

Optimisation d'un procédé chimique

Niveau : CPGE (MP)

Prérequis : thermochimie, électrochimie, cinétique, solubilité

Biblio : Tout-en-un physique-chimie MP, compétences prépa chimie PC, Mespède général, Le Maréchal

Expériences : seringues (voir LC22), précipitation d'iodure de plomb, réaction iodure et peroxodisulfate

Intro : on va regarder ce qu'il se passe du côté de l'industrie chimique. On souhaite réaliser la synthèse de l'ammoniac, composé qui a plein d'applications (explosifs, nettoyeurs) notamment les engrais, en 2020 la production était de 144 millions de tonnes. On étudiera la synthèse de l'ammoniac selon le procédé Haber-Bosch **slide**. Procédé très important car permet de produire de l'ammoniac à partir du diazote de l'air, conditions qui optimisent le procédé (maximiser rendement et diminuer coût). On va expliquer pourquoi ces choix permettent d'optimiser la production, commençons par décrire l'équilibre chimique et les paramètres qui le fixent.

I – Equilibre chimique

1) Caractérisation de l'équilibre

L'équilibre chimique résulte de deux réactions en sens direct et indirect dont les effets sont opposés et est décrit par les paramètres intensifs caractérisant le système. Rappelons que l'équilibre est atteint lorsque $Q_r = K^\circ(T) = \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \right) eq$. Ici l'équilibre est décrit par la température, la pression et les pressions partielles de chaque gaz, mais il y a des relations entre les grandeurs intensives. La **variance** est le nombre maximal de paramètres intensifs indépendants que l'opérateur est libre de fixer. Si on a X paramètres intensifs et Y relations entre ces paramètres, $v = X - Y$ ($= 2 + n - r - p - \phi$ hors programme). Dans notre cas $X=5$ mais on a une relation d'équilibre et la somme des pressions partielles vaut P soit $Y=2$ donc $v=3$. On peut donc fixer 3 paramètres intensifs comme la température et les pressions des 2 réactifs. Que se passe-t-il si on modifie des paramètres à l'équilibre ?

2) Déplacement et rupture d'équilibre

En modifiant la température, on modifie K° donc on arrive vers un autre équilibre puisque Q_r va alors suivre. En changeant les conditions initiales (fractions molaires des produits), on modifie Q_r donc le système évolue vers K° mais avec une composition différente. On a donc 2 leviers thermodynamiques pour optimiser une réaction. Si après modification de paramètres intensifs le système est le même dans un autre état d'équilibre alors on a opéré un **déplacement d'équilibre**, si cette modification entraîne la disparition d'une espèce initialement présente à l'équilibre alors c'est qu'on a fixé plus de paramètres que ce que la variance permettait, il y a **rupture d'équilibre**. L'intérêt de la rupture d'équilibre est qu'on a une réaction totale, exemple oxydation du fer par le dioxygène $2Fe(s) + O_2(g) = 2FeO(s)$, on a T, P et P_{O_2} donc $X=3$ et une relation d'équilibre ainsi que $P=P_{O_2}$ donc $Y=2$ soit $v=1$, petite variance donc si on fixe la température et la pression supérieure à P_{eq} alors la réaction évolue dans le sens direct, P_{O_2} augmente jusqu'à consommation totale du fer. Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac on veut maximiser la fraction molaire en NH_3 à l'équilibre, voyons comment faire.

II – Optimisation thermodynamique

1) Modification du quotient réactionnel

On peut modifier le quotient réactionnel en modifiant la pression, on va l'illustrer avec un autre équilibre mettant en jeu des gaz : on a placé du dioxyde d'azote dans des seringues, en équilibre permanent avec son dimère le peroxyde d'azote **slide**, l'un est roux et l'autre est incolore. Une augmentation de la pression et donc une diminution du quotient réactionnel déplace l'équilibre dans le sens direct : diminution de quantité de matière gazeuse. Lorsqu'un équilibre est perturbé, l'équilibre réagit afin de s'opposer à la perturbation (loi de modération). C'est pareil pour la synthèse de l'ammoniac **slide**. De la même façon on peut jouer sur la composition initiale en introduisant N₂ et H₂ en proportions stœchiométriques, mais on peut aussi jouer directement sur la constante d'équilibre.

2) Modification de la constante d'équilibre

On va illustrer l'influence de la température avec la dissolution du iodure de plomb dans l'eau $\text{PbI}_2(\text{s}) = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$ de constante d'équilibre $K_s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{I}^{-}]^2_{\text{eq}}$. Si on en ajoute suffisamment on a une solution saturée, précipité orange **slide**. On retrouve la loi de Van't Hoff : $d\ln K/dT = \Delta_r H^\circ / (RT^2)$, pour une réaction endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$ donc K augmente avec T et pour une réaction exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$ donc K diminue avec T. Une augmentation de température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens qui s'oppose à cette augmentation, le sens endothermique, montrer seringues à 0°C et 50°C. La synthèse de l'ammoniac est également endothermique donc favorisée à basse température, néanmoins on a vu qu'elle est réalisée à plusieurs centaines de °C, tout ne se résume pas à la thermodynamique, le temps est une contrainte.

III – Optimisation cinétique

1) Influence de la température

La température est un facteur cinétique, son élévation accélère les réactions. Réaction des ions iodure puis **slide**.

2) Catalyse

Définition rapide et illustration avec manip $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$ et $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. **Slide**, pour la synthèse de l'ammoniac on utilise une plaque de fer (catalyse hétérogène).

Conclusion : on a vu comment optimiser un procédé chimique, compromis entre aspects thermodynamiques et aspects cinétiques **slide**. Il y a aussi un aspect environnemental, chimie verte et catalyse, problème des engrais azotés.

Questions : autres synthèses de l'ammoniac, dangers, seringue, définition de l'équilibre, système fermé, déplacement de l'équilibre vers les réactifs, Ellingham, gaz parfait, profil réactionnel, catalyse hétérogène, lois de modération, oxydation, suivis cinétiques.