

LC24 OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

15 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : PSI

Commentaires du jury

Bibliographie

- http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf, M. Verot → Toute la théorie
- **Porteu de Buchère** → Expérience influence température
- **JFLM p86-89** → Dean-Stark

Prérequis

- Constantes d'équilibre
- Quotient réactionnel
- Loi d'Arrhénius
- Estérification (si cette partie est développée)

Expériences



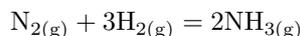
Table des matières

1 Optimisation cinétique	2
1.1 Influence de la température	2
1.2 Catalyse	2
2 Influence des paramètres physiques	2
2.1 Rappels	2
2.2 Influence de la température	3
2.3 Modification de la pression	3
3 Influence des paramètres chimiques	3
3.1 Ajout de constituant inactif	3
3.2 Influence des conditions initiales	4
3.3 Ajout d'un constituant actif	5

Introduction

Dans les processus industriels, il est important d'optimiser à la fois la production des produits ainsi que leur rendement afin de produire un maximum à un moindre coût. Quels sont les paramètres à modifier pour permettre cela ?

On prendra comme exemple directeur la synthèse de l'ammoniac, qui est l'une des molécules les plus produites au monde ($\approx 100\text{Mt/a}$). La réaction de synthèse est



Nous discuterons de l'optimisation de la synthèse de l'ammoniac.

1 Optimisation cinétique

1.1 Influence de la température

On sait que la constante de vitesse d'une réaction chimique suit la **loi d'Arrhénius** (semi-empirique) : $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$. Donc si la température augmente, la constante de vitesse augmente aussi.

E_a , l'énergie d'activation ainsi que A, le préfacteur exponentielle sont supposés indépendants de la température. On voit donc que plus la température est élevée, plus la réaction est rapide. Cela peut se comprendre facilement avec les mains : plus on chauffe, plus il y a d'agitation thermique et donc de chocs entre les molécules par unité de temps et donc de réaction !

ODG : Quand la température augmente de 10 degrés, k est doublé. Cela est vrai pour une énergie d'activation de 50 kJ/mol. En pratique, les énergies d'activation sont souvent entre 40 et 130 kJ/mol.

C'est pour cette dépendance en la température que l'on met des choses au frigo ! La réaction qui engendre la perte de qualité des aliments y est plus lente !

Pour l'ammoniac : Le réacteur est porté à 400 °C. Pour quoi s'arrêter à cette température ? Il y a des raisons économiques (chauffer fort coûte cher) mais aussi d'autres raisons que nous verront plus tard dans le leçon.

Remarque : expérience possible

1.2 Catalyse

Une autre méthode d'accélérer une réaction est l'utilisation de catalyseurs. Ce sont des espèces qui n'apparaissent pas dans l'équation bilan mais qui rajoute une (ou plusieurs) étapes à la réaction, mais qui sont plus rapides (car l'énergie d'activation est plus faible). La réaction totale se retrouve alors accélérée.

Pour l'ammoniac : la réaction se produit sur du fer α : c'est donc une catalyse hétérogène.

↓ *On a vu comment augmenter la vitesse de la réaction... mais ce n'est pas intéressant financièrement si le rendement est mauvais. Donc comment optimise-t-on le rendement ?*

2 Influence des paramètres physiques

2.1 Rappels

Un **paramètre d'équilibre** est un paramètre intensif dont la modification entraîne une évolution du système.

Pour l'ammoniac : Il y a la température T, la pression P et les pressions partielles de chaque constituant. Il y a donc 5 paramètres intensifs.

Pour savoir lesquelles de ces grandeurs peuvent évoluer, on définit la variance qui est le nombre de paramètres intensifs que l'on doit fixer pour obtenir entièrement l'état d'équilibre.

Si on a X paramètres intensifs et Y le nombre d'équations, il reste $V=X-Y$ paramètres libres. Si la variance est négative, alors il y a trop de conditions imposées et elles ne peuvent pas toutes être respectées.

Pour l'ammoniac : Il y a 5 paramètres intensifs et 2 relations ($Q=K^\circ$ et la somme des pressions partielles). Il reste encore 3 paramètres que l'on peut faire varier comme on le souhaite. C'est pour cela qu'il est judicieux d'étudier l'évolution du système avec la modification de la température et de la pression.

2.2 Influence de la température

Le changement d'une constante d'équilibre avec la température est donné par la loi de Van't Hoff :

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

On distingue donc deux cas :

- **Réactions exothermiques :** $\Delta_r H^\circ < 0$. K° diminue avec la température
- **Réactions endothermiques :** $\Delta_r H^\circ > 0$. K° augmente avec la température

Cela peut se résumer en une seule loi qui est la loi de modération de Van't Hoff : une augmentation de la température favorise la réaction dans le sens endothermique.

