
OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE

Niveau

CPGE

Extrait du programme

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.

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.

Bibliographie

- Chimie tout en un PCSI de Fosset
- Cachau-Heirillat p.141

Pré-requis

- Loi d'Arrhenius
- Enthalpie standard de formation
- Évolution d'un système chimique

Expériences

- Équilibre $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$: lien vers la vidéo.
- Dilution de l'acide éthanoïque.
- Complexation du cuivre : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cl}^- = [\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$

Table des matières

1	Grandeurs pertinentes pour optimiser une réaction	3
1.1	Rappel de thermodynamique	3
1.2	Variance et déplacement d'équilibre	3

2 Optimisation thermodynamique	4
2.1 Influence de la Pression	4
2.2 Influence des constituants dans le mélange	4
2.2.1 Déplacement d'équilibre par ajout d'un constituant inactif	5
2.2.2 Déplacement d'équilibre par ajout d'un composé actif	6
2.3 Influence de la température	6
3 Optimisation cinétique	7
3.1 Influence de la température : Loi d'Arrhenius	7
3.2 Utilisation de Catalyseur	7
3.3 Questions des valeurs de la république :	9

Introduction

En chimie on cherche à synthétiser des espèces chimiques. Le but est de trouver la meilleure méthode pour arriver aux produits. C'est un enjeu majeur des procédés chimiques industriels. L'idée est d'économiser les ressources et pourquoi pas de faire de la chimie plus verte (utiliser moins de substances toxiques, économie d'énergie). Pour illustrer comment on optimise un procédé chimique, on va étudier la synthèse de l'ammoniac avec le procédé de Haber-Bosch.

Pourquoi l'ammoniac
 L'ammoniac est l'un des composés les plus synthétisés au monde (137 000 tonnes en 2012). En effet, il est utilisé comme réfrigérant, mais aussi pour la synthèse d'autres molécules et notamment des engrais. Il peut également servir de solvant

Une des voies de synthèse de l'ammoniac se résume par l'équation suivante :

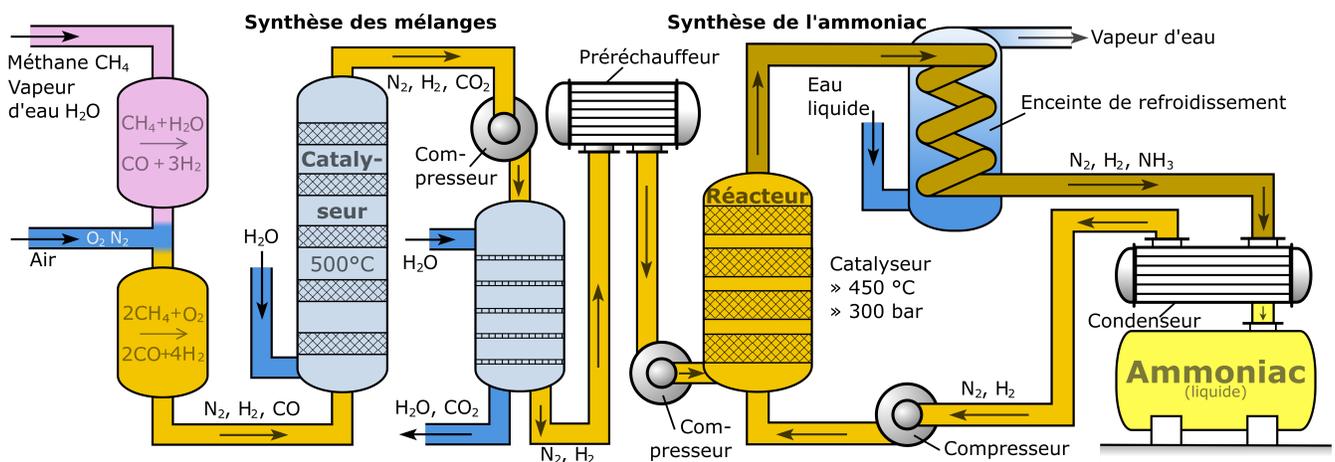
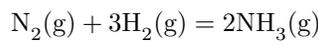


FIGURE 1 – Procédé de Haber-Bosch

Ici c'est le procédé en entier mais nous on va commencer par s'intéresser à la synthèse de l'ammoniac en particulier. On va essayer de comprendre les différentes méthodes mises en oeuvre pour optimiser cette synthèse.

