

## LC25: Optimisation d'un procédé chimique

Niveau: CPGE (MP ou PSI)

Pré-requis:

Plan:

### I) Equilibre chimique et variance.

1) Caractérisation de l'équilibre, variance. (Variance)

~~2) Rupture d'équilibre.~~

~~3) Equilibre et équilibre.~~

### II) Optimisation thermodynamique.

1) Modification du quotient réactionnel.

2) Modification de la constante d'équilibre.

### III) Optimisation cinétique.

1) Influence de la température.

2)

### Introduction:

\* Lorsque l'on envisage un procédé chimique, il est nécessaire de penser à l'optimiser.

\* Que veut-on dire par là? Il y a un compromis à trouver entre une maximisation du rendement et une minimisation du coût du procédé lui-même.

\* L'évolution démographique mondiale implique une production à grande échelle d'engrais, comme les engrais azotés dérivant de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

\* Nous allons baser notre leçon avec le fil conducteur que constitue le procédé Haber-Bosch de la synthèse de l'ammoniac:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$  et son optimisation pour ces raisons

$\Rightarrow$  Le tout consiste à se demander sur quels paramètres nous pouvons jouer pour garantir un équilibre en faveur des produits



## I) Équilibre chimique et variance.

(2)

### 1) Variance.

\* Un équilibre chimique est caractérisé par la donnée des paramètres intensifs caractérisant le système.

=> Pour connaître quels sont les paramètres que l'opérateur va pouvoir modifier, on introduit un outil: la variance.

Définition: On appelle variance d'un système le nombre maximal de paramètres intensifs qu'un opérateur peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique.

\* Comment la calcule-t-on?

↳ Évidemment les paramètres intensifs décrivant le système sont:

$$X_{\text{paramètres}} = \begin{cases} p \\ T \\ x_i \end{cases}$$

↳ Seulement tous ces paramètres ne sont pas indépendants car il existe des relations entre eux → constante d'équilibre } relations  
→ compositions des phases }

$$\text{On a alors } \boxed{v = X - Y}$$

\* Pour Haber-Bosch:  $p, T, p_{N_2}, p_{H_2}, p_{NH_3}$

$$X=5 \quad Y=2 \quad \begin{cases} K(T) = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} \\ p_{\text{tot}} = p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3} \end{cases}$$

$$\Rightarrow v = 5 - 2 = 3$$

↳ trois paramètres intensifs indépendants

=> Que se passe-t-il si l'on fixe un plus grand nombre de paramètres intensifs que ne le permet la variance?



## 2) Rupture d'équilibre.

(3)

Rappel:  $\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K} \right)$

avec  $\Delta_r G$  l'enthalpie standard de réaction

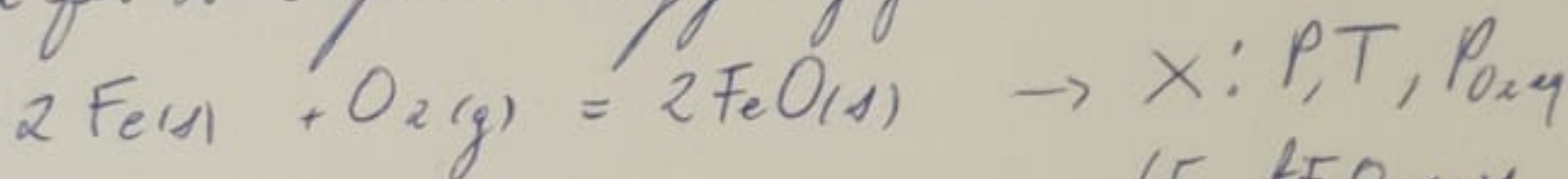
$Q_r$  le quotient de réaction

$K$  le produit de la réaction

\* à l'équilibre:  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$  loi de Guldberg et Waage

### Exemple de rupture d'équilibre:

Oxydation du fer solide par le dioxygène gazeux:



(Fe et FeO purs dans leur phase)

Alors  $K(T) = \frac{p^\circ}{P_{\text{O}_2, \text{eq}}}$

$\vee \begin{cases} P_{\text{tot}} = P_{\text{O}_2, \text{eq}} \end{cases}$

$v = 3 - 2 = 1$

ici  $\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2, \text{eq}}} \right)$

