

LC24 - Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

Bibliographie

- 📖 *Chimie tout en un PC*, **Fosset** (Dunod) → tip top à partir de la page 120
- 📖 *Chimie PC*, **Grélias** (Tec Doc) → chapitre 5
- 📖 *Chimie PC*, **Durupthy** (Hprépa) → chapitres 4 à 6
- 📖 BUP avril 2008 Volume 102 Numéro 903 Pages 481-486 → BUP qui peut être utile

Pré-requis

- Thermodynamique chimique
- Cinétique chimique et électrochimique
- Équilibres de solubilité

Expériences



Table des matières

1	État final d'un équilibre chimique	3
1.1	Notion de variance	3
1.2	Déplacement et rupture d'équilibre	3
2	Optimisation thermodynamique	4
2.1	Modifier la constante d'équilibre	4
2.2	Modifier le quotient réactionnel	4

3 Optimisation cinétique	5
3.1 Le cas de la synthèse par électrolyse	6
3.2 Réactions à courant nul (pas fan du titre mais en gros c'est pour dire les réactions sans électrochimie)	7
4 Commentaire prépa oral	7
5 Questions	7

Programmes

Notions au programme MP-PSI-PC (pas la ligne approche documentaire en PC)	Capacités exigibles
Optimisation d'un procédé chimique : • par modification de la valeur de K^o ; • 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

Intro pédagogique

Dans l'idée la classe aurait fait la début de la thermochimie (jusqu'ici au début de cette leçon), puis toute l'électrochimie (où on exploite les relations entre les potentiels standards et les constantes thermodynamiques) jusqu'aux courbe i-E. Comme on introduit la notion de variance dans cette leçon ça correspond plus à une classe de MP (qui ne font pas les diagrammes binaires).

Intro

Introduction sur l'ammoniac. On va s'intéresser au procédé Haber-Bosch (deux prix Nobel).

D'un point de vue industriel on veut maximiser le plus possible le rendement. Le rendement est en fait une notion assez floue et peut être définie autrement que par l'avancement d'une réaction, suivi ce qu'on cherche à obtenir : par exemple avoir un avancement proche de l'avancement maximal est inutile s'il est très coûteux d'extraire le produit du milieu réactionnel. Dans cette leçon on cherchera à préciser ceci à trouver des moyens d'augmenter l'efficacité d'une synthèse

Choper des images dans la LC04 ou LC22 si besoin. L'image SVG de Bosch-Haber peut buguer, faut la reprendre de wiki dans ce cas là.

Problématique :

Expérience introductive



⌚ 1 min

Expérience avec le cobalt ? cf. LC22.

1 État final d'un équilibre chimique

1.1 Notion de variance

Source : Fosset

Il faudrait mettre cette notion en pré-requis, en l'appliquant juste au cas de l'ammoniac je pense.

On va raisonner avec des variables intensives car on s'intéresse à des grandeurs indépendantes de la taille du système. La première chose à savoir c'est ce sur quoi on peut jouer pour modifier l'état final du système qu'on étudie.

Par exemple si on considère de l'eau pure on peut seulement jouer sur la pression et la température.

Pour généraliser ceci on introduit la notion de variance

On appelle variance d'un système le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système étudié (le nombre de phases, l'existence d'équilibre(s) chimique(s)).

De manière générale on écrit $v = X - Y$ avec X le nombre de paramètres intensifs nécessaires à la description complète du système et Y le nombre de relations indépendantes entre ces paramètres

Prenons l'exemple de la réaction de l'ammoniac. On a trois espèces en phase gaz et une condition d'équilibre entre elles.

$$\text{On a donc } X = \underbrace{2}_{P,T} + \underbrace{3}_{3 \text{ espèces}} - \underbrace{1}_{\sum x_i=1} - \underbrace{1}_{\text{relation d'équilibre}} = 3$$

Cela veut dire qu'on peut faire varier 3 paramètres autant qu'on le souhaite et il y aura toujours équilibre. Et si on va vers des températures où les réactifs sont liquides ?. En pratique on fixera P et T , ce qui laisse le choix de la composition initiale en l'un des réactifs.

Je m'étais toujours posé la question : pourquoi on prend en compte la loi du GP en compte parce que ça fait une relation de plus entre P , T et n , j'ai pas trouvé de réponse convaincante. (F) ma réponse : cela est redondant avec l'équation des constantes d'équilibre, qui lie la température aux pressions via les fractions molaires.