Transition :

Dans un premier temps nous voulons qu'il y ait effectivement formation de l'ammoniac, pour cela on va utiliser des outils de thermodynamiques.

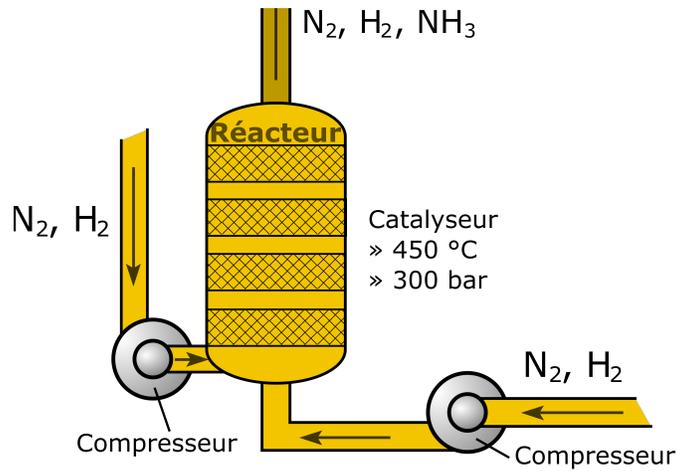


FIGURE 2 – Procédé de Haber-Bosch (zoom)

1 Grandeurs pertinentes pour optimiser une réaction

1.1 Rappel de thermodynamique

Soit une réaction chimique $\sum \nu_i A_i = 0$. On définit le quotient de réaction :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (1)$$

On a noté A_i le constituant i , ν_i le coefficient stoechiométrique associé au constituant i (ν_i est positif si le constituant est un produit) et a_i l'activité du constituant. *Expliciter l'exemple sur NH_3 ?*

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

$$Q = \frac{P_{NH_3}^2 (P^\circ)^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \quad (2)$$

À l'équilibre thermodynamique, le quotient de réaction est égal à la constante de réaction $K^\circ(T)$.

Pour quantifier l'évolution d'un système on s'intéresse à l'enthalpie libre de réaction. En effet on sait que pour un système physico-chimique nous avons la relation :

$$dG = \Delta_r G d\xi < 0 \quad \text{avec} \quad \Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^\circ}\right) \quad (3)$$

Ainsi on a $d\xi > 0$ et donc une réaction qui a lieu dans le sens directe si $\Delta_r G < 0$ soit $Q < K^\circ$.

1.2 Variance et déplacement d'équilibre

On définit la variance comme le nombre de paramètre intensif indépendant que l'on peut fixer dans un équilibre chimique $V = X - Y$ avec X le nombre de paramètre intensif et Y le nombre de relation liant les constituants.

On peut également utiliser une formule plus pratique pour le calcul de la variance :

$$V = \underbrace{c}_{\text{composés}} - \underbrace{r}_{\text{équilibres chimiques indépendants}} + \underbrace{2}_{\text{Pression et température}} - \underbrace{k}_{\text{contraintes}} - \underbrace{\varphi}_{\text{phases}} \quad (4)$$

— Si $V \leq 1$ alors en modifiant un facteur d'équilibre on a une rupture d'équilibre : on obtient un nouveau système où un des constituant a disparu par exemple. (*donner un exemple avec une courbe d'ébullition sur un diagramme (P, T) ? Lorsqu'on quitte la courbe, il y a rupture d'équilibre.*)

— Si $V \geq 2$ alors en modifiant un facteur d'équilibre on déplace l'équilibre (les autres paramètres du système vont évoluer vers un nouvel état d'équilibre).

