

LC26 : OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

12 juin 2022

Berrit Nathan & Colombier Juliette

Niveau

Commentaires du jury

Bibliographie

- ↗ http://pt.physique.free.fr/data/cours/3_ADS_Unite_synthese_indus.pdf → Détaille bien la synthèse de l'ammoniac.
- ↗ *Tout en un PC/PC**, Fosset → Pour tout les calculs et les sous-parties autour de Qr. Il traite aussi l'ammoniac.
- ↗ https://fr.wikipedia.org/wiki/Procédé_Haber → contient des infos utiles.

Prérequis

➤ Prérequis

Expériences

👉 manip

Table des matières

1	Equilibre chimique et variance	4
1.1	Equation d'équilibre	4
1.2	Notion de variance	4
2	Stratégie de modification du quotient réactionnel	5
2.1	Modification de la pression	5
2.2	Choix de la proportion des réactifs	5
2.3	Ajout d'un composé inerte	5
3	Modification de la constante d'équilibre.	5
3.1	Relation de Van't Hoff	5
3.2	Application à la synthèse de l'ammoniac	6
3.3	Mise en regard avec des considérations cinétiques	6
3.4	Retour sur la synthèse Haber-Bosh : interprétation et autres stratégies.	6

Introduction

Au jury

C'est une leçon qui s'aborde bien après avoir fait la thermochimie dans le cursus. Alors les notions de cinétiques sont déjà maîtrisées depuis la sup, et on a tout les outils pour traiter la thermodynamique.

Dans l'idée pour ce titre, il faut parler :

- de cinétique
- de chimie verte
- de thermo

Cependant, dans l'esprit du programme il faut plutôt insister sur la thermo.¹ C'est pourquoi j'ai fait le choix d'avoir un plan axé sur la thermo, mais dans lequel j'ajoute des sous parties sur la cinétique et la chimie verte quand c'est pertinent. L'idée c'est de montrer que ce ne sont pas des enjeux indépendants, mais intriqués qui demandent donc des compromis. Par exemple : on parle de cinétique dans l'intro et à la fin du III, et on parle de chimie verte à la fin du II.

Pareil, dans l'esprit du programme j'ai choisis de traiter cette leçon sous la forme d'une approche documentaire sur le procédé Haber Bosh :

- C'est une réaction assez simple pour les calculs
- C'est très important du pdv industriel/culturel
- Elle permet de parler un peu de tout, sachant qu'il n'y a pas de méthode général et donc qu'on est un peu obligé d'utiliser des exemples.

Expérience optionnelle en intro mais ça va être trop long si il faut introduire l'ammoniac à côté...

Vous avez déjà une bonne idée des enjeux cinétiques qu'on peut exploiter. Par exemple avec les catalyseurs dont on peut faire une petite manip pour remettre en évidence leur rôle :

[1] Claire Ameline, Angélique Johann-Dieudonné, Anne Julliard-Condât, Hélène Monin-Soyer, Michel Montangerand, and Laure Morin. *Physique chimie TermS*. Sirius. Nathan, 2012.

FIGURE 1 – à voir p263

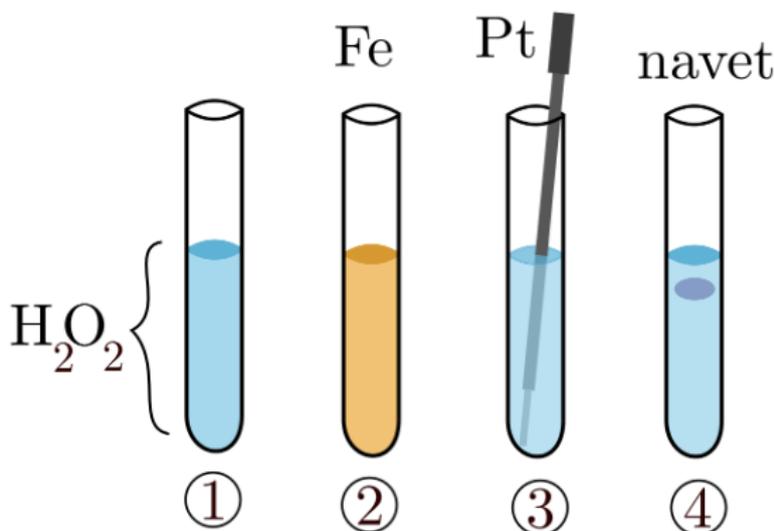


FIGURE 2 – à voir p263

Ici il y a déjà pleins de catalyseurs et ça pose des questions : on se demande lequel utiliser : questions environnementales et économiques...

