

LC24 - OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : MP ou PSI

Bibliographie

📖 *Chimie Tout-en-un PC-PC**, Fosset

→ Base principale

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

🧪 Mesures de pH diverses

🧪 Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Équilibre et évolution d'un équilibre chimique	2
1.1	Rappels de thermodynamique	2
1.2	Variance et équilibre	3
2	Optimisation thermodynamique	4
2.1	Influence de la pression	4
2.2	Ajout d'un constituant	5
2.3	Influence de la température	7
3	Optimisation cinétique	8
3.1	Influence de la température : loi d'Arrhénius	8
3.2	Utilisation d'un catalyseur	8

8.2 Application du second principe à la transformation chimique Potentiel thermodynamique ; enthalpie libre d'un système. Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique.	Justifier que G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Citer l'expression de la différentielle de G ; distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction G et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.	Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique. Entropie molaire standard absolue. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.	Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à p et T fixées. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction. Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
		Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K et Q_r.	Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de Q_r et K. Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.
	Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre : nombre de degrés de liberté (variance) d'un système à l'équilibre. Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient réactionnel.	État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Mettre une œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.
		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. 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.	

FIGURE 1 – Caption

Remarques sur les leçons précédentes

Yen a qui ont parlé d'électrochimie mais pour moi c'est vraiment à part comme procédé, parler d'orga c'est HP donc on va faire comme tout le monde : utiliser le procédé Haber de la synthèse de l'ammoniac comme fil conducteur. On présente les notions importantes dans la première partie, deuxième partie optimisation thermodynamique d'abord modification de Q puis de K . Experiences pour illustrer es facteurs dont la seringue avec le gaz roux cadeau c'est déjà fait. Dernière partie optimisation cinétique là il faudrait trouver une expérience, pk pas la synthèse de l'indigo qu'on a déjà faite pour la catalyse ? En gros cf la leçon de Lucas qui est sur le PDE et celle des Cléments.

1 Équilibre et évolution d'un équilibre chimique

1.1 Rappels de thermodynamique

cf LC22 on peut aller encore plus vite sur cette partie si besoin normalement ils savent tout.

On a vu précédemment que l'enthalpie libre G était l'équivalent thermodynamique adapté pour l'évolution d'un système à P, T constants. En effet sous ces conditions l'évolution du système est telle que $dG < 0$ et l'état d'équilibre du système est caractérisé par $dG = 0$.

Or G ne dépend que de (T, P, n_i) donc à pression et température constante sa différentielle peut se réécrire

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

avec $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P}$ le potentiel chimique du corps i . Dans le cas d'une seule réaction chimique $0 = \sum_i \nu_i A_i$ les variations quantités de matières sont reliées par la stoechiométrie de la réaction. On peut alors écrire

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G d\xi$$

On appelle $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction. L'état d'équilibre à P, T constants sera déterminé $\Delta_r G = 0$. L'expression du potentiel chimique d'un constituant participant à une réaction chimique est de la forme $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$ où a_i est l'activité du constituant en question et $\mu_i^\circ(T)$ son potentiel chimique standard du corps.

En réinjectant dans l'expression de $\Delta_r G$ il vient

$$\Delta_r G(T, P, a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P, a_i) = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^o(T, P^o)}_{\Delta_r G^o(T)} + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

On voit apparaître un terme indépendant des activités des constituants ou de leurs quantités de matière mais dépendant uniquement de la température : c'est l'enthalpie libre standard de réaction. On retrouve également le quotient réactionnel que vous connaissez déjà.

Dans le cas de l'ammoniac, on écrit le quotient de réaction comme :

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 (P^o)^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}}$$

Si on définit la constante de réaction $K^o = \exp -\frac{\Delta_r G^o}{RT}$, alors on retrouve la loi de Guldberg et Waage qui caractérise l'équilibre d'un système vis à vis d'une réaction chimique :

$$\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow Q_r = K^o$$

Cette relation traduit un équilibre macroscopique : à l'échelle microscopique la réaction a lieu dans les deux sens. L'évolution spontanée du système, c'est donc l'ajustement de Q_r à K^o :

- Si $Q_r < K^o$ alors $\Delta_r G < 0$: la réaction se fait dans le sens direct.
- Si $Q_r > K^o$ alors $\Delta_r G > 0$: la réaction se fait dans le sens indirect.