C'est dans ce deuxième cas que l'on veut travailler. On va chercher à modifier les paramètres intensifs pour optimiser la synthèse. On peut utiliser le principe de Le Chatelier qui dit que les effets s'opposent aux causes qui l'ont provoqué pour prédire le sens d'évolution du système.

Quelle est la variance de l'ammoniac dans la synthèse :

$$V = \underbrace{3}_{\text{composés}} - \underbrace{1}_{\text{équilibres chimiques indépendants}} + \underbrace{2}_{\text{Pression et température}} - \underbrace{0}_{\text{contraintes}} - \underbrace{1}_{\text{phases}} = 3 \quad (5)$$

C

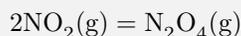
ependant dans l'industrie, on impose que les réactifs sont imposés en proportion stoechiométrique, ceci impose une nouvelle contrainte et notre variance est alors égale à $V = 2$. Ici nous avons accès aux paramètres suivants : P, T, n_i avec n_i les quantités de matière initiales des constituants.

2 Optimisation thermodynamique

2.1 Influence de la Pression

Principe de Le Chatelier : Si on augmente la pression, le système va évoluer pour faire diminuer sa pression, c'est à dire en consommant des molécules de gaz.

Expérience Vidéo : Equilibre $\text{NO}_2(\text{g}), \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ On a un mélange de $\text{NO}_2(\text{g})$ et $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ dans une seringue fermé au bout. Seul $\text{NO}_2(\text{g})$ est coloré et est brun. On a alors l'équilibre suivant :



Quand on augmente rapidement la pression, on observe que la couleur devient plus foncée (car on a augmenté la concentration). Puis l'équilibre se déplace et on observe que la seringue se décolore. Il se passe le phénomène inverse à la décompression. Il faut faire cette manip devant un écran blanc.

Lien vers la vidéo de l'équilibre d'oxyde d'azote : [ce lien](#) et celui-là

On observe donc que l'équilibre se déplace dans le sens direct quand P augmente. En effet on peut écrire le quotient de réaction :

$$Q = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ}{x_{\text{NO}_2}^2 P}$$

Donc Q diminue quand la pression augmente ce qui diminue $\Delta_r G$ et donc favorise le sens direct.

Pour l'ammoniac, on a le quotient de réaction :

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^\circ}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^\circ}{x_{\text{H}_2}^3 x_{\text{N}_2} P^2} \quad (6)$$

Donc on est dans le même cas, il faut augmenter la pression pour favoriser la production d'ammoniac, d'où la pression de plus de 300 bar

2.2 Influence des constituants dans le mélange

Un autre manière de modifier Q pour favoriser un sens de réaction est de modifier les constituants du mélange. Deux exemples possible :

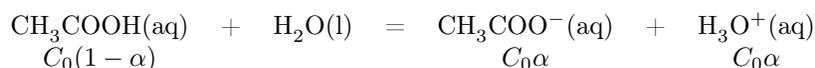
2.2.1 Déplacement d'équilibre par ajout d'un constituant inactif

On peut se demander ce qui se passe si on ajoute, dans le système des constituant qui ne participe pas à la réaction, comment cela va-t-il modifier Q et ainsi dans quel sens va évoluer notre réaction ?

Nous allons étudier ceci dans l'exemple de la dilution de l'acide éthanoïque.

Modification de la constante de réaction par dilution équilibre acido-basique de l'acide éthanoïque. Cachau-Heirillat p.141

Nécessite un étalonnage du conductimètre pour mesurer le taux de dissociation



On peut écrire :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] C_0} = \frac{1}{V} \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{CH}_3\text{COOH}) C_0} \quad (7)$$

On observe que plus le volume va être important et plus on va diminuer Q . Ceci va donc entraîner un déplacement de l'équilibre dans le sens direct. Ceci s'appelle la loi de dilution d'Oswald.

