



A24 – Optimisation des conditions opératoires d'une synthèse



- Calculer et interpréter la variance d'un système à l'équilibre.
- Identifier des facteurs d'équilibre
- Prévoir l'effet de la modification isolée d'un paramètre sur le système chimique.

1. Variance d'un système physico-chimique à l'équilibre

Un état d'équilibre d'un système est caractérisé au moyen de paramètres intensifs, et non de paramètres extensifs. Par exemple, l'ébullition de l'eau pure sous pression atmosphérique se produit à 100°C que l'on utilise 1 kg ou 2 kg d'eau.

VARIANCE

La **variance d'un système physico-chimique à l'équilibre**, notée ν , est le nombre **maximal** de paramètres **intensifs** que l'opérateur peut arbitrairement imposer au système sans remettre en cause l'**équilibre**.

La différence entre la variance et le nombre de paramètres intensifs imposés par l'opérateur représente le **nombre de degrés de liberté** du système.

Lorsque certains paramètres intensifs ont été imposés au système ou que l'équilibre a été obtenu à partir d'un mélange initial particulier (le système est alors dit **particularisé**), le nombre de paramètres **intensifs** pouvant encore être arbitrairement imposés au système est appelé variance réduite, ν' .



Importance opérationnelle de la variance

Si l'opérateur impose au système un nombre de paramètres intensifs **inférieur à la variance**, le nombre de DDL du système est positif : il existe une **infinité d'états d'équilibre** possibles.

Si l'opérateur impose au système un nombre de paramètres intensifs **égal à la variance**, le nombre de DDL du système est nul : il existe un **unique état d'équilibre**.

Si l'opérateur impose au système un nombre de paramètres intensifs **supérieur à la variance**, le nombre de DDL du système est négatif : **l'état d'équilibre considéré ne peut exister**.

Mode de calcul de la variance :

$$v = X - Y$$

- **X** nombre de paramètres intensifs retenus pour décrire l'état du système, en général : T, P et autant de fractions molaires qu'il n'y a de constituants physico-chimiques dans le système (ce qui suppose de débiter le calcul par un inventaire des espèces physico-chimiques présentes à l'équilibre).
- **Y** nombre de relations indépendantes reliant ou fixant les valeurs des paramètres intensifs retenus dans l'évaluation du terme **X**. Ces relations peuvent être :
 - Relations de Guldberg-Waage pour des équilibres physico-chimiques établis,
 - Relations entre fractions molaires au sein de chaque phase : $\sum_i x_i^p = 1$
 - Éventuellement, des relations induites par la particularisation du système :
 - Un paramètre intensif a-t-il déjà été fixé par l'expérimentateur ? (par exemple, la pression si la transformation est isobare),
 - La composition particulière du mélange ayant permis d'obtenir l'état d'équilibre conduit-elle à des relations entre les fractions molaires au sein d'une phase ?



Les relations comptabilisées dans « Y » ne doivent faire intervenir que des grandeurs intensives, et qui plus est, uniquement celles listées pour évaluer le terme « X ».

Pas de relation des gaz parfaits par exemple ! Le volume et les quantités de matière sont des grandeurs extensives.

Remarques :

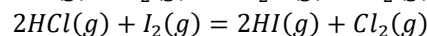
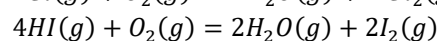
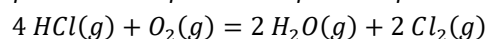
1. D'autres choix auraient pu être proposés pour les variables intensives servant à décrire la composition du système à la place des fractions molaires. Par exemple :
 - Pour une phase gazeuse, les pressions partielles peuvent remplacer les fractions molaires car $P_i = x_i^g P$.
 - Pour des solutions, les concentrations peuvent remplacer les fractions molaires.On peut également imaginer utiliser les potentiels chimiques. L'utilisation quasi-systématique des fractions molaires permet cependant de disposer d'une méthode de routine efficace.
2. Dans le cas des électrolytes (solutions aqueuses contenant des ions), l'équation d'électroneutralité (compensation des charges des cations et des anions) doit également être comptabilisée dans le terme « Y ». Par exemple, pour un mélange de chlorure de calcium $CaCl_2$ et d'hydroxyde de sodium $NaOH$:

$$2 \times x_{Ca^{2+}} + x_{Na^+} = x_{Cl^-} + x_{HO^-}$$



Calculer et commenter la valeur de la variance dans les cas suivants :

1. Corps pur en équilibre sous deux phases.
2. Système siège de l'équilibre chimique modélisé par l'équation $N_2(g) + 3H_2(g) = NH_3(g)$
 - Pour un mélange initial quelconque,
 - Pour un mélange initial stœchiométrique.
3. Système siège de l'équilibre chimique modélisé par l'équation $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ dans le cas où $CaCO_3(s)$ est initialement seul présent.
4. Système siège des trois équilibres chimiques décrits par les équations :





Sauf mention contraire, les solides seront toujours considérés non miscibles. La situation de miscibilité totale à l'état solide est très rare.

