

### 25.3.3 Modification de la constante d'équilibre $K$

### 25.3.4 Modification du quotient réactionnel

Afin de déterminer quelle est l'influence précise d'un facteur d'équilibre sur la valeur de  $Q_r$  et sur la composition du système à l'équilibre, il faut étudier l'expression donnant le rendement de la réaction (ou la fraction molaire à optimiser) en fonction de  $T$ ,  $P$  et de la composition si la relation est simple ou utiliser des logiciels de simulation donnant l'évolution du rendement (ou de la fraction molaire) en fonction de ces paramètres.

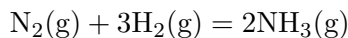
### 25.3.5 Exemple : synthèse de l'ammoniac

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'optimisation de la synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch. L'objectif est de maximiser la fraction molaire finale en  $\text{NH}_3(\text{g})$ .

#### Document

Au 19ème siècle, on savait déjà que la fertilisation des plantes par des engrais azotés améliorait leur croissance. A la fin du siècle, l'augmentation de la population mondiale faisait redouter un manque d'engrais azotés pour l'agriculture et donc des difficultés à produire une quantité suffisante de nourriture pour la population. Le diazote  $\text{N}_2$  est bien extrêmement abondant, puisqu'il représente 78 % de l'atmosphère, néanmoins, il n'est pas assimilable par les plantes. A cette époque, les principales sources de fertilisants azotés étaient le guano (excrément d'oiseaux marins, riche en ions nitrates  $\text{NO}_3^-$ ) et le salpêtre (nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$ ) que l'on extrayait au Chili. Toutefois, à la fin du 19ème siècle, les réserves s'épuisaient en même temps qu'augmentaient les besoins pour l'agriculture et la fabrication d'explosifs.

Des recherches intenses s'engagèrent alors pour convertir l'azote atmosphérique en azote utilisable pour fabriquer des engrais, principalement l'ammoniac  $\text{NH}_3$ . Plusieurs grands scientifiques travaillèrent sur ce problème : Henri Le Chatelier, Friedrich Wilhelm Ostwald... Finalement, l'avancée déterminante fut réalisée en 1909 par le chimiste allemand Fritz Haber (pour laquelle il obtint le prix Nobel de chimie en 1918). Dans le procédé développé par Haber,  $\text{N}_2$  réagit avec  $\text{H}_2$  en présence d'un catalyseur selon l'équation :



Haber put établir qu'un système efficace de production d'ammoniac doit :

- fonctionner à haute pression (de l'ordre de 200 bar) ;

- mettre en œuvre un ou plusieurs catalyseurs pour accélérer la synthèse de l'ammoniac ;
- fonctionner à une température élevée (entre 500 °C et 600 °C) pour obtenir le meilleur rendement en présence du catalyseur ;
- recycler les réactifs puisque environ 5 % seulement des molécules de  $N_2(g)$  et de  $H_2(g)$  réagissent à chaque passage dans le réacteur chimique.

La découverte d'Haber présentait à la fois un intérêt militaire, économique et agricole. A peine cinq ans plus tard, une équipe de recherche dirigée par Carl Bosch mettait au point la première application industrielle des travaux d'Haber : le procédé Haber-Bosch. Ce procédé servira de modèle à tout un pan de la chimie industrielle moderne, la chimie à haute pression. Pour récompenser ses travaux sur la chimie à haute pression lors de l'industrialisation de la synthèse de l'ammoniac, Carl Bosch fut le premier ingénieur à recevoir le prix Nobel, qui récompense habituellement uniquement des chercheurs.

La production industrielle d'ammoniac par le procédé Haber-Bosch prolongea la Première Guerre mondiale en fournissant à l'Allemagne le précurseur de la poudre à canon et d'explosifs nécessaires à son effort de guerre, alors même qu'elle n'avait plus accès aux ressources azotées traditionnelles, principalement exploitées en Amérique du Sud. La guerre terminée, les alliés eurent recours à de l'espionnage industriel pour s'emparer des secrets de l'industrie chimique allemande : leur industrie avait en effet un important retard technologique sur les sociétés allemandes.

Actuellement, la quasi totalité de l'ammoniac est produite grâce au procédé Haber-Bosch.

