

LC 24 Optimisation d'un procédé chimique

Niveau : CPGE

Programme MP / PSI

Optimisation d'un procédé chimique :

- par modification de la valeur de K° ;
- par modification de la valeur du quotient réactionnel.

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.

Compte-rendu de leçon de chimie

Rappels de définitions, concepts à aborder lors du montage :

Le choix a été fait par l'agrégatif de se placer dans le cadre du programme de **BCPST 2A** (section Thermodynamique Chimique). Ce cours s'inscrit donc dans une séquence de thermochimie où sont abordés le premier principe dans un ensemble isobare-isotherme, puis le second principe par l'introduction du potentiel chimique. Cette séquence a toute son importance car elle permet de faire le lien entre les concepts vu en première année (**principe de modération, loi de van't Hoff**, ...). Cette séquence de cours arrive après la présentation des principaux concepts. Il faut dès lors :

- Réutiliser les concepts des chapitres précédents en s'appuyant sur les **pré-requis**,
- Présenter un nouveau concept comme par exemple la variance,
- Donner un maximum d'**exemples industriels** où la **thermodynamique** joue un rôle essentiel.

L'introduction doit faire appel à un travail en profondeur des grandes synthèses de la chimie industrielle. Des exemples doivent être connus voir cités :

- Amines : Haber-Bosch ($N_2 \rightarrow NH_3$), Ostwald ($NH_3 \rightarrow HNO_3$),
- Chlorés : Procédé chlore-soude,
- Carbonates : Procédé Solvay,
- Carbone : Pétrochimie (Raffinage / Refformage / Craquage),
- Un exemple ou deux de chimie organométallique comme le procédé Wacker ou le procédé Oxo.

Le **procédé Haber-Bosch** est le choix le plus commun. Dans l'éventualité où vous feriez ce choix, il semble normal que le jury en attende davantage en matière de contenu. Il faut donc avoir quelques idées sur le rôle de l'ammoniac, son emploi ainsi que de savoir quelles sont les contributions de Haber (Prix Nobel 1918) et Bosch (Prix Nobel 1931). D'autres procédés sont tout à fait abordables dans le cadre de cette leçon (**procédé chlore-soude, procédé Hall-Heroult**, ...). Il est attendu que vous donniez quelques tonnages (~ 170 Mt/an pour NH_3) et que vous arriviez à situer le procédé (l'ammoniac est un intermédiaire entre le N_2 et les nitrates).

La **variance** est le concept le plus simple à introduire, une définition propre est attendue (déf). Il est clairement attendu que vous soulignez que ce concept est lié à l'existence d'un équilibre final. Si la variance est 'négative', cela signifie que votre système subit une rupture d'équilibre. Cette démarche permet de soigner la transition vers les ruptures d'équilibre.

Cette leçon réutilise énormément de concepts introduits en amont de la séquence de cours. Il est attendu que ces concepts soient employés **au moins une fois** de manière **rigoureuse**. Par exemple, on s'attend à ce que vous définissiez le **quotient réactionnel** par ses activités et que vous fassiez le lien avec la **constante de réaction** à l'équilibre à une température préalablement citée en appliquant la **loi d'action des masses**. Cette leçon étant au niveau L1/L2/CPGE, la rigueur doit être de mise !

Un certain esprit critique est attendu. En effet, les données tirées de la littérature ne sont pas en accord avec les raisonnements tirés de la thermodynamique. Vos propos doivent être nuancés et montrés les limites des raisonnements que vous employez en insistant sur les points suivants :

- néglige les **aspects cinétiques**,
- Thermodynamique décrit des systèmes **fermés**, or les réacteurs industriels sont généralement des systèmes **ouverts**,
- L'**ensemble thermodynamique** n'est pas forcément adéquat.

Ceci montrera au jury que vous êtes capable d'aller au-delà des livres de prépa et que vous apportez un plus à ce cours.

La cinétique peut être abordée mais elle me semble difficilement accessible au niveau de cette leçon sauf si vous prenez un procédé électrochimique. À mon sens, il faudrait en l'état insister dessus en conclusion comme une ouverture à votre leçon.