On peut être plus quantitatif en mesurant le taux de dissociation de l'acide : $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$. On peut alors réécrire Q en fonction de α :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{C^\circ} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Pour cela on utilise une mesure conductimétrique. On commence par étalonner le conductimètre.

Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i c_i \lambda_i^\circ \quad (8)$$

$$= [\text{CH}_3\text{COO}^-] \lambda^\circ (\text{CH}_3\text{COO}^-) + [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda^\circ (\text{H}_3\text{O}^+) \quad (9)$$

$$= \alpha [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 (\lambda^\circ (\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\circ (\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (10)$$

$$(11)$$

domaine de validité de Kohlrausch :

- faible dilution
- ?

On peut ainsi déduire α et en posant $R = \frac{1-\alpha}{\alpha^2}$, on a

$$pR = pC_0 - pKa$$

ceci nous permet de vérifier que nous avons bien le bon comportement. L'ordonnée à l'origine nous donne $-pKa$ et on trouve 4.8 ± 1.2 (avec la valeur tabulée : 4.76) Mais il faut revoir les incertitudes.

Pour l'ammoniac, avec le même raisonnement on trouve qu'il ne faut pas mettre de gaz inerte, il faut avoir les deux réactifs pur :

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2}} \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} \right)^2 \quad (12)$$

Ici, on peut se demander dans quelle proportion chaque réactif doit être introduit.

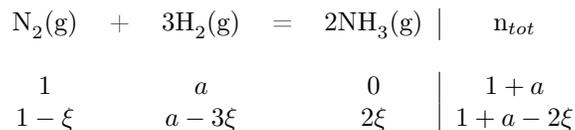
2.2.2 Déplacement d'équilibre par ajout d'un composé actif

Tout d'abord il faut se demander ce que l'on veut maximiser. Ici dans le cas de l'ammoniac pour des raisons de séparation on préfère maximiser la fraction molaire en produit : x_{NH_3} .

On a le quotient de réaction qui s'écrit :

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{x_{\text{H}_2}^3 x_{\text{N}_2} P^2} \quad (13)$$

À l'équilibre, on a $K = Q$.



On peut résoudre cette équation qui revient à écrire :

$$K = \frac{4\xi^2 (1 + a - 2\xi)^2}{(a - 3\xi)^3 (1 - \xi)}$$

On peut alors le tracer en fonction de $x_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi}{1+a-2\xi}$.

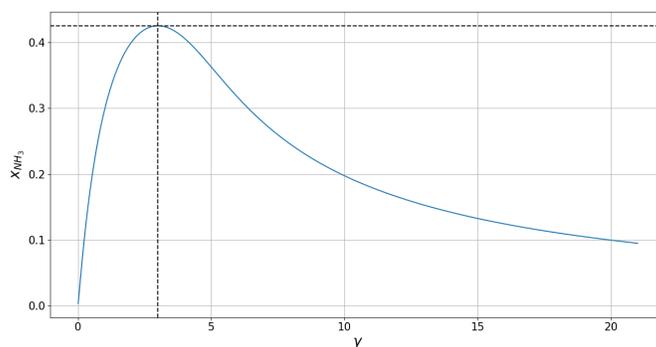


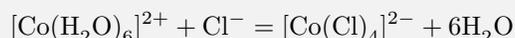
FIGURE 3 – Evolution de la fraction molaire en sortie en fonction du rapport entre les quantité de matière initiale

On observe un maximum pour $\gamma = 3$ ce qui justifie le fait que dans le procédé Haber Bosch les réactifs sont introduit en quantités stoechiométrique. C'est cette contrainte qui faisait tomber notre variance à 2.