Si  $T$  fixée alors  $P_{\text{O}_2, \text{eq}}$  fixée

Mais si en plus on fixe  $P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2, \text{eq}} \Rightarrow \Delta_r G < 0$

→ évolution vers la droite, consommation de tout le fer, rupture d'équilibre

⇒ Dans cette leçon, on ne s'intéresse pas aux déplacements d'équilibre



## II) Optimisation thermodynamique.

(4)

### 1) Modification du quotient réactionnel.

#### a) <sup>Influence</sup> ~~Modification~~ de la pression.

EXP 1: (QUALITATIF) Effet de la pression sur l'équilibre entre  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_{\text{eq}}$   
↳ slide + manip

#### • Application à la synthèse de Haber-Bosch:

\* Supposons que l'on se place à température fixée  $\Rightarrow v = 2$   
↳ si  $P$  varie alors  $x_{\text{NH}_3}$  aussi

\* Rappelons l'expression de  $K$ :

$$K = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^{0.2}}{P_{\text{tot}}^2 x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}$$

\* Si  $P_{\text{tot}} \uparrow$ :

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^{0.2}}{P_{\text{tot}}^2 x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} < K \Rightarrow \text{évolution dans le sens direct } x_{\text{NH}_3} \uparrow$$

#### b) ~~Influence de la composition initiale du mélange~~

$\Rightarrow$  On comprend pourquoi on se place à haute pression ( $\sim 200 \text{ bar}$ ) dans le procédé Haber-Bosch.

#### b) Influence de la composition initiale du mélange réactionnel:

\* Si on suppose  $P$  et  $T$  fixés  $\Rightarrow v = -1$

↳  $x_{\text{NH}_3}$  peut être optimisé selon la composition initiale du mélange.



⑤

	$N_2(g)$	$+ 3H_2(g)$	$= 2NH_3(g)$
E.I	$n$	$n_0$	0
EQUILIBRE	$n - \xi$	$n_0 - 3\xi$	$2\xi$

$\Rightarrow$  On veut trouver la quantité de matière  $n$  pour optimiser la fraction molaire en ammoniac à l'équilibre :

$$\frac{dx_{NH_3eq}}{dn} = 0$$

$$\text{On a } x_{N_2eq} + x_{H_2eq} + x_{NH_3eq} = 1$$

$$\frac{d}{dn} \left( \frac{dx_{N_2eq}}{dn} + \frac{dx_{H_2eq}}{dn} + \underbrace{\frac{dx_{NH_3eq}}{dn}}_{=0} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dx_{N_2eq}}{dn} = - \frac{dx_{H_2eq}}{dn}} \quad (1)$$

$$\text{De plus: } K(T) = \frac{x_{NH_3eq}^2}{x_{N_2eq} x_{H_2eq}^3} \times \frac{P_0^2}{P_{tot}^2}$$

$$\ln(K) = 2 \ln(x_{NH_3eq}) - \ln(x_{N_2eq}) - 3 \ln(x_{H_2eq}) + 2 \ln\left(\frac{P_0}{P_{tot}}\right)$$

$$\frac{d}{dn} \left( \frac{1}{x_{N_2eq}} \frac{dx_{N_2eq}}{dn} + \frac{3}{x_{H_2eq}} \frac{dx_{H_2eq}}{dn} \right) = 0 \quad (2)$$

$$\stackrel{(1)}{\Rightarrow} x_{H_2eq} = 3x_{N_2eq}$$

$$\Rightarrow n_0 - 3\xi = 3n - \xi$$

$$\Rightarrow \boxed{n = \frac{n_0}{3}} \quad \text{proportions stœchiométriques}$$

Examine de  $x_{NH_3eq}$  pour  $n = \frac{n_0}{3}$ . Maximum? Qui car pour  $n=0, x_{NH_3}=0$



## II) Modification de la constante d'équilibre.

(8)

Rappel:  $\frac{d \ln K}{dT} = + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$  loi de Van't Hoff

$\hookrightarrow \Delta_r H^\circ > 0$  (endothermique)  $\Rightarrow$  déplacement vers direct

$\hookrightarrow \Delta_r H^\circ < 0$  (exothermique)  $\Rightarrow$  déplacement vers indirect

EXP 2: Evolution du produit de solubilité de l'iodure de plomb(II) avec la température

QUANTITATIF

slide + manip

$\hookrightarrow$  constante au tableau pente  $\propto \Delta_r H^\circ$

\* Retour sur le procédé Haber-Bosch:

$\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \Rightarrow$  réaction exothermique

$\Rightarrow$  D'après la loi de Van't Hoff, on augmenterait le rendement en faisant la réaction à basse température.