Retour sur la synthèse de l'ammoniac : script py Connaissant la constante d'équilibre à 300 K, on peut déterminer l'allure de $\Delta_r G$ en fonction de la réaction en calculant Q_r en fonction de x . On a une annulation qui correspond à la composition d'équilibre, commentaire sur le signe de part et d'autre de l'annulation et sur le sens d'évolution du système.

↓ Pour modifier un équilibre chimique, on peut donc imaginer faire varier Q qui dépend des activités des constituants, ou K qui dépend de la température. Peut-on faire varier tous ces paramètres indépendamment ?

1.2 Variance et équilibre

⚡ Fosset p115

L'étude des équilibres chimiques montre que, pour un système donné, l'opérateur n'a qu'un choix limité de paramètres intensifs indépendants. Par exemple dans le cas de l'équilibre liquide/vapeur de l'eau on ne peut jouer que sur la température et la pression. Pour compter ces degrés de liberté on introduit la **variance** : on appelle variance d'un système physico-chimique de nature fixée (constituants et nombre de phases) le nombre de variables intensives indépendantes dont la connaissance suffit pour décrire entièrement l'état intensif du système. On la calcule de la manière suivante :

$$v = X - Y$$

où X est le nombre de variables intensives et Y le nombre de relations indépendantes entre ces variables intensives.

Examinons quelques exemples :

- $v = 0$ système zérovariant : toutes les variables ont une valeur unique, fixée par le système. Si on change la valeur de l'une d'entre elles, le système change de nature (ex : disparition d'un corps). Il y a alors rupture d'équilibre.
- $v = 1$ système monovariant : parmi les variables intensives il est possible d'en fixer une à une valeur donnée, alors toutes les autres sont fixées. Si on en fait varier une en bloquant toutes les autres, le système change de nature. Là encore il y a rupture d'équilibre.

L'intérêt d'une rupture d'équilibre est de permettre une conversion totale des réactifs en produits. Cependant, on ne peut la réaliser que pour des systèmes de faible variance car il est difficile de fixer simultanément un grand nombre de paramètres intensifs.

Revenons à la synthèse de l'ammoniac : les grandeurs intensives qui décrivent le système sont P, T, P_{H_2}, P_{N_2} et P_{NH_3} . Elles sont reliées par la relation d'équilibre de la réaction, et la somme des pressions partielles vaut P . Donc $v = 5 - 2 = 3$.

On pourra donc a priori agir sur la pression, la température et la composition du mélange initial pour déplacer l'équilibre de la réaction, ici dans le sens de production de NH_3

2 Optimisation thermodynamique

Pour agir sur l'équilibre chimique on a donc deux possibilités : modifier le quotient de réaction ou la constante d'équilibre. Nous allons tout d'abord voir comment on peut agir sur le quotient réactionnel.

2.1 Influence de la pression

Commençons tout d'abord par étudier la potentielle influence de la pression sur un équilibre. Pour cela prenons une réaction modèle : la dimérisation du dioxyde d'azote.



Si on écrit le quotient réactionnel associé on a (faire plus d'étapes au tableau si on a le temps) :

$$Q = \frac{x_{N_2O_4} P^o}{x_{NO_2}^2 P} \quad (2)$$

Une augmentation de pression diminue donc le quotient réactionnel. Après augmentation de la pression, l'équilibre va donc évoluer de manière à égaliser le quotient réactionnel et la constante standard de réaction et donc augmenter le quotient réactionnel : l'équilibre est donc déplacé dans le sens direct (mini schéma avec axes au tableau). C'est ce que nous allons vérifier dans l'expérience suivante :

Gaz roux

⚡ Dans un TP de thermo



Bon les bails avec l'acide méga vnr on le fait en prépa, on prend juste la seringue avec nous devant le jury.

Protocole de la référence principale

- ◆ 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 afin de confiner le cuivre. Par la tubulure de l'entonnoir, à l'aide d'une pipette PASTEUR, introduire de l'acide nitrique concentré. Il sera nécessaire d'en ajouter à plusieurs reprises ce qui correspond à environ 5 mL d'acide nitrique concentré afin d'observer l'apparition de la coloration rousse des vapeurs de dioxyde d'azote.
- ◆ Poser la seringue retournée sur l'entonnoir (en ayant pris soin d'enlever le piston !). La seringue se remplit de gaz roux et la solution à l'intérieur de l'entonnoir se colore en bleu. Repositionner rapidement le piston de la seringue. Afin de pouvoir observer aisément les changements de teinte, il est nécessaire que la coloration soit assez importante. Il peut être judicieux de remplir à l'identique une autre seringue qui servira de témoin.

Influence de la température à pression constante

- ◆ Plonger la seringue remplie de gaz dans un cristalliseur contenant un mélange eau/glace (à 0 °C), il ne faut pas bloquer le piston de façon à garder la pression constante. On observe un éclaircissement du contenu de la seringue.
- ◆ Plonger ensuite la seringue dans un bain d'eau chaude à 60 °C, la couleur devient plus foncée.

Influence de la pression à température constante

Enfoncer rapidement le piston de la seringue. La couleur devient plus foncée puis s'éclaircit. Pour que le phénomène soit plus visible, il est judicieux de présenter la manipulation sur un fond blanc.

Pas de remarques spéciales mais parfois il faut attendre un peu et/ou ne pas hésiter à rajouter de l'acide.

Il est facile de se convaincre que ce résultat peut se généraliser : c'est la stoechiométrie des espèces en phase gaz qui va déterminer la dépendance de Q en P . On retiendra alors le résultat suivant : à température constante, une augmentation de la pression totale déplace un équilibre dans le sens de la disparition de la quantité de matière en phase gazeuse. Cet effet fait écho au principe de modération de Le Chatelier (rpz la mif) : l'équilibre s'oppose aux contraintes que l'on cherche à exercer sur un système physico-chimique. Ici, la contrainte appliquée sur le système est une augmentation de pression qui peut être modérée par le système en réduisant la quantité de matière en phase gazeuse (attention à la personnification).

Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, on a le quotient de réaction suivant :

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

On est donc dans le même cas que précédemment, une augmentation de la pression favorise le sens direct. Ainsi dans les réacteurs on utilise des compresseurs qui permettent d'atteindre une pression de 300 bars. **Code Python de Francis**

2.2 Ajout d'un constituant

La première possibilité est d'ajouter au mélange réactionnel un constituant non réactif. Mais comment cela peut-il alors influencer le quotient de réaction ? En fait l'action de ce composé inactif est indirecte : il permet de faire varier la concentration ou la pression partielle des constituants réactifs. Prenons l'exemple de la dilution de l'acide éthanoïque, le composé inactif ajouté est alors de l'eau.¹



1. Attention il faut prendre des pincettes ici quand on explique puisque l'eau est un des réactifs de la réaction ! Bien expliquer que ce n'est pas l'activité de l'eau que l'on modifie ici puisqu'elle est déjà de 1 mais bien celle des autres constituants

Si on calcule le quotient de réaction associé on a :

$$Q = \frac{[\text{AcO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcOH}] C_0} = \frac{1}{V} \frac{n(\text{AcO}^-) n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{AcOH}) C_0} \quad (5)$$

On voit donc que le quotient de réaction diminue avec le volume. En ajoutant du solvant (ici l'eau) on déplace donc l'équilibre dans le sens direct. Ce phénomène s'appelle la loi de dilution d'Ostwald : un acide faible est d'autant plus dissocié qu'il est dilué.