1. Et j'ai fait ce choix parce que j'ai que 40 minutes

Aux élèves

Cette leçon porte sur l'optimisation d'un procédé chimique. Ici, on va s'axer sur la thermo mais il ne faut pas oublier que ça repose sur 3 aspects (cinétique, vert et thermo...).

Vous avez aussi vu le rôle de la température dans la cinétique, et on aura l'occasion d'en parler plus tard.

Pour cette leçon, on va s'appuyer sur un exemple concret : la synthèse de l'ammoniac. Cette synthèse repose sur une réaction chimique très simple :



Et pourtant elle a des conséquences énorme dans notre industrie. En effet, l'ammoniac est la ressource principale servant à la création d'engrais, et sa production mondiale est donc colossale.

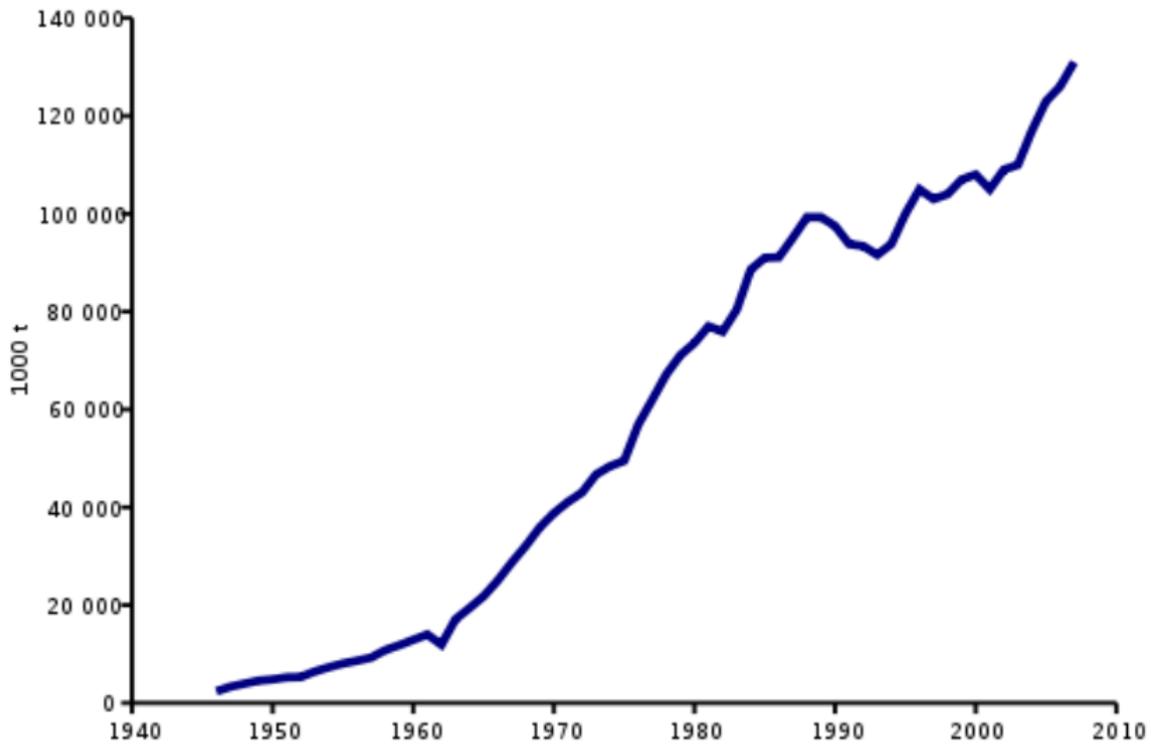


FIGURE 3 – Source

Ainsi, on estime que 1 à 2 % de l'énergie mondiale est dédiée à la production d'ammoniac !

C'est donc une réaction qui a été optimisée et réfléchi. Aujourd'hui, elle est réalisée à travers un procédé qui date de 1913, le procédé Haber-Bosh.

