

LC24 – Optimisation d'un procédé chimique.

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau : PSI

Commentaires du jury

Bibliographie

🔗 Wikipedia Haber-Bosch	→
🔗 Chimie MPSI/PTSI, Fosset	→ Cours
🔗 Cours de thermochimie, Martin Vérot	→
🔗 BUP 879	→ gaz roux
🔗 Cours de PT en ligne	→ de beaux graphes python.
🔗 Cheema	→ Schéma du réacteur, interprétation thermodynamique des cycles lits catalytiques/échangeur thermique.
🔗 Techniques expérimentales en chimie, Bernard (Dunod)	→ Dean-Stark

Prérequis

- Cinétique chimique, loi d'Arrhenius
- Equilibre thermodynamique
- Sens d'évolution d'un système

Expériences

- 🔥 Biréfringence du quartz

Table des matières

1 Optimisation de la cinétique	4
1.1 Augmentation de la température	4
1.2 Catalyse	5
2 Cadre théorique thermodynamique	5
2.1 Paramètres d'équilibre	6
2.2 Variance	6
3 Déplacement d'équilibre	7
3.1 Rappels sur le quotient réactionnel	7
3.2 Augmentation de la constante d'équilibre	7
3.3 Diminution du quotient réactionnel	9
3.3.1 Modification de la pression	9
3.3.2 Ajout ou retrait d'un constituant	10

Préparation

Préparation : réviser dean-stark et hydrodistillation avec le diagramme binaire (cf. Bernard), déplacement d'équilibre, influence de T,P, composant actif/inactif, complexes (cf. fiche chimie théorique)

Plan :

Manip :

Passage : rigueur ! ne pas oublier les états des constituants d'une équation bilan

Questions : complexation, nomenclature des complexes, série spectrochimique, déplacement d'équilibre, influence de T,P, ajout d'un constituant... [Savoir faire les calculs](#) (cf. fiche et cours de Martin Vérot), mécanisme estérification, dean-stark et hydrodistillation avec le diagramme binaire (cf. Bernard), rupture d'équilibre (exemple solide=solide+gaz, LC 22), bonus : diagrammes d'Ellingham, C/CO/CO₂, réactivité comparée acide anhydride > acide carboxylique > ester

Introduction

L'image projetée montre le processus industriel de la synthèse de l'ammoniac, développé par Haber et Bosch en 1909. *Haber dépose un brevet en 1908 et reçoit le Prix Nobel de chimie pour ce procédé de synthèse en 1918.* On se concentre dans cette leçon sur la moitié droite où se déroule la synthèse de l'ammoniac.

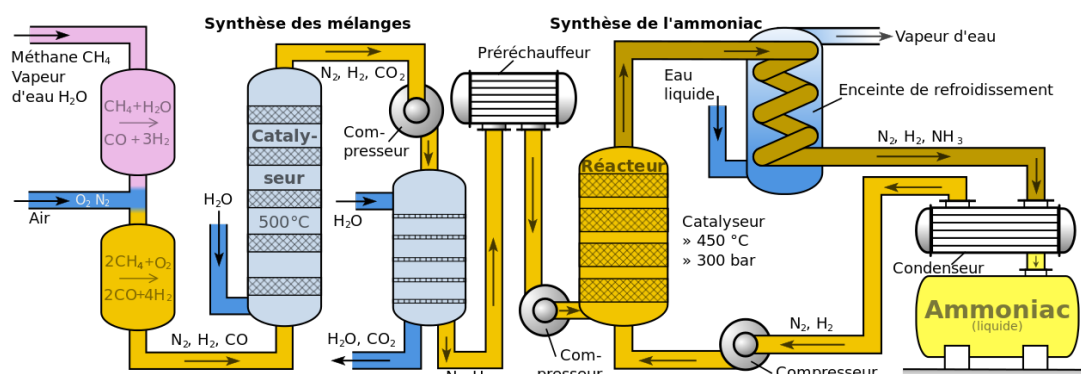


FIGURE 1 – Schéma du procédé Haber-Bosch, tel qu'il est utilisé actuellement. On se concentre dans cette leçon sur la moitié droite où se déroule la synthèse de l'ammoniac. Source : Wikipédia

Intérêt de l'ammoniac L'ammoniac est une des molécules les plus produites au monde ($\sim 100\text{Mt/an}$), elle est la base pour la synthèses d'engrais azotés (nitrates, urée) et constitue donc un enjeu économique et de développement très important. *L'ammoniac peut être transformé en acide nitrique, en passant par NO et NO₂. L'acide nitrique est précurseur de la poudre à canon et d'explosifs puissants (comme le TNT et la nitroglycérine), ainsi que des composés pharmaceutiques et des colorants (azoïques ?).*

Réaction de synthèse, choix industriels La réaction de synthèse est



Garder l'équation dans un coin de tableau. Derrière cette formule simple se cache une réalisation industrielle complexe, avec de nombreux paramètres à ajuster, dont on va discuter dans cette leçon. Le diazote est un gaz peu réactif à cause de la triple liaison azote-azote. Sur le schéma, la synthèse se déroule dans le réacteur chimique dans des conditions dures 450°C et 300 bar, que nous allons expliquer dans cette leçon. En aval du réaction chimique, la chaleur dégagée par la réaction est recyclée par vaporisation de l'eau dans les serpentins de refroidissement. On peut l'utiliser pour le préchauffage des réactifs. Puis l'ammoniac est séparé de $\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$ par liquéfaction. Les réactifs ayant non réagi sont recyclés par réinjection dans le réacteur.

Bonus : reformage En amont de la synthèse, on produit le dihydrogène à l'aide de méthane et d'eau. Le méthane est issu du gaz naturel, présent dans des roches poreuses et extrait par forage. Le méthane est purifié, surtout dans le but d'éliminer le soufre qui empoisonnerait les catalyseurs. Le méthane purifié réagit ensuite avec de la vapeur d'eau lorsque mis en contact avec un catalyseur fait d'oxyde de nickel. C'est le processus de vaporeformage :



Un deuxième reformage suit en ajoutant de l'air, avec combustion de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air selon $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, pour augmenter la température du milieu réactionnel à $\sim 1\,500^\circ\text{C}$, ce qui suffisant pour favoriser la réaction endothermique de vaporeformage du méthane résiduel (équation plus haut). La réaction du gaz à l'eau permet d'obtenir plus d'hydrogène à partir du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau :



Le mélange gazeux passe alors dans un méthanateur, qui convertit la plupart du monoxyde de carbone restant en méthane :

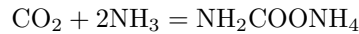


Cette étape est nécessaire car le monoxyde de carbone empoisonne les catalyseurs. À la fin de ces étapes, le méthane et une partie de la vapeur d'eau ont été transformés en dioxyde de carbone et en dihydrogène.

