

LC24 : Optimisation d'un procédé chimique

Louis Heitz et Vincent Brémaud

Sommaire

Extrait du bulletin officiel	3
Bibliographie	3
Introduction	4
I Equilibre chimique et paramètre d'équilibre	4
I.1 Rappel du critère d'évolution	4
I.2 Facteurs d'équilibre et variance	4
II Déplacement d'équilibre	4
II.1 Influence de la température	4
II.2 Modification du quotient réactionnel	5
II.3 Influence des conditions initiales	5
Conclusion	6
A Commentaires et questions	6
B Liste matériel	7

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- *Pour des remarques diverses des auteurs*
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Extrait du bulletin officiel

Bibliographie

Introduction

Niveau :
PR :

On a déjà vu comment déterminer l'état d'équilibre d'un système, voyons comment grâce à ces nouveaux outils on peut optimiser un procédé chimique.

I Equilibre chimique et paramètre d'équilibre

I.1 Rappel du critère d'évolution

On a déjà vu que le critère est $\Delta_r G d\xi \leq 0 = RT \ln Q/K^\circ$.

▲ Diapo sur trois cas

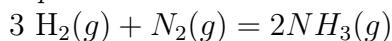
Comment faire pour optimiser le rendement ? C'est-à-dire faire en sorte que l'avancement soit aussi grand que possible ? Il faut déjà voir sur quels paramètres on peut jouer. On va s'intéresser à la synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch)

I.2 Facteurs d'équilibre et variance

Il s'agit de jouer sur le signe de $\Delta_r G$: on diminue Q_r ou on augmente K° .

On définit alors la variance comme le nombre de paramètres intensifs et indépendants que l'on peut choisir pour fixer entièrement l'état d'équilibre du système. Si on souhaite optimiser un procédé chimique (c'est-à-dire influencer la valeur de l'avancement à l'équilibre), il est important de connaître le nombre de paramètres que l'on peut modifier.

Exemple :



On a 5 paramètres intensifs : P, T et trois pressions partielles. On a 2 relations : somme des fractions molaires et Guldberg-Waage. Soit $v = 5 - 2 = 3$. On peut donc jouer librement sur trois paramètres tout en maintenant l'équilibre thermodynamique.

Transition : En pratique, sur quoi va-t-on jouer et de quelle manière ?

II Déplacement d'équilibre

II.1 Influence de la température

La température joue uniquement sur K° . Démonstration loi de Van't Hoff :

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

Tout dépend du signe de $\Delta_r H^\circ$:

- Si négatif (exothermique), K diminue avec la température
- Si positif (endothermique), augmenter T augmente K°

✂ PKs acide benzoïque en fonction de T . Préciser approximation d'Ellingham

Ici $\Delta_r H = -91.2 \text{ kJ/mol}$. Pourquoi température si élevée ? Effets de la cinétique à prendre en compte (augmenter la température favorise la cinétique de la réaction.)

$K(T = 298) = \exp(-\Delta_r G/RT)$ avec $\Delta_r G = -32.8 \text{ kJ/mol}$

Soit : $K = 5.6 \times 10^5$

$\Delta_r H = -102 \text{ kJ/mol}$ à $T = 450^\circ\text{C}$, $K = 59.2 \text{ kJ/mol}$

Il reste 2 paramètres sur lesquels jouer

II.2 Modification du quotient réactionnel

Essayons de diminuer Q_r . Dans le cas de HB, on a

$$Q_r = \frac{p_{NH_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{H_2}^3 p_{N_2}} = \frac{x_{NH_3}^2 p^{\circ 2}}{x_{H_2}^3 x_{N_2} p^2}$$

Pour diminuer Q_r on a donc intérêt à augmenter la pression à laquelle est effectuée la réaction.