Influence de la température sur l'équilibre entre deux complexes de cuivre

 Porteu-de Buchère, pp. 69–71

 5 min

- Dans un bécher, dissoudre 1 g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 20 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. La solution prend une couleur vert pomme, caractéristique de l'ion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.
- Dans un second bécher, dissoudre 1 g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 20 mL d'eau distillée. La solution prend une couleur bleue, caractéristique de l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
- Remplir un tube à essai de chacune des solutions (témoins). Mélanger le reste des deux solutions et répartir dans trois tubes à essais. Plonger l'un d'eux dans un bain glacé, il devient plus bleu. Plonger l'autre dans de l'eau bouillante, il devient plus vert.

https://www.youtube.com/watch?v=crr5ZMHCJ_Y à 8 minutes.

Interprétation : la réaction $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{Cl}^- = [\text{CuCl}_4]^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ est endothermique. C'est pour ça que le tube le plus chaud est le plus vert.

Pour l'ammoniac : La synthèse de l'ammoniac est une réaction exothermique, donc favorisée à basse température... Mais plus la température est basse, plus la cinétique est lente. Il faut donc faire un compromis entre les 2. **ODG :** $K^\circ \sim 10^5$ à 25 °C et $K^\circ \sim 10^{-6}$ à 400 °C.

2.3 Modification de la pression

Prenons tout de suite l'exemple de l'ammoniac. Le coefficient réaction Q vaut :

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 P^2}$$

Donc une augmentation de la pression entraîne une diminution de Q dans ce cas là, donc un déplacement de la réaction dans le sens direct afin que Q vaille de nouveau K° . C'est pour cela que la pression est de 300 bar dans le réacteur

Dans un cas général, on utilise le principe de modération de Le Châtelier : une augmentation de la pression favorise

3 Influence des paramètres chimiques

3.1 Ajout de constituant inactif

En continuant d'étudier le cas de l'ammoniac, le quotient réactionnel peut être écrit de la manière suivante :

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 P^2} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3 P^2}$$

Donc l'ajout d'un composé inactif augmente le quotient de réaction et favorise la réaction dans le sens inverse dans notre cas. Cela n'est donc pas intéressant. Par contre, l'ammoniac étant au numérateur, le retirer favorise la réaction dans le sens direct! En pratique pour cette synthèse, ce n'est pas possible. Tous les gaz sont sortis et amenés dans un condensateur où l'ammoniac est liquéfié par augmentation de la pression, tandis que l'hydrogène et le diazote sont réinjectés dans le réacteur.

Cette technique est en fait utilisée en synthèse organique avec le montage Dean-Stark!

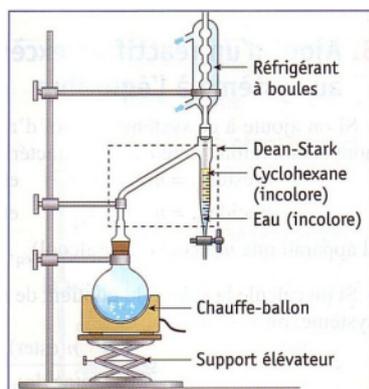
☛ Estérification avec appareil de Dean-Stark

☞ JFLM pp. 86-89

⊙ 1 h + 15 min

- Assembler l'appareil Dean-Stark avec un ballon tricol de 100 mL et remplir le collecteur latéral de cyclohexane. Introduire dans le ballon 11.0 mL de 3-méthylbutan-1-ol pur, 6.0 mL d'acide éthanoïque pur et 15 mL de cyclohexane. Ajouter goutte à goutte 1 mL d'acide sulfurique concentré. Mettre à reflux à 130 °C pendant environ 45 min.
- Lorsque le niveau d'eau dans le collecteur n'évolue plus (~ 2 mL), arrêter le reflux et verser le brut dans un erlenmeyer. Ajouter 20 mL d'une solution saturée de NaHCO₃ et agiter et séparer les deux phases avec une ampoule à décanter.
- Sécher la phase organique sur NaSO₃ anhydre, filtrer sur coton et évaporer le solvant sous pression réduite (230 mbar, 40 °C) dans un ballon taré. Peser le produit et déduire le rendement. On attend ~ 75%.

Retour sur l'expérience : On s'intéresse à une réaction d'estérification en milieu acide, qui forme de l'eau en sous-produit. Le principe de l'appareil Dean-Stark est d'éliminer progressivement l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer entièrement l'équilibre. Dans le ballon, l'eau et le cyclohexane s'évaporent, se condensent dans la colonne réfrigérante, et tombent dans le collecteur latéral (voir Figure 2). Comme l'eau est plus dense que le cyclohexane, elle tombe au fond et ne retourne pas dans le ballon. Ainsi, on obtient un rendement théorique de 100% (jamais atteint en pratique à cause des pertes lors de l'extraction, séchage et évaporation).