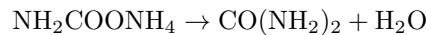
Bonus : production d'engrais à partir de l'ammoniac  wiki. Les principaux engrais azotés produits à partir de l'ammoniac sont : le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , et l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Le sulfate d'ammonium est obtenu par réaction de l'ammoniac NH_3 avec l'acide sulfurique selon



Un mélange d'ammoniac gazeux et de vapeur d'eau est introduit dans un réacteur contenant une solution saturée de sulfate d'ammonium et environ 2 à 4 % d'acide sulfurique à 60 °C. De même, le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est fabriqué par barbotage du gaz ammoniac dans l'acide nitrique. L'urée est fabriquée industriellement à partir d'ammoniac NH_3 et de dioxyde de carbone CO_2 . La réaction de synthèse se fait sous forte pression (de 140 à 160 bar) selon les procédés et sous des températures de 160 °C à 180 °C. Elle a lieu en deux temps (i) synthèse du carbamate d'ammonium $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, produit intermédiaire stable uniquement sous haute pression



puis (ii) décomposition du carbamate d'ammonium en urée et eau :



Définition : procédé chimique En chimie, un procédé chimique est une méthode ou un moyen de modifier la composition d'une ou de plusieurs molécules par une ou plusieurs réactions chimiques. En ingénierie, un procédé chimique est une méthode de fabrication employée à l'échelle industrielle dans le but de modifier la composition chimique de produits chimiques (ou de matériaux).

Définition : optimisation Les objectifs d'un expérimentateur souhaitant synthétiser un produit chimique sont alors de rechercher les conditions expérimentales optimales pour réaliser la réaction. Cette optimisation peut porter sur des exigences différentes, parfois antagonistes :

- rendement
- qualité du produit (pureté)
- temps
- coût énergétique
- matières premières
- impact environnemental

Objectif Dans ce cours, on va réinvestir les connaissances en thermodynamique et cinétique pour expliquer une partie de ces choix industriels.

Bonus : systèmes fermés/ouverts, taux de conversion En industrie, les réacteurs fonctionnent en système ouvert : les paramètres importants sont alors le débit de réactifs/temps de passage et le taux de conversion $X = (c_s - c_e)/c_e$. Le taux de conversion représente la fraction d'un réactif qui réagit lors d'une réaction chimique. C'est une notion différente du rendement.

↓ On commence par une forme d'optimisation assez parlante : augmenter la vitesse de la réaction.

1 Optimisation de la cinétique

1.1 Augmentation de la température

Constante de vitesse : La vitesse d'une réaction v est proportionnelle à une constante de vitesse k , donnée par la loi d'Arrhénius *c'est une loi empirique* :

$$k = A \exp \left\{ -\frac{E_a}{RT} \right\} \quad (6)$$

Quand T augmente, la constante de vitesse k augmente. **ODG**: $E_a \sim 100\text{kJ}$. Une augmentation de 10 degrés correspond à une multiplication par un facteur 2 de k .

Application à l'ammoniac : température de synthèse Le réacteur est porté à 400 °C. On pourrait se demander pourquoi pas plus haut. Il y a des raisons économiques : les conditions sont déjà assez dures et chauffer nécessite de l'énergie et coûte cher. Mais il y a aussi des raisons thermodynamiques qu'on verra plus tard.

Si on ne peut pas chauffer autant qu'on veut, on peut aussi accélérer la réaction par catalyse.

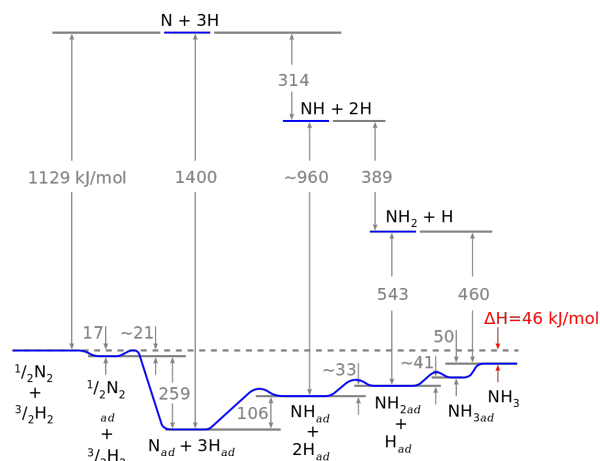
1.2 Catalyse

Définition : catalyseur Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse de la réaction sans apparaître dans l'équation-bilan. Il est ainsi régénéré en fin de réaction.

Application à l'ammoniac La réaction se produit à la surface de fer α : c'est une catalyse hétérogène. Il baisse l'énergie d'activation de rupture de la liaison triple. En fait, l'adsorption sur catalyseur compense une partie du coût énergétique de la dissociation de N_2 . La dissociation de N_2 reste l'étape cinétiquement déterminante à cause du facteur préexponentiel. Au total, les réactifs gazeux circulent sur quatre lits de catalyseurs. Le catalyseur requiert une température d'au moins 400°C pour être efficace. Les réactifs doivent être purifiés de CO et gaz soufrés SH_2 , SO_2 ... car ils empoisonnent le catalyseur. À chaque passage, environ 15% des réactifs sont transformés, mais tous les réactifs qui n'ont pas réagi sont recyclés, ce qui permet d'atteindre un taux de conversion de 98%. Les réactifs sont injectés en haut du réacteur et traversent quatre lit catalytiques. Entre chaque lit, il y a un échangeur thermique/refroidisseur qui permet de contrôler l'exothermicité de la réaction, et de revenir à des températures plus basses où le rendement est plus grand (cf. Martin Vérot graphe p42. adapté et *Cheema*).

Bonus : étapes de la catalyse Le catalyseur à base de fer est préparé en exposant une masse de magnétite, un oxyde de fer, à un gaz de dihydrogène porté à haute température. Cela réduit une partie de la magnétite en fer métallique, éliminant l'oxygène dans le processus. Le volume initial du catalyseur est conservé en grande partie. La masse est devenue un matériau très poreux dont la grande surface de contact multiplie l'efficacité catalytique. Le catalyseur inclut également du calcium et des oxydes d'aluminium, ce qui facilite l'activité catalytique et maintient la surface de contact tout au long de son existence, ainsi que du potassium, ce qui augmente la densité électronique du catalyseur et améliore son activité. En présence du catalyseur, la réaction évoluerait comme suit :

- $N_2(g) \rightarrow N_2(\text{adsorbé})$
- $N_2(\text{adsorbé}) \rightarrow 2 N(\text{adsorbé})$
- $H_2(g) \rightarrow H_2(\text{adsorbé})$
- $H_2(\text{adsorbé}) \rightarrow 2 H(\text{adsorbé})$
- $N(\text{adsorbé}) + 3H(\text{adsorbé}) \rightarrow NH_3(\text{adsorbé})$
- $NH_3(\text{adsorbé}) \rightarrow NH_3(g)$



La réaction 5 survient en trois étapes, formant successivement NH , NH_2 et NH_3 . Des indices, obtenus à partir de différentes expériences, montrent que la réaction 2 est la plus lente.

On a vu comment accélérer la réaction, mais on voit bien que ce n'est pas intéressant si au final on obtient une quantité infime de produit. On va voir comment optimiser le rendement de la réaction, mais avant cela, on a besoin d'un cadre théorique.

2 Cadre théorique thermodynamique

Paramètres intensifs On va désormais se placer à l'équilibre thermodynamique et décrire notre système par des paramètres intensifs. On prend en compte les seuls paramètres intensifs dans le calcul de la variance car on assimile deux systèmes qui ne diffèrent que par un facteur d'échelle. Quels paramètres sont pertinents ?

2.1 Paramètres d'équilibre

Définition : paramètre d'équilibre Les paramètres d'équilibre d'un système sont l'ensemble des grandeurs intensives dont la modification entraîne une évolution du système.