Or  $T_{\text{Haber-Bosch}} = 500^\circ\text{C}$  (élevé)

$\Rightarrow$  Conséquence: En fait, à basse température la réaction est lente.

Pour des raisons de coût on chauffe pour accélérer la réaction (voir partie suivante):

## III) Optimisation cinétique.

### 1) Influence de la température.

EXP 3: Dissociation des ions bisulfate en milieu acide

slide + manip

## 2) Catalyse de la réaction.

⑦

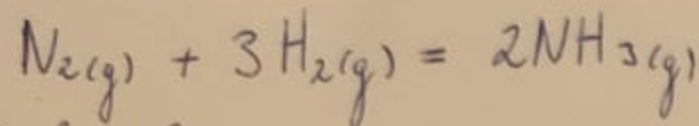
⇒ Liste

Conclusion:

- \* Récap
- \* Ouverture orga et sélectivité

⇒ ne pas faire tout le calcul ~~des~~  $\frac{dx}{dt}$   $\frac{d\alpha}{dt}$  — procédé Claisen





Calcul de la variance:

Paramètres intensifs:  $P, T, P_{\text{N}_2}, P_{\text{H}_2}, P_{\text{NH}_3}$

5 grandeurs

Relations entre ces grandeurs:

$$2 \text{ relations } \left\{ \begin{aligned} K(T) &= \frac{P_{\text{NH}_3}^2 p^0 p^0}{p^0 P_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 p^0}{P_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \\ P_{\text{tot}} &= P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{NH}_3} \end{aligned} \right.$$

$$\Rightarrow v = 5 - 2 = 3$$

↳ trois paramètres intensifs indépendants

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q}{K} \right)$$

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

loi de Van't Hoff

$$P_i = x_i P_{\text{tot}}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \quad \text{loi de Guldberg et Waage}$$

Influence de la pression:

\* Supposons que l'on se place dans le cas de la synthèse de l'ammoniac à température fixée.  $\Rightarrow v = 2$

\* Recevons le quotient de réaction en explicitant la dépendance en pression:

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{tot}}^2 p^0}{x_{\text{N}_2} P_{\text{tot}} x_{\text{H}_2}^3 P_{\text{tot}}^3}$$

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{tot}}^2} \times \frac{p^0}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}$$

\*  $v = 2$ ,  $P_{\text{tot}}$  et  $x_{\text{NH}_3}$  peuvent varier

\* Si  $P_{\text{tot}} \nearrow$  alors  $Q < K$  et évolution dans le sens direct car  $\Delta_r G < 0$ .

↳  $x_{\text{NH}_3} \nearrow$  ( $x_{\text{N}_2}$  et  $x_{\text{H}_2} \searrow$ )

Influence de la température:

①

Pour la synthèse de l'ammoniac, la réaction dans le sens direct est exothermique  $\Delta_r H^\circ < 0$  (OK)

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ(T)$$

Loi de Kirchhoff:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T \Delta_r C_p^\circ dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$$

approximation d'Ellingham

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) \\ \Delta_r S^\circ(T) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta_r C_p^\circ = 0 \quad (\text{on ne considère pas l'impact de phase})$$

$$\text{à } T_i = 194^\circ\text{C} \Rightarrow \Delta_r G^\circ = 0$$

$$\Rightarrow K(T_i) = 1$$

$$\text{Si } T < T_i \Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) < \Delta_r G^\circ(T_i)$$

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{R} < \frac{\Delta_r G^\circ(T_i)}{R}$$

$$- \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{R} > - \frac{\Delta_r G^\circ(T_i)}{R}$$

$$- \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} > - \frac{\Delta_r G^\circ(T_i)}{RT_i}$$

$$\Rightarrow K(T) > K(T_i)$$



## Influence de la composition initiale du mélange réactionnel:

$$v = 1 \quad (P \text{ et } T \text{ fixés})$$

↳ Il est possible de varier  $x_{\text{NH}_3}$  en demeurant à l'équilibre (via composition initiale du mélange)