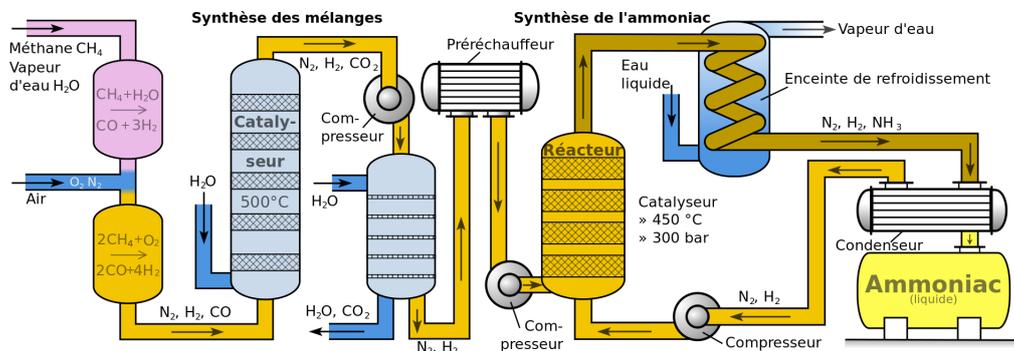


FIGURE 4 – Source. Eventuellement couper la partie à gauche qui sert à produire H_2 et N_2 , on en parlera pas trop dans la leçon.

Ok, la figure fait peur, mais pas de panique : le but ici c'est justement de montrer la richesse de ce qui se cache sous une réaction chimique aussi simple, et d'essayer de comprendre les choix qui ont été fait dans le processus.

↓ On va commencer par poser le problème un peu plus formellement.

1 Equilibre chimique et variance

1.1 Equation d'équilibre

Quand une réaction chimique a lieu, elle est le plus souvent équilibrée, de sorte qu'à l'équilibre on ait :

$$Q_{r,eq} = K^\circ(T) \quad (2)$$

Le membre de gauche ne dépend pas de T, mais il peut dépendre d'autres paramètres intensifs en fonction des réactifs, comme la pression. Exemple avec la réaction de l'ammoniac qu'on équilibre :

$$Q_r = \frac{p_{NH_3}^2 P^{o2}}{p_{N_2} p_{H_2}^3} \quad (3)$$

On sait que T va avoir une influence sur K^0 et P sur Q_r : on aimerait pouvoir jouer sur les deux pour optimiser la réaction. Mais a-t-on le droit ?

1.2 Notion de variance

On va introduire le concept de variance qui sert justement à quantifier la liberté que possède un expérimentateur dans le choix des variables intensives d'un système.

La **variance** d'un système est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut fixer simultanément pour déterminer totalement l'équilibre d'un système.

X : Nombre de paramètres intensifs indépendants qui permettent de décrire le système

Y : Nombre de relations indépendantes qui lie ces grandeurs

$$V = X - Y \quad (4)$$

Pour bien calculer une variance, il faut donc :

- Bien identifier les paramètres intensifs qu'il faut pour décrire le système : P, T, w aussi (on le verra plus tard)².
- Bien établir les relations qui peuvent les lier : équilibre chimique, $\sum x_i = 1$, égalité des potentiels thermo!

On traite l'exemple de la réaction de l'ammoniac :

- paramètres : P, T, 3 fractions molaires x.
- Relations : équilibre chimique, $\sum x = 1$.

Ainsi, la variance vaut 3 dans le cas général. Cela signifie que si on impose P, T, c_{N_2} , les autres variables intensives sont fixées. Si on en impose une de plus, l'équilibre chimique ne peut plus être respecté et il va être brisé.

↓ Super on a bcp de libertés, on va voir ce qu'on peut faire maintenant.

2. Attention le programme suggère de travailler en fraction massique et pas molaire



2 Stratégie de modification du quotient réactionnel

2.1 Modification de la pression

Ici, on travaille sur le quotient réactionnel. Pour savoir comment l'influencer, on raisonne comme ceci : si on se place à l'état d'équilibre, $Q_r = K$, on regarde comment notre action modifie Q_r . Si elle fait diminuer Q_r , alors il l'équilibre va évoluer dans le sens direct : augmenter la pression permet donc bien d'augmenter l'avancement de la réaction.

Pour l'ammoniac on a

$$Q_r = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2}x_{H_2}^3} \frac{P^{\circ 2}}{P^2} \quad (5)$$

On constate que, pour un équilibre donné, si on augmente la pression, Q_r diminue, et donc la réaction avance dans le sens direct.

☞ Fosset tout en un p128

En fait on peut faire un raisonnement plus général : on décompose Q en produit des réactifs gazeux et du reste, et on fait sortir la pression $P^{\Delta_r \nu_{gaz}}$.

Interprétation avec le pcp de Le Chatelier, ce qui permet de parler des pcp de modération c'est pas mal.



Ok, mais dans le quotient réactionnel il y a aussi les fractions molaires qui interviennent : on peut jouer là-dessus.

2.2 Choix de la proportion des réactifs

☞ Fosset tout en un p129

On écrit Q_r en fonction de x les proportions stochiométrique de chaque composant.