Autres définitions abordables ou à connaître :

Il faut être au fait de tous les concepts vus dans les chapitres précédents.

Pour le premier principe, l'état standard de référence, loi d'Hess, cycle thermodynamique ainsi que les définitions de quelques grandeurs comme l'enthalpie libre de formation.

L'enthalpie libre de réaction, le lien avec le potentiel chimique, définition pour le GP, la phase condensée incompressible et indilatable, les mélanges, la démonstration de la loi d'action des masses, la démonstration de la loi de van't Hoff par les relations de Gibbs-Helmholtz.

Références:

- [1] <https://www.lelementarium.fr/product/ammoniac/>
- [2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PC -PC*.Dunod,2014.
- [3] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON.100manipulationsdechimiegénéraleetanalytique. Bréal,2001.
- [4] Johann JÉZÉQUEL et Hélène MONIN-SOYER. «Étude de l'équilibre entre NO₂ (g) et N₂O₄ (g)». In : Bulletin de l'union des physiciens 879(2005) p.1173
- [5] *Chimie Générale – Jean-François le Maréchal*
- [6] Société Chimique de FRANCE. Données sur les principaux produits chimiques [[lien](#)]
- [7] André DURUPHTY et al. Hprépa Chimie 2^{ème} année PC-PC*. Hachette, 2004.

Introduction:	3
I) Equilibre chimique et variance	3
1) Caractérisation de l'équilibre.....	3
2) Déplacement et rupture d'équilibre	4
II) Optimisation thermodynamique	5
1) Modification du quotient réactionnel	5
2) Modification de la constante d'équilibre	8
III- Optimisation cinétique	10
1- Influence de la température	10
2- Ajout d'un catalyseur	11

Pré-requis:

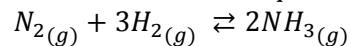
- Thermochimie
- Cinétique chimique (loi d'Arrhenius)
- Cinétique électrochimique
- Solubilité

Message : l'optimisation d'un procédé chimique résulte d'un compromis entre cinétique et thermodynamique

Introduction:

Infos sur les engrais : <https://www.lelementarium.fr/product/engrais-azotes/>

Aujourd'hui, nous allons nous placer dans la peau d'un industriel qui souhaite réaliser la synthèse d'un composé chimique : l'ammoniac. Ce composé est utilisé à des fins militaires (explosifs TNT ou nitroglycérine) mais aussi dans l'industrie des engrais (soit ammoniac que l'on injecte dans l'eau, soit urée, soit nitrate d'ammonium) qui a permis de révolutionner l'agriculture. En 2018, la production mondiale d'ammoniac est d'environ 170 millions de tonnes. La synthèse de l'ammoniac repose sur la réaction chimique suivante :



Présenter le diapo à ce moment-ci !!

Ce procédé est l'un des procédés chimiques les plus importants du XX^e siècle car il a permis de produire de l'ammoniac à partir du diazote compris dans l'air. Cette réaction a été développée en 1909 par Fritz Haber (chimiste allemand et prix Nobel en 1918 pour cela) et Carl Bosch (ingénieur et chimiste allemand et prix Nobel en 1931 pour les « méthodes chimiques à haute pression ») qui a travaillé sur l'industrialisation de ce procédé. Il a travaillé en d'autre mot à optimiser ce procédé ! Pour l'industriel, l'objectif étant de maximiser le rendement et de minimiser le coût de revient par unité de quantité de matière produite. Voici les conditions (Pression et température + catalyseur). Au cours de cette leçon nous allons voir pourquoi ces choix permettent d'optimiser cette production.

TRANSITION : COMMENÇONS PAR DÉCRIRE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET LES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES QUI LE FIXENT.

I) Equilibre chimique et variance

1) Caractérisation de l'équilibre

- ✓ L'équilibre chimique est la résultante de deux réactions chimiques antagonistes : la réaction dans le sens direct et celle dans le sens indirect dont les effets s'annulent mutuellement.

Cet équilibre est entièrement décrit par la donnée de tous les paramètres intensifs caractérisant le système.