2.3 Influence de la température

On a identifié un autre paramètre dans la première partie, la température, comment joue-t-elle? En effet on observe que Q ne dépend pas explicitement de la température dans nos formules.

Expérience : complexation du cobalt :



Dans un erlenmeyer de 100ml introduire :

- 10 ml d'eau
- 40 ml 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 ($\delta_r H^\circ = 92.7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

En utilisant la relation de Gibbs-Helmoltz, on peut trouver la relation de la loi de Van't Hoff (d'après page 120 du Fosset PCSI) :

$$\frac{d}{dT} \ln(K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (14)$$

On distingue alors deux cas en fonction de si la réaction est exothermique ou endothermique.

- Cas endothermique : $\Delta_r H^\circ > 0$ donc K° augmente avec T , on favorise le sens direct.
- Cas exothermique : $\Delta_r H^\circ < 0$ donc K° diminue avec T , on favorise le sens indirect.

Pour une la synthèse de l'ammoniac : $\Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 25°C . Nous avons donc une réaction exothermique, la réaction est donc favorisée à basse température. $K^\circ(400^\circ\text{C}) = 10^{-6}$ alors que $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 10^5$

Transition :

Mais là dans le cas de la température c'est pas bon du tout pour l'ammoniac ? pourquoi ce choix ? question de cinétique

3 Optimisation cinétique

Nous avons mis de côté tout un aspect des réactions chimiques : en effet il est possible que des réactions soient favorisées thermodynamiquement mais soit très lentes si bien qu'en pratique elle ne se produise pas. *Par exemple, le verre est instable...*

3.1 Influence de la température : Loi d'Arrhenius

Or si vous vous rappelez de vos cours de première année la température est un facteur important de la cinétique chimique. En augmentant l'agitation thermique, nous augmentons les chances de contacts et les chances que la réaction se fasse (passage de la barrière énergétique : je sais pas si j'ai le droit d'en parler, mais je peux dire : les molécules des réactifs pour se transformer en leurs produits on doit aller casser des liaisons, pour en créer d'autres, mais il faut imaginer que pendant le processus, la molécule passe par des états qui ne sont pas favorables énergétiquement, aussi il faut que la molécule ait assez d'énergie pour dépasser cette "barrière" énergétique). Ceci est notamment décrit par le 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 de 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 va 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.

Conclusion

Nous avons vu que pour un procédé chimique, il fallait réfléchir à tout les paramètres à notre disposition pour optimiser la synthèse. On a vu que d'un point de vue thermodynamique (stabilité) si nous voulons favoriser le sens direct d'une réaction il nous faut soit augmenter K° soit diminuer Q . Pour ce faire nous pouvons modifier les paramètres suivant (en fonction de la variance) : la température, la pression et les quantité des matières initiales (ou au cours de la réaction). Cependant, il nous est apparu que ce n'est pas le seul facteur permettant une production efficace, en effet si les produit sont thermodynamiquement plus stable mais que la cinétique de la réaction est très lente, nous n'avons pas un rendement optimal (rendement a mettre plus haut aussi). Aussi il faut également étudier les facteurs influençant la vitesse de réaction tels que la température et l'utilisation de catalyseur.

Commentaires et remarques

Passage de Lucas le 24/11

Questions

Reformuler le principe de le Chatelier.

Le système tend à s'opposer aux modifications qu'on lui impose.

Expliquer l'éclaircissement initial observé sur la vidéo ?

Lié à la dilution de NO_2 .

Que signifie l'inscription 0.03 mL sur la burette ?

C'est la tolérance constructeur, pas nécessairement l'incertitude à considérer. Si l'on manipule correctement la pipette (on applique l'extrémité de la pipette sur la verrerie pour ne pas faire couler goutte à goutte, on attend la durée indiquée d'écoulement du film, on tient la pipette horizontale, on fait attention à bien faire correspondre le bas du ménisque et le trait de jauge), on peut prendre cette valeur pour incertitude.