### Calcul de la variance

Les paramètres intensifs retenus pour décrire le système sont : la pression  $p$ , la température  $T$ , et les pressions partielles  $p_{NH_3}$ ,  $p_{H_2}$  et  $p_{N_2}$ , soit 5 grandeurs. L'existence de l'équilibre chimique se traduit par le fait que les activités des différents participants à la réaction sont reliés par la constante d'équilibre.

$$K^\circ(T) = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ}\right)^2 \frac{p_{N_2}}{p^\circ}}$$

D'autre part la somme des pressions partielles est égale à la pression totale. Il y a donc deux relations entre les 5 paramètres intensifs et la variance de l'équilibre est donc

$$v = X - Y = 5 - 2 = 3$$

### Influence de la température

D'après la loi de van't Hoff :

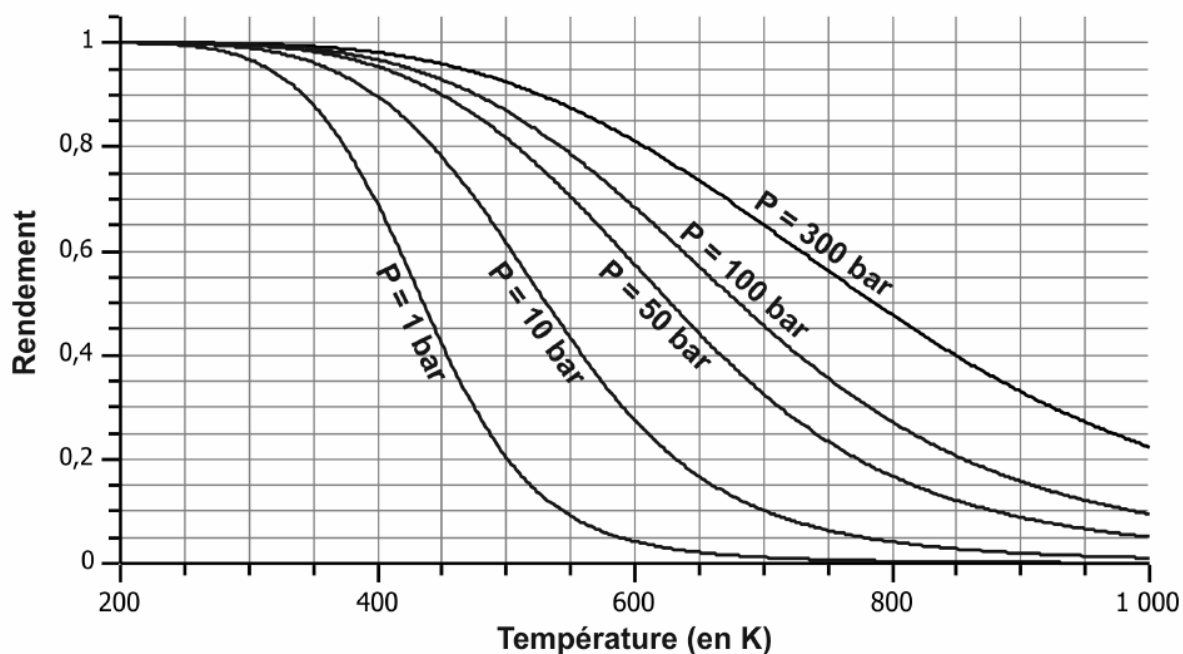
$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Tous les autres paramètres intensifs restant constants, une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

Si on cherche à augmenter la production d'ammoniac, il faut donc travailler avec des températures plutôt basses. Ce résultat reste cependant purement thermodynamique : en réalité, le processus s'effectue à 450 °C car en dessous c'est la cinétique qui limite l'obtention d'ammoniac.

### Influence de la pression

Tous les autres paramètres intensifs restant constants, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles de gaz.



### Influence de la composition initiale

Outre la pression et la température, l'industriel peut aussi agir sur les paramètres de composition pour optimiser le rendement thermodynamique de la synthèse. Le plus commode consiste à agir sur l'alimentation du réacteur.

La démarche à suivre dans ce type d'étude est de bien identifier la grandeur à optimiser et la (ou les) variables sur lesquelles il est possible d'agir. Le travail est alors la recherche d'un extremum, tâche d'autant plus délicate qu'il y a plusieurs variables.

Optimisation de la fraction molaire en ammoniac par choix de la composition initiale :

Considérons la réaction de synthèse de l'ammoniac où le mélange réactionnel initial est constitué de  $a$  quantité de matière de diazote et  $b$  quantité de matière de dihydrogène. L'objectif est rendre maximal, à température et pression fixées, la fraction molaire d'ammoniac à l'équilibre.