Dans notre exemple, si on considère l'équilibre chimique présenté plus tôt, la connaissance de $\{T, P, p_{N_2}, p_{H_2}, p_{NH_3}\}$ permet de décrire l'équilibre.

Or ces paramètres, il y a des relations qui les relient les uns aux autres...

Définition: On appelle variance d'un système le nombre maximal de paramètres intensifs indépendants que l'opérateur peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système étudié (le nombre de phases, l'existence d'équilibre(s) chimique(s)).

Du point de vue mathématique, cette notion est calculée comme : $v = X - Y$

Dans cette définition, X est le nombre de paramètres intensifs nécessaires à la description du système et Y est le nombre de relations entre ces différents paramètres.

Calcul de la variance dans le cas de la synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber :

$$X = \{T, P, p_{N_2}, p_{H_2}, p_{NH_3}\} \rightarrow 5$$

$$Y = \{K^\circ = \left(\frac{a(NH_{3(g)})^2}{a(N_{2(g)})a(H_{2(g)})^3} \right)_{eq} = \left(\frac{(P_{NH_3})^2 P^{\circ 2}}{P_{N_2} (P_{H_2})^3} \right)_{eq}, P = p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3}\} \rightarrow 2$$

$$v = 5 - 2 = 3$$

Au vu de la valeur de la variance : 3, l'industriel peut donc fixer 3 paramètres intensifs comme la température et les pressions partielles des deux réactifs.

Remarque : On peut également fixer les fractions molaires car $P_i = x_i P_{tot}$.

Ainsi, on peut fixer la température, la pression totale et une fraction molaire de l'un des réactifs.

Avant de modifier ces paramètres, c'est ce qu'on va faire par la suite rappelons le critère d'évolution et d'équilibre d'un système siège d'une réaction chimique :

✓ On a vu pendant les cours antérieurs de thermochimie qu'un système siège d'une réaction chimique évolue de telle sorte que :

$$\text{Critère d'évolution} \Leftrightarrow \Delta_r G d\xi \leq 0 \text{ où } \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$$

où :

- $\Delta_r G$ enthalpie libre de réaction
- Q_r quotient réactionnel
- K° la constante d'équilibre thermodynamique

Le système est à l'équilibre lorsque $\Delta_r G = 0$ soit $K^\circ(T) = Q_r^{eq}$: Loi d'action de masse ou relation de Guldberg et Waage

TRANSITION : À l'équilibre, Q sera fixé à $K^\circ(T)$. Que se passe-t-il si on modifie alors des paramètres intensifs ?

2) Déplacement et rupture d'équilibre

✓

- En modifiant la température du système on va arriver à un autre état d'équilibre en partant du même Q_r puisqu'on modifie $K^\circ(T)$.
- En modifiant Q_r , c'est-à-dire en changeant les conditions initiales (les fractions molaires de N_2 ou H_2), le système va alors évoluer vers K° mais à l'équilibre la composition du système sera a priori différente : $Q_r = \left(\frac{(P_{NH_3})^2 P^{\circ 2}}{P_{N_2} (P_{H_2})^3} \right)$

N'oublions pas que notre objectif est d'optimiser une réaction chimique, le chimiste a donc deux leviers pour jouer sur l'équilibre.

- ✓ Si après modification d'au moins un paramètre intensif, le système physico-chimique est le même dans un autre état d'équilibre, alors nous avons fait un déplacement d'équilibre.
- ✓ Si la modification de paramètre intensif entraîne la **disparition d'une espèce physico-chimique qui était présente à l'équilibre initiale**, alors c'est que nous avons fixé plus de paramètre que la variance le permettait : il y a **rupture d'équilibre**.
 - ➔ Possible uniquement pour des équilibres à faible variance
 - ➔ Intérêt : réaction totale

[7]p139

Exemple de rupture d'équilibre :

Oxydation du fer solide par le dioxygène gazeux : $2\text{Fe(s)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2\text{FeO(s)}$

[2]p118

$X = 3$ (P, T, PO_2eq)

$Y = (2, K(T) \text{ et } P_{\text{tot}} = \text{PO}_2\text{eq})$

$v = 1$ et $\Delta_r G = RT \cdot \ln(P_{\text{O}_2}^{\text{eq}}/P_{\text{O}_2})$

si on fixe T alors PO_2eq est fixé aussi, MAIS si en plus on fixe $\text{PO}_2 > \text{PO}_2\text{eq}$ alors $\Delta_r G < 0$ et la réaction évolue dans le sens direct : consommation du fer PO_2 augmente et tjs $> \text{PO}_2\text{eq}$ jusqu'à consommation total du fer.

