

LC 24 - Optimisation d'un procédé chimique

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Evolution d'un système
- Equilibre chimique
- Thermodynamique chimique
- Cinétique chimique

Bibliographie :

- Jézéquel, BUP 879, dec 2005 p 1173
- Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC**. Dunod, 2014.
- André DURUPHTY et al. *Hprépa Chimie 2ème année PC-PC**. Hachette, 2004.
- http://pt.physique.free.fr/data/cours/3_ADS_Unite_synthese_indus.pdf
- <https://physique-pt-cluny.monsite-orange.fr/file/bdfaa27e8950c1c08f021d26f06d86a9.pdf>

Plan :

- I. Equilibre chimique et variance
 - 1) Caractérisation de l'équilibre
 - 2) Déplacement et rupture d'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) Ajout d'un catalyseur

NOTES

Introduction

L'optimisation d'un procédé chimique consiste en :

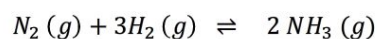
- Obtention d'un meilleur rendement
- Rester dans des conditions techniquement, financièrement et physiquement réalisable
- Minimiser la formation des produits secondaires (polluants, dangereux)

Exemple : Aspirine

Mais ici on va étudier l'Ammoniac

Ammoniac : produit utilisé dans énormément d'engrais

Equation de synthèse de l'ammoniac :



L'ammoniac est produit par le procédé haber-Bosch (2 prix Nobel en 1918 et 1931)

Les conditions opératoires de sa synthèse sont les suivantes :

- Pression de l'ordre de 200 bar
- Température de l'ordre de 500 °C

→ Comment maximiser le rendement de cette synthèse ? Pourquoi avoir choisi de tels paramètres ?

I. Equilibre chimique et variance

1) Caractérisation de l'équilibre

Un équilibre chimique est entièrement décrit par la valeur des paramètres d'états intensifs caractérisant le système.

Un paramètre intensif est un paramètre dont la valeur ne dépend pas des quantités de matière du système.

- Température
- Pression
- Variables de composition (fractions molaires, pressions partielles)

Il s'agit de repérer l'état initial dans lequel se placer pour optimiser la réaction : quelles valeurs donner aux paramètres intensifs du système initial pour optimiser une synthèse ?

Les pressions partielles des gazs sont liées aux fractions molaires et à la pression totale.

Pour un système donné, l'opérateur n'a qu'un choix limité de paramètres intensifs indépendants.

Définition de la variance :

La variance v est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'opérateur peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre du système étudié.

La variance est donc le nombre de degrés de liberté intensifs d'un système.

On a :

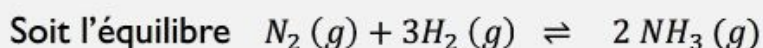
$$v = X - Y$$

Où,

X est le nombre de paramètres intensifs décrivant totalement le système

Y est le nombre de relations indépendantes les reliant

Exemple : Calcul de variance appliqué à la synthèse de l'ammoniac



Nombre de paramètres intensifs :

- Température T
- Pression P
- 3 pressions partielles : P_{N_2} , P_{H_2} et P_{NH_3}

$$\Rightarrow X = 5$$

Nombre de relations les reliant :

- Loi de Guldberg et Waage : $K^o(T) = \frac{a(NH_3)_{\text{éq}}^2}{a(N_2)_{\text{éq}} \cdot a(NH_3)_{\text{éq}}^3} = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^o}\right)^2}{\frac{P_{N_2}}{P^o} \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P^o}\right)^3}$
- Relation entre pression totale et pressions partielles : $P = P_{N_2} + P_{H_2} + P_{NH_3}$

=> $Y = 2$

Finalement,

$v=5-2=3 \rightarrow$ La connaissance de 3 paramètres intensifs indépendants suffit à déterminer l'équilibre.

2) Déplacement et rupture d'équilibre

\rightarrow Un choix adéquat des paramètres intensifs permet de se placer hors équilibre chimique et d'optimiser une synthèse.

Définitions :

Initialement, le système est à l'équilibre. On fait alors varier une seule variable intensive de manière infinitésimale, les autres étant laissées constantes.

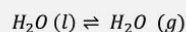
- Si le système évolue vers un nouvel état d'équilibre composé des mêmes constituants physico-chimiques, alors on dit qu'il y a eu déplacement d'équilibre.
- Si le système évolue vers un nouvel état d'équilibre qui n'est pas composé des mêmes constituants physico chimiques (apparition ou disparition d'un des constituants), le système chimique a changé la nature de l'état final : il y a eu rupture d'équilibre.

L'expérimentateur va chercher à déplacer l'équilibre

ATTENTION : Un déplacement d'équilibre n'est possible que si le système est au moins divariant. Monovariant est insuffisant : si on ne change qu'un seul paramètre intensif en laissant tous les autres constants, alors on rompt nécessairement l'équilibre.

Exemple de rupture d'équilibre :

⚡ L'équilibre suivant est réalisé :



Calcul de la variance :

$$X = 2 \quad (T, P)$$

$$Y = 1 \quad (P = f(T) : \text{diagramme de phase})$$

$$\text{D'où } v = 2 - 1 = 1$$

\rightarrow Le système est monovariant

\rightarrow Si l'on modifie la température en laissant tous les autres paramètres intensifs constants, on rompt l'équilibre. Si l'on veut modifier la température, il faut aussi modifier la pression pour conserver l'équilibre.

Modifier un paramètre nécessite toujours d'en modifier un autre !

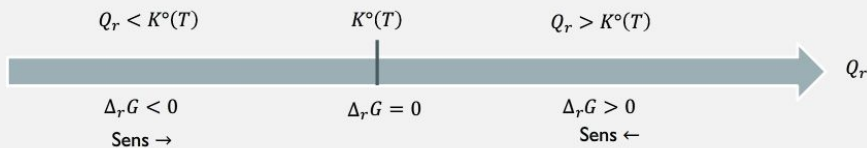
Rappel sur la constante d'équilibre et le quotient réactionnel :

Evolution vers l'équilibre :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)} \right)$$

Condition d'évolution du système : $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$

- Si $Q_r < K^\circ(T)$, $\Delta_r G < 0$ et le système évolue à ξ croissant (sens direct)
- Si $Q_r > K^\circ(T)$, $\Delta_r G > 0$ et le système évolue à ξ décroissant (sens indirect)



La modification d'un paramètre doit provoquer l'inégalité recherchée en jouant sur Q_r ou $K^\circ(T)$

II. Optimisation thermodynamique

1) Modification du quotient réactionnel

a) influence de la pression

Déplacement de l'équilibre observable par changement de couleur dans la seringue.

Attention manipulation sous hotte \rightarrow gaz irritant

Equilibre entre $NO_2(g)$ et $N_2O_4(g)$

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

NO_2 est un gaz roux
 N_2O_4 est incolore

Initialement :

La seringue est remplie d'un mélange $NO_2(g)/N_2O_4(g)$ à l'équilibre, à T_{amb}

On fait attention à ne pas modifier la température !

$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

NO_2 est un gaz roux
 N_2O_4 est incolore

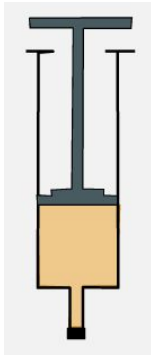
Initialement :

La seringue est remplie d'un mélange $NO_2(g)/N_2O_4(g)$ à l'équilibre, à T_{amb}

On comprime rapidement le piston
 \rightarrow Sans changement de température

Au bout de quelques secondes...

La concentration en NO_2 devient plus importante
 \rightarrow Couleur plus foncée
L'équilibre n'est pas atteint.



Un nouvel équilibre s'est établi : éclaircissement du mélange, la proportion de N_2O_4 a augmenté.

Equilibre entre $NO_2(g)$ et $N_2O_4(g)$

Soit l'équilibre $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ réalisé à la pression P_{eq}

Initialement, $Q_{r,i} = K^\circ(T)$

$$K^\circ(T) = \frac{a(N_2O_4)}{a(NO_2)^2} = \frac{P_{N_2O_4}/P^\circ}{(P_{NO_2}/P^\circ)^2} = \frac{x_{N_2O_4} P^\circ}{(x_{NO_2})^2 P_{eq}}$$

On augmente la pression : $P > P_{eq}$

On a maintenant : $Q_r = \frac{x_{N_2O_4} P^\circ}{(x_{NO_2})^2 P}$

$Q_r < K^\circ(T)$
→ Evolution dans le sens direct

Après perturbation, on a diminution du quotient réactionnel.