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ(T) = \frac{(x_{NH_3})}{(x_{N_2})^{1/2} x_{H_2}^{3/2}} \frac{p^\circ}{p_{tot}}$$

On cherche à établir à quelles conditions la fraction molaire en ammoniac est extrémale par choix du rapport  $\frac{a}{b}$ . La dérivée logarithmique donne :

$$d \ln K^\circ = d \left( \ln x_{NH_3} - \frac{1}{2} \ln x_{N_2} - \frac{3}{2} \ln x_{H_2} + \ln \frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)$$

Comme la pression et la température sont fixées, seuls subsistent les termes en fraction molaire. D'autre part, à l'extremum en fraction molaire en ammoniac,  $dx_{NH_3} = 0$  donc la relation précédente devient

$$\frac{1}{2} \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} + \frac{3}{2} \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} = 0$$

En tenant compte de la relation de la relation entre fractions molaires :

$$x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$$

en différenciant cette relation et en tenant compte de l'extremum en ammoniac, nous obtenons :

$$dx_{N_2} = -dx_{H_2}$$

et donc

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

dans les conditions où l'extremum est atteint.

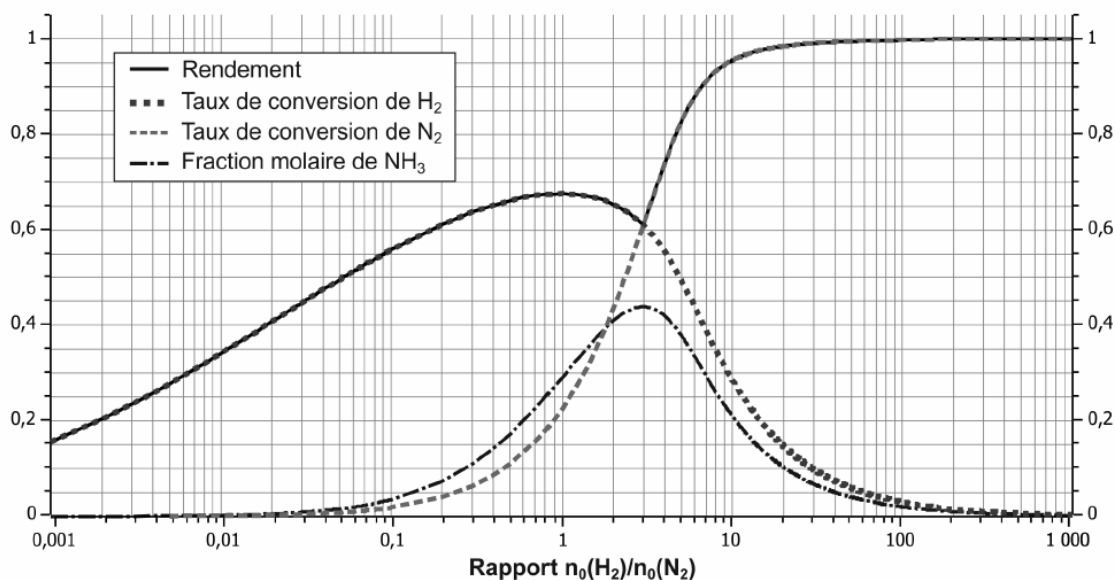
Recherchons la (ou les) conditions d'obtention de cette contrainte. En introduisant l'avancement  $\xi$  de la réaction, nous avons :

$$n(N_2) = a - \frac{1}{2}\xi \quad \text{et} \quad n(H_2) = b - \frac{3}{2}\xi$$

Pour satisfaire la relation  $x_{H_2} = 3x_{N_2}$ , il faut vérifier  $n_{H_2} = 3n_{N_2}$

$$b - \frac{3}{2}\xi = 3\left(a - \frac{1}{2}\xi\right)$$

ce qui conduit à la relation à imposer entre quantités de matières initiales pour optimiser à l'équilibre chimique la fraction molaire en ammoniac  $b = 3a$ , soit les proportions stœchiométriques.



Optimisation de l'avancement en ammoniac par choix de la composition initiale :

Nous envisageons dans cette partie l'optimisation du mélange réactionnel initial pour atteindre une quantité de matière maximale en l'un des participants à la réaction. Le cas particulier étudiée est la réaction de formation de l'ammoniac à partir du diazote et du dihydrogène en recherchant les conditions pour obtenir une quantité maximale d'ammoniac. Les conditions initiales sont 1 mol de dihydrogène et  $a$  mol de diazote. La température et la pression sont fixées. La variable à optimiser est l'avancement  $\xi$  et la variable d'optimisation est la quantité de matière  $a$ .

Exprