

LC24 : Optimisation d'un procédé chimique

Prérequis :

—
—
—
—

Niveau : CPGE

Bibliographie :

☞ *Tout-en-un, Chimie MP, PT, Dunod*, B. Fosset, J-B. Baudin, F. Lahitète [1]

☞ *HPrépa, PC*; A.Durupthy [2]

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1 Description de l'équilibre chimique	2
1.1 Rappels : critère d'évolution	2
1.2 Facteurs d'équilibre	2
2 Optimisation par modification de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$	3
2.1 Relation de Van't Hoff	4
2.2 Evolution vers l'équilibre	5
3 Optimisation par modification du quotient réactionnel Q_r	6
3.1 Influence de la pression	7
3.2 Ajout d'un constituant	8
3.2.1 Ajout d'un constituant inactif	8
3.2.2 Ajout d'un constituant actif	9
4 Idées de manipulations :	12
4.1 Enthalpie standard de dissolution de l'acide benzoïque	12
5 Remarques et questions	14

Introduction

- Un des objectifs de la chimie = synthèse ou production d'espèces chimiques en laboratoire ou dans l'industrie (*page 163 [1]*)
- On produit pleins de types d'éléments (métaux, molécules orga, composés moléculaires), comme c'est le cas de l'ammoniac. Il s'agit du gaz le plus synthétisé, avec environ 120 millions de tonnes par an.
- L'un des défis est de trouver des conditions opératoires optimales, c'est-à-dire en terme de rendement, temps de réaction, coût et plus récemment de chimie verte.
- On va s'intéresser au rendement et donc aspect thermodynamique

Problématique

Proposition de plan :

1 Description de l'équilibre chimique

1.1 Rappels : critère d'évolution

☆ On rappelle que le critère d'évolution spontané (donné par le second principe) est le suivant : $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$.

Or l'enthalpie libre de réaction s'écrit : $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)}\right)$.

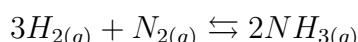
☆ On distingue alors 3 cas :

- Si $\Delta_r G < 0$, c'est-à-dire, $Q_r < K^\circ(T)$, alors $d\xi > 0$: l'évolution spontanée se fait dans le sens direct.
- Si $\Delta_r G > 0$, c'est-à-dire, $Q_r > K^\circ(T)$, alors $d\xi < 0$: l'évolution spontanée se fait dans le sens indirect.
- Si $\Delta_r G \leq 0$, c'est-à-dire, $Q_r = K^\circ(T)$, alors $d\xi = 0$: le système est à l'équilibre.

Prérequis : Critère d'évolution spontanée

On va donc chercher comment choisir les paramètres pour que l'équilibre favorise les produits, par exemple pour la synthèse de l'ammoniac on a :

☆



Et on cherche à maximiser la fraction molaire du produit d'intérêt : $NH_{3(g)}$

(Quelle grandeur étudier pour mesurer l'avancement ? (*explications p163 [1]*)
Transition : Quelles conditions expérimentales faire varier alors ?

1.2 Facteurs d'équilibre

On cherche donc les paramètres que sur lesquels on peut jouer pour améliorer le rendement.

On va donc commencer par introduire la notion de **facteur d'équilibre** :

☆ **Facteur d'équilibre** : variable de description du système dont la variation déplace l'équilibre du système.

(cf [2] page 125)

typiquement, on imagine déjà que cela va être la pression, la température...

Mais peut-on tous les fixer arbitrairement comme on veut ces paramètres ? Non ! Prenons l'exemple que vous connaissez bien de la vaporisation de l'eau : $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$

On ne peut pas fixer à la fois la pression et la température. Pour savoir les paramètres que l'on peut fixer indépendamment les uns des autres on introduit la notion de variance :

☆ **Variance** : nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut fixer sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système.

☆ En pratique, pour calculer la variance V :

$V = \text{nombre de paramètres intensifs décrivant le système} - \text{nombre de relations indépendantes qui les relient}$

☆ *Exemple* : Dans le cas de l'ammoniac :

$$V = 5 - 2 = 3$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{NH_3} \\ x_{H_2} \\ x_{N_2} \\ T \\ P \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} x_{NH_3} + x_{N_2} + x_{H_2} = 1 \\ \text{1 loi de Guldberg et Waage} \end{array} \right\}$$

FIGURE 1 – Exemple de calcul de variance

☆ Cela signifie que l'on peut fixer trois paramètres intensifs.