Application à l'ammoniac : Les paramètres d'équilibre sont la température T , la pression totale P , et les pressions partielles des trois gaz $p(N_2)$, $p(H_2)$, $p(NH_3)$. On peut aussi utiliser les fractions molaires $x_i = P_i/P$.

↓ Fixer les paramètres d'équilibre permet de modifier l'équilibre du système. Cependant, on ne peut pas tous les fixer indépendamment.

2.2 Variance

Définition : variance La variance est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on doit fixer pour définir entièrement l'état d'équilibre du système. On peut aussi le voir comme le nombre de paramètres intensifs et indépendants.

Calcul de variance Soit X le nombre de paramètres intensifs décrivant le système et Y le nombre d'équations indépendantes reliant ces paramètres. On a $v = X - Y$. *La règle des phases de Gibbs n'est pas au programme.*

Application à l'ammoniac On a dégagé 5 paramètres intensifs. La thermodynamique donne 2 relations : la constante d'équilibre et la somme des pressions partielles :

$$K = \frac{P_{NH_3,eq}^2 P^{\circ 2}}{P_{N_2,eq} P_{H_2,eq}^3} = \frac{x_{NH_3,eq}^2}{x_{N_2,eq} x_{H_2,eq}^3} \frac{P^{\circ 2}}{P^2} \quad (7)$$

$$x_{NH_3,eq} + x_{N_2,eq} + x_{H_2,eq} = 1 \quad (8)$$

Ainsi, la variance est de $v = 3$.

Influence de la composition initiale Considérons P et T constantes, fixées par le dispositif industriel. Il ne reste qu'un paramètre pour déterminer complètement l'état d'équilibre du système. Industriellement, on cherche à obtenir le plus d'ammoniac possible, donc on va chercher les proportions en réactifs telles que la fraction molaire en NH_3 est maximale. Ecrivons la constante d'équilibre

$$K = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

Ecrivons maintenant la différentielle logarithmique :

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

Or, la température et la pression sont fixées, et l'on recherche une fraction molaire en ammoniac maximale donc $dx_{NH_3} = 0$. Il reste que :

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

De plus, la somme des fractions molaires étant égale à 1, en obtient

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

En combinant les deux équations précédentes, on obtient alors :

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

Les proportions initiales à introduire pour maximiser la fraction d'ammoniac sont donc les proportions stoechiométriques ! En fixant ce paramètre, on peut connaître l'équilibre chimique. *Attention ! Cela ne veut pas dire que le rendement calculé à partir du réactif limitant est maximal. En effet, si le dihydrogène est introduit en large excès par rapport au diazote, alors il y aura consommation quantitative du diazote pour produire autant d'ammoniac. En fait, le rendement est maximisé par $x(N_2) = 1/2$.*

Rupture d'équilibre Si on fixe plus de paramètres intensifs que la variance, l'équilibre thermodynamique ne peut pas être atteint et le système physico-chimique est modifié. Par exemple l'équilibre $H_2O(l) = H_2O(g)$ a une variance

de 1. Fixer à la fois la pression et la température quelconque entraîne la disparition totale d'une des phases, à moins de se trouver sur une des courbes du diagramme de phase $P(T)$. On peut voir l'avantage dans le cas d'une synthèse, mais en pratique il est difficile de fixer beaucoup de paramètres, surtout des pressions partielles.

Bonus : facteur d'équilibre Un facteur d'équilibre ou paramètre d'influence est tout paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution du système.

↓ Dans notre cas, on ne peut pas se placer en situation de rupture d'équilibre. Comment peut-on faire pour quand même optimiser le rendement ?

3 Déplacement d'équilibre

3.1 Rappels sur le quotient réactionnel

Quotient réactionnel Le quotient réactionnel s'exprime

$$Q = \prod a_i^{\nu_i} \quad (9)$$

avec a_i l'activité du composé i et ν_i son coefficient stoechiométrique algébrique.

Sens d'évolution Si $Q < K^\circ$, la réaction évolue dans le sens direct et il y a formation des produits. Si $Q > K^\circ$, la réaction évolue dans le sens indirect et il y a formation des réactifs. On fait un diagramme récapitulatif

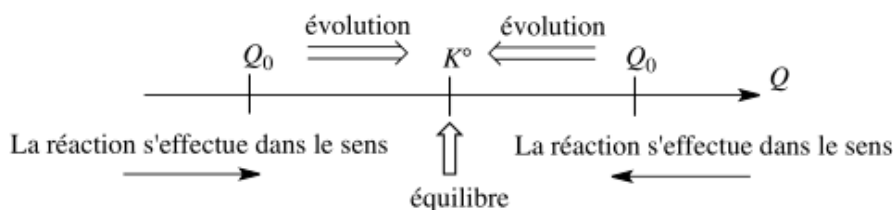


FIGURE 2 – Source : Fosset Chimie MPSI

Bonus : cas d'une réaction à $p \neq p^\circ$ Jusqu'à présent, de nombreuses relations ont fait intervenir des grandeurs standard où la pression est égale à p° , mais la synthèse de l'ammoniac s'effectue à 200 bars. Dans ce cas là, il suffit de repartir de l'expression de l'affinité en prenant en compte le terme lié à la pression

$$-\mathcal{A} = \Delta_r G = \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i = \sum_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) + \int_{p=p^\circ}^p \Delta_r V dp'$$

À partir de la constante d'équilibre, la condition d'équilibre devient alors :

$$RT \ln \frac{Q}{K^\circ \exp\left(-\int_{p=p^\circ}^p \frac{\Delta_r V}{RT} dp'\right)} = 0$$

↓ Pour optimiser le rendement, on veut déplacer l'équilibre dans le sens direct. Deux solutions : ou bien augmenter K° , ou bien diminuer Q . Dans les deux cas, on parle de déplacement d'équilibre.

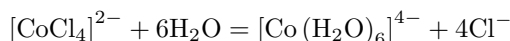
3.2 Augmentation de la constante d'équilibre

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

♣ Porteu-de Buchère, pp. 69-71

Choix On aurait pu observer l'influence de la température sur l'expérience de la seringue $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. Mais ici, c'est plus visuel et cela change de la phase gazeuse. On peut faire la même réaction d'échange de ligand en remplaçant Cu par Co. Mais le chlorure de cobalt est un CMR. Finalement on fait le chlorure de cobalt car il y a plus de vidéo sur YouTube.

Présentation On va s'intéresser à l'équilibre entre deux complexes du cuivre le tetrachlorocobalt (II) et l'hexaaquacobalt (II), qui est décrit par la réaction suivante :



Préparation Les solutions de complexe peuvent être préparées à l'avance. On a changé les proportions pour avoir des solutions bien colorées et en quantité suffisante. Le changement de couleur dans le bain de glace n'est pas très visible, il faut laisser tremper longtemps. Dans un bécher, dissoudre 0.1g de chlorure de cobalt (II) hexahydraté solide ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 10 mL d'eau. La solution prend une couleur rose, caractéristique de l'ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Si on ajoute de l'acide chlorhydrique HCl (ou une solution saturée en NaCl), la solution prend une couleur bleu foncé, caractéristique de l'ion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. On montre les images sur diaporama.

Solution intermédiaire Prendre des gants pour Co(II). Remplir un tube à essai de chacune des solutions (témoins). Mélanger le reste des deux solutions et répartir dans trois tubes à essais. La solution a une couleur violette intermédiaire cf. diaporama. En solution, l'équilibre suivant est réalisé

Influence de la température Vidéo : https://youtu.be/crr5ZMHCH_Y?t=427 On plonge un tube initialement rose dans un bain d'eau chaude, il devient bleu. Dans un bain d'eau froide, il redevient rose : c'est réversible!

