

# LC 25 – OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

6 décembre 2017

*Mais au fond, quelle différence y a-t-il entre le bon et le mauvais chasseur ?*  
LES ZINCONNUS

Léa LACHAUD & Quentin MARSAL

## Niveau : CPGE

## Commentaires du jury

Jusqu'en 2016, cette leçon s'appelait "Optimisation de synthèse industrielle". Elle ne fait l'objet d'aucun commentaire du jury mais les programmes officiels de MP/PT/PSI précisent à ce sujet :

- **Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre physico-chimique** : variance, nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.
  - 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.
- **Optimisation d'un procédé chimique** : par modification de la valeur de  $K^\circ$ , par modification de la valeur du quotient réactionnel.
  - 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.

## Bibliographie

✦ *J'intègre, Chimie tout-en-un MP/PT, Fosset*  
✦ *Poly LP 25 – 2016/2017, Madec*  
✦ *Expériences acide-base, Cachau-Hereillat*  
✦ *BUP 879, Cahier I*

→ S'en tient au programme et assez détaillé  
→ Si la version "approche doc" vous inspire  
→ Vérification de la loi d'OSTWALD  
→ L'équilibre  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$

## Prérequis

- Constante d'équilibre et quotient réactionnel
- Evolution d'un équilibre chimique (LC 23)
- Calculs de variance
- Relation de VAN'T HOFF

## Expériences

- ☞ Influence de la température sur un équilibre de complexation
- ☞ Influence de la pression sur un équilibre de dimérisation
- ☞ Vérification expérimentale de la loi de la dilution d'OSTWALD

## Table des matières

|          |                                                                               |          |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Modifier un système à l'équilibre</b>                                      | <b>2</b> |
| 1.1      | Facteurs d'équilibre et variance . . . . .                                    | 2        |
| 1.2      | Vers une réaction totale : rupture d'équilibre . . . . .                      | 3        |
| 1.3      | Déplacement d'équilibre . . . . .                                             | 3        |
| <b>2</b> | <b>Optimisation des paramètres physiques <math>T</math> et <math>P</math></b> | <b>4</b> |
| 2.1      | Influence de la température . . . . .                                         | 4        |
| 2.2      | Influence de la pression . . . . .                                            | 4        |
| <b>3</b> | <b>Optimisation des paramètres chimiques</b>                                  | <b>5</b> |
| 3.1      | Influence de l'ajout d'un constituant inactif . . . . .                       | 5        |
| 3.2      | Influence de l'ajout d'un constituant actif . . . . .                         | 6        |
| <b>4</b> | <b>Application : Étude d'une étape de synthèse de l'acide sulfurique</b>      | <b>7</b> |

## Introduction

Lors d'une synthèse chimique, le produit que l'on cherche à obtenir, est rarement isolé. Il est en général mélangé à d'autres produits, au solvant, mais aussi à des réactifs restants. Parfois, plusieurs voies de synthèses, réalisées dans des conditions différentes, doivent pouvoir être comparées, afin d'en sélectionner une, et d'en maximiser l'efficacité. Cela nécessite avant tout de pouvoir définir des critères d'optimisation : avancement, concentration du produit à l'équilibre, mais aussi coût des réactifs, et conditions de la synthèse dans le cas d'un procédé industriel.

On se restreindra ici au cas d'une optimisation thermodynamique, c'est-à-dire qu'on va chercher à optimiser l'avancement des réactions étudiées, indépendamment de toute autre considération.

## 1 Modifier un système à l'équilibre

### 1.1 Facteurs d'équilibre et variance

L'optimisation de la synthèse d'un composé nécessite de déplacer l'équilibre du système associé dans le sens de la formation des produits. Pour cela, le chimiste doit identifier les paramètres qui ont une influence sur cet équilibre, on parle de *facteurs d'équilibre*. Le calcul de la variance lui permet ensuite, parmi ces facteurs d'équilibre, de dénombrer ceux qu'il peut faire varier indépendamment.

- **Facteurs d'équilibre :**

**Définition :** On appelle facteur d'équilibre tout paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution du système.

On distingue les facteurs *physiques* ( $T$ ,  $P$ ), des facteurs *chimiques* (fractions molaires, pressions partielles). *A priori*, tous ces facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur l'équilibre du système. Cependant :

- La température  $T$  n'est pas facteur d'équilibre lors d'une réaction athermique.
- La pression  $P$  n'est pas facteur d'équilibre en phase condensée.

En revanche, les paramètres chimiques sont toujours des facteurs d'équilibre.

Puisque chacun de ces paramètres a une influence sur l'équilibre, il est évident que l'expérimentateur ne peut pas les faire varier à sa guise tous indépendamment les uns des autres sans qu'il y ait rupture d'équilibre : le système possède un nombre fini de degrés de liberté. Le nombre maximal de degrés de liberté est limité par la thermodynamique du système lui-même, il est appelé *variance*.

- **Variance :**

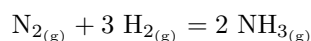
**Rappel :** on appelle variance d'un système le nombre de paramètres intensifs que l'on peut faire varier indépendamment sans qu'il y ait rupture d'équilibre.

La variance est donnée par la formule :

$$v = c - r + 2 - \phi$$

où  $n$  est le nombre de constituants du système,  $r$  le nombre d'équations de réaction indépendantes et  $\phi$  le nombre de phases dans le système.

*Exemple :* Calculons la variance associée à l'équilibre de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :



$$\left. \begin{array}{l} c = 3 \\ r = 1 \\ \phi = 1 \end{array} \right\} v = 3$$

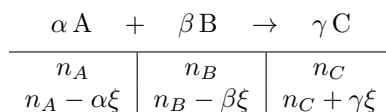
Le système est trivariant : on est libre de fixer  $T$  et  $P$ , la position de l'équilibre sera déterminée par une des fractions molaires. Si on considère ce même système mais cette fois diphasé,  $\phi = 2$  et donc  $v = 2$  : le système est divariant, on ne peut plus fixer que deux paramètres avant qu'il y ait rupture d'équilibre.

L'expérimentateur doit donc dans un premier temps déterminer les facteurs d'équilibre du système, puis calculer sa variance. S'il souhaite effectuer un déplacement (resp. une rupture) d'équilibre, il doit alors réduire le nombre de degrés de liberté à 2 (resp. 1) en fixant autant de paramètres que nécessaires, puis n'en faire varier qu'un seul.

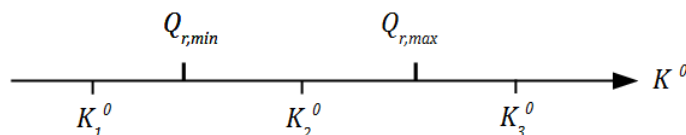
## 1.2 Vers une réaction totale : rupture d'équilibre

Un bon moyen de maximiser l'avancement d'une réaction peut être de faire en sorte que cette réaction soit totale, c'est-à-dire que tous les réactifs soient consommés.

Considérons, par exemple une réaction de la forme :



Alors, les quantités de matière des différentes espèces étant toutes positives,  $\xi$  admet des bornes  $\xi_{min} = -n_C/\gamma$  et  $\xi_{max} = \min(n_A/\alpha, n_B/\beta)$ . Ces bornes limitent les valeurs extrémales que peut prendre le quotient de réaction  $Q_r$ . On a par conséquent trois cas possibles :

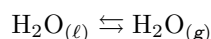


- Si  $K^\circ = K_1^\circ$ , l'équilibre est rompu, seuls les réactifs sont présents.
- Si  $K^\circ = K_2^\circ$ , l'équilibre est atteint, la composition du système est déterminée par la loi d'action des masses.
- Si  $K^\circ = K_3^\circ$ , l'équilibre est rompu, seuls les produits sont présents.

Imposer  $Q_{r,max} < K^\circ$  revient à maintenir le système hors équilibre et donc à transformer intégralement les réactifs en produits. Expérimentalement, cela nécessite d'imposer un nombre de paramètres intensifs supérieur à la variance du système.

### Exemple

Considérons simplement l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur :



Le corps pur en phase liquide étant seul dans sa phase, le quotient de réaction est égal à la pression partielle en vapeur d'eau. La variance de ce système vaut :  $v = 1 - 0 + 2 - 2 = 1$ . On peut raisonner en termes de pression : l'équilibre est monovariant et caractérisé par la pression de vapeur saturante  $P_{vs}(T)$ . Si à une température donnée  $T_0$ , on impose une pression différente de  $P_{vs}(T_0)$ , par exemple  $P > P_{vs}(T_0)$ , le système se trouve hors d'équilibre. Le rôle de la cinétique n'est alors plus négligeable, mais dans tout les cas il va évoluer dans le sens de la formation d'eau liquide, jusqu'à disparition totale de la phase vapeur.