Lorsqu'un système est en équilibre (donc $K=Q$ est vérifié), puis qu'on impose extérieurement une variation d'un facteur d'équilibre, en général (sauf dans les cas où il y a rupture d'équilibre ?) le système évolue vers un nouvel état d'équilibre.

Comment déplace-t-on donc en pratique l'équilibre ?

On a vu que l'équilibre est défini par $K^\circ(T) = Q_r$. Pour déplacer l'équilibre, on peut donc faire varier K ou Q (il n'y a donc plus $Q=K$ et le système va donc évoluer vers un nouvel état d'équilibre).

Pourrons-nous aussi expliquer les conditions sous lesquelles on fait la réaction de synthèse de l'ammoniac : $T = 500^\circ\text{C}$ et $P = 20\text{ MPa} = 200\text{ Pa}_{atm}$

Transition : Or on sait que la constante d'équilibre ne dépend que de la température, donc on va voir comment changer la constante d'équilibre, en jouant sur la température.

2 Optimisation par modification de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$

La constante d'équilibre dépend de la température selon la relation de Van't Hoff que l'on va donc étudier.

2.1 Relation de Van't Hoff

Loi de Van't Hoff:

on part de la relation de Gibbs-Helmholtz : $\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}$

$$\Rightarrow \frac{\partial \frac{\Delta G^\circ}{T}}{\partial T} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Or $\Delta G^\circ = -RT \ln(K^\circ(T))$

$$\Rightarrow \frac{\partial (-RT \ln(K^\circ(T)))}{\partial T} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \ln K^\circ(T)}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}}$$

Loi de Van't Hoff.

FIGURE 2 – Démonstration de la relation de Van't Hoff

La relation de Gibbs-Helmholtz est-elle au programme ?

On peut montrer expérimentalement cette relation.

Diapo : Explication de la manipulation

On travaille sur l'équilibre acide benzoïque solide et acide benzoïque solvaté.

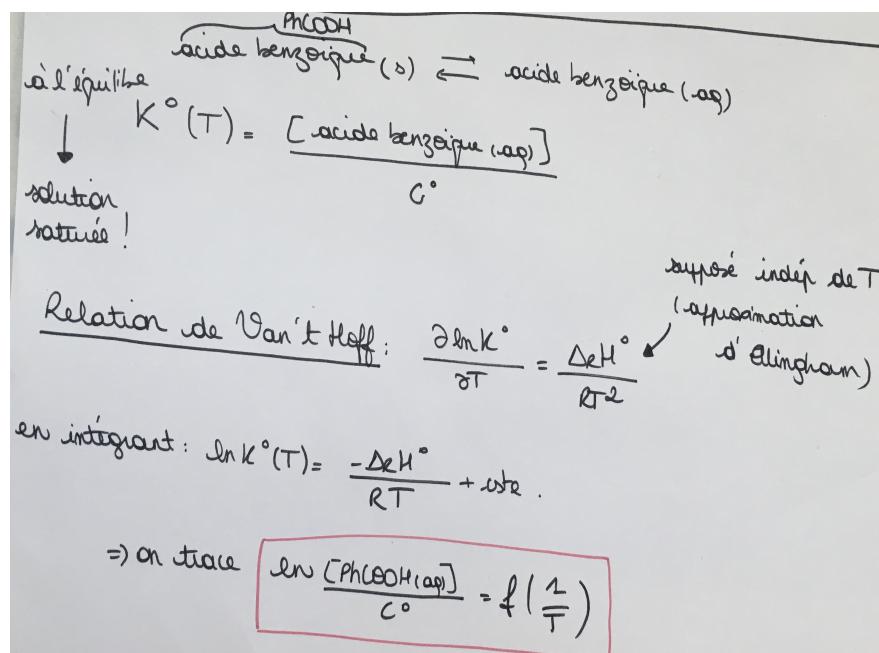


FIGURE 3 – Exploitation de la manipulation

Cette manipulation va aussi nous permettre d'obtenir l'enthalpie standard de solvatation de l'acide benzoïque.

Manip : Enthalpie standard de dissolution de l'acide benzoïque

On constate plusieurs choses avec cette manipulation :

- On obtient bien une droite donc on vérifie à la fois la relation de Van't Hoff et l'hypothèse que l'on a fait : l'approximation d'Ellingham.
- L'enthalpie standard de solvatation de l'acide benzoïque est positive
- Plus on augmente la température plus l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation du produit.

(*On peut aussi calculer les Δ_rH° , cf HPrepa page 150 ou bien CR Yann*) : *On vient de trouver expérimentalement une enthalpie standard de réaction mais on pourrait aussi la calculer exemple dans le cas de l'ammoniac.*

[Diapo : Calcul de l'enthalpie standard de réaction pour l'ammoniac](#)

Prérequis : Calcul de l'enthalpie standard de réaction.

Transition : *On va donc chercher une loi pour décrire l'évolution d'un système lorsqu'on augmente la température.*

2.2 Evolution vers l'équilibre

([2] page 150) Lorsqu'on regarde la relation de Van't Hoff, on va pouvoir prévoir l'évolution si on augmente la température.

'u ☆ Dans le cas d'une élévation de la température, $dT > 0$, alors $d(\ln K^\circ(T))$ est du même signe que Δ_rH° , donc on en déduit que :

pour une élévation de température			
réaction	signe de Δ_rH°	signe de $d\ln K^\circ(T)$	sens de l'évolution
endothermique	> 0	> 0	$\xrightarrow{1}$
exothermique	< 0	< 0	$\xleftarrow{-1}$
athermique	$\Delta_rH^\circ = 0$	$d\ln K^\circ(T) = 0$	pas d'évolution

FIGURE 4 – *Source : HPrépa page 150*

On commencera par présenter ce tableau sans la dernière colonne, puis on se demandera comment on peut déduire du sens de variation de K le sens de l'évolution.

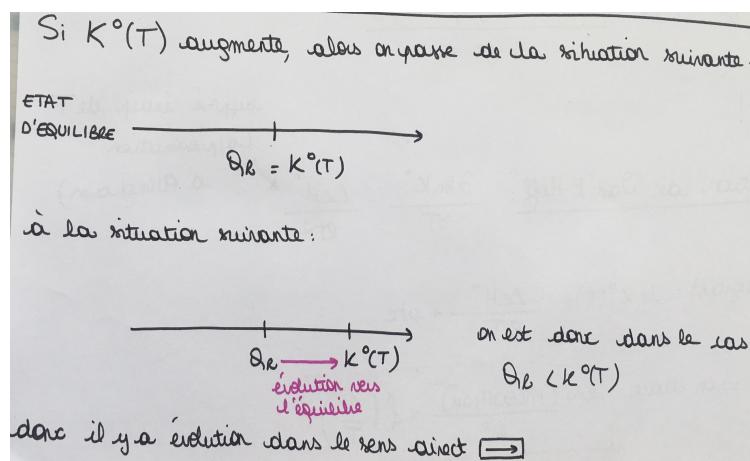


FIGURE 5 – Sens d'évolution (on peut aussi regarder la démonstration dans le [2] page 150.)

Prérequis : Signification $\Delta_r H^\circ$

A partir de cela on peut en déduire la dernière colonne du tableau.

On peut résumer tout cela selon, la **loi expérimentale de Van't Hoff** :

☆ **Loi expérimentale de Van't Hoff** : Une élévation de température (appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à pression constante ou à volume constant) entraîne un déplacement (ou une rupture) d'équilibre dans le sens de la réaction qui (à T et p constantes, ou à T et V constantes) est endothermique.

Remarque : Si la réaction est **athermique**, une modification de la température ne provoque pas de déplacement d'équilibre, donc la température n'est **pas un facteur d'équilibre**.

Tout ce qu'on vient de voir explique donc que lorsqu'on augmente la température, la réaction d'équilibre entre l'acide benzoïque solide et solvaté est déplacé dans le sens direct (il y a plus d'acide benzoïque solvaté).

Revenons également sur l'exemple de l'ammoniac :

☆ *Exemple* : On a vu que $\Delta_r H^\circ < 0$, donc la réaction dans le sens direct est exothermique, donc pour déplacer l'équilibre on a intérêt à diminuer la température. Or ce n'est pas le cas, donc la raison pour laquelle on impose une si forte température est pour des raisons cinétiques.

Transition : On vient de voir le seul moyen de faire varier la constante d'équilibre, maintenant on va voir que l'on peut aussi faire varier le quotient de réaction.