\* On suppose qu'il y a  $n_0$  moles de  $\text{H}_2$  initialement ( $n_0$  supposée fixe)  
On veut trouver la quantité de matière  $n$  pour optimiser la fonction molaire en ammoniac:  $\frac{d x_{\text{NH}_3 \text{eq}}}{d n} = 0$

	$\text{N}_2(\text{g})$	$+ 3 \text{H}_2(\text{g})$	$= 2 \text{NH}_3(\text{g})$
Etat initial	$n$	$n_0$	0
Equilibre	$n - \xi$	$n_0 - 3\xi$	$2\xi$

$$\text{On a: } x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} = 1$$

$$\frac{d}{d n} \left( \frac{d x_{\text{N}_2 \text{eq}}}{d n} + \frac{d x_{\text{H}_2 \text{eq}}}{d n} + \underbrace{\frac{d x_{\text{NH}_3 \text{eq}}}{d n}}_{=0 \text{ en maximum}} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d x_{\text{N}_2 \text{eq}}}{d n} = - \frac{d x_{\text{H}_2 \text{eq}}}{d n} \quad (1)$$

De plus:

$$K(T) = \frac{x_{\text{NH}_3 \text{eq}}^2}{x_{\text{N}_2 \text{eq}} x_{\text{H}_2 \text{eq}}^3} \times \frac{P^0^2}{P_{\text{tot}}^2}$$

$$\ln(K) = 2 \ln(x_{\text{NH}_3 \text{eq}}) - \ln(x_{\text{N}_2 \text{eq}}) - 3 \ln(x_{\text{H}_2 \text{eq}}) + 2 \ln\left(\frac{P^0}{P_{\text{tot}}}\right)$$

$$\frac{1}{x_{\text{N}_2 \text{eq}}} \frac{d x_{\text{N}_2 \text{eq}}}{d n} + \frac{3}{x_{\text{H}_2 \text{eq}}} \frac{d x_{\text{H}_2 \text{eq}}}{d n} = 0 \quad (2)$$

$$(1) \quad \frac{1}{x_{\text{N}_2 \text{eq}}} = \frac{3}{x_{\text{H}_2 \text{eq}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{\text{H}_2 \text{eq}} = 3 x_{\text{N}_2 \text{eq}}}$$

$$\Rightarrow n_0 - 3\xi = 3(n - \xi)$$

$$\Rightarrow \boxed{n = \frac{n_0}{3}}$$

Eschémur de  $x_{\text{H}_2 \text{eq}}$  pour  $n = \frac{n_0}{3}$   
(proportions stœchiométriques)

Maximum? Oui car pour  $n=0$ ,  $x_{\text{NH}_3}=0$





\* On considère une solution saturée de  $PbI_2$

\* On effectue à une température donnée une mesure de conductivité:

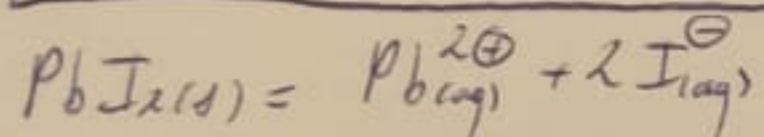
d'après la loi de Kohlrausch:

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i |z_i|$$

$$\text{Ici } \sigma = \underbrace{2 \lambda_{Pb^{2+}}^0}_{\lambda_{Pb^{2+}}^0} [Pb^{2+}] + \lambda_{I^-}^0 [I^-]$$

$$\text{Or } [Pb^{2+}] = s \text{ et } [I^-] = 2s$$

$$\Rightarrow \sigma = s [2 \lambda_{Pb^{2+}}^0 + 2 \lambda_{I^-}^0]$$



$$K_s = [Pb^{2+}] [I^-]^2$$

$$K_s = 4s^3$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{4 \sigma^3}{[2 \lambda_{Pb^{2+}}^0 + 2 \lambda_{I^-}^0]^3}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{\sigma^3}{2 [\lambda_{Pb^{2+}}^0 + \lambda_{I^-}^0]^3}$$

$$\begin{aligned} \sigma^3 &= (S \cdot m^{-1})^3 \\ \lambda^3 &= 10^{-3} S^3 \cdot m^3 \cdot mol^{-3} \\ \frac{\sigma^3}{\lambda^3} &= \frac{S^3 \cdot m^{-3}}{10^{-3} S^3 \cdot m^3 \cdot mol^{-3}} \\ &= 10^3 \left( \frac{mol}{m^3} \right)^3 \end{aligned}$$