Travailler à pression élevée est bien un atout pour la formation de $N_2O_{4(g)}$.

→ Ce résultat est conforme au principe de modération de LE CHATELIER.

Principe de modération de LE CHATELIER :

L'équilibre s'oppose aux contraintes que l'on cherche à exercer sur un système physico-chimique.

→ Conséquence pour les pressions :

Une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de mole de composé gazeux du système (ie dans le sens qui consomme de la matière en phase aqueuse).

Exemple de la synthèse de l'ammoniac $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

On place H_2 et N_2 dans des proportions stœchiométriques

	$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	\rightleftharpoons	$2NH_3(g)$	n_{tot}^{gaz}
E.I	n_0		$3n_0$		0	$4n_0$
$\forall t$	$n_0 - \xi$		$3n_0 - 3\xi$		2ξ	$4n_0 - 2\xi$

D'après le principe de LE CHATELIER, la consomme du gaz $(\Delta_r \nu_{gaz} = -2)$: elle sera donc favorisée thermodynamiquement à haute pression.

Calcul de l'avancement maximal :

On définit le rendement tel que : $\rho = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = \frac{\xi}{n_0}$

A l'aide du tableau :

	$N_2 (g)$	$+ 3H_2 (g)$	$\rightleftharpoons 2 NH_3 (g)$	$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
E.I	n_0	$3n_0$	0	$4n_0$
$\forall t$	$n_0 - \xi$	$3n_0 - 3\xi$	2ξ	$4n_0 - 2\xi$
$\forall t$	$n_0(1 - \rho)$	$3n_0(1 - \rho)$	$2\rho n_0$	$n_0(4 - 2\rho)$

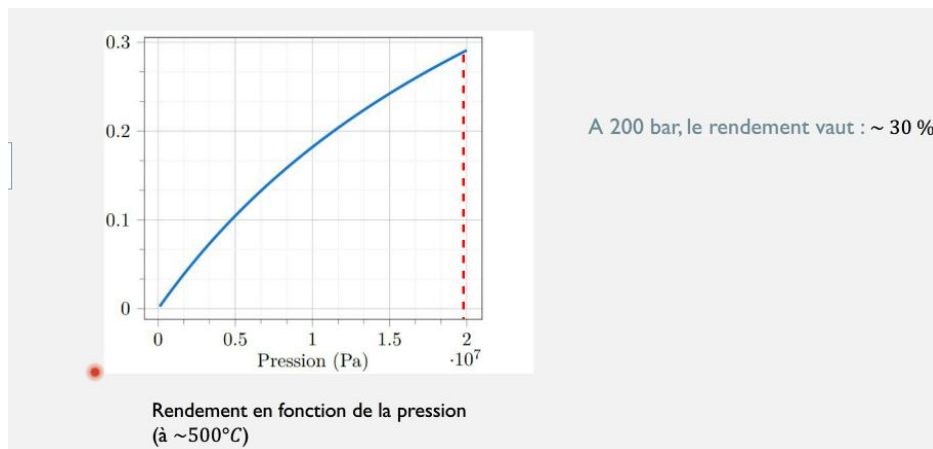
$$Q_r = \frac{a(NH_3)^2}{a(N_2) \cdot a(NH_3)^3} = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

$$Q_r = \frac{16 \rho^2 (2 - \rho^2)}{27 (1 - \rho)^4} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

A l'équilibre, $Q_r = K^\circ(T)$ et $\rho = \rho_{\text{eq}}$ d'où : $K^\circ(T) = \frac{16 \rho_{\text{eq}}^2 (2 - \rho_{\text{eq}}^2)}{27 (1 - \rho_{\text{eq}})^4} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$ Avec $K^\circ(T) \approx 1,18 \cdot 10^{-5}$ à $T \approx 500^\circ\text{C}$

On peut ainsi tracer l'évolution du rendement à l'équilibre en fonction de la pression opératoire P :

Les considérations de sécurité et de coût limitent la pression de fonctionnement à environ 200 bar.



b) Influence de la composition initiale

L'industriel peut aussi agir sur les paramètres de composition pour optimiser le rendement thermodynamique de la synthèse.

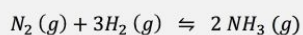
→ On pourrait ainsi déterminer quel rapport de quantité de matière entre les réactifs permet d'obtenir la fraction molaire maximale de produit. (à T et P fixés)

A l'aide d'un calcul, on peut montrer que :

Pour a moles de N_2 et b moles de H_2 , on doit avoir $b=3a$ pour optimiser la fraction molaire en ammoniac à l'équilibre (ce qui correspond aux proportions stoechiométriques)

Aussi pour modifier Q_r :

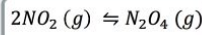
→ Extraction des produits du mélange réactionnel (ex : Dean Stark)



2) Modification de la constante d'équilibre

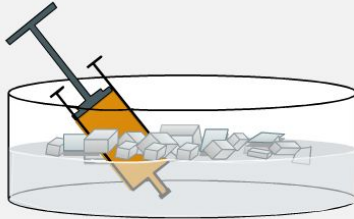
Elle ne dépend que de la température.

Equilibre entre $NO_2(g)$ et $N_2O_4(g)$

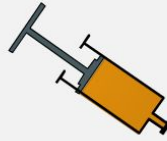


NO_2 est un gaz roux
 N_2O_4 est incolore

On travaille à pression constante : ne pas toucher le piston

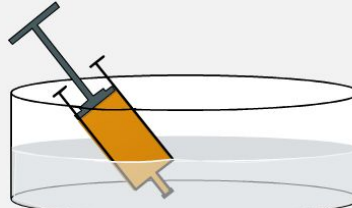


Mélange eau/glace 0°C



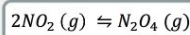
Initialement,

La seringue est remplie d'un mélange $NO_2(g)/N_2O_4(g)$ à l'équilibre, à T_{amb}

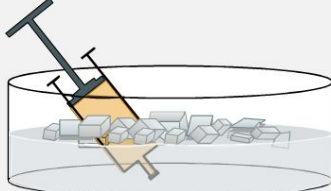


Bain d'eau chaude à 60°C

28



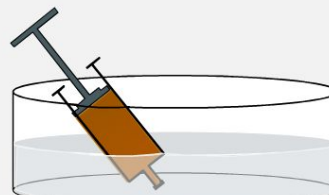
NO_2 est un gaz roux
 N_2O_4 est incolore



Mélange eau/glace 0°C

Eclaircissement

→ L'équilibre a été déplacé dans le sens de la formation de $N_2O_4(g)$



Bain d'eau chaude à 60°C

La couleur devient plus foncée
 → L'équilibre a été déplacé dans le sens de la formation de $NO_2(g)$

29

Pour $N_2O_4(g) \rightarrow NO_2(g)$, $\Delta_r H^\circ = 75,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'où endothermique

→ Ce résultat est conforme à la loi de VAN'T HOFF

Dans l'approximation d'Ellingham, la loi de VAN'T HOFF nous donne :

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

- Si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), $K^\circ(T)$ augmente avec T
- Si la réaction est exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$), $K^\circ(T)$ diminue avec T

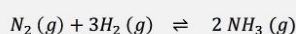
Ceci est en accord avec le principe de modération de LE CHATELIER :

→ pour une réaction endothermique (ie qui consomme de l'énergie pour se produire) : Si on augmente la température (ie qu'on apporte de l'énergie) la réaction la consomme et la réaction est facilitée.

→ Si la réaction est exothermique (ie qu'elle dégage de l'énergie pour se produire) : si on augmente la température, on s'oppose à son déroulement.

=> Ainsi, une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

Exemple de la synthèse de l'ammoniac



Espèces	N ₂	H ₂	NH ₃
$\Delta_f H^\circ$ en kJ · mol ⁻¹	0	0	-46,3
S_m° en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	191,5	130,6	192,3

Données thermodynamiques à 298 K

$$\Delta_r H^\circ = -92,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

La réaction est exothermique

D'après le principe de modération, on doit travailler à des températures faibles pour favoriser la formation de l'ammoniac.