3 Optimisation par modification du quotient réactionnel Q_r

Pour la synthèse de l'ammoniac, on a vu que la variance était de trois, donc on peut faire varier la température comme on vient de le voir. On peut aussi choisir la pression (c'est ce qui est fait) donc essayons d'expliquer pourquoi on a choisi une si grande pression.

3.1 Influence de la pression

$Q = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i}$

$\alpha \rho_i = x_i P_t$ Considérons $Q = \prod_i (x_i)^{\nu_i} \left(\frac{P_t}{P^0} \right)^{\sum_i \nu_{i,gaz}}$ et calculons $\frac{dQ}{Q} = d(\ln Q)$ pour savoir si Q augmente ou non.

$x_i = x_{i,eq}$ (état 1) *si il n'y a que des espèces gazeuses!*

Donc à T fixée, quand P_t passe à $P_t + dP_t$: $\frac{dQ}{Q} = \frac{dP_t}{P_t} \sum_i \nu_{i,gaz}$

- Si $\sum_i \nu_{i,gaz} > 0$, alors si $P_t \nearrow$ ie $dP_t > 0$, $Q > K$ ($dQ > 0$) et $d\xi < 0$ et la réaction se déplace dans le sens (2).
- Si $\sum_i \nu_{i,gaz} < 0$, alors si $P_t \nearrow$ ie $dP_t > 0$, $Q < K$ et $d\xi > 0$ et la réaction se déplace dans le sens (1).
- Si $\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$, alors la pression totale n'est pas un facteur d'équilibre.

FIGURE 6 – Extrait du cours de prépa

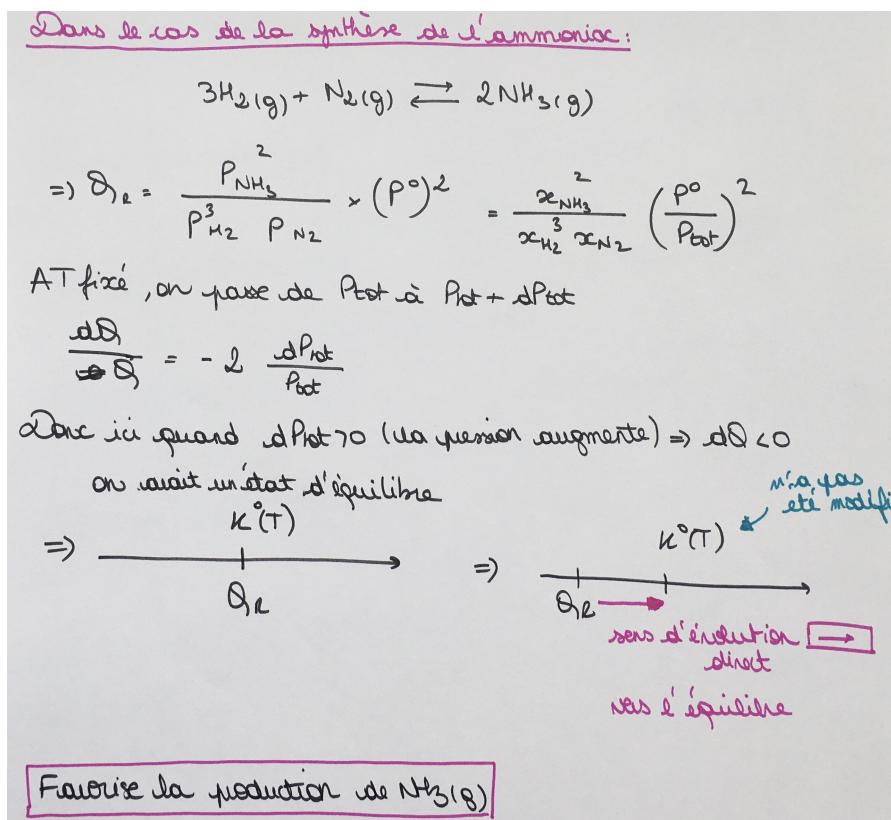


FIGURE 7 – Calculs pour l'ammoniac

Cela explique pourquoi on impose une forte pression lors de la synthèse de l'ammoniac.

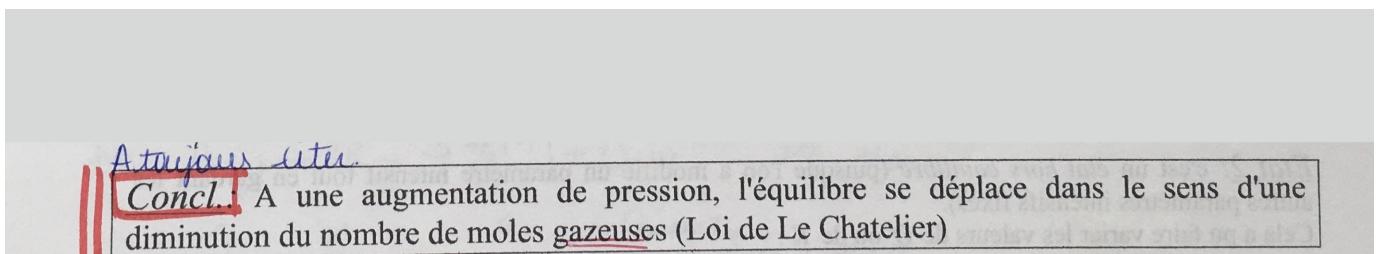


FIGURE 8 – Extrait du cours de prépa

Qu'est-ce qu'on écrit au tableau et qu'est-ce qu'on met sur diapo ?

Transition : On a vu que la variance était de trois, on vient de voir que l'on pouvait imposer T et p , on peut encore changer un paramètre. Ce qui intervient dans le quotient de réaction sont les fractions molaires, on va donc voir l'influence de l'ajout de constituants.

3.2 Ajout d'un constituant

On peut différencier deux cas : l'ajout d'un constituant inactif (=s'il n'apparaît pas dans l'équation bilan de la réaction chimique étudiée), ou bien l'ajout d'un constituant actif (=s'il apparaît dans l'équation bilan de la réaction chimique étudiée).

Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac : NH_3 , H_2 et N_2 sont des constituants actifs mais O_2 est un constituant inactif.

Remarque : Si le constituant ajouté est une phase condensée (donc liquide ou solide) son activité vaut 1. Il n'a donc aucune influence, qu'il soit actif ou inactif.

3.2.1 Ajout d'un constituant inactif

On considère donc l'ajout d'un gaz inerte pour la réaction considérée. Tous les n_i restent constantes, mais le nombre totale de moles gazeuses passe de n_t à $n_t + dn_t$ avec $dn_t > 0$.

Dans le cas, où la température et la pression sont fixées :

$$Q = \prod_i (n_i)^{v_{i,gaz}} \left(\frac{P_t}{n_t P^\circ} \right)^{\sum_i v_{i,gaz}}$$

d'où $\frac{dQ}{Q} = -\frac{dn_t}{n_t} \sum_i v_{i,gaz}$

- Si $\sum_i v_{i,gaz} > 0$, alors $Q < K$ et $d\xi > 0$ et la réaction se déplace dans le sens (1).
- Si $\sum_i v_{i,gaz} < 0$, alors $Q > K$ et $d\xi < 0$ et la réaction se déplace dans le sens (2).
- Si $\sum_i v_{i,gaz} = 0$, alors aucune influence.

Concl.: L'ajout d'un constituant gazeux inactif dans un mélange à pression constante revient à diminuer la pression utile (pression relative aux différents constituants de la réaction). Le système réagit en augmentant le nombre de moles gazeuses (idem influence de la pression totale).

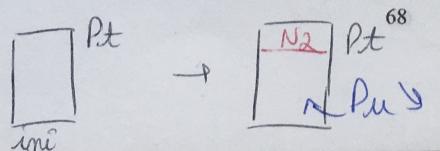


FIGURE 9 – Extrait cours prépa

En utilisant la relation des gaz parfaits, on peut passer au cas, où la température et la pression sont fixées :

$$Q = \prod_{i,gaz} (n_i)^{v_i} \left(\frac{RT_i}{VP^\circ} \right)^{\sum_i v_{i,gaz}}$$

; Q est indépendant de n_t , donc **aucune influence** de n_t sur l'équilibre.

FIGURE 10 – Extrait cours prépa

3.2.2 Ajout d'un constituant actif

On considère donc l'ajout d'un constituant actif gazeux pour la réaction considérée. Parmi tous les n_i il existe $n_a \rightarrow n_a + dn_a$, et donc le nombre totale de moles gazeuses passe de n_t à $n_t + dn_t$ avec $dn_t > 0$.