Bonus : déplacement d'équilibre par retrait de réactif On peut déplacer l'équilibre en retirant Cl^- du milieu en introduisant du nitrate d'argent, ce qui fait précipiter AgCl . Mais du coup la solution n'est plus réutilisable, il faut la jeter, pas à l'évier.

Bonus : complexes intermédiaires En réalité, selon la quantité de Cl^- versée, il se forme des complexes intermédiaires CoCl^+ , CoCl_2 , CoCl_3^- en complétant le reste des ligands avec H_2O .

Bonus : couleur des complexes La présence de ligands autour d'un métal de transition (possédant des orbitales d ; partiellement remplies) a pour effet de lever la dégénérescence des orbitales d et de permettre une transition entre les deux niveaux d'énergie créés (transitions d - d), que l'on explique par la théorie du champ cristallin. Pour un même ion métallique, la couleur est fonction de la structure du complexe (octaédrique, tétraédrique, plan carré) et de la nature du ligand. D'une façon générale, l'intensité de la couleur des complexes octaédriques avec 6 ligands identiques est faible (transitions d - d interdites pour des raisons de symétrie, $\epsilon \leq 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et est légèrement augmentée lorsqu'on passe à un complexe de symétrie tétraédrique (du fait de la perte du centre de symétrie, ϵ de l'ordre de $250 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) Les complexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ étant octaédriques et les complexes $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ et $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ tétraédriques, ce résultat explique les différences d'intensité entre les solutions des complexes hexaaqua (pâles) et les complexes thiocyanato ou chloro (couleur nettement plus foncée).

Bonus : effet Jahn-Teller En fait, le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ n'est pas purement octaédrique mais présente une distorsion suivant l'axe z, qui est étiré (dans d'autres cas il peut être comprimé). Les électrons du ligand sont plus éloignés des électrons du cation métallique donc la distorsion est stabilisante : c'est l'effet Jahn-Teller. The Jahn-Teller effect is most often encountered in octahedral complexes of the transition metals. The phenomenon is very common in six-coordinate copper(II) complexes. The d^9 electronic configuration of this ion gives three electrons in the two degenerate e_g orbitals, leading to a doubly degenerate electronic ground state. Such complexes distort along one of the molecular fourfold axes (always labelled the z axis), which has the effect of removing the orbital and electronic degeneracies and lowering the overall energy. The distortion normally takes the form of elongating the bonds to the ligands lying along the z axis, but occasionally occurs as a shortening of these bonds instead. When such an elongation occurs, the effect is to lower the electrostatic repulsion between the electron-pair on the Lewis basic ligand and any electrons in orbitals with a z component, thus lowering the energy of the complex. The inversion centre is preserved after the distortion.

Bonus : champ cristallin en géométrie tétraédrique et plan carré ➤ Univ Le Mans

- Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$). Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , appelées orbitales t_2 , et les orbitales stabilisées sont d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitales e. C'est l'inverse par rapport à la géométrie octaédrique. Le dédoublement est plus faible que celui du champ octaédrique car il y a moins de ligands.

- La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d^8 (Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2}). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées. Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (effet Jahn-Teller : rencontré pour les ions d^9 (Cu^{+2}) et d^4 (Cr^{+2} ou Mn^{+3})) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d , conduisant à quatre niveaux d'énergie.

Constante d'équilibre

$$K^\circ = \frac{[CoCl_4^{2-}] (c^\circ)^4}{[Co(H_2O)_6^{2+}] [Cl^-]^4}$$

Complément : série spectrochimique Cl^- a un champ plus faible que H_2O dans la série spectrochimique.

Loi de Van't Hoff La constante d'équilibre K° dépend de la température selon la loi suivante :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (10)$$

avec $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de la réaction. On a choisi de ne pas faire la démonstration parce qu'elle apparaît déjà dans les chapitres précédents de thermodynamique.

Réactions exothermiques, endothermiques Pour des réactions exothermiques $\Delta_r H^\circ < 0$, K° diminue lorsque T augmente. Pour des réactions endothermiques, $\Delta_r H^\circ > 0$, K° augmente lorsque T augmente. La loi de Van't Hoff est une loi de modération : l'augmentation de la température favorise le sens endothermique. *Pour certaines réactions, dites athermiques, la constante d'équilibre dépend peu de la température T ; la température n'est alors pas un paramètre d'optimisation.*

Interprétation de l'expérience La réaction $[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- = [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$ est endothermique. L'augmentation de la température favorise donc la formation de $[CoCl_4]^{2-}$ de couleur bleue, en accord avec l'observation.

Application à l'ammoniac : compromis thermodynamique-cinétique La synthèse de l'ammoniac est une réaction exothermique, la constante d'équilibre est d'autant plus grande que la température est basse. **ODG:** $\Delta_r H = -92,4 \text{ kJ/mol}$ à $25^\circ C$. On voit qu'il y a compétition entre la thermodynamique et la cinétique (cf partie 1). La température choisie par les industriels, de $400^\circ C$, est un compromis entre les deux. En fait, le catalyseur de fer exige une température d'au moins $400^\circ C$ pour être efficace. **ODG:** $K^\circ \sim 10^5$ à $25^\circ C$, $K^\circ \sim 10^{-4}$ à $400^\circ C$.

↓ La faible valeur de K est alors compensée par une forte pression (plusieurs centaines de bar) pour abaisser le quotient réactionnel.

3.3 Diminution du quotient réactionnel

✎ Poly. Martin Vérot

3.3.1 Modification de la pression

Équilibre gazeux NO_2/N_2O_4

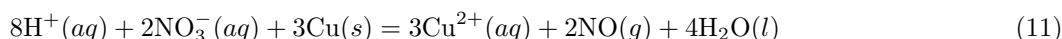
✎ BUP 879 cahier 1 page 1173

Matériel Seringue avec bout fermé hermétiquement (en le faisant fondre à la flamme. Cristallisoir, copeaux de cuivre., acide nitrique concentré.

Préparation On fait une seringue témoin. Il vaut mieux la préparer un peu avant le passage sinon le gaz est adsorbé sur le tube on voit moins bien.

Présentation L'expérience est plus visuelle si effectuée sur fond blanc. Les deux gaz mis en jeu ainsi que l'acide nitrique utilisé pour leur préparation sont toxiques, la préparation doit donc se faire sous hotte, avec gants, blouse et lunettes. Il faut faire attention à ne pas ouvrir accidentellement la seringue lors de la présentation. Vidéo <https://youtu.be/L6GfhqCz8Y?t=66> Le dioxyde d'azote NO_2 est un gaz de couleur rousse, tandis que N_2O_4 , le tétraoxyde d'azote, est un gaz incolore. On a produit en préparation du NO_2 par réduction des ions nitrates sur du

cuivre.