Transition : Dans le cas de l'optimisation du procédé Haber, nous voulons maximiser la fraction molaire de NH_3 à l'équilibre. Nous avons vu que nous pouvions jouer sur la température ou le quotient réactionnel. Comment les modifier en pratique ?

II) Optimisation thermodynamique

1) Modification du quotient réactionnel

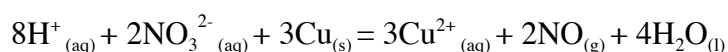
a) Par modification de la pression

Pour illustrer cela on va utiliser une réaction mettant elle aussi en jeu des espèces gazeuses mais très visuelle.

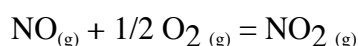
Diapo : Synthèse du dioxyde d'azote.

- En préparation, j'ai synthétisé du dioxyde d'azote en faisant réagir de l'acide nitrique sur du cuivre. (Montrer la diapo)
- Commenter l'équation de réaction :

La réaction de réduction de l'acide nitrique par le cuivre fournit du monoxyde d'azote



Ce gaz incolore s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote au contact du dioxygène de l'air, produisant des fumées rousses



Rq En préparation:

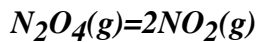
1) synthétiser le gaz (acide nitrique sur cuivre). Il faut vraiment peu d'eau dans le cristalliseur, sinon l'acide est trop dilué et la réaction est très lente. Neutraliser le gaz en le faisant buller dans l'eau. Avoir un bain d'eau à côté si besoin.

2) Prélever le gaz dans différents récipients et les fermer hermétiquement (seringues plus erlenmeyer + bouchon + paraffine).

Rq : Les oxydes d'azote sont des oxydants puissants. Ils sont toxiques, on manipule sous hotte, avec une blouse, des gants en néoprène et des lunettes. De plus, l'acide nitrique est corrosif.

DIAPO : L'équilibre $2\text{NO}_{2(g)} = \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$

Le monoxyde d'azote a un équilibre permanent avec son dimère le peroxyde d'azote, N_2O_4 . Et c'est cet équilibre que l'on va étudier, écrire l'équation de réaction au tableau:



Rq : $\Delta_r H^\circ = 55.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 175.8 \text{ J/mol/K}$ (données de [5]), donc: $K^\circ(0^\circ\text{C}) = 0.04$, $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 0.31$ et $K^\circ(60^\circ\text{C}) = 3.3$.

Commenter la valeur du quotient réactionnel, on va donc pouvoir modifier le quotient réactionnel en jouant sur la pression. On réalise l'expérience en mettant le gaz en équilibre dans une seringue que l'on comprime.

[NO₂ est roux et N₂O₄ est incolore]

<https://www.youtube.com/watch?v=L6GfhqoCz8Y> à 1min27s

Observations : Lorsque l'on réalise l'expérience, l'intensité de la coloration augmente juste après la compression de la seringue mais diminue après quelques secondes.

Diapo Influence de la pression sur l'équilibre $2\text{NO}_{2(g)} = \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$

Interprétations de l'expérience : Initialement on est à l'équilibre à la pression P, le quotient réactionnel vaut XXX, on augmente la pression jusqu'à atteindre la nouvelle pression p' à composition et température constante. Juste après la compression la couleur devient foncée car il n'y a pas encore équilibre, la concentration volumique de NO₂ qui est coloré augmente.

$$\text{Après la compression } Q_r = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4}^g p^\circ}{(x_{\text{NO}_2}^g)^2 p'}$$

Si $p' > p$, $Q < K^\circ$ et le système évolue dans le sens direct afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. La fraction molaire $x_{\text{N}_2\text{O}_4}^g$ augmente tandis que la fraction molaire $x_{\text{NO}_2}^g$ diminue

D'où l'éclaircissement de la seringue.

