

LC24 – OPTIMISATION D’UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

12 juin 2021

Nicolas Barros & Abel Feuvrier

Oui
MR C

I want it all, I want it all, I want it all, and I want
it now!

Queen, I want it all

Niveau : M2 enseignement

Commentaires du jury

Bibliographie

- ↗ *Chimie tout-en-un MP PT*, **Fosset** → Chapitre 4
- ↗ *Poly de Thermodynamique*, **Martin Vérot** → Chapitre 4
- ↗ *Chimie Physique Experimentale*, **Fosset** → Acide Benzoïque
- ↗ *JFLM 2*, **JFLM** → Dean Stark
- ↗ *Poly TP thermodynamique 1*, **Guillaume George** → NO₂/N₂O₄
- ↗ *L'épreuve orale du CAPES de Chimie*, **Porteu de Buchère** → Dissolution chlorure d'argent
- ↗ *LC24*, **Lucas & Sylvio** → <3

Prérequis

- Paramètres intensifs
- Installation de package (.sty)
- Compilation en PDFLaTeX

Expériences

- ☛ Équilibre NO₂/N₂O₄
- ☛ Rotation du cyclohexaneERFEF

Table des matières

1 Optimiser la cinétique	2
1.1 Augmentation de la température	2
1.2 Catalyse	2
2 Cadre théorique thermodynamique	2
2.1 Paramètres d'équilibre	2
2.2 Notion de variance	2
2.3 Rappels de thermo	3
3 Déplacer l'équilibre	3
3.1 Déplacer K	3
3.2 Déplacer Q	3
3.2.1 Modifier la pression	3
3.2.2 Ajout ou retrait d'un constituant	4

Introduction

Un procédé chimique est une méthode de fabrication employée à l'échelle industrielle dans le but de modifier la composition chimique de substances ou de matériaux.

On aime bien l'argent/on aime bien la chimie verte/on a pas de temps à perdre, les motivations ne manquent pas pour optimiser un procédé chimique. En revanche, ce qui manque, c'est les crèmes brûlées du RU Monod.

Fil Conducteur : Habel Bosch. LC Wang / martos

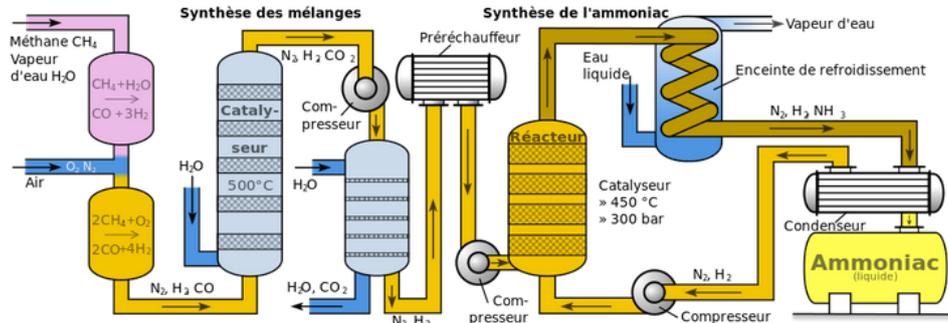


FIGURE 1 – Procédé Haber-Bosch pour la production d'ammoniac

1 Optimiser la cinétique

On veut que notre réaction aille vite.

1.1 Augmentation de la température

Loi d'Arrhenius :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

1.2 Catalyse

Un catalyseur est un constituant du système qui n'intervient pas dans le bilan de la réaction, mais qui augmente sa vitesse. Par exemple, on peut citer les métaux des pots catalytiques, ou certaines enzymes en biochimie. Distinguer catalyse homogène/hétérogène ?

2 Cadre théorique thermodynamique

On a fait un produit, c'est bien. Mais si on peut avoir plus de produit, c'est mieux. Mais est-ce qu'on peut ?

2.1 Paramètres d'équilibre

Ptetre moyen de faire un slider ?

Grandeurs intensives du système. P , T , x_i , P_i , ξ ... Nous par exemple on voudrait un max de ξ , mais on y a pas accès directement. Est-ce qu'on pourrait augmenter ξ en modifiant d'autres paramètres d'équilibre ?

2.2 Notion de variance

On définit le nombre de paramètres intensifs, les contraintes, la variance. Voir LC18 pour plus de précisions.

Du coup y a moyen.

2.3 Rappels de thermo

Premier principe + second principe pour un système isobare, isotherme : $\Delta_r G d\xi \leq 0$ avec égalité à l'équilibre. L'équilibre s'écrit donc $\Delta_r G = 0$, ce qui peut se réécrire $Q = K^\circ$ (parce que $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ et $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) = RT \ln(Q/K^\circ)$).

Q étant une fonction croissante de l'avancement, pour booster ce dernier on a donc intérêt :

- soit à augmenter K° ,
- soit à diminuer Q sans trop toucher à l'avancement.

3 Déplacer l'équilibre

Ca dépend de la réaction.

3.1 Déplacer K

K dépend de la température et c'est marre. Plus précisément, on a, en écrivant $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$:

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) \quad (2)$$

d'où la loi de Van't Hoff (rien à voir avec la loi cinétique, mais c'est le même Van't Hoff) :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (3)$$

On a donc :

- K° fonction croissante de la température si la réaction est endothermique ($\Delta_r S^\circ \geq 0$) ;
- K° fonction décroissante de la température si la réaction est exothermique ($\Delta_r S^\circ \leq 0$) ;

On a donc intérêt à chauffer si ça refroidit et à refroidir si ça chauffe. Le Châtelier est pas bien loin. Ce sera souvent un compromis avec la cinétique !

Par ex, caler l'expression de votre choix où on fait varier T ? Ou juste rester sobre et sortir des données. Ou la jouer fancy et sortir une expérience (la seule quantitative qu'on a sous la main de toute façon) :



Dépendance en température de la solubilité de l'acide benzoïque

☞ Fosset page 106



En direct, on prend la solution saturée à température ambiante, on en pipette 5 mL et on dose avec la soude diluée par colorimétrie (rouge de phénol parce que la $\varphi\varphi$ s'est faite cancel).

Si l'acide benzoïque marche pas : dissolution d'AgCl à la place.

3.2 Déplacer Q

3.2.1 Modifier la pression



Équilibre $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$

☞ BUP/thermo 1



NO_2 , TP thermo 1, rechercher "N2O4" sur Bupdoc

La réaction en jeu est $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}_2$: on consomme du gaz, donc pour booster l'avancement il faut augmenter la pression.

3.2.2 Ajout ou retrait d'un constituant

Dean Stark!



Ésterification sous Dean-Stark

↪ JFLM 2



La réaction est pas au programme mais on s'en fout, on doit juste savoir que la réaction crée de l'eau. Donc, en évacuant l'eau au fur et à mesure grâce à un montage Dean-Stark, on déplace l'équilibre dans le sens direct. Quantitativement on peut montrer que la réaction est quasi totale en mesurant le volume de flotte.

Conclusion

Y a d'autres aspects qu'on a pas vus qu'on peut optimiser, comme la thune ou l'écologie.