Puis le monoxyde d'azote s'oxyde immédiatement au contact de l'air en dioxyde d'azote



et on l'a placé dans une seringue transparente. *la vitesse du passage de NO à NO₂ augmente si T diminue. C'est un cas très exceptionnel. Comme ce n'est pas une étape élémentaire, ça ne contredit pas la loi d'Arrhénius.* Le dioxyde d'azote peut se dimériser selon :



Lors de la présentation, on augmente brutalement la pression dans la seringue. Durant quelques dixièmes de seconde, la couleur rousse se fait plus nette puisque le gaz responsable de cette couleur est plus concentré. À ce stade, le système n'est pas à l'équilibre. Si l'on attend quelques secondes qu'un nouvel équilibre s'établisse à la nouvelle pression et à la température de la pièce, on observe un éclaircissement du mélange. Cela montre que la proportion de dimère a augmenté. L'équilibre a donc été déplacé dans le sens de la production du dimère : le NO₂ a été consommé et transformé en N₂O₄, ce qui caractérise un déplacement de la réaction dans le sens direct. On retrouve le principe de Le Chatelier : "Une augmentation de la pression favorise le déplacement dans le sens d'une diminution de la quantité de matière en phase gazeuse". Là encore, montrer que l'opération est réversible en diminuant brutalement la pression dans la seringue. l'aspect "brutal" est là pour qu'on puisse considérer la transformation adiabatique.

Bonus : effet de la température La réaction de décomposition de N₂O₄(g) en NO₂(g) est endothermique. Une élévation de température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens de production de NO₂(g).

Bonus : culture sur NO₂ Le dioxyde d'azote NO₂ un précurseur de la production industrielle de l'acide nitrique HNO₃ et un polluant majeur de l'atmosphère terrestre car il est responsables des pluies acides. Il est produit par les moteurs à combustion interne et les centrales thermiques ; il est responsable à ce titre du caractère eutrophisant et acidifiant des "pluies acides" non soufrées (dues à SO₂).

Application à l'ammoniac On fait apparaître la pression totale P dans l'expression de Q.

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} \frac{P^{\circ 2}}{P^2} \quad (14)$$

Dans notre cas, une augmentation de la pression totale entraîne une diminution de Q, donc un déplacement de l'équilibre dans le sens direct. Ceci explique la pression de 300bar dans le réacteur, qui déplace suffisamment l'équilibre pour obtenir une production raisonnable. Financièrement, par contre, augmenter la pression est une opération coûteuse : les spécifications des tuyaux, des récipients et des vannes doivent être plus sévères que les normes habituelles. Le fonctionnement des pompes et des compresseurs à cette pression demande beaucoup d'énergie. Il y a aussi des considérations de sécurité à prendre en compte. Pour toutes ces raisons, un compromis doit être fait.

Principe de Le Châtelier Ce constat peut se généraliser en grâce au principe de Le Châtelier : Une augmentation de la pression favorise le déplacement dans le sens d'une diminution de la quantité de matière en phase gazeuse. Comme la loi de Van't Hoff, c'est un principe de modération. *Avoir en tête la démonstration, en faisant apparaître $P^{\sum_i \nu_i}$ dans K° .*

3.3.2 Ajout ou retrait d'un constituant

Retrait des ions chlorure pour le complexe de cobalt

Présentation Vidéo : https://youtu.be/crr5ZMHCJ_Y?t=300 On part d'une solution rose de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. On ajoute de l'acide chlorhydrique, ce qui conduit à la formation de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bleu. Ensuite, on introduit du nitrate d'argent AgNO₃. On observe un précipité blanc et la solution redevient rose.

Interprétation Le précipité blanc est AgCl (qui noircit à la lumière). La précipitation a consommé des ions

chlorure Cl^- ce qui diminue Q donc la réaction évolue vers sa formation, ce qui consomme $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ et forme $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$: la solution devient rose.

Application à l'ammoniac En reprenant l'expression de Q , on fait apparaître les quantités de matières des espèces mises en jeu.

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} \frac{P^{\circ 2}}{P^2} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{n_{\text{tot}}^2 P^{\circ 2}}{P^2} \quad (15)$$

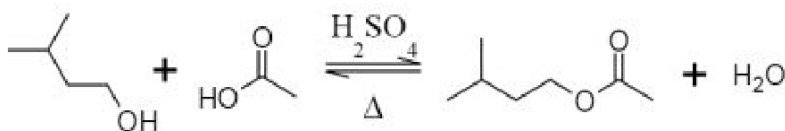
Ajout d'un composé inactif L'ajout d'un composé inactif en gardant tous les autres paramètres constants augmente n_{tot} , donc Q , ce qui n'est pas intéressant pour nous.

Retrait d'un produit En revanche, retirer l'ammoniac au cours de la synthèse fait baisser à la fois $n(\text{NH}_3)$ et n_{tot} . En pratique, comme l'ammoniac n'est pas directement séparable des réactifs, tous les gaz en sortie du réacteur sont emmenés dans un condenseur. L'ammoniac y est liquéfié par augmentation de la pression, tandis que le dihydrogène et le diazote (qui se liquéfient à une pression plus élevée que l'ammoniac) sont réinjectés dans le réacteur. A chaque passage des réactifs, le taux de conversion est d'environ 15%. Avec la réintroduction des réactifs, le taux de conversion est de 98%. *L'ajout de constituants actifs n'a pas toujours un effet sur l'équilibre, notamment un constituant d'activité 1. Par exemple, lors de la précipitation d'un solide ionique comme AgCl , l'ajout d'un des ions modifie le quotient réactionnel, mais pas l'ajout du solide car son activité vaut toujours 1.*

Bonus : cas général de l'ajout d'un constituant actif Chaque fois que l'on ajoute un constituant gazeux qui participe au membre où la somme des nombres stoechiométriques de matière gazeuse est le plus grand, il peut exister éventuellement des conditions initiales qui déplaceront le système dans le sens de formation de ce constituant.

Ceci peut sembler en contradiction avec un principe de modération. La contradiction apparente s'explique par l'effet de dilution. Ajouter un constituant revient, à pression constante, à diluer le système. Celui-ci réagit de façon à lutter contre la dilution, c'est-à-dire en se déplaçant dans le sens de la création de quantité de matière gazeuse. Ici, l'effet « physique » (lutte contre la dilution) et l'effet « chimique » (disparition du constituant introduit) sont antagonistes et il est possible de trouver des conditions initiales où l'un ou l'autre des deux phénomènes l'emporte.

Estérification - ester de poire Les esters volatils sont souvent utilisés comme additifs alimentaires pour leur odeur fruitée. On veut préparer un ester dont la saveur et l'odeur sont ceux de la poire. Cet ester est l'éthanoate d'isoamyle (nom IUPAC : éthanoate de 3-méthylbutyle) : il est utilisé pour aromatiser certains sirops. *L'estérification est une réaction équilibrée. Δ JFLM 2 chap 5 pour le mécanisme. L'équation bilan "acide + alcool = ester + eau" est donnée sur diaporama.* C'est une réaction équilibrée. L'équilibre ne permet pas au rendement de dépasser 62%.