Dans le cas, où la température et la pression sont fixées :

$$Q = \prod_{i,gaz} (n_i)^{v_i} \left(\frac{P_t}{n_t P^\circ} \right)^{\sum v_{i,gaz}} \text{ donc } \frac{dQ}{Q} = (v_a \frac{dn_a}{n_a} - \sum_i v_{i,gaz} \frac{dn_t}{n_t})$$

Cas particulier: $\sum_i v_{i,gaz} = 0$

- si "a" est un **produit** alors $v_a > 0$ et $Q > K$ soit $d\xi < 0$: la réaction se fait dans le **sens inverse** (2).
- si "a" est un **réactif** alors $v_a < 0$ et $Q < K$ soit $d\xi > 0$: la réaction se fait dans le **sens direct** (1).

Concl.: Dans ce cas très particulier, l'évolution se fait dans le sens d'une consommation du constituant ajouté.

Si $\sum v_{i,gaz} \neq 0$ on ne peut pas conclure, même si généralement la réaction se fait dans le sens de la consommation de l'élément ajouté. Il faut calculer $\left(\frac{\sum v_{i,gaz}}{n_t} - \frac{v_a}{n_a} \right)$ et déterminer son signe pour connaître le sens de déplacement.

FIGURE 11 – Extrait cours prépa

En utilisant la relation des gaz parfaits, on peut passer au cas, où la température et la pression sont fixées :

$$Q = \prod_{i,gaz} (n_i)^{v_i} \left(\frac{RT}{VP^\circ} \right)^{\sum v_{i,gaz}} \text{ d'où } \frac{dQ}{Q} = v_a \frac{dn_a}{n_a}$$

On est alors ramené à la discussion du 6a) pour le cas particulier où $\sum_i v_{i,gaz} = 0$:

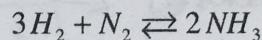
$$v_a d\xi < 0$$

Concl.: L'évolution se fait dans le sens de la consommation de l'élément ajouté.

Tout ceci est très théorique et en pratique, il est possible de raisonner directement sur K et Q .

Ex:

Considérons la réaction de synthèse de l'ammoniac. Toutes les espèces sont sous forme gazeuse.



Dire ce qui se passe quand on ajoute à partir de l'équilibre NH_3 , H_2 ou N_2 à T et P constantes.

FIGURE 12 – Extrait cours prépa

Cette partie est sûrement un peu trop théorique et il vaut mieux faire l'étude sur un exemple pour avoir la méthode :