L'inversion de l'équilibre ($K^\circ(T) = 1$) est réalisé à $T = 191^\circ\text{C}$

Pourtant, on a vu que la synthèse était réalisée à environ 500°C , pourquoi ?

31

D'après le principe de modération, on doit travailler à des températures faibles pour favoriser la formation de l'ammoniac.

L'inversion de l'équilibre ($K^\circ(T) = 1$) est réalisé à $T = 191^\circ\text{C}$

Pourtant, on a vu que la synthèse était réalisée à environ 500°C , pourquoi ?

Résultat purement thermodynamique car le procédé haber-bosch est à 500°C

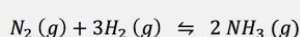
III. Optimisation cinétique

1) Influence de la température

Rappel : Loi D'ARRHENIUS

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

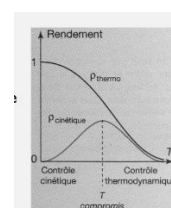
→ Généralement, la vitesse de réaction est une fonction croissante de la température.



Exemple de la synthèse de l'ammoniac :

A basses températures, permet d'assurer une production en temps raisonnable (malgré un rendement thermodynamique plus faible)

→ Nécessité de faire des compromis



Compromis entre rendement thermo et cinétique

2) Ajout d'un catalyseur

Rappel :

Définition : Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan de cette réaction.



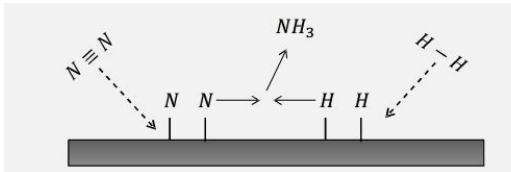
Exemple de la synthèse de l'ammoniac :

La rupture des liaisons triples N_2 et $H-H$ pour former des atomes réactifs nécessite une très grande énergie.

→ Nécessité d'une catalyse hétérogène : **Substrat de fer solide.**

Les atomes N et H sont dissociés par adsorption sur la surface du solide.

Les sites actifs de la surface facilitent la rupture des liaisons ce qui diminue l'énergie d'activation et ainsi augmente la vitesse de réaction.



Conclusion

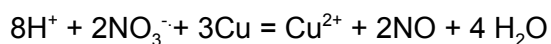
Ammoniac → $71 \cdot 10^6$ millions de tonnes par ans → utilisé dans les engrais

Questions :

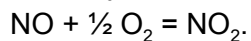
- Comment on fait pour préparer NO_2 ?

Réaction de réduction de l'acide nitrique par le cuivre puis le produit est oxydé par le dioxygène.

- Ecrire les réactions :



Puis oxydation de NO par O_2 .



- Acide nitrique ?

Il est oxydant.

- Degré d'oxydation du nitrate NO_3^- , NO_2 et NO ?

+5, +4 et +2

- Comment on sait que c'est NO qui se produit en premier et par NO_2 ? Expérience qui prouve que NO se forme avant NO_2 ?

Gaz incolore alors que l'autre est roux.

On fait l'expérience à l'abri de l'air, on peut recueillir le gaz sur la cuve à eau.



Tout est rempli d'eau. Cuivre et acide mis sous l'entonnoir. On observe des bulles qui se forment.

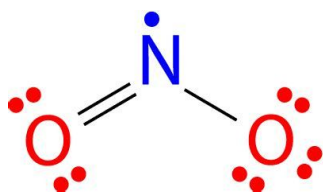
On récupère le gaz dans le tube à essais. Puis on met le tube en contact avec l'air et on observe l'apparition d'un gaz roux.

- Que signifie potentiel standard ?

On se met dans les conditions standard \rightarrow Pression de $\text{NO} = 1 \text{ bar}$, Activité de $\text{NO}_3^- = 1$ et $\text{pH} = 0$

Rappel : $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$

- Schéma de Lewis de NO_2 ?