Principe de l'appareil de Dean Stark 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. On s'appuie sur un schéma sur diaporama. 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%. Cependant, il n'est jamais atteint en pratique à cause des pertes lors de l'extraction, séchage et évaporation). *L'eau est non-miscible avec le solvant, elle est seule dans sa phase, alors pourquoi le quotient de réaction est modifié par son retrait ? La miscibilité est faible, mais pas inexistante, on ne peut pas considérer l'eau seule dans sa phase.*

Bonus : entraînement hétéroazéotropique La teneur en eau du mélange réactionnel est inférieure à la composition hétéroazéotropique eau-cyclohexane. Les vapeurs hétéroazéotropiques sont donc de composition plus riche en eau que le milieu : l'eau est alors éliminée. Comme l'eau est plus dense que le toluène, il ne ressort pas de la cartouche graduée. L'hétéroazéotrope cyclohexane/eau bout à 69,8°C avec une composition de 8,5%. Pour l'expérience d'estérification ci-dessus, ces valeurs doivent être utilisées prudence car il ne s'agit pas d'un mélange binaire puisque l'acide, l'alcool et sont également présents. L'observation de l'eau effectivement extraite montre cependant que l'azéotrope intervient. Lors du chauffage, le 3-méthylbutan-1-ol et éthanoïque font également partie de la phase vapeur et ne sont

pas séparés, car pas de colonne à distiller. Toutefois, comme ils sont solubles dans le cyclohexane et retournent dans le ballon. *Dans le cas de l'hydrodistillation à la vapeur, c'est l'eau qui est en excès. Dans le cas de l'entraînement à la vapeur, le milieu est préchauffé préalablement, puis chauffé par la vapeur et distillé avec elle. Le composé naturel est entraîné par la vapeur d'eau. De cette façon, il n'est pas chauffé directement. Cette méthode est donc utilisée si le composé à extraire peut se dégrader à chaud comme c'est le cas, par exemple, des essences de fleurs.*

Bonus : volume d'eau recueilli Suite à la démixtion de l'eau et du toluène, l'avancement de la réaction pourrait être déterminé par simple lecture du volume d'eau dans le tube gradué. Si le solvant ou les réactifs ne sont pas anhydres, le volume d'eau recueilli sera supérieur au volume théorique.

Estérification avec appareil de Dean-Stark

▲ JFLM 2 pp. 86-89 avec un chauffe ballon au lieu du bain d'huile

Préparation On fait la synthèse et on met un produit évaporé de côté. Il faudrait vérifier la pureté du produit pour le calcul du rendement avec une CCM ou par spectre IR. Au niveau 0, on peut sentir le produit dilué dans de l'éthanol sur bande de papier filtre pour vérifier qu'il sent l'ester de banane. Assembler l'appareil Dean-Stark avec un ballon tricol de 100mL et remplir le collecteur latéral de cyclohexane. Introduire dans le ballon 11.0mL de 3-méthylbutan-1-ol pur, 6.0mL d'acide éthanóïque pur et 15mL de cyclohexane. Ajouter goutte à goutte 1mL d'acide sulfurique concentré. Mettre à reflux à 130 °C pendant environ 45min.

Présentation Le protocole est sur diaporama. Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=oxRyBMWYcG4> Pour voir le ménisque eau-cyclohexane, on peut rajouter une goutte d'indicateur coloré comme BBP. Lorsque le niveau d'eau dans le collecteur n'évolue plus (~ 2mL), arrêter le reflux et verser le brut dans un erlenmeyer. Boucher les échantillons de cyclohexane. Ajouter 20mL d'une solution saturée de NaHCO₃ et agiter et séparer les deux phases avec une ampoule à décanter. Sécher la phase organique sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtrer sur coton et évaporer le solvant sous pression réduite (230mbar, 40 °C) dans un ballon taré. Attention à la perte de rendement. Peser le produit et déduire le rendement, avec incertitudes. On attend ~75%, alors que le rendement général de la réaction d'estérification, en partant d'un alcool primaire et d'un acide carboxylique est de 67% (60% pour un alcool secondaire, 5% pour un alcool tertiaire.).

Bonus : remplissage du collecteur latéral Le remplissage du collecteur latéral au début de l'expérience permet au volume du système chimique de ne pas être modifié lors du reflux.

Bonus : mélange équimolaire On se place dans les proportions équimolaires d'acide et d'alcool pour ne pas être dans la situation où l'équilibre est déplacé par excès de l'un des réactifs.

Bonus : introduction du catalyseur sous vive agitation On opère ainsi pour que le mélange soit le plus homogène possible : une forte concentration locale d'acide sulfurique conduit à des réactions parasites (dont la déshydratation de l'alcool).

Bonus : neutralisation de l'acide restant On utilise NaHCO₃ comme base pour neutraliser l'acide sulfurique et éthanóïque restant. La réaction de neutralisation de l'acide restant dans la phase organique génère un dégagement de CO₂. On effectue donc cette opération dans un erlenmeyer et non dans une ampoule à décanter.

Bonus : facteurs d'équilibre de l'estérification L'estérification est athermique donc T n'est pas un facteur d'équilibre du système. Le chauffage ne permettra que d'améliorer la cinétique. La pression n'est pas non plus facteur d'équilibre car les phases sont condensées.

Bonus On de l'effet d'ion commun et de la loi de Oswald (augmentation du taux de dissociation d'un acide lorsqu'il est dilué)

Conclusion

Dans ce cours on s'est focalisé sur deux aspects de l'optimisation d'un procédé chimique : l'aspect cinétique et l'aspect thermodynamique. Mais dans la vie, il n'y a pas que la cinétique et la thermodynamique. Il faut garder à l'esprit qu'il y a d'autres choses à optimiser en pratique : les coûts économiques/énergétiques, la minimisation des risques (là dans la synthèse de l'ammoniac on pourrait encore augmenter la pression pour augmenter le rendement, mais c'est très énergivore et potentiellement dangereux), ou encore l'impact environnemental. Par exemple sur le schéma de la synthèse, on voit qu'à un moment il y a rejet de CO₂ lors du reformage : ce CO₂ va en pratique être

collecté et réutilisé pour la synthèse de l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ selon :



Urée L'urée est utilisée sous forme d'engrais azotés. L'urée est hydrolysée en ammoniac et en dioxyde de carbone et méthane dans le sol sous l'action des uréases microbiennes (réaction inverse de sa synthèse

The energy-intensivity of the process contributes to climate change and other environmental problems

- leaching of nitrates into ground water, rivers, ponds and lakes
- expanding dead zones in coastal ocean waters, resulting from recurrent eutrophication. L'eutrophisation est le processus par lequel des nutriments s'accumulent dans un milieu ou un habitat. L'eutrophisation des milieux aquatiques est un déséquilibre du milieu provoqué par l'augmentation de la concentration d'azote et de phosphore dans le milieu. Elle est caractérisée par une croissance excessive des plantes et des algues due à la forte disponibilité des nutriments. Les algues qui se développent grâce à ces substances nutritives absorbent de grandes quantités d'oxygène, lorsqu'elles meurent et se décomposent. Leur prolifération provoque l'appauvrissement (ils font de l'ombre avec le soleil par exemple), puis la mort de l'écosystème aquatique présent : il ne bénéficie plus de l'oxygène nécessaire pour vivre, ce phénomène est appelé « asphyxie des écosystèmes aquatiques ».
- atmospheric deposition of nitrates and ammonia affecting natural ecosystems
- higher emissions of nitrous oxide (N_2O), now the third most important greenhouse gas followed by CO_2 and CH_4 .

Risques industriels Les sites de production d'ammoniac sont des sites dangereux en raison des conditions d'exploitation et de l'utilisation de gaz hautement inflammables. L'usine AZF de Toulouse qui a explosé en 2001 était par exemple une usine de production d'ammoniac, d'urée et de nitrates. Un stock d'environ 300 à 400 t de nitrate d'ammonium destiné à la production d'engrais a explosé dans un bâtiment, creusant un cratère de forme ovale de 70 m de long et 40 m de largeur, et de 5 à 6 m de profondeur. La détonation a été entendue à plus de 80 km de Toulouse. Un séisme de magnitude 3,4 a été enregistré.