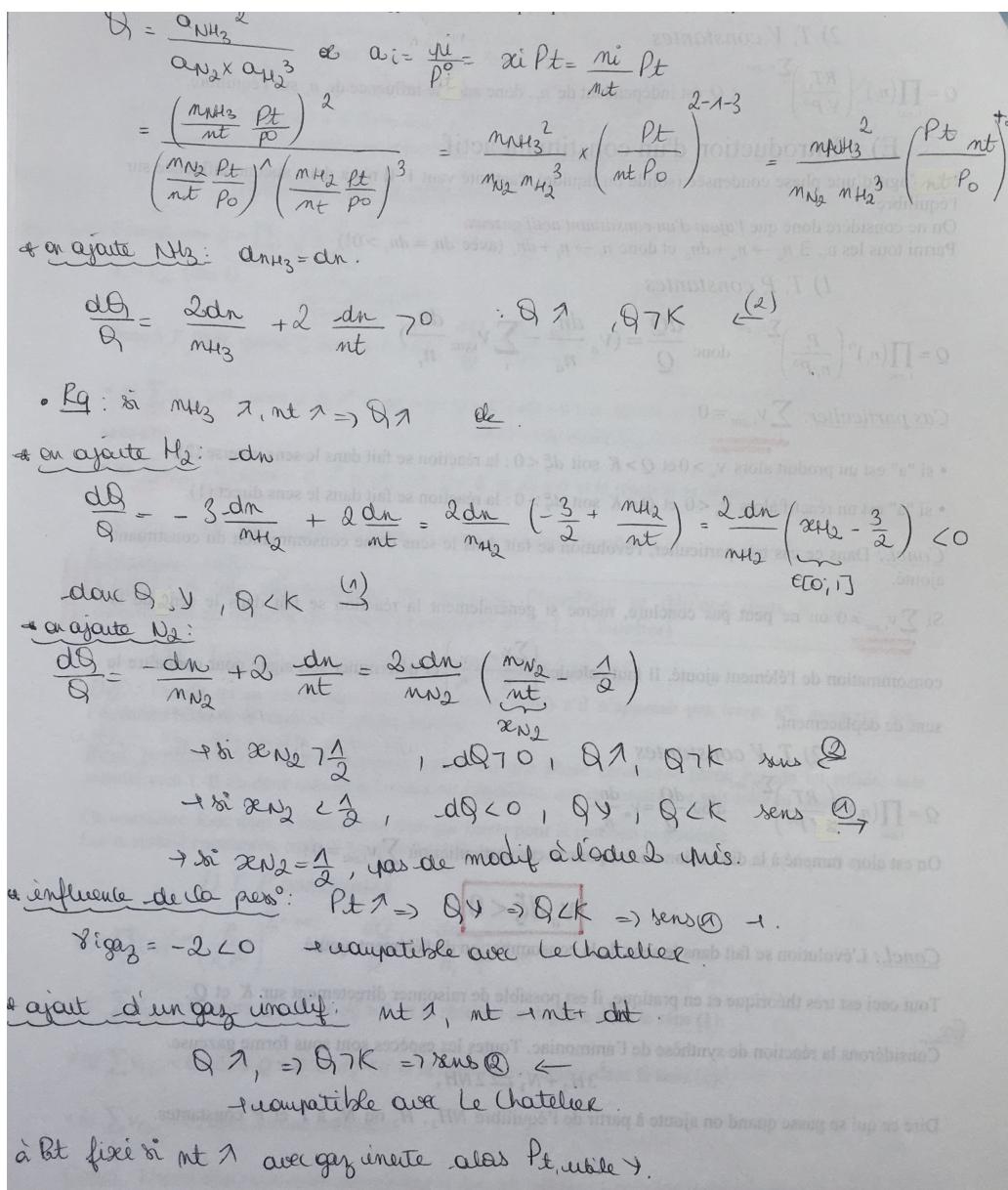


FIGURE 13 – Extrait cours de prépa

Conclusion :

On a vu des techniques pour optimiser une synthèse chimique.

Mais on aurait aussi pu voir qu'au lieu d'introduire des réactifs on pourrait en enlever (principe du Dean Stark).

On peut résumer les lois expérimentales qui ont été vues avec la loi de modération suivantes (HPrépa page 148).

Enfin, on peut remarquer qu'en réalité industriellement il faut faire des compromis pour améliorer aussi la cinétique d'une réactif.

4 Idées de manipulations :

4.1 Enthalpie standard de dissolution de l'acide benzoïque

Objectif : Tracer l'évolution de la solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température. Cela permet de trouver en particulier, l'enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque.

Produits	Matériel

En préparation :

- ✓ Il faut faire pour différentes température le dosage, et donc préparer des solutions de soude adaptées pour chaque température.
- ✓ Il y a des précautions à prendre
- ✓ On met 0,6g dans 50mL d'eau dans 3 bêchers à 0, 25 et 50°C.
- ✓ Filtrer (chauffer l'entonnoir)
- ✓ Si dans le bêcher le solide reapparaît, remettre dans un bain thermostaté (même si c'est pas la bonne température)
- ✓ Pipeter 25mL, se dépêcher car le solide reapparaît.
- ✓ On peut rincer la pipette, car la quantité de matière sera bonne.
- ✓ Faire des titrages avec de la soude de 0,1mol/L (pour 50°C), 0,05 pour 25°C et 0°C.

En direct :

- ✓ Faire un titrage

Liste du matériel

Expérience : Dépendance de la solubilité en fonction de la température

Matériel :

- 3 bains thermostatés (50°C , 25°C , 25°C)
- 3 bêchers thermostatés
- 3 agitateurs magnétiques + 3 barreaux (ou 4 pour titrage)
- Une pince + burette 25 mL
- 1 Eau distillée graduée 50 mL
- Cristallisoir
-

Produits :

- Acide Benzoïque (solide) En mette 0,6 g \times 3 cuvettes
- Sels à 0,1 M et 0,05 M
- Glace
- Rouge veste ou phénolphthaleine.

5 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

Préparation pour les questions

:

- ❖ Approximation d'Ellingham
- ❖ Relation de Gibbs-Helmholtz