La difficulté de cette démarche réside dans le fait qu'il est en général difficile d'imposer plus de deux paramètres intensifs (pression et température), et notamment la composition des phases liquide et gazeuse.

## 1.3 Déplacement d'équilibre

Une deuxième méthode, plus accessible, consiste à déplacer les équilibres existants sans les rompre, en modifiant certains paramètres intensifs. Contrairement au cas de la rupture d'équilibre, modifier un seul paramètre, suffit à favoriser un sens ou l'autre de la réaction.

Pour cela, on s'appuie en effet sur une loi de modération, condition nécessaire à la stabilité de tout système thermodynamique :

### Principe de modération de Le Chatelier

Quand un système subit une modification imposée de son état ( $T, P$ , ou composition d'une phase), il évolue de sorte à modérer cette modification

On peut comprendre facilement, que si un système ne vérifie pas le principe de modération, alors toute fluctuation d'un paramètre va être amplifiée par la réaction du système : il ne peut alors pas rester en équilibre.

Ce principe permet de prévoir qualitativement dans quel sens évolue un système qui a subi une perturbation. Nous allons voir maintenant retrouver ce principe de manière analytique, et comment optimiser quantitativement l'état final d'un système par des modifications de  $Q_r$  et/ou de  $K^\circ$ .

## 2 Optimisation des paramètres physiques $T$ et $P$

### 2.1 Influence de la température

#### Influence de $T$ sur un équilibre d'échange de ligands entre deux complexes

✎ PORTEU DE BUCHÈRE CAPES p. 69

⊗ 5 mins

Dissoudre environ 0,5 g de sulfate de cuivre pentahydraté solide ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) dans 5 mL d'une solution saturée de NaCl. La solution se colore en vert pomme, caractéristique de l'ion  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Dans un autre tube à essai, dissoudre environ 0,5 g de ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) dans 5 mL d'eau distillée. La solution a la couleur bleue caractéristique du complexe formé par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  avec l'eau  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Mélanger les deux solutions. On obtient une solution bleue teintée de vert indiquant la présence simultanée des ions  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  et  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Partager la solution en 3 dans 3 tubes à essai. Placer un tube dans de l'eau chaude : la solution devient vert pomme. Placer un tube dans un mélange eau/glace : la solution devient bleue. Garder le troisième tube comme témoin à température ambiante.

Lorsque l'on mélange les solutions, le complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  effectue un échange de ligands avec les ions chlorure :



La constante d'équilibre  $K^\circ$  de cette réaction dépend de la température. Une variation de température provoque donc une variation de  $K^\circ$ . Le sens de cette variation peut être prévu grâce à la relation de VAN'T HOFF :

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

Le signe de  $\Delta_r H^\circ > 0$  permet de déterminer le sens de l'évolution. Ici, il s'agit d'une réaction endothermique ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ) donc une élévation de température provoque une augmentation de  $K^\circ$ , ce qui a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens direct : il y a formation du complexe  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , c'est pourquoi le tube placé dans l'eau chaude se colore en vert pomme. Inversément, une diminution de température provoque une baisse de  $K^\circ$  et l'équilibre est déplacé dans le sens indirect : il y a formation du complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , c'est pourquoi la solution se colore en bleu pâle.

### 2.2 Influence de la pression

#### Influence de $P$ sur un équilibre de dimérisation

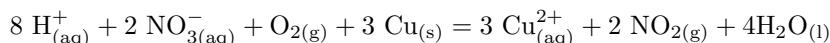
✎ BUP 879, cahier 1, p. 1173

⊗ 5 mins

Prendre une seringue en plastique d'un volume total de 10 mL. Approcher une flamme du bout de la seringue afin de la refermer hermétiquement en faisant fondre l'embout. Dans un cristalliseur contenant un peu d'eau, déposer des copeaux de cuivre (environ 5 g). Placer un entonnoir à l'envers au-dessus de confiner le cuivre. Introduire goutte à goutte de l'acide nitrique concentré par la tubulure de l'entonnoir à l'aide d'une pipette Pasteur, jusqu'à observer l'apparition de la coloration rousse des vapeurs de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ . Ôter le piston de la seringue, et la poser retournée sur l'embout de l'entonnoir : elle se remplit de gaz roux pendant que la solution se colore en bleu (du fait de la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ ). Une fois remplie, enlever et reboucher rapidement la seringue. Pour provoquer une variation de pression, enfoncer rapidement le piston de la seringue. La couleur devient plus foncée du fait de l'augmentation brutale de la concentration en  $\text{NO}_2$  dans la seringue puis, si on attend quelques secondes qu'un nouvel état d'équilibre s'établisse, le gaz s'éclaircit (à faire sur fond blanc pour plus de clarté).