Ouverture :

Compléments et questions

Compléments

Déplacement d'équilibre et plongée sous-marine Le sang en présence de diazote gazeux (poumons) est le siège d'un équilibre entre une forme dissoute et une forme gazeuse : c'est l'équilibre de HENRY impose que la fraction molaire en diazote dissous est proportionnelle à la pression partielle en diazote gazeux). Cet équilibre est appelé équilibre de saturation du sang, il est noté :



La plongée à des profondeurs importantes provoque une augmentation significative de la pression subie et donc un déplacement de la position de l'équilibre de saturation. Le problème lié au déplacement de l'équilibre est un passage excessif de diazote dans le sang, provoquant un dérèglement physiologique appelé narcose au diazote ou encore ivresse des profondeurs. Un deuxième problème est rencontré au cours du processus de remontée à la surface car la brusque diminution de pression a pour conséquence une formation massive de diazote gazeux, c'est l'accident de décompression : les bulles de diazote formées obstruent les vaisseaux et compriment les tissus vitaux. Pour éviter pareil accident (pouvant aller jusqu'à provoquer la mort de l'individu) il convient de limiter la vitesse de remontée (on ne doit jamais excéder 15 mètres par minute).

Acide nitrique Utilisé communément comme un réactif de laboratoire, notamment pour des réactions de nitration de composés organiques, l'acide nitrique est utilisé pour fabriquer par synthèse chimique industrielle des engrais comme le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et le nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. 75% de la production d'acide nitrique est utilisée dans la fabrication d'engrais azotés. L'ammoniaque de synthèse forme avec l'acide nitrique le nitrate d'ammoniaque monohydraté. NH_4OH ammoniaque + HNO_3 aqueux $\rightarrow$ NH_4NO_3 . H_2O . Les autres applications concernent la fabrication des explosifs, des précurseurs du nylon, et des composés organiques spéciaux, comme certains ligands tels les imidazoles.

Van't Hoff Van't Hoff explique le phénomène d'activité optique avec l'hypothèse de la tétravalence du carbone (découverte indépendante par Le Bel). Il travaille sur la cinétique chimique. Il décrit une nouvelle méthode de détermination de l'ordre des réactions en utilisant des graphiques et applique les lois de la thermodynamique aux équilibres chimiques. Il préserve et introduit une notion revalorisée d'affinité chimique. En 1886, il montre la similarité entre le comportement des solutions diluées et des gaz. Cette théorie osmotique des solutions ouvre une explication à la pression osmotique comme à une détermination expérimentale de la masse moléculaire M du soluté. Jusqu'en 1895, il travaille sur la théorie de dissociation des électrolytes.

Questions

Synthèse industrielle

- Vous avez parlé du rejet de CO_2 sur le schéma, y a-t-il d'autres sources de CO_2 dans la synthèse ?
- A quoi sert l'ammoniac une fois synthétisé ? Base pour plusieurs autres synthèses, notamment des engrais chimiques, et de l'acide nitrique.
- Peut-on avoir optimisation des aspects économiques et écologiques simultanément ? En général les industriels font de l'optimisation écologique si ça leur profite aussi d'un point de vue économique, ou s'il y a des réglementations qui leur imposent de nouvelles normes, ou pour améliorer leur image.
- Qu'est-ce qui coûte le plus cher lors de la synthèse ? Le chauffage à 450 degrés coûte beaucoup d'énergie et la pression à 300 bars nécessite une infrastructure spéciale et expose à des risques, donc des coûts potentiels.
- A quoi ressemble un réacteur de synthèse ? Lits catalytiques ?

Cinétique

- La loi d'Arrhenius est-elle valable dans tous les cas ? Elle est valable pour des actes élémentaires seulement.
- Cela remet-il en cause la notion d'optimisation de la cinétique par augmentation de la température ? Non car si on augmente la vitesse d'un acte élémentaire, on augmente la vitesse globale du processus.
- En quoi le catalyseur diminue-t-il l'énergie d'activation de la réaction ? Il forme un ou plusieurs intermédiaire(s) réactionnel(s) dont l'énergie est plus basse que l'énergie d'activation sans catalyseur.
- Dans ce cas, que change le catalyseur au niveau des étapes ? Il y a une ou plusieurs étape(s) supplémentaire(s) ; le catalyseur change le mécanisme réactionnel.

- Le catalyseur empêche-t-il la réaction sans catalyse de se faire ? Non mais comme elle est beaucoup plus lente on ne la verra pas.

Thermodynamique

- Pourquoi agit-on seulement sur les paramètres intensifs pour déplacer l'équilibre ? On pourrait étudier les variations des paramètres extensifs, mais il faudrait prendre en compte la taille du système.
- L'ajout de constituants actifs a-t-il toujours un effet sur l'équilibre ? Prenez par exemple la précipitation d'un solide ionique comme AgCl. L'ajout d'un des ions modifie le quotient réactionnel, mais pas l'ajout du solide car son activité vaut toujours 1.
- (Question élève) Dans la synthèse avec Dean-Stark, comme l'eau est non-miscible avec le solvant, elle est seule dans sa phase, alors pourquoi le quotient de réaction est modifié par son retrait ? La miscibilité est faible, mais pas inexistante, on ne peut pas considérer l'eau seule dans sa phase.

Dean Stark

- Sur votre schéma du montage Dean-Stark apparaissent trois pinces, y a-t-il des pinces plus serrées que les autres ? Fixation forte sur le col du ballon, lâche sur la colonne.
- Hétéroazéotrope ; fonctionnement du dispositif ; dans quelles conditions utilise-t-on le même type de procédé mais avec excès d'eau ?

Estérification

- Mécanismes d'estérification avec acide carboxylique et alcool ?
- Pourquoi l'anhydride d'acide est-il plus réactif que l'acide carboxylique ? Lors d'une attaque nucléophile, le groupe partant carboxylate est stabilisé par résonance. On peut le mesurer avec le pKa de la base qu'est le groupe partant : 16-18 pour un alcoolate et 4-5 pour un acide carboxylique. De plus, l'effet mésomère donneur sur un C est moindre que pour un ester (il doit partager le doublet l'autre C).
- Quelle fonction est moins réactive que l'acide carboxylique ? Ester. Amide encore moins réactive.

Choix pédagogiques

- Si vous vouliez mettre en évidence l'influence de la pression sur le quotient réactionnel, quelle expérience choisiriez-vous ? Équilibre de dimérisation entre NO_2 et N_2O_4 .
- Comment mettre en oeuvre facilement cette expérience ? On introduit le gaz dans une seringue bouchée et on fait varier la pression avec le piston.
- Vous avez présenté le schéma complet du procédé Haber-Bosch, mais vous vous êtes concentré uniquement sur la fin du schéma. Y avait-il une raison de montrer l'intégralité ? Pour montrer que le procédé est complexe, et parler des rejets de CO_2 .

Vrac

- Définition de « procédé »
- Questions diverses sur le document : récupération/recyclage des réactifs n'ayant pas réagi ou de la chaleur dégagée par les réactions...
- Préciser en quoi les lois de Le Chatelier et Van't Hoff sont des lois de « modération ».
- Qui étaient ces deux scientifiques ?
- A quoi sert HNO_3 ?
- Diagrammes d'Ellingham : définition ; exemple de $\text{CO} / \text{C} / \text{CO}_2$ à tracer
- Cycle catalytique : quel programme ? Le formalisme de Green est-il au programme ? Expliquer la configuration électronique du Rhodium.

Commentaires

- La synthèse de l'ammoniac c'est un grand classique, mais ça marche bien. On peut aussi prendre l'acide nitrique, l'acide sulfurique, etc...
- Le schéma de la synthèse est complexe, avec beaucoup d'éléments, donc il faut prendre le temps de l'expliquer (sans rentrer dans les détails).
- Vous pourriez développer l'optimisation de l'impact environnemental dans l'introduction et/ou la conclusion, même si ce n'est pas dans le programme.

Compléments Laura

[todo]

- dans quelles conditions utilise-t-on le même type de procédé (dean stark) mais avec excès d'eau ?
- Mécanismes d'estérification avec acide carboxylique et alcool.
- Loi d'Oswald : dissociation d'un acide (faible) lorsqu'il est dilué. On peut faire une manip : Vérification de la loi de la dilution d'Ostwald, Cachau-Hereillat p141.
- Faire des révisions sur les complexes. 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 ?

Ammoniac : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ammoniac>

- **Utilisations** : synthèse d'engrais, réfrigérant, solvant liquide à 20deg et 8bar, dans les plantes : permet d'incorporer l'azote, chez l'animal permet d'éliminer l'azote et de réguler le pH, polluant
- **Propriétés** : base (sels d'ammonium), nucléophile (préparation d'amine, d'imines), ligand, réducteur (acide nitrique, hydrazine (agents moussant pour la production de polymères expansés, médicaments, carburant des fusées), aussi utilisés dans l'industrie)
- **Synthèse** : l'azote provient de l'air, le dihydrogène du vapoeformage du méthane (cf leçon LC22 evolution et équilibre chimique Laura)
- **Random facts** : Corrosion des métaux, joints et lubrifiants : attaque le cuivre et tous ses alliages, ce pourquoi les installations frigorifiques fonctionnant à l'ammoniac sont réalisées avec des tuyauteries en acier.
- L'azote est un élément essentiel des acides aminés constitutifs des protéines
- constituant 75 % du volume de l'atmosphère
- ammoniac naturel : Il provient essentiellement de la décomposition de l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ et de l'acide urique qui en dérive

Passage

Plan

Haber-Bosch. Synthèse de l'ammoniac. Importance. Equation simple mais fabrication dépend de paramètres finement choisis : P et T. Objectif : expliquer pourquoi ces paramètres ont été choisis. rendement, cinétique, impact environnemental.

I) Optimisation de la cinétique. Augmenter la température (loi d'Arrhenius). Limites : coût énergétique et raison plus fondamentale thermodynamique. Faire autrement en utilisant des catalyseur, ici le fer solide Fe(s).

II) Cadre théorique : variance et équilibre. Description physico-chimique d'un système à l'équilibre par des paramètres intensifs. Définition d'un facteur d'équilibre : paramètre dont la variation entraîne une modification du système. Il faut donc modifier les facteurs d'équilibre pour optimiser le procédé. On ne peut pas le faire n'importe comment. Cela se fait sous contraintes → notion de variance. Définition de la variance v : nombre de paramètres intensifs – nombre de relations indépendantes qui relient ces paramètres. Exemple du cas du réacteur. Rupture d'équilibre : si on fixe plus de paramètres que v (typ. solide seul sans sa phase). Déplacement d'équilibre.

III) Déplacement d'équilibre et optimisation. 1) Rappel. Quotient de réaction. Cas de l'équilibre. Dessin sur axe horizontal avec Q, K. Pour déplacer dans le sens direct, deux possibilités, augmenter K ou diminuer Q. 2) Optimisation par augmentation de K. Expérience avec influence de la température. Super manip qualitative. Interprétation avec la loi de Van't Hoff. Cas de la synthèse de l'ammoniac : exothermique donc il vaut mieux refroidir pour déplacer l'équilibre. Donc compétition entre cinétique et thermodynamique. 3) Optimisation par diminution du quotient réactionnel. Calcul de Q : il faut donc augmenter P. Loi de Le Chatelier : l'élévation de la pression favorise la réaction dans le sens d'une diminution du nombre de mol en phase gaz. Principe de modération. La loi de Van't Hoff était aussi un principe de modération. Influence de l'ajout/retrait de constituants actifs ou inactifs. Montage Dean-Stark. La réaction produit de l'eau. On veut éliminer l'eau par vaporisation.

Pour un procédé industriel : coût, risques (pas trop augmenter la pression), réutilisation du CO_2 pour produire de l'urée.

Questions

- Utilité de l'ammoniac ? Dans les engrais chimiques, pour transformer p.e. le diazote en
- Validité de la loi d'Arrhenius ? Valide pour les actes moléculaires (généralement pas le cas de tous les processus complexe).
- En quoi le catalyseur diminue-t-il l'énergie d'activation ? Formation d'un intermédiaire plus stable. Que modifie le catalyseur ? Il modifie le mécanisme en rajoutant des étapes.
- Pourquoi se focaliser sur les paramètres intensifs ? Si on connaît les paramètres intensifs, on remonte aux extensifs avec l'échelle.
- Ajout d'un constituant dans l'équation bilan déplace-t-il toujours l'équilibre ? Non par exemple dans les réactions de précipitation, si on rajoute une espèce d'activité 1 (solide seul dans sa phase).
- Comment mettre en évidence l'influence de la pression ? Equilibre de dimérisation $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ (voir TP, référence : BUP 879 (1), gaz roux avec un piston).
- Définition d'optimisation, de procédé ?
- Etape la plus coûteuse pour l'environnement ? Les parties chauffage.
- Pourquoi enlever l'eau dans le Dean Stark joue alors qu'il est non miscible avec le cyclohexane donc son activité est de 1 ? La miscibilité est faible, mais pas inexistante, on ne peut pas considérer l'eau seule dans sa phase
- République : remarques sexistes dans un binome de TP ?
- 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 Stark : 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 ? Les amides. 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 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 ?
- 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 hydrometallurgie) ? Questions sur le Dean Stark : 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.
-

Commentaires

Prétrempier le tube à essai dans la glace. Manip de l'estérification s'intègre bien mais peut être trop longue. Pédagogique. Insister sur l'environnement. Infrastructure costaud pour 300 bar. Autres illustrations : trioxyde de soufre, acide nitrique.

L'estérification avec appareil à Dean-Stark est une bonne expérience mais elle prend du temps, surtout l'évaporation du solvant. Comme ici ce qui compte c'est le principe de l'expérience et pas la manipulation, vous auriez pu montrer seulement une partie de la manipulation. Attention à rapidement ouvrir l'ampoule à décanter, à cause du dégagement de gaz.

Ajout/retrait d'un constituant : On peut discuter dans cette partie du caractère actif ou inactif du composé ajouté, de l'effet d'ion commun et de la loi de Oswald (augmentation du taux de dissociation d'un acide lorsqu'il est dilué) avec éventuellement une expérience qualitative pour l'illustrer (voir les leçons des années précédentes)

Sur estérification : Attention à la perte de rendement lors de l'utilisation de rotavap (l'acétate d'isoamyle est un peu volatil)

S'assurer de pouvoir expliquer la différence de rendement entre la mesure de la quantité d'eau et la masse de produit.

Pour voir le ménisque eau-cyclohexane, on peut rajouter une goutte d'indicateur coloré (BBP ou autre)
Boucher les échantillons de cyclohexane.