On en déduit qu'une augmentation de pression et donc une diminution du quotient réactionnel a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens direct.

$p(i) = x_i^g \cdot p = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot p$ où x_i^g est la fraction molaire du composé i dans la phase gazeuse

L'activité a_i d'un composé gazeux A_i appartenant à un mélange parfait de gaz parfaits est donnée par : $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ avec $p^\circ = 1$ bar, appelée pression standard. La pression p_i est la pression partielle du gaz A_i dans le mélange gazeux.

Il s'agit d'une loi de modération en ce sens que si la pression totale augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens de diminution de la quantité de matière gazeuse (passage de deux molécules gazeuses à gauche du bilan à une molécule gazeuse à droite du bilan) et inversement si la pression diminue.

Loi de modération : Une loi de modération indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation. [2] p.41

Diapo : Cas de la synthèse de l'ammoniac.

Généraliser au cas de la synthèse de l'ammoniac, c'est pareil en augmentant la pression on force le déplacement dans le sens direct. Idem on peut l'interpréter avec la loi de modération de Le Chatelier.

b) Influence de la composition initiale du système (A sauter si besoin)

Autre moyen de jouer sur le quotient réactionnel en jouant sur la composition initiale du système.

On se place à P et T constant. La variance est donc $= 1$ pour la synthèse de l'ammoniac.

Diapo : Optimisation des quantités de matière initiale

On veut trouver la proportion en diazote et en dihydrogène initiale telle que la fraction molaire en ammoniac à l'équilibre soit maximale soit que $dx(\text{NH}_3) = 0$

Il faut donc introduire H_2 et N_2 en proportion stœchiométrique pour maximiser la quantité d'ammoniac synthétisée.

[2]p123

Transition : Nous avons vu qu'en jouant sur le quotient réactionnel, c'est-à-dire en jouant sur la pression ainsi que le choix des quantités de matière des réactifs, on pouvait jouer sur la composition de l'état d'équilibre (fraction molaire de NH_3 à l'équilibre).

On pourrait également penser à retirer du milieu réactionnel les produits au fur et à mesure de leur création pour diminuer le quotient de réaction. C'est le cas dans l'utilisation d'un montage Dean-stark pour les estérifications par exemple. Ce montage permettant de retirer l'eau au fur et à mesure de la réaction.

Cependant, l'état d'équilibre dépend grandement de la constante d'équilibre qui dépend uniquement de la température. Une autre manière, comme nous l'avons dit plus tôt de jouer sur la composition d'équilibre, c'est de jouer directement sur la constante d'équilibre.

2) Modification de la constante d'équilibre

Pour modifier la valeur de la constante d'équilibre, on ne peut jouer que sur le paramètre intensif de la température **car la constante d'équilibre dépend uniquement de la température.**

Nous allons étudier une réaction de précipitation de l'iodure de plomb (pluie d'or) :

Rq expérimentales: L'iodure de plomb est cancérogène, irritant et écotoxique.
Ponter l'extrémité du tube vers le fond de la hotte (en cas de projections)

On dissout de l'iodure de plomb dans de l'eau.

La réaction étudiée est la suivante : $PbI_{2(s)} = Pb_{(aq)}^{2+} + 2 I_{(aq)}^-$.

Il s'agit d'une réaction de dissolution. La constante d'équilibre de la dissolution de l'iodure de plomb est le produit de solubilité :

$$K_s = [Pb^{2+}]_{eq} \cdot [I^-]_{eq}^2$$

Initialement PbI_2 se dissout dans l'eau et si on en rajoute suffisamment de PbI_2 solide la solution est dite saturée, il ne se solubilise plus, on a un précipité. Celui-ci est orange donc on le reconnaît facilement.