3.2 Influence des conditions initiales

$$K = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

Avec une différentielle logarithmique (à pression fixée) :

$$\frac{d \ln K}{dK} = 2 \frac{dx_{NH_3}}{x_{NH_3}} - \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} - 3 \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}}$$

On souhaite une production maximale d'ammoniac donc $dx_{NH_3} = 0$. Cela donne :

$$\frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} + 3 \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} = 0$$

La somme des fractions molaires valant 1, on a aussi :

$$dx_{N_2} = -dx_{H_2}$$

Ce qui donne :

$$x_{H_2} = 3x_{N_2}$$

Le rendement est donc maximale dans les conditions stœchiométriques.

3.3 Ajout d'un constituant actif

Il faut faire au cas par cas (compétition numérateur/dénominateur). Regardons ce que donne l'ajout de diazote sur le quotient réactionnel :

$$d \ln(Q) = 2 \frac{dn_{\text{gaz}}}{n_{\text{gaz}}} - \frac{dn_{N_2}}{n_{N_2}} = \frac{dn_{N_2}}{n_{N_2}} (2x_{N_2} - 1)$$

On distingue donc 2 cas :

- Si $x_{N_2} < \frac{1}{2}$, alors le quotient réactionnel diminue et donc la réaction se fera dans le sens direct.
- Si $x_{N_2} > \frac{1}{2}$, alors le quotient réactionnel augmente et donc la réaction se fera dans le sens indirect.

Attention : deux choses à distinguer (cf première ref page 41). Ka quantité d'ammoniac maximale obtenue et la composition à l'équilibre ayant la teneur la plus élevée en ammoniac.

Questions

- Existe-t-il seulement des situations d'évolution et d'équilibre ? - Comment fabrique-t-on l'ammoniac industriellement ? - Quelles sont les conditions expérimentales ? - A quoi ressemble les réacteurs industriels pour fabriquer l'ammoniac ? - Dans un système ouvert, quelles sont les grandeurs intéressantes du point de vue de l'optimisation ?

Pourquoi met-on du sel d'ammonium dans le milieu lorsqu'on veut repasser en milieu basique (exp hydrométallurgie) ? Questions sur le Dean Satrk : hétéroazéotrope ; fonctionnement du dispositif ; dans quelles conditions utilise-t-on le même type de procédé mais avec excès d'eau ? Diagrammes d'Ellingham : définition ; exemple de CO/C/CO₂ à tracer Mécanismes d'estérification avec acide carboxylique et alcool Pourquoi l'anhydride d'acide est-il plus réactif que l'acide carboxylique ? Quelle fonction est moins réactive que l'acide carboxylique ? Cycle catalytique : quel programme ? Le formalisme de Green est-il au programme ? Expliquer la configuration électronique du Rhodium.

Pourquoi le complexe du cuivre il est bleu ? Vous connaissez quoi comme environnements de ligands ? C'est quoi la levée de dégénérescence dont vous parlez ? Là vous nous expliquez avec la théorie du champ cristallin mais c'est pas au programme (là j'ai été super surpris, je pensais vraiment que pour nos réponses on pouvait aller aussi loin qu'on voulait), vous pouvez nous expliquer la même chose avec des OM ? Du coup c'est liant ou antiliant ces niveaux ?

Pour les activités, vous connaissez quoi comme autre modèle ? Comment vous modifiez dans le cas où vous prenez plus une solution diluée mais un mélange ? Pour les solides c'est possible d'avoir des activités différentes de 1 ? Coefficient d'activité si solution concentrées

Dans le cas d'une dissolution, il se passe quoi pour le $\Delta_r G$ quand tout le solide est consommé ? Là vous nous avez fait un précipité de AgCl dans votre manip, comment vous pourriez l'enlever ? Là vous me proposez de faire un autre précipité, moi je voudrais tout avoir en solution, comment vous feriez ? Et si je veux mesurer le K_s de AgCl, vous me proposez quoi ? En conductimétrie comme vous proposez, l'étalonnage il est important pour cette manip ?

Vous nous avez parlé de la synthèse de NH₃, on en fait quoi ensuite ? Et NH₃ les étudiants, ils savent quoi dessus ? Vous dites que c'est une base, c'est-à-dire ? (j'ai précisé que c'était une base de Brønstedt puis que c'en était aussi une de Lewis) Vous pouvez nous donner la structure de Lewis du NO₂ ? La réaction qui donne N₂O₄ à partir de deux NO₂ elle s'appelle comment ?

je vous donne un système Fe(II)/Fe(III) en concentrations égales, et je vous dis qu'il est rapide sur mon électrode, vous pouvez me tracer la courbe i/E ? Ça augmente vraiment indéfiniment ? Ok, le palier dont vous me parlez, vous pouvez l'expliquer en quelques mots ?

Vous nous avez aussi rapidement dit qu'il fallait faire attention aux aspects cinétiques pour le choix de la température, c'est-à-dire ? Ça va donc toujours plus vite quand on chauffe ? C'est quoi la loi d'Arrhénius ? C'est quoi cette énergie d'activation ? Sur votre schéma, c'est quoi les axes ? Ça représente quoi la coordonnée réactionnelle ? Et l'énergie d'activation c'est toujours celle que vous avez dessiné là ?

Remarques

-