✂ Exemple du gaz roux, en vidéo

Remarque : Une autre manière de modifier la valeur de Q_r est de retirer petit à petit du produit : déplacement d'équilibre

II.3 Influence des conditions initiales

Il demeure toujours un paramètre intensif sur lequel jouer... Regardons de plus près la composition du système.

Cherchons, à T et P fixés, à maximiser la fraction molaire de NH_3 . A l'équilibre :

$$Q_r = \frac{p_{NH_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{H_2}^3 p_{N_2}} = \frac{x_{NH_3}^2 p^{\circ 2}}{x_{H_2}^3 x_{N_2} p^2} = K^\circ(T)$$

En différenciant à T et P fixés, et en imposant $dNH_3 = 0$ (pour en avoir le plus possible) on obtient :

$$3 \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} + \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} = 0$$

Or $\sum x_i = 1$ donc $dx_{N_2} = -dx_{H_2}$ soit :

$$x_{H_2} = 3x_{N_2}$$

On voit qu'il faut que les réactifs soient en proportion stoechiométriques pour maximiser la quantité d'ammoniac produit. Pour qu'ils le soient à l'équilibre, il suffit qu'il le soient initialement.

Conclusion

On a mis à profit les nouveaux outils de thermodynamique pour améliorer le rendement d'une réaction. En pratique, comme on l'a vu en intro, d'autres facteurs entrent en jeu : coût, rapidité, facteurs environnementaux. On a déjà vu que la rapidité est liée à la cinétique, donc notamment la température : compromis à trouver.

A Commentaires et questions

Remarques de Louis :

- Introduction : trop tôt de mettre la pression et la température ? Intérêt de l'ammoniac ?
- On voit pas bien ce que le I/1) fait ici, il faut être un petit peu plus spécifique, justifier que ce sera utile pour la suite.
- ⚠ "Notre", manque de couleurs pour les titres et pour les définitions.
- Préciser "lorsqu'on fixe la pression" pour le corps pur (AlHe te regarde)
- Marquer où on en est dans le plan au tableau : II/1) ... Pour structurer un petit peu plus.
- "On a quelques explications" c'est trop explicite, ou pas assez -> il faut trouver autre chose.
- Il peut être intéressant de déterminer une température d'inversion pour $K^\circ > 1$ ou < 1 , ça donne un OdG de la gamme de température à considérer.

→ Pour des procédés de dissolution, souvent endothermique. Pourquoi ? Phase solide devient aqueuse, il faut casser les liaisons dans le solide. → Pourquoi dans majorité des cas c'est endothermique pour dissolution ? Les interactions molécule - solvant sont moins fortes qu'entre molécule-molécule.

→ Expérience comment fait ? Filtrat thermostaté ? Plus besoin, on déplacera l'équilibre avec la soude.

→ Industriellement encore utilisé à l'heure actuelle. Compromis thermo/cinétique. Inconvénient de travailler à pression élevée ? Il faut récipient qui supporte de fortes pressions, questions de sécurité. → Cinétiquement, comment on fait ? Quel catalyseur utiliser ? Catalyse hétérogène, le fer. → Modèle qui permet de modéliser la catalyse hétérogène ? Diffusion à la surface, puis physisorption, puis chimisorption puis désorption et re diffusion des réactifs. Modèle de Langmuir. (Voir Wikipedia catalyse hétérogène.)

→ Source de diazote, on prend quoi ? Si on prend l'air on rajoute des composants inertes, ça change P et x_i donc ça change Q . → Mieux vaut prendre N_2 pur ou air ambiant ? Air ambiant moins cher...

→ Comment faire si on voulait N_2 pur ? On passe en phase liquide puis on distille.

→ Incertitudes ?

Commentaires :

→ Très judicieux eau liquide eau vapeur. Bien de dire changer Q ou K .

→ Code très bien

→ Pas grand chose à dire, le tableau c'est ce qu'il faut faire. Il y a du calcul, des définitions, choses encadrés. C'est TB.

B Liste matériel

✂ Manips :