Diapo : Présentation de la dissolution de l'iodure de plomb dans l'eau :

Dressons un tableau d'avancement :

	$PbI_{2(s)}$	=	$Pb_{(aq)}^{2+}$	$2 I_{(aq)}^-$
Etat initial	Excès		0	0
Etat final (équilibre)	Excès		s	2s

Ainsi, la constante d'équilibre associée est : $K^\circ(T) = K_s = \frac{[I^-]_{eq}^2 \times [Pb^{2+}]_{eq}}{1} = s \times (2s)^2 = 4s^3$
Comment évolue cette constante d'équilibre avec la température ?

Pluie d'or : [5]p.229

<https://www.youtube.com/watch?v=JpZG81v2SfA> à 1min30 ~

On remarque que le précipité disparaît en chauffant. **En chauffant on a pu dissoudre davantage de PbI_2 .** La solubilité s de l'iodure de plomb (quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution (ici eau), augmente). **On comprend donc que K_s augmente avec la température.**

Est-ce que l'on peut accéder expérimentalement à la valeur de K_s ?

Diapo : Influence de la température sur une constante de réaction

Pour cela il nous faut déterminer les concentrations des espèces en solution à l'équilibre. Or les espèces en solutions sont des ions on eut donc utiliser la conductimétrie.

Pour ce faire, nous allons utiliser la loi de Kohlrausch qui donne à l'équilibre :

$$\sigma(T) = \lambda_{Pb^{2+}}^{\circ} s(T) + \lambda_{I^{-}}^{\circ} \times 2s(T) = 2s(T) \left(\lambda_{\frac{1}{2}Pb^{2+}}^{\circ}(T) + \lambda_{I^{-}}^{\circ}(T) \right)$$

Ainsi, la mesure de la conductivité une fois l'équilibre atteint nous permet de remonter à la valeur de la solubilité et donc à la constante d'équilibre :

$$K_s(T) = 4s^3 = 4 \times \left[\frac{\sigma(T)}{2 \times \left(\lambda_{\frac{1}{2}Pb^{2+}}^{\circ}(T) + \lambda_{I^{-}}^{\circ}(T) \right)} \right]^3$$

En réalisant cette expérience à différentes températures (dans un bain thermostaté) on peut montrer que :

Passer sur l'excel.

On peut ensuite tracer $\ln(K_s)$ en fonction de $1/T$, et montrer que la pente est égale à $\Delta_r H^{\circ}/R$.

On trouve ici $\Delta_r H^{\circ} = 70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à comparer avec la valeur théorique $\Delta_r H^{\circ} = 63,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La pente de cette courbe est égale à $-\Delta_r H^{\circ}/R$

*On peut donc écrire $\ln(K) = -\Delta_r H^{\circ}/R * 1/T + B$*

Si on dérive cette équation par rapport à la température on retrouve la loi de Van't Hoff :

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

Rq: Ainsi la loi de van't Hoff stipule : une augmentation de température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens qui s'oppose à cette augmentation, le sens endothermique.

Comment interpréter cette relation :

- pour une réaction **endothermique** $\Delta_r H^{\circ} > 0$ donc **K augmente avec T** ;
- pour une **réaction exothermique** $\Delta_r H^{\circ} < 0$ donc **K diminue si T augmente**.

Dans le cas de la dissolution de PbI_2 , l'enthalpie de réaction standard étant positive, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la constante d'équilibre et donc celui-ci est en faveur des produits et donc de la dissolution.

D'autres réactions sont athermiques (cas des estérifications), ainsi une modification de la température ne modifie pas l'état d'équilibre du système.

D'autres réactions endothermiques (comme c'est le cas de certains changements d'états : vaporisation, fusion et sublimation) l'état d'équilibre est en faveur des produits à base température.

Revenons à la synthèse de l'ammoniac. La réaction du procédé Haber-Bosch est également endothermique puisqu'à 25°C , l'enthalpie de réaction standard est d'environ -92.2 kJ/mol (*On pourrait le montrer en utilisant la loi de Hess en connaissant les enthalpies de formation standard de l'ammoniac car celles du dihydrogène et du diazote sont nulles*). Ainsi, la production d'ammoniac est favorisée à basse température !!

Démonstration à connaître absolument : https://fr.wikipedia.org/wiki/Relation_de_Gibbs-Helmholtz

Paragraphe intérêt !