Transition : Nous avons vu comment caractériser l'état d'équilibre, regardons alors comment on l'identifie

1.2 Déplacement et rupture d'équilibre

Source : Hprépa chaire 4 (+ Grecias chapitre 5 plus concis)

Sur slide tableau d'avancement pour introduire l'avancement ξ

Critère d'équilibre vu en cours de thermodynamique $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$ vérifie $\Delta_r G d\xi \leq 0$ attention c'est une approximation, il faut normalement prendre en compte la pression avec le terme supplémentaire pour les phases condensées $\sum_i \nu_i \int_{P^\circ}^P v_{m,i} dP$ (pour les gaz c'est pris en compte dans l'activité chimique avec la fugacité) cf poly de Martin Vérot page 33

On trace l'axe Q et le sens d'évolution de la réaction en fonction de la position de Q_r par rapport à K°

Python python avec graphe $\Delta_r G(\xi)$ (on jouera avec le slider plus tard) Hprépa page 110

- Modifier Q_r le système va retourner vers un état d'équilibre tel que $Q_r = K^\circ$ à l'équilibre. A priori la composition finale ne sera pas la même

- Modifier K^o (pour l'instant on précise pas comment on peut faire) le système va évoluer vers un nouvel état d'équilibre tel que $Q_r = K^o$ à l'équilibre

On peut aussi modifier tellement le système qu'il est impossible d'atteindre la condition $Q_r = K^o$, on parle alors de rupture d'équilibre. Il y a alors évolution de la réaction jusqu'à disparition totale d'un réactif ou d'un produit (ou apparition d'une nouvelle espèce).

C'est le cas par exemple quand on considère la dissolution du chlorure de sodium dans de l'eau. Initialement il n'y ni Na^+ ni Cl^- donc $Q_r = 0$ et on évolue dans le sens direct. S'il y a assez de solide initialement on peut atteindre $Q_r = K^o$, sinon ce n'est pas possible et l'état d'équilibre est un état où il y a eu dissolution totale du sel. **Python** on peut éventuellement montrer la courbe $\Delta_r G(\xi)$ pour montrer qu'on minimise l'enthalpie libre

La rupture d'équilibre est le seul cas où la réaction est rigoureusement totale.

Transition : Voyons maintenant comment on peut jouer sur ces paramètres pour optimiser l'état final de la réaction

2 Optimisation thermodynamique

(F) J'inverserai les deux sous-parties pour avoir une jolie transition sur la cinétique.

2.1 Modifier la constante d'équilibre

Source :

Donner la loi de Van't Hoff (loi expérimentale qui est justifiée par la relation de Gibbs-Helmholtz dans le cadre de l'approximation d'Ellingham)

Si on veut mettre une expérience, on peut parler de la dissolution d'AgCl pour parler de réaction endothermique et de la variation de K^o , cf. LC22. Porteu-de-Buchère.

Parler de loi de modération : $\Delta_r H^o < 0$ la réaction est exothermique donc si on augmente la température le système va évoluer de sorte à diminuer la température en déplaçant l'équilibre vers le sens endothermique $\leftarrow$.

Température d'inversion T_{inv} telle que $K^o(T_{inv}) = 1$ pour l'ammoniac on a $T_{inv} = 191^\circ\text{C}$

À la température d'inversion, les concentrations en réactifs et en produits seront du même ordre de grandeur. Par exemple pour une réaction exothermique, à une température plus élevée, on favorisera les produits et à une température plus basse les réactifs (ou le contraire)

je suis pas sûr de bien cerner l'intérêt de cette grandeur

Python on montre l'évolution de $\Delta_r G(\xi)$ en fonction de la température

Procédé Haber 400 °C

Transition : Attention comme on l'a dit en introduction le but absolu n'est pas maximiser l'avancement final!

2.2 Modifier le quotient réactionnel

Source : [cours de Martin Vérot de thermochimie](#) (pages 40-41) + Hprépa page 153

Ajouts de constituants actifs

Déplacement d'équilibre par ajout de réactifs

⚡ LC22

⌚ 30 s

Faut voir la LC22 et le tester.

Deux points de vue :

- soit le produit est facilement retiré du milieu réactionnel dans ce cas là on peut mettre en très large excès un des réactifs pour tirer la réaction dans le sens du produit : **python** avec graphe $\Delta_r G(\xi)$ slider proportions initiales (qu'on réutilisera pour mettre la température). On peut typiquement parler du Dean-Stark.
- soit c'est compliqué. Il faut alors que le milieu réactionnel contienne à la fin majoritairement l'espèce d'intérêt. Pour ça il faut introduire les réactifs en quantité stoechiométriques : faire le calcul rapidement page 40-41 du poly de Martin Vérot c'est peut-être un peu long, je sais pas

Sur slide On peut aussi extraire les produits du mélange réactionnel : Dean-Stark

Ajouts de constituants inactifs J'arrive pas à bien formuler ici

$$\text{On écrit } Q_r = \frac{n_{NH_3}^2 n_{tot,gaz}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} \left(\frac{P^o}{P_{tot}} \right)^2$$



Seringue de NO_2

⚡ BUP 879 (1)

⌚ 30 s

Voir le BUP sur la seringue ou la LC22. Ici on peut augmenter la pression pour déplacer la réaction. <https://www.youtube.com/watch?v=PxBp1SzGjY> pour la vidéo, bien préciser qu'on se place sous hotte !