Cas 3 : Système siège de l'équilibre chimique modélisé par l'équation $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ dans le cas où $\text{CaCO}_3(s)$ est initialement seul présent.

Inventaire des espèces physico-chimiques présentes à l'équilibre : $\text{CaCO}_3(s), \text{CaO}(s), \text{CO}_2(g)$

Variables intensives de description du système : $T, P, x_{\text{CaCO}_3}^s, x_{\text{CaO}}^s, x_{\text{CO}_2}^g \Rightarrow X = 4$

Relations indépendantes fixant ou liant les variables intensives listées :

- Au sein de chaque phase :
 - $x_{\text{CaCO}_3}^s = 1$
 - $x_{\text{CaO}}^s = 1$
 - $x_{\text{CO}_2}^g = 1$
- Relation de Guldberg-Waage pour l'équilibre chimique établi :

$$K^o(T) = \frac{a_{\text{CaO}}^s \cdot a_{\text{CO}_2}^g}{a_{\text{CaCO}_3}^s} = \dots = \frac{x_{\text{CaO}}^s \cdot x_{\text{CO}_2}^g}{x_{\text{CaCO}_3}^s} \cdot \frac{P}{P^o}$$

- Pas de nouvelle relation entre les variables intensives listées du fait de la particularisation du mélange initial. En effet, si $n_{\text{CaO}}^s = n_{\text{CO}_2}^g$ dans le cas où l'équilibre est obtenu à partir d'un « mélange » initial ne contenant que $\text{CaCO}_3(s)$, il n'y a en revanche pas de conséquence sur les fractions molaires puisque celles-ci correspondent à des phases différentes (division des quantités de matière par des « quantités de matière totale » différentes pour chaque phase).

$$Y = 4$$

$$\boxed{v = 5 - 4 = 1}$$

Conclusion : le système est monovariant.

Le fait de fixer la température revient à imposer une valeur unique de la pression à l'équilibre chimique. Toute tentative de modification de la pression à température fixée implique nécessairement la rupture de l'équilibre avec la disparition de l'une des phases solides (la phase qui disparaît dépend du sens d'évolution du système et par conséquent de la valeur imposée de la pression par rapport à la pression à l'équilibre chimique)



Certains auteurs proposent de gagner du temps en ne comptant pas les fractions molaires d'espèces chimiques seules dans leur phase. En effet, puisque $x_i^p = 1$, la fraction molaire d'une telle espèce n'est pas vraiment une variable. Dans le cas précédent, le calcul devient alors :

- $X = 2 (T, P)$
- $Y = 1$ (relation de Guldberg-Waage)
- $v = 2 - 1 = 1$

Attention dans ce cas de ne pas comptabiliser les relations entre fractions molaires au sein d'une phase pour les phases considérées.

Cas 4 : Système siège des équilibres chimiques établis simultanément d'équations :

- (a) $4 \text{HCl}(g) + \text{O}_2(g) = 2 \text{H}_2\text{O}(g) + 2 \text{Cl}_2(g)$
- (b) $4 \text{HI}(g) + \text{O}_2(g) = 2 \text{H}_2\text{O}(g) + 2 \text{I}_2(g)$
- (c) $2 \text{HCl}(g) + \text{I}_2(g) = 2 \text{HI}(g) + \text{Cl}_2(g)$

Inventaire des espèces physico-chimiques à l'équilibre : $\text{HCl}(g), \text{O}_2(g), \text{H}_2\text{O}(g), \text{Cl}_2(g), \text{HI}(g), \text{I}_2(g)$

Variables intensives de description du système : $T, P, x_{\text{HCl}}^g, x_{\text{O}_2}^g, x_{\text{H}_2\text{O}}^g, x_{\text{Cl}_2}^g, x_{\text{HI}}^g, x_{\text{I}_2}^g \Rightarrow X = 8$

Relations indépendantes fixant ou liant les variables intensives listées :