**Remarque :** L'acide nitrique est un produit corrosif et les oxydes d'azote sont des oxydants puissants : toute la manipulation est à faire avec des gants et une blouse, et sous hôte (au moins le remplissage de la seringue).

Lors de l'ajout d'acide nitrique sur le cuivre,  $\text{NO}_2$  se forme suivant la réaction :



Puis, un équilibre s'établit entre  $\text{NO}_2$  et son dimère  $\text{N}_2\text{O}_4$  :



Le quotient de réaction associé s'écrit :

$$Q_r = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ} = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} \frac{P}{P^\circ}$$

Lorsqu'on compresse rapidement la seringue, la pression subit une variation  $P \rightarrow P + dP$  sans changement des fractions molaires. Le système est alors hors équilibre. Puis, la composition du système varie pour se ramener à un nouvel état d'équilibre, ce qui provoque la décoloration du gaz dans la seringue. Pour comprendre cette décoloration, il faut étudier le signe de la variation du quotient de réaction  $dQ_r$  provoquée par la variation de pression  $dP$ . On obtient le résultat en prenant la dérivée logarithmique de la relation ci-dessus :

$$\frac{dQ_r}{Q_r} = 2 \frac{dx_{\text{NO}_2}}{x_{\text{NO}_2}} - \frac{dx_{\text{N}_2\text{O}_4}}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} + \frac{dP}{P}$$

Une augmentation de pression ( $dP > 0$ ) à composition constante ( $dx_{\text{NO}_2} = dx_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0$ ) conduit donc à une augmentation de  $Q_r$  ( $dQ_r > 0$ ). Si on considère la compression isotherme, la constante d'équilibre  $K^\circ$  n'est pas modifiée car elle ne dépend que de la température. Le système étant initialement à l'équilibre ( $Q_r = K^\circ$ ), on a  $Q_r > K^\circ$  juste après la compression. Pour se ramener à l'équilibre, le système va donc ajuster sa composition de manière à faire diminuer  $Q_r$  pour retrouver  $Q_r = K^\circ$ . Cela correspond à une évolution dans le sens indirect, c'est-à-dire dans le sens de formation du dimère incolore  $\text{N}_2\text{O}_4$  : le mélange gazeux s'éclaircit. On retrouve ici le comportement prédit par la loi de LE CHÂTELIER :

#### Loi de Le Châtelier

Pour un système à l'équilibre en phase gazeuse, une élévation de pression provoque une évolution du système dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz.

De ce que nous venons de voir, il y a deux voies permettant de modifier un état d'équilibre : modifier la constante d'équilibre en changeant la température, ou modifier le quotient de réaction ce que nous avons ici fait en modifiant la pression. Pour les phases condensées, modifier la pression n'a aucune influence sur la valeur de  $Q_r$ , on joue alors sur la composition des différentes phases.

### 3 Optimisation des paramètres chimiques

Dans un équilibre chimique, tous les constituants interviennent a priori dans la détermination du quotient de réaction via leur activité. Plus largement, même l'ajout ou le retrait d'un composant inerte peut le modifier par dilution par exemple. Nous allons ici nous intéresser à l'effet de ces modifications sur le système dans différents cas. Les dépendances que nous allons observer ici sont plus complexes à prévoir et moins générales, tant les effets sont variables d'un système à l'autre. L'essentiel est ici de retenir la méthode qui permet déterminer le sens de déplacement de l'équilibre à partir d'une modification imposée d'un paramètre chimique quelconque.