Pour quantifier cette dissociation, on utilise le coefficient de dissociation :

$$\alpha = \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]_0} \quad (6)$$

Par un tableau d'avancement, on peut en déduire l'expression du quotient réactionnel en fonction du coefficient de dissociation. A l'équilibre on a alors :

$$Q = K^o(T) = \frac{[\text{AcOH}]_0}{C^o} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (7)$$

si l'on pose $R = \frac{1-\alpha}{\alpha^2}$ on a alors :

$$\text{pR} = \text{pC}_0 - \text{pK}_A \quad (8)$$

On se propose de vérifier cette loi expérimentalement par conductimétrie. Dans l'approximation de solutions faiblement concentrées on peut utiliser la loi de Kohlrausch pour relier la conductivité de la solution au coefficient de dissociation à l'équilibre :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum_i c_i \lambda_i^\circ \\ &= [\text{AcO}^-] \lambda^\circ(\text{AcO}^-) + [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) \\ &= \alpha [\text{AcOH}]_0 (\lambda^\circ(\text{AcO}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)) \end{aligned} \quad (9)$$



Modification de la constante de réaction par dilution équilibre acido-basique de l'acide éthanoïque.

☞ Cachau p141



Rien de très spécial, on trace et on compare le pK_A avec l'ordonnée à l'origine.

Si l'on revient au cas de l'ammoniac, on peut ré-exprimer le quotient de réaction en fonction de la quantité de matière totale en phase gaz (incluant les éventuels constituants non réactifs) et on a alors :

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^{\text{gaz}^2}}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2}} \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} \right)^2 \quad (10)$$

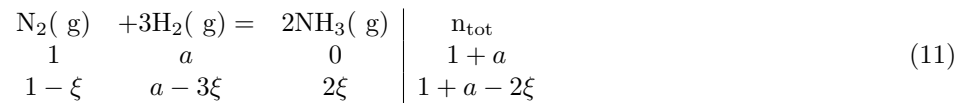
L'introduction d'un composé non réactif augmente donc le quotient réactionnel et favorise ainsi le sens indirect. On a donc tout intérêt à travailler dans un milieu contenant uniquement les réactifs.

I Mais en quelles proportions ?



La question à laquelle nous allons tenter de répondre est alors la suivante : quelles proportions initiales de réactifs dois-je introduire pour maximiser la fraction molaire de mon produit d'intérêt à l'équilibre x_{NH_3} ?

Pour cela on va ré-établir un tableau d'avancement en laissant variable la proportion des réactifs :



à l'équilibre on a alors :

$$Q = K^o(T) = \frac{4\xi^2(1+a-2\xi)^2}{(a-3\xi)^3(1-\xi)} \quad (12)$$

On peut alors étudier l'évolution de x_{NH_3} en fonction de a et on a alors : **Code Python de Lucas**. On a donc un maximum pour $a = 3$. Pour maximiser le rendement il faut donc introduire les réactifs dans des proportions stoechiométriques : c'est ce qui est fait dans le procédé Haber-Bosch!²



Une autre possibilité est non plus de diminuer le quotient réactionnel mais d'augmenter la constante d'équilibre !

2.3 Influence de la température

La constante d'équilibre associée à une réaction ne dépend, comme vous le savez, que d'un seul paramètre : la température. Mais de quelle forme est cette dépendance ? En fait elle est donnée par la loi de Van't Hoff qui la relie à l'enthalpie standard de réaction associée :

$$\frac{d \ln K_T^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} \quad (13)$$

Franchement je ne me risquerais pas à faire la démo de Francis et Camille, si on veut une démo propre faut partir de Gibbs-Helmholtz mais elle n'est pas explicitement au programme.