Démo de Rémy (Pas convaincu du tout....) :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

Relation de Gibbs-Helmholtz : $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{d}{dT} (\Delta_r G^\circ) - \frac{\Delta_r G^\circ}{T^2}$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$$\text{Donc, } \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta_r S^\circ}{T} - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} + \frac{\Delta_r S^\circ}{T} = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

Ainsi, en réinjectant l'expression de $\Delta_r G^\circ$, on retrouve la relation de van't Hoff.

Attention, il ne faut pas confondre cette relation avec la loi de van't Hoff (cinétique) : pour un acte élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques.

Transition : Néanmoins, le procédé Haber-Bosch utilise une température de l'ordre de 400 °C ce qui semble contradictoire avec le résultat précédent.

L'optimisation thermodynamique de la réaction se confronte à la réalité industrielle : l'optimisation se fait en fonction des contraintes et ici pour l'industriel, le temps est une contrainte. On va voir en quoi une température élevée peut être liée à ce critère cinétique.

III- Optimisation cinétique

1- Influence de la température

Diapo : Influence de la température sur une réaction

<https://www.youtube.com/watch?v=9GEmhPIL76U>

Temps utile : 1 :13 – 1 :50 (passer la vidéo en vitesse fois 2) si besoin !

On va étudier la réaction des ions iodures sur le peroxodisulfate. Les ions iodures sont oxydés par le peroxodisulfate.

La solution prend une couleur jaune orangée caractéristique du diiode en présence d'ions iodures.

Attention dans le couple peroxodisulfate/sulfate, le nombre d'oxydation du soufre ne varie pas (+VI), c'est le degré d'oxydation de l'oxygène qui varie : dans $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, les deux oxygènes centraux sont au degré d'oxydation -I et non -II comme les autres.

On doit globalement constater que le temps de réaction diminue lorsque la température augmente.

La loi d'Arrhenius stipule que $k(T) \propto \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$ où k est la constante de vitesse de la réaction.

Retour sur l'exemple du procédé Haber-Bosch, le choix de la température autour de 400°C est fait pour des raisons cinétiques malgré l'influence négative sur la constante d'équilibre et donc sur le rendement de la synthèse. Néanmoins, pour compenser cet effet néfaste, la pression est fortement augmentée.

(Diapo : fraction molaire en ammoniac en fonction de la pression et de la température)

Si besoin animation : <http://scphysiques.free.fr/animations/anim/chimie/cinetique2.swf>

2- Ajout d'un catalyseur

Montrer la catalyse de la dismutation du peroxyde d'hydrogène

<https://www.youtube.com/watch?v=VPGmJyGUPGM>

catalyse

avec platine :

<https://www.youtube.com/watch?v=4vqnz9OTRbg>

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction chimique qui est consommée puis régénérée au cours de la réaction.

Différents type de catalyseur,

Pour la synthèse de l'ammoniac, une plaque de fer est utilisée comme catalyseur.

Catalyse hétérogène: intérêt on peut récupérer facilement le catalyseur !

Conclusion :

Diapo Conclusion !

- ✓ Au cours de cette leçon, nous avons vu comment il est possible d'optimiser un procédé chimique en faisant un compromis entre la thermodynamique (influence du quotient de réaction et de la constante d'équilibre) et la cinétique. En thermodynamique on peut jouer sur le quotient réactionnel et la constante de réaction pour déplacer un équilibre. Si on modifie plus de paramètres que ne le permet la variance, on rompt l'équilibre. En cinétique on peut jouer sur la constante de vitesse en augmentant la température où en utilisant des catalyseurs.

Un paramètre que l'on n'a pas regardé est la modification des fractions molaires des réactifs en ajoutant par exemple des espèces inertes. Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac un ajout d'espèces non réactives entraîne une augmentation du quotient de réaction car toutes les fractions molaires sont diminuées. Ainsi l'équilibre est déplacé en faveur des réactifs. (On retrouve le principe de modération).