#### 3.1 Influence de l'ajout d'un constituant inactif

Des deux cas possibles (actif ou inactif), c'est le plus simple. En effet, l'ajout d'un composant inactif modifie de manière analogue l'activité de tous les constituants. Considérons pour commencer le cas d'un acide en solution dans l'eau :



Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{EtOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{EtOOH}]} = \frac{1}{V_T} \frac{n(\text{EtOO}^-)n(\text{H}^+)}{n(\text{EtOOH})}$$

Si en partant d'un état d'équilibre, on ajoute de l'eau, on augmente le volume de la solution sans (dans un premier temps) modifier les quantités de matière. Ce faisant, la valeur du quotient de réaction diminue, ce qui a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens direct.

### Vérification de la loi de la dilution d'Ostwald

🔗 Cachau-Herreillat, p.141

⌚ 5 min

Cette expérience consiste à dissoudre de l'acide éthanóïque dans de l'eau pour former des solutions de concentration variable ( $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) dans lesquelles on a l'équilibre :



On mesure la conductivité absolue des solutions ainsi formées (ce qui nécessite exceptionnellement d'étalonner le conductimètre), et on mesure le taux de dissociation de l'acide éthanóïque défini comme le rapport de la concentration en ion éthanóate, par la concentration en soluté apporté.

| Concentration                                   | $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $\sigma \text{ (S} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$ | $472 \times 10^{-4}$                               | $142 \times 10^{-4}$                               | $58 \times 10^{-4}$                                |
| $\alpha$                                        | 1.3%                                               | 3.6%                                               | 12.8%                                              |

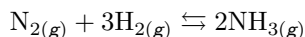
Ce raisonnement se généralise facilement aux réactions de dissociation, et est connu sous le nom de loi de la dilution d'OSTWALD :

La dilution d'une solution déplace l'équilibre dans le sens de la dissociation des ions présents.

Remarquons que l'ajout d'un constituant inerte en phase gazeuse peut également déplacer un équilibre :

#### Exemple

Si on ajoute de l'argon dans une enceinte au sein de laquelle on a l'équilibre :



Le quotient de réaction est modifié de la façon suivante :

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \times P^{\circ 2} = \frac{N_{\text{NH}_3}^2}{N_{\text{N}_2} N_{\text{H}_2}^3} \times \left( \frac{P^\circ N_{\text{tot}}}{P} \right)^2$$

L'ajout d'argon, à pression constante modifie seulement la valeur de  $N_{\text{tot}}$ . Ici, ça déplace l'équilibre dans le sens indirect. C'est strictement équivalent au fait de diminuer la pression totale, toutes choses restant par ailleurs égales. En revanche, l'ajout du même constituant à volume constant n'a aucun effet sur le quotient de réaction.

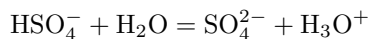
## 3.2 Influence de l'ajout d'un constituant actif

L'ajout d'un composant actif peut mener à des comportements plus divers, car cela modifie d'abord l'activité du constituant en question, mais aussi (et différemment) celle des autres constituants.

Le cas d'une solution diluée, peut se traiter de manière systématique :

#### Exemple

Considérons un équilibre acido-basique



Le quotient de réaction s'écrit :  $Q_r = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$

On voit que dès lors que l'ajout d'un composant actif au système augmente son activité, et uniquement celle-ci, la réaction du système va tendre à faire disparaître l'espèce ajoutée.

Remarquons au passage que si on ajoute un composant qui est seul dans sa phase, on ne modifie aucune activité (même pas la sienne) donc on ne déplace pas l'équilibre.

Enfin dans le cas général où l'ajout d'un composant modifie l'activité de tous les composants présents dans la même phase (e.g. ajout d'un gaz actif), il faut calculer précisément comment le quotient de réaction dépend de la quantité de matière ajoutée, pour déterminer le sens de déplacement de l'équilibre.

## 4 Application : Étude d'une étape de synthèse de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est généralement obtenu à partir de l'hydratation du trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$ . Le trioxyde de soufre est lui-même obtenu à partir du minerai  $\text{PbS}$ , grillé (chauffé à haute température). Le gaz issu du grillage a la composition molaire suivante :

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2 & : 80\% \\ \text{O}_2 & : 11.5\% \\ \text{SO}_2 & : 6.5\% \end{array}$$

Le mélange est ensuite directement introduit dans un réacteur pour que le dioxyde de soufre soit oxydé en trioxyde :