R et T^2 étant toutes les deux positives, le signe de $\frac{d \ln K_T^o}{dT}$ et donc de $\frac{dK_T^o}{dT}$ va dépendre uniquement du signe de l'enthalpie standard de réaction :

- Si la réaction est endothermique : $\Delta_r H^o > 0$ et donc la constante de réaction croît avec la température.
- Si la réaction est exothermique : $\Delta_r H^o < 0$ et donc la constante de réaction décroît avec la température.
- Si la réaction est athermique : $\Delta_r H^o = 0$ et donc la constante de réaction ne dépend pas de la température.

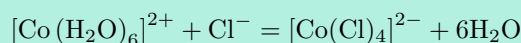
Donc si l'on part d'une situation d'équilibre à T_1 avec K_1 et que l'on perturbe l'équilibre avec une augmentation de température T_2 qui induit une nouvelle constante K_2 on a trois cas possibles. **"schéma" des trois cas possibles, on compare Q qui lui ne change pas à K_2 pour expliquer le sens d'évolution**

L'évolution de K_T^o avec la température est donc à considérer au cas par cas et fait à nouveau écho au principe de modération de Le Chatelier. Observons ça sur un exemple concret.



Expérience : complexation du Cobalt

⚡ Lucas, jsp où ils l'ont trouvé



Dans un erlenmeyer de 100ml introduire :

10ml d'eau

2. C'est d'ailleurs ça qui réduit notre variance jsp si t'en auras parlé

40ml d'acétone 1.19g de chlorure de cobalt hexahydraté (attention prendre les précautions nécessaires, c'est un CMR cancérigène (ou cancérigène), mutagène et reprotoxique) répartir dans trois tubes à essai et plonger en un dans de la glace, et un dans un bain chaud à 70°C On a déplacé alors l'équilibre avec le $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bleu et le $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ rose. La réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ = 92.7 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Si l'on revient au cas de la synthèse de l'ammoniac on a : $\Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 25°C. Nous avons donc une réaction exothermique, la réaction dans le sens direct est donc favorisée à basse température. $K^\circ(400 \text{ degré}) = 10^{-6}$ alors que $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 10^5$. **On peut réutiliser le code Python de Francis si on a le temps encore**

↓
Pourtant le procédé Haber c à chaud pk ?
↓

3 Optimisation cinétique

3.1 Influence de la température : loi d'Arrhenius

On l'a vu en première année, la température est un facteur important de la cinétique chimique. En augmentant l'agitation thermique, on augmente la probabilité de choc efficace entre les molécules et donc la vitesse de réaction. Ceci est notamment décrit par la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Avec k la constante de vitesse de la réaction, E_a l'énergie d'activation (en générale de l'ordre de 100 kJ/mol et A le facteur préexponentiel. Pour se donner une idée de l'influence de la température, si on passe de $T_1 = 20^\circ\text{C}$ à $T_2 = 30^\circ\text{C}$, on a alors :

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left\{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right\} = 3.87 \simeq 4$$

Donc la vitesse de la réaction est multipliée par 4. En augmentant la température on augmente la vitesse de réaction. Il y a donc un compromis à faire dans la synthèse de l'ammoniac. Ce n'est pas toujours le cas : une réaction endothermique sera favorisée thermodynamiquement et cinétiquement à haute température.

3.2 Utilisation d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce que n'apparaît pas de le bilan mais qui est favorise la réaction. Il est important de souligner que l'on ne vas pas déplacer l'équilibre, nous allons simplement accélérer la réaction. On peut citer l'exemple de la catalyse enzymatique dans le vivant, ou des pots d'échappement qui permettent de limiter la nocivité des gaz d'échappement et permet notamment d'oxyder le CO. Dans le cas de l'ammoniac : C'est le cas pour l'ammoniac, avec un catalyseur au fer alpha (cubique centré). Ici c'est une catalyse hétérogène.

Certaines réactions ne se font même pas sans catalyseur, dont la synthèse de l'indigo.



Catalyse hétérogène de la dismutation de l'eau oxygénée

⚡ Mesplède cf pj

