expression de la variance :

$$\mathbf{v = (N - r - 1) + 2 - \phi}$$

d- Variance particularisée

Lorsque l'expérimentateur travaille dans des conditions particulières, par exemple à température T ou pression P fixée, en partant que de réactifs, ou d'un mélange stœchiométrique, le système est alors particularisé et la variance diminuée. Ainsi la variance est particularisée :

- lorsque l'expérimentateur part de réactifs seuls, la variance particularisée est *v'* est égale à :

  $$\mathbf{v' = v - 1}$$

  En effet, il existe alors une relation entre les variables intensives de composition des produits déduites du tableau d'avancement

- lorsque l'expérimentateur part d'un mélange stœchiométrique en réactifs, il existe une relation entre les variables de composition des produits mais aussi entre celles des réactifs, la variance particularisée valant alors :

  $$v' = v - 2$$

Le nombre de degré de liberté *L*, c'est-à-dire le nombre de variables intensives que l'expérimentateur peut librement fixer est égal à :

$$\mathbf{L = v - v'}$$

Le calcul de variance permet de déterminer l'ensemble des paramètres intensifs (température, pression, paramètres de composition…) qui peuvent être fixés indépendamment les uns des autres pour obtenir un état d'équilibre.

e- Exemple de calcul de variance

Soit la transformation chimique ayant lieu en phase gazeuse de décomposition de pentachlorure de phosphore PCl_5 en dichlore Cl_2 et trichlorure de phosphore PCl_3 d'équation :

$$PCl_5\,(g) \quad \rightleftarrows \quad PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g)$$

Le calcul direct de variance conduit à :

- la température T et pression Psont facteurs d'équilibre (la réaction n'est pas athermique, la quantité de matière en constituants gazeux augmentent) ;
- seules deux variables de composition (pressions partielles par exemple en PCl_5 et Cl_2) sont nécessaires, la somme des pressions partielles étant égale à la pression totale P.

Le nombre de facteurs d'équilibre est donc de 4. Toutes les espèces chimiques sont dans une même phase, il n'existe qu'une relation entre les pressions partielles déduite de la loi d'action de masse l'état d'équilibre étant atteint :

$$K°(T) = = \frac{P_{Cl_2} \cdot P_{PCl_3}}{P_{PCl_5} \cdot P°}$$

On trouve alors une variance de 3.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

Remarque :

Un calcul de variance en appliquant le ***théorème de Gibbs***, conduit à une valeur de la variance :

$$V = (3 - 1) + 2 - 1 = 3$$

Dans le cas où l'expérimentateur part uniquement de pentachlorure de phosphore, la variance particularisée vaut alors 2 puisque les pressions partielles en dichlore et trichlorure de phosphore seront égales.

Dans la suite du chapitre, nous étudierons le sens d'évolution d'un équilibre lorsque l'un des paramètres intensifs est modifié.

II- Optimisation d'un procédé chimique

1- Principe de modération de Le Chatelier

a- Optimisation d'un procédé

Dans de nombreuses transformations chimiques, le but principal du chimiste est d'améliorer le rendement. Lorsque ces transformations conduisent à des états d'équilibre, comme dans le cas de la synthèse de Fischer d'un ester à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool en milieu acide (catalyse acide), la réaction d'acétalisation à partir d'un aldéhyde et d'un diol en milieu acide (catalyse acide), ou encore la préparation d'ammoniac NH_3 à partir de diazote et de dihydrogène, on cherche à déplacer ces équilibres de telle sorte à augmenter la quantité de matière en produit formé. Pour cela, on cherche les conditions de température, pression et composition chimique qui optimisent le procédé chimique.

b- Principe de modération de Le Chatelier

Le ***principe de modération de Le Chatelier***, énoncé en 1884 et basé sur des constations expérimentales, est un principe de modération qui prévoit la « réponse » d'un système physico-chimique dans un état d'équilibre à une variation élémentaire d'un seul paramètre intensif :

« ***Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.*** »

De façon générale, l'équilibre s'oppose aux contraintes que l'on cherche à exercer sur le système. Comme nous allons l'étudier dans la suite de ce paragraphe :

- une ***augmentation de température*** conduit à un déplacement de l'état d'équilibre dans le sens ***endothermique*** ; ainsi l'augmentation de température limitée par cette évolution est plus faible que celle qui aurait été observée en l'absence de l'équilibre, le déplacement d'équilibre tendant à restituer les conditions initiales d'avant la perturbation ;
- une ***augmentation de pression*** conduit à un déplacement de l'état d'équilibre dans le sens de la ***diminution de matière en phase gazeuse*** ; ainsi l'augmentation de pression limitée par cette évolution est plus faible que celle qui aurait été observée en l'absence de l'équilibre, le déplacement d'équilibre tendant à restituer les conditions initiales d'avant la perturbation ;
- une augmentation de quantité de matière en l'une des espèces chimiquement actives (réactif ou produit) conduit généralement mais pas obligatoirement à un déplacement de l'état d'équilibre dans le sens de consommation de cette espèce chimique ; ainsi l'augmentation de quantité de matière limitée par cette évolution est plus faible que celle qui aurait été observée en l'absence de l'équilibre, le déplacement d'équilibre tendant à restituer les conditions initiales d'avant la perturbation ;

c- Equilibre chimique et rupture d'équilibre

Pour une transformation donnée, le calcul de ***variance*** permet d'identifier le ***nombre de degré de liberté*** et de favoriser éventuellement une ***rupture d'équilibre*** afin d'optimiser le procédé chimique. En effet, dans le cas où l'opérateur fixe un nombre de paramètres intensifs supérieur à la variance, l'état d'équilibre va disparaître entraînant alors la disparition d'une espèce chimique active.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.