En pratique, dans l'industrie, on travaille à pression fixée. Donc on ajoute des gaz inactifs. Ainsi si on ajoute un constituant inactif à pression fixée dans ce cas $Q_r > K^o$ et on modère. Dans notre cas ajouter de l'air est quelque chose de néfaste, mais prendre que de l'azote pur est trop coûteux, donc pour augmenter la pression on fait comme on peut...

On peut aussi voir ici directement le rôle de la pression totale sur laquelle on peut aussi jouer **dans le procédé Haber la pression est fixée à 300 bars dans ce but** (retour sur la slide de la synthèse, compromis par rapport au coût et la sécurité.)

Toujours le lien avec le principe de modération pour généraliser aux cas où l'exposant de P n'est pas du même signe.

Transition :

3 Optimisation cinétique

(F) J'inverserais également les deux sous-parties pour terminer le propos sur la synthèse de l'ammoniac d'abord.

3.1 Le cas de la synthèse par électrolyse

Source : [animation](#) et [elementarium](#) et [Wikipédia sur le processus](#) et [cours de Martin Vérot d'électrochimie](#)

Alors faut faire super attention. On tourne toute la leçon autour de la synthèse de l'ammoniac puis à la fin on fait ça. À la limite pourquoi pas en mode "pour aller plus loin". Par contre vu qu'on case notre expérience quantitative dans cette sous-partie faudra très bien l'amener pour pas que ça fasse "on a rajouté cette sous-partie pour l'expérience"

Regardons ce qu'il se passe quand on regarde une autre synthèse qui a été largement optimisée industriellement : la synthèse du dichlore à partir de $NaCl$. Contextualisation intérêt du dichlore : faire de l'acide chlorydrique $Cl_{2(g)} + H_{2(g)} = 2HCl_{(g)}$ et pour faire du Polychlorure de vinyle PVC $(-CH_2 - CHCl-)_n$

C'est une synthèse par électrolyse de Cl^- et au vu du cours d'électrochimie la cinétique est très importante dans ce genre de synthèse.

Attention pour ces systèmes c'est différent de ce qu'on a vu avant : ici comme on impose un courant non nul, on n'est pas à l'équilibre

Sur slide on montre l'animation de la synthèse et on explique comment elle est optimisée chimiquement.

La cinétique de la réaction est donnée par la courbe i-E

- Les systèmes doivent être rapides (surtensions faibles) pour limiter les pertes énergétiques : on choisit le métal des électrodes en conséquence. La nature corrosive du dichlore impose de prendre une anode très résistante https://en.wikipedia.org/wiki/Mixed_metal_oxide_electrode
- Le courant ne doit pas être trop important car sinon on perd une partie du courant pour oxyder l'eau en O_2 qui ne nous intéresse pas ici

Synthèse du dichlore

🚩 Cachau Redox page 340

⌚ 5 min

Attention le dichlore c'est pas ouf "extrêmement toxique car il se recombine avec l'humidité des muqueuses et des poumons pour former des acides qui attaquent les tissus" on se met sous hotte.

On prend un tube en U (pourquoi c'est obligé ça ?), on fait barboter les dichlore formé dans une solution de I^- pour donner I_2 (et donc détruire le dichlore nocif). Connaître la quantité de matière en I^- initiale.

On fait la synthèse, éventuellement qu'on aura lancé en début de présentation. Tension $U = 5 - 6V$ et courant $I = 0,5A$. On peut suivre U et I sur LatisPro pour avoir une meilleure idée du rendement faradique, mais a priori si on laisse longtemps l'expérience ça devrait aller (ou à l'inverse c'est capital si on la laisse trop longtemps on verra quand la réaction s'est arrêtée par manque de réactif).

On titre ensuite la soude formée ou le diiode formé (soit on dose I_2 soit on dose l'excès de I^-). Calcul du rendement faradique $\rho_F = \frac{2Fn_{Cl_2}}{UIT_{exp}}$

Si l'expérience quantitative de la synthèse du dichlore marche pas, on fait l'eau de Javel.

Transition : La cinétique est un facteur important à prendre en compte notamment pour les synthèses par électrolyse, mais pas seulement

3.2 Réactions à courant nul (pas fan du titre mais en gros c'est pour dire les réactions sans électrochimie)

Source :

Motiver l'intérêt d'accélérer une réaction :

On présente le graphe de K^o en fonction de T pour l'ammoniac (ou bien l'avancement) et montrer que en pratique on maximise pas ce rendement.

Premier facteur que vous avez vu en première année : la température via la loi d'Arrhénius augmenter de 10°C fait multiplier la vitesse par 2.

Catalyse : Pour l'ammoniac, catalyse hétérogène sur substrat de fer solide. Augmentation de la réactivité. C'est cool à retirer du milieu.

Conclusion

Ouverture : Synthèse en réacteur ouvert.

4 Commentaire prépa oral

-
-
-

5 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 ressemblent 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 Satrik : 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 NH_3 , on en fait quoi ensuite ? Et NH_3 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 NO_2 ? La réaction qui donne N_2O_4 à partir de deux NO_2 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 ?