Étalonner un conductimètre : ça veut dire quoi, comment on fait, et pourquoi ?

Ca veut dire fixer la constante de cellule du conductimètre à l'aide d'une solution étalon pour que la valeur indiquée par le conductimètre lors des mesures soit la conductivité effective. On l'a fait pour obtenir une mesure du $\text{p}K_a$ de l'acide formique (on est censé-es faire au moins une mesure quantitative par leçon). Pour montrer la tendance de la loi d'Ostwald, ce n'est pas nécessaire. Avec 2 concentrations différentes, il suffit de calculer le rapport $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\alpha_1 C_1}{\alpha_2 C_2}$. Cela permet en plus de se passer des conductivités molaires ioniques (assez peu précises).

Quel est l'analogie de la dilution en phase gazeuse ?

C'est le fait d'utiliser des gaz inertes pour augmenter artificiellement la pression (pas une bonne idée pour NH_3), ou diminuer la pression partielle en les réactifs.

Est-ce que toutes les réactions ont une constante de vitesse ?

Non, on est sûr-es pour les actes élémentaires, sinon il faut voir au cas par cas. Pour NH_3 , vu qu'on utilise un catalyseur, il y a des chances que ce ne soit pas le cas.

En résumé, quels sont les paramètres importants lors d'une synthèse ? Est-ce que vous pourriez les classer ?

On privilégie plutôt l'aspect cinétique, car si la réaction ne se fait pas ça ne sert à rien. Tous les paramètres sont alors importants, l'idée est de faire les compromis les plus optimaux au regard des autres contraintes (coûts énergétiques, risques liés à la pression, la température,...).

Les réactions en phase gazeuse se font dans quelles conditions de pression ?

Le fait d'être à haute pression augmente la probabilité de contact : la pression est donc un facteur cinétique. C'est comme augmenter la concentration pour augmenter la vitesse de réaction (dans le cas d'actes élémentaires avec des ordres partiels non nuls).

Quel est l'état physique du catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac ?

C'est une catalyse hétérogène. Le catalyseur est solide. On prend un solide poreux pour maximiser la surface spéci-

fique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$).

Remarques

Il faut bien écrire *Enthalpie standard de réaction*, *enthalpie libre standard de réaction* dans les prérequis.

Bien cadrer la présentation de la loi d'Arrhenius : dire que c'est pour les réactions avec une constante de vitesse. Comme on décompose les réactions en actes élémentaires, le fait de chauffer permet toujours d'accélérer, mais c'est pas aussi immédiat.

Bons points de cette leçon : Le fait d'introduire les grandeurs pertinentes : permet de poser les choses dès le départ. Bons liens entre la synthèse de l'ammoniac et les expériences : on fait les expériences, on les interprète, puis on revient au cas de l'ammoniac et on regarde ce que ça ferait. Le fil directeur est bon.

Mais il aurait fallu l'énoncer plus clairement dès le départ. Il faut insister sur le fait que la cinétique est privilégiée par rapport à la thermo (même si on essaye quand même d'optimiser la thermo). Il faut bien expliquer ce qu'on entend par optimiser, et pourquoi on veut le faire.

Du temps est perdu sur les incertitudes, ça n'est pas nécessairement pertinent. Il faut prendre en compte l'incertitude sur la solution du labo.

La fiche mentale est bien, on peut l'exploiter encore plus. Penser à utiliser plus de couleurs au tableau.

Faire une manip cinétique éventuellement ? Les 2 manip et les vidéos sont sur la thermo...

Parler de chimie verte en CCL ? Impact écologique, compromis énergétique, pas toujours en faveur de l'écologie...

3.3 Questions des valeurs de la république :

Si vous devez respecter une minute de silence suite à un évènement, comment introduisez-vous le concept ? Si des élèves s'y opposent, comment réagissez-vous ?