- ✓ Importance du procédé Haber Bosch : **cf Diapo finale !** Aujourd'hui 100% est produit via le procédé Haber-Bosch. Pas sur de le dire, sauf si on connaît les autres procédés.
- ✓ L'optimisation chimique résulte donc en un compromis thermodynamique, cinétique mais également économique (**Utilisation de réacteurs ouverts**) et environnemental (**utilisation de catalyseur**) (Les 12 principes de la « chimie verte » d'Anastas et Warner : début des années 1990 - Américains) pour un industriel.

Petite ouverture environnementale :

Optimiser la production mais il faut aussi avoir conscience des impacts environnementaux :

- ✓ Eutrophisation à cause des excès d'engrais azotés

<https://www.assistancescolaire.com/enseignant/college/ressources/base-documentaire-en-sciences/5srm0209>

- ✓ De plus le procédé H-B a des conditions de production particulièrement énergivores. « Au niveau mondial, le procédé Haber-Bosch consomme 3 à 5 % de l'ensemble du gaz naturel produit, et environ 1 à 2 % des réserves mondiales en énergie
- ✓ Coproduit ? Se renseigner sur comment on obtient H₂ :

par [vaporeformage avec du méthane](#) (ça coûte bcp d'énergie et ça produit du CO₂, on peut l'utiliser pour produire de l'urée)

<https://www.lelementarium.fr/product/dihydrogene/>

- ✓ Enfin un dernier point important pour un industriel est la pureté de son produit qui est un critère qui rentre dans l'optimisation d'une synthèse. (Réactions de substitution nucléophile – La S_N2 est sélective contrairement à la S_N1 ; en électrochimie la sélectivité réside dans le choix des surtensions et donc dans le choix des électrodes).

Rappel photosynthèse : $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + \text{énergie lumineuse} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (glucose)} + 6 \text{ O}_2$

Questions :

La manip introductive : l'auriez-vous réalisé avec des étudiants ?

Non car le gaz est irritant. Mais on peut préparer le gaz à l'avance et montrer les résultats avec les différentes températures puisque les erlenmeyers sont bien scellés.

Définir l'équilibre thermodynamique ?

Il est possible de définir des variables d'état décrivant le système.

Un système fermé ?

Ne peut pas échanger de matière.

Y a-t-il un exemple où on veut déplacer l'équilibre vers les réactifs ?

Acidification des océans.

Considérez-vous l'approximation d'Ellingham comme un prérequis ?

Non on le verra quand on définit les grandeurs de réaction.

Pour la pression et la seringue : qu'est ce qui varie ?

En faisant varier le volume on change la pression (hypothèse gaz parfait).

Peut-on considérer le gaz comme parfait ? Comment le vérifier ?

Faire des détenteurs de Joule Gay-Lussac, tracer PV en fonction du volume, mesurer la température et la pression pour plusieurs volumes etc.

Le procédé Haber-Bosch : vous avez dit 200 atmosphères, est-ce la bonne unité ?

Non il faut travailler en Pa.

Est-il nécessaire de mettre de Dean-Stark dans les prérequis ? Est-ce une bonne occasion de l'introduire ou vaut-il mieux le faire de façon expérimentale ?

De manière expérimentale, il y a plus d'interaction avec les élèves.

C'est aussi la première fois que cet appareillage est nécessaire.

Peux-tu dessiner le profil réactionnel dans le cas endo/exothermique ?

Est-ce que la pression influe sur K ?

Non K ne dépend que de T

La réaction d'estérification est-elle exo ou endothermique ?

Elle est athermique.

Pourquoi chauffe-t-on ?

Cinétique, Arrhenius, etc.

Dans le cas d'une réaction catalysée que devient l'énergie d'activation.

Elle est abaissée, justification avec le tracé des profil réactionnels.

Utilise-t-on l'ajout de réactif pour déplacer l'équilibre ?

Oui dans le procédé Haber-Bosch où N_2 est en excès.

Avec le Dean-Stark, qu'est ce qui s'évapore quand on chauffe ?

Un mélange.

Donne un exemple de réaction qui est favorisée à basse température ?

Dissolution du calcaire, dissolution du CO_2

Fonctionnement du pH-mètre ?

Voltmètre entre électrode de référence (calomel saturé) et électrode de verre.

Comment neutraliser le gaz ?

Dans l'eau