- Au sein de chaque phase : $x_{\text{HCl}}^g + x_{\text{O}_2}^g + x_{\text{H}_2\text{O}}^g + x_{\text{Cl}_2}^g + x_{\text{HI}}^g + x_{\text{I}_2}^g = 1$
- Relation de Guldberg-Waage pour l'équilibre chimique établi :

$$K_a^o(T) = \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}}^g)^2 \cdot (a_{\text{Cl}_2}^g)^2}{(a_{\text{HCl}}^g)^4 \cdot a_{\text{O}_2}^g} = \dots = \frac{(x_{\text{H}_2\text{O}}^g)^2 \cdot (x_{\text{Cl}_2}^g)^2}{(x_{\text{HCl}}^g)^4 \cdot x_{\text{O}_2}^g} \cdot \frac{P^o}{P}$$

$$K_b^o(T) = \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}}^g)^2 \cdot (a_{\text{I}_2}^g)^2}{(a_{\text{HI}}^g)^4 \cdot a_{\text{O}_2}^g} = \dots = \frac{(x_{\text{H}_2\text{O}}^g)^2 \cdot (x_{\text{I}_2}^g)^2}{(x_{\text{HI}}^g)^4 \cdot x_{\text{O}_2}^g} \cdot \frac{P^o}{P}$$

$$K_c^o(T) = \frac{(a_{\text{HI}}^g)^2 \cdot a_{\text{Cl}_2}^g}{(a_{\text{HCl}}^g)^2 \cdot a_{\text{I}_2}^g} = \dots = \frac{(x_{\text{HI}}^g)^2 \cdot x_{\text{Cl}_2}^g}{(x_{\text{HCl}}^g)^2 \cdot x_{\text{I}_2}^g} \cdot \frac{P}{P^o}$$

Certes, trois équilibres chimiques établis permettent d'écrire trois relations de Guldberg-Waage, mais seulement deux indépendantes ici.

En effet, la dernière relation s'obtient à partir des deux précédentes :

$$(c) = \frac{1}{2}((a) - (b)) \Rightarrow K_c^o = (K_a^o)^{1/2} (K_b^o)^{-1/2}$$

Et par conséquent à l'équilibre chimique :

$$K_c^o = Q_{r,c}^o = (Q_{r,a}^o)^{1/2} (Q_{r,b}^o)^{-1/2}$$

$$Y = 3$$

$$\boxed{v = 8 - 3 = 5}$$

Conclusion : l'expérimentateur dispose de 5 degrés de liberté s'il veut imposer un équilibre unique.



Un cas similaire d'équilibres non indépendants se retrouve au niveau du point triple d'un corps pur. En ce point, coexistent trois constituants physico-chimiques $A(s), A(\ell), A(g)$.

- $X = 5 (T, P, x_A^s, x_A^\ell, x_A^g)$
- $Y = 5$
 - trois relations au sein des phases : $x_A^s = 1, x_A^\ell = 1, x_A^g = 1$
 - deux relations de Guldberg-Waage car seuls deux équilibres sont indépendants : (a) $A(s) = A(\ell)$; (b) $A(s) = A(g)$; (c) $A(\ell) = A(g)$ avec (c) = (b) - (a)
- $v = 5 - 5 = 0$

Le système constitué d'un corps pur au point triple est zéro-variant : un expérimentateur souhaitant observer le point triple ne peut imposer arbitrairement au système la valeur d'aucun paramètre intensif. Il n'a pas le choix de la température et de la pression : il doit se placer aux valeurs correspondant aux coordonnées du point triple sur le diagramme (P, T) .

2. Comment perturber un système initialement à l'équilibre chimique ?

2.1. PRINCIPE GENERAL DE L'OPTIMISATION D'UNE SYNTHÈSE

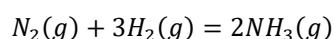
- Proposer une méthode pour ré-entraîner l'évolution d'un système ayant atteint l'équilibre chimique.
- Définir un facteur d'équilibre et préciser comment les identifier.
- Indiquer la différence entre « déplacement d'équilibre » et « rupture d'équilibre ».
- Justifier que la variance s'avère une donnée intéressante pour rechercher les conditions d'une transformation totale.

2.2. PERTURBATION LIÉE À LA TEMPÉRATURE

- Indiquer dans quels cas la température est un facteur d'équilibre.
- Indiquer pourquoi l'optimisation du paramètre température peut s'avérer difficile dans le cas de transformations exothermiques lorsque l'on cherche à en améliorer le rendement.
- Rappeler le principe d'une recristallisation et analyser son mode opératoire en termes d'effet de la température sur l'équilibre de dissolution de l'espèce chimique à purifier.



La synthèse industrielle de l'ammoniac est menée à une température comprise entre 350 et 500 °C. Analyser ce choix.



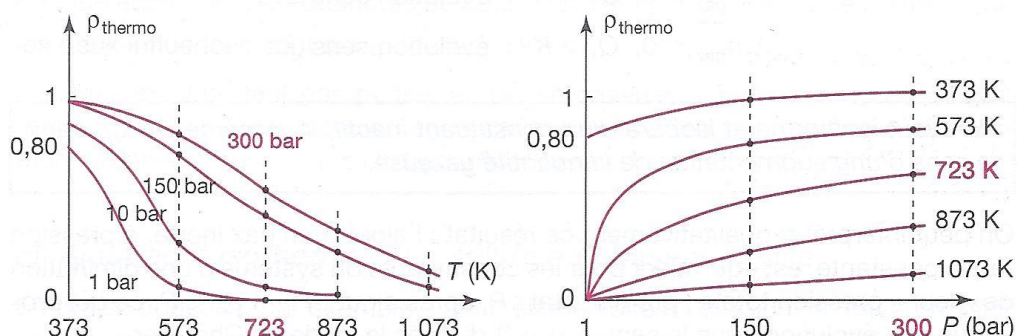
$$\Delta_r H^\circ = -92 \text{ kJ/mol}$$

2.3. PERTURBATION LIÉE À LA PRESSION

- Indiquer dans quels cas la pression est facteur d'équilibre.