En conclusion, on voit que pour maximiser x



Ok la synthèse de l'ammoniac est faite en proportion stochiométrique. Maintenant, est-ce qu'on pourrait pas l'influencer avec un composé inerte ?

2.3 Ajout d'un composé inerte

ON commence par traiter un cas où c'est utile, avec cette expérience (ce qui permet d'avoir du quantitatif...)



Rôle de la dilution sur la dissociation de l'acide acétique

☞ Cachau acide base p141



Ici attention au discours parce que l'eau est pas vraiment inerte, mais elle intervient pas sur

On écrit Q_r avec les quantités de matière, en faisant apparaître $N_{gaz,tot}$. On voit qu'ajouter un gaz inerte augmente Q : pour le procédé Haber Bosh ça ne nous arrange pas !

3 Modification de la constante d'équilibre.

3.1 Relation de Van't Hoff

☞ Fosset tout en un



Influence de T sur une réaction de complexation

☞ Porteu-de Buchère, pp. 69-71



Faire l'expérience B pour montrer l'influence de la température dessus. Les deux réactions ici sont endothermiques.

3.2 Application à la synthèse de l'ammoniac

ON calcul $\Delta_r H$. On constate qu'on veut une température faible

↓ Mais alors, pourquoi est-elle prise à 400°C ? Rappelez vous, la température intervient aussi dans des considérations cinétiques !

3.3 Mise en regard avec des considérations cinétiques

On rappelle la loi d'Arrhénius.

On explique l'idée de compromis, ce qui permet d'amorcer doucement notre conclusion.

3.4 Retour sur la synthèse Haber-Bosh : interprétation et autres stratégies.

Ici on remontre l'image et on voit si on comprend mieux ce qu'il se passe :

- Ils travaillent à pression élevée : 300 bars
- Le choix de la température résulte d'un compromis : cinétique.
- Comme la réaction n'est pas totale, on constate qu'ils recyclent les réactifs non consommés : chimie verte.
- Il y a un catalyseur solide : plus de 20000 catalyseurs ont été étudiés pour ce procédé. Le catalyseur actuel est à base de fer.

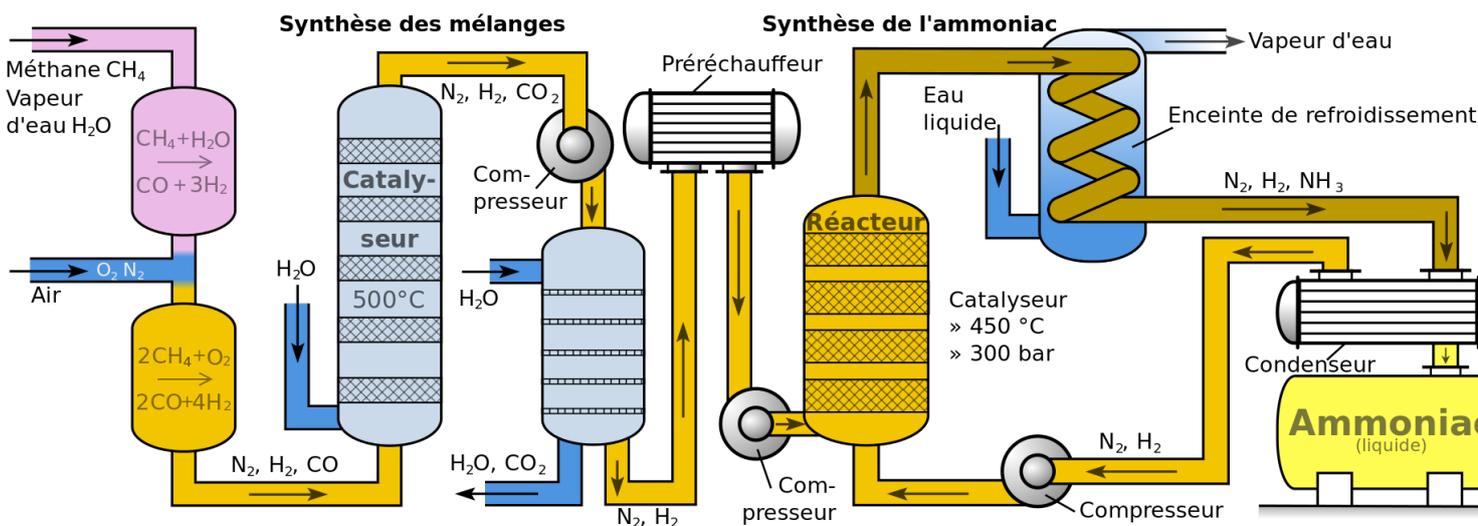


FIGURE 5 – à voir p263

Questions

•