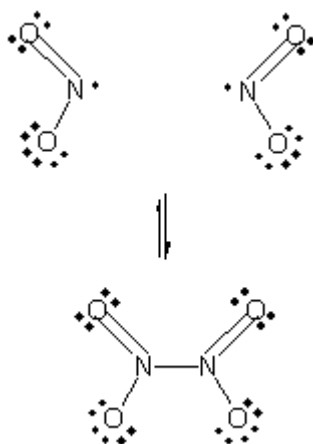
forme mésomère sans charge avec deux doubles liaisons $\text{N}=\text{O}$

- Est-ce normal qu'une espèce radicalaire soit stable ?

Non normalement elle va réagir pour ne plus avoir d'électron célibataire.

- Qu'est-ce que cela inspire avec ce radical par rapport à la réactivité de cet espèce ?

Ecrire N_2O_4 ?



Azote Hypervalent \rightarrow règle de l'octet n'est pas respecté

La chimie du carbone → très stable règle de l'octet toujours vérifier.
 La chimie de l'azote → il forme très facilement des radicaux.

- Comment faire le calcul à partir des données ?

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Espèces	N_2	H_2	NH_3
$\Delta_f H^\circ$ en $kJ \cdot mol^{-1}$	0	0	-46,3
S_m° en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	191,5	130,6	192,3

Données thermodynamiques à 298 K

$\Delta_r H^\circ = -92,6 kJ \cdot mol^{-1} < 0$

On utilise les nombre stoechio → $DrH = 2 \cdot DfH(NH_3) - DfH(N_2) - 3 \cdot DfH(H_2)$

- Pourquoi pour le N_2 et H_2 on a $DfH = 0$?

Car ce sont des corps purs. C'est la définition de DfH

- Définition de DfH ?

Que signifie le f ? Formation à partir d'un corps pur simple dans son état standard ($T=298 K$ et $P = 1 \text{ bar}$)

- Qu'est ce qu'un corps pur composé ?

Corps composé = composé de plusieurs éléments.

Corps simple = composé d'un seul élément.

- Comment faire pour trouver la température d'inversion de l'ammoniac ?

Température d'inversion → $K = 1$ donc $DrG^\circ = 0$

On utilise $DrG^\circ = -RT \ln K$ puis $DrG^\circ = DrH^\circ - T \cdot DrS^\circ$

→ donc $T = -DrH^\circ / DrS^\circ$

- Pourquoi les entropie standard ne sont pas nul comme les enthalpies de formations ?

Définition différente. Gaz donc désordre.

entropie standard → dans les conditions standards →

- Y aurait-il une température pour lequel $S = 0$?

$T = 0 K$

- Type de catalyseur et Catalyseur industrielle ?

Catalyse hétérogène : Platine, Palladium

Catalyse homogène : APTS, Acide (H_2SO_4), BF_3 et $AlCl_3$

Complexe organométallique

Catalyse enzymatique

Procédé industrielle → Bio ??

Catalyse des Oléfines → M.Sauvage

- Dispositif dans la vie quotidienne qui utilise le Pt et le Pd ?

Pot d'échappement de voiture → dispositif antipollution = pot catalytique.

- Préparation industrielle de H_2 et N_2 ?

H_2 → à partir du méthane

N_2 → air

- Comment fait on pour récupérer le N_2 de l'air ?

Constituants principaux de l'air → N_2 (80%), O_2 (18%), et le reste CO_2 , gaz rare (Ar, Ne)

Approximation séparer du dioxygène :

Température de liquéfaction (ébullition) différente → $T(O_2)$ plus bas que $T(N_2)$

Air liquide → marque française qui extrait les constituants de l'air.

Il faut refroidir l'air.

- Comment refroidit-on un gaz par des opérations physiques ?

Détente et compression → abaisse la température d'un gaz non idéal

On refroidit l'air.

Ensuite on réalise la distillation de l'air liquide.

- Comment récupère-t-on le H_2 du méthane ?

On oxyde le méthane avec de l'eau. Et l'eau se réduit en H_2 .

Vitesse de réduction des nitrates devient nul ??

Nitrate → explosif

toulouse automne 2000, usine au nitrate d'ammonium qui a explosé

Inerte chimiquement à T amb

Remarques :

trop long pour une présentation normale.

Expérience prend du temps.

Enlever les rappels de la première partie. (ou mettre sur un diapo rapidement)

Important → Manip et exploitation des résultats

Bien car n'en a pas fait une leçon de physique