La synthèse industrielle de l'ammoniac est menée à une pression comprise entre 80 et 300 bar. Analyser ce choix.

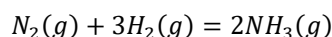


2.4. PERTURBATION LIEE A LA COMPOSITION DU SYSTEME

- Comment évaluer l'influence de l'ajout d'un constituant à T, V constants ou T, P constantes ?



Synthèse industrielle de l'ammoniac :



Indiquer l'effet des perturbations suivantes sur le système préalablement à l'équilibre chimique :

1. Ajout d'un constituant solide.
2. Ajout à température et pression constantes :
 - a. d'un constituant inerte (par exemple, de l'argon $Ar(g)$)
 - b. d'un constituant actif (par exemple, de diazote).
3. Ajout à température et volume constants :
 - a. d'un constituant inerte (par exemple, de l'argon $Ar(g)$)
 - b. d'un constituant actif (par exemple, de diazote).



Capacité numérique : Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, les courbes donnant un taux d'avancement à l'équilibre chimique en fonction de la température et de la pression pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.

Lien capytale : <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/ac38-630883/mln>

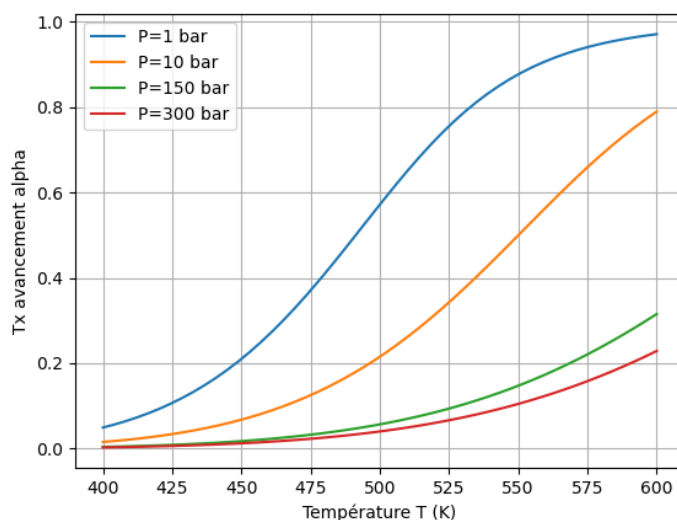
On considère l'équilibre en phase gaz entre le pentachlorure de phosphore et le trichlorure de phosphore, modélisé par la réaction d'équation : $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$.

Expliciter le script python reproduit ci-après permettant de calculer le taux d'avancement α en fonction de la température imposée pour plusieurs valeurs de pression afin d'obtenir un graphique $\alpha = f(T, P)$.

Analyser les influences observées pour ces deux paramètres.

	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-375	-287	0
$S_m^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	365	312	223

Graphique généré par le script :



Code :

```
#IMPORTATION DE BIBLIOTHEQUES
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import newton

#CONSTANTES ET PARAMETRES DIVERS
R = 8.31      #constante des gaz parfaits en J/K/mol
Pstd = 1     #pression standard en bar

#DONNEES THERMODYNAMIQUES
DrHo = (375-287)*1E3      #enthalpie standard de réaction en J/mol
DrSo = (-365+312+223)    #entropie standard de réaction en J/K/mol

#CREATION DE TABLEAUX DE VALEURS
Liste_T = np.linspace(400,600,50)
Liste_P = np.array([1,10,150,300])

#DEFINITION D'UNE FONCTION
def alpha(P) :
    liste_alpha=[]
    for T in Liste_T :
        DrGo = DrHo - T*DrSo
        K=np.exp(-DrGo/(R*T))
        def GW(a) :
            #fonction dont la racine est le taux d'avancement
            return a**2 * P/Pstd - (1-a**2) * K
        liste_alpha.append(newton(GW,.5))
    return liste_alpha

#CREATION DE GRAPHIQUE
plt.figure()
for i in Liste_P :
    plt.plot(Liste_T,alpha(i),label=f'P={i} bar')
plt.xlabel('Température T (K)')
plt.ylabel('Tx avancement alpha')
plt.grid(True)
plt.legend()
plt.show()
```