On mesure  $\sigma$  à plusieurs températures

$$\Rightarrow K_s = \frac{\sigma^3}{10^{-3} 2 \cdot (14,78)^3} \times 10^{-9} \text{ pour } mol \cdot L^{-1}$$

$\swarrow \quad \searrow$   
 $S \cdot m^{-1} \quad S \cdot m^3 \cdot mol^{-4}$

$$K_s(T) = \frac{\sigma^3}{2 (14,78)^3}$$

$\swarrow \quad \searrow$   
 $S \cdot m^{-1} \quad S \cdot m^3 \cdot mol^{-4}$

Loi de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

$$\text{or } d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{dT}{-T^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta_r H^0}{R}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \Rightarrow \ln K = - \frac{\Delta_r H^0}{R} \frac{1}{T} + \text{constante}$$

(s'agit donc d'accès à  $\Delta_r H^0$ )

$$\Delta_r H_{\text{tab}}^0 = 57 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

$> 0 \Rightarrow$  dissolution endothermique

$$\Rightarrow K_s \nearrow T \nearrow$$

EXPÉRIENCE 2

QUANTITATIF



# FICHE DE TP DE CHIMIE

Nom : LERICHE, CHELLI

Prénom : Raphaël, Bernard

Binôme : 9

Date du TP : 23/10/2020

Cite de la manipulation : Etude de l'équilibre entre  $\text{NO}_2(g)$  et  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$

Reference : [http://bupdoc.u-dppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID\\_fiche=1922](http://bupdoc.u-dppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=1922)  
Johann JÉZEQUEL, Hélène MONIN-SOYER

## Listes des produits

Solutions avec concentration		Solides	
Noms	Formules brutes	Noms	Formules brutes
* Acide nitrique concentré	$\text{HNO}_3$	* copeaux de cuivre	$\text{Cu}$
		* Seringues en plastique (~10mL)	

Cite de la manipulation : Détermination du produit de solubilité de l'iodure de plomb(II)

Reference : Des expériences de la famille Red-Ox, Cachau, p(317).

## Listes des produits

Solutions avec concentration		Solides	
Noms	Formules brutes	Noms	Formules brutes
* $\text{PbI}_2$ , solution saturée	→ (solide) Thi bault		
* $\text{KCl}$ , solution à 0,1 mol.L <sup>-1</sup>			

suite →





Titre de la manipulation: Dissémination des ions thiosulfate en milieu acide  
 Référence: 100 manipulations de chimie (générale et analytique), Massé, p. 134)

Listes des produits			
Solutions avec concentration		Solides	
Noms	Formules brutes	Noms	Formules brutes
* Solution de thiosulfate de sodium à 0,25 mol.l <sup>-1</sup>	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	(solide) Thibault	
* Solution d'acide chlorhydrique molaire	$\text{HCl}$		

Thibault (solide)



	14,3°C	0°C	28°C	<del>38°C</del> 41°C	51°C
T	14,3°C	0°C	28°C	<del>38°C</del> 41°C	51°C
$\sigma$ ( $\mu S \cdot cm^{-1}$ )	0,417	0,165	0,483	0,842	1,295
		0,263	0,357	0,504	0,666
$\Delta \sigma$ ( $\mu S \cdot cm^{-1}$ )	0,01	0,01	0,008	0,009	0,005

$$\Delta T = 10^\circ C$$

$$M_{Na_2S_2O_3} = 248,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$V = 100 \text{ mL}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$$

$$\Rightarrow m = C \times M \times V$$

$$= 0,25 \times 248,18 \times 0,100$$

$$= \underline{\underline{6,2 \text{ g}}}$$

T	12°C	0°C	44°C	51°C
t	1min 5s	2min 37s	12s	11s

↑  
à reflux

10<sup>-1</sup>

$$1 \mu S = 10^{-3} S$$

$$1 \mu S = 10^{-6} S$$