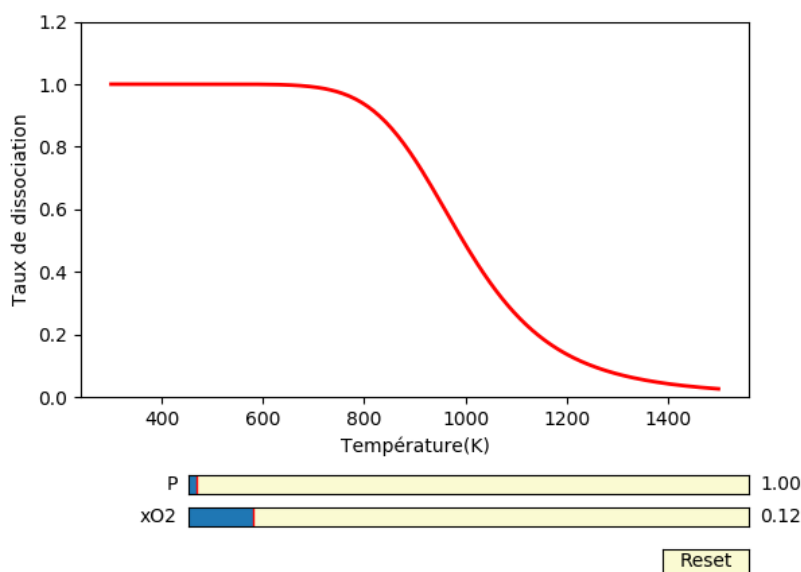
On va étudier l'optimisation de cet équilibre dans le cadre d'un procédé industriel.

La variance de cet équilibre est 3. On choisit  $P, T$  et  $x_{\text{O}_2}$  comme paramètres de contrôle (c'est un choix arbitraire mais guidé par le fait qu'on sait que ces paramètres sont les plus faciles à contrôler en pratique).

Étant donné une composition initiale,  $P_{\text{O}_{2i}}, P_{\text{SO}_{2i}}, P_{\text{SO}_{3i}}$ , et des conditions de travail  $P$  et  $T$ , l'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$  est donné par l'équation :

$$K^\circ(T) = Q = \frac{(P_{\text{SO}_{3i}} + 2\xi_{eq})^2}{(P_{\text{O}_{2i}} - \xi_{eq})(P_{\text{SO}_{2i}} - 2\xi_{eq})^2} \quad (2)$$

À partir de l'expression de  $\Delta_r G^\circ$ , on peut remonter à la valeur de  $K^\circ$  pour différentes températures et tracer le taux de conversion  $\alpha = \frac{P_{\text{SO}_{3eq}}}{P_{\text{SO}_{2i}}}$  en fonction par exemple de la température.



La première chose à observer est que cette réaction est exothermique ( $\Delta_r H^\circ =$ ) : augmenter la température diminue le taux de dissociation. En revanche, l'augmentation de pression, ainsi que l'ajout isobare de dioxygène favorisent la réaction. On retrouve ici les dépendances qualitatives prévues dans les parties précédentes.

En pratique, des considérations cinétiques imposent de travailler au-delà de 600 K. Au-delà de cette température, le taux de conversion à l'équilibre reste très bon jusqu'à 800 K. Si on ne change pas les deux autres paramètres, il faut donc veiller à ce que la température ne dépasse pas 800 K au cours de la réaction. Si on veut pouvoir travailler à plus haute température, sans dégrader le taux de conversion, il faut soit pressuriser le réacteur, soit y injecter du dioxygène pur.

## Conclusion

Nous avons étudié au cours de cette leçon les différents moyens d'optimiser un procédé chimique d'un point de vue thermodynamique, c'est-à-dire en utilisant l'influence des paramètres intensifs sur la position de l'équilibre. Cependant, optimiser un procédé chimique implique de conjuguer de nombreux aspects, aussi l'optimisation thermodynamique ne doit-elle pas se faire au détriment des autres plans d'optimisation :

- D'un point de vue économique, un procédé est optimisé dès lors que le coût des réactifs/méthodes est minimisé.
- D'un point de vue énergétique, il faut veiller à ce que les conditions requises par l'optimisation thermodynamique (haute  $P$ , haute  $T$ ) ne soient pas trop extrêmes (coûteuses en énergie).
- D'un point de vue environnemental, optimiser signifie minimiser les quantités de réactifs/solvants toxiques et de manière générale, préférer les produits et les techniques recommandés dans le cadre de la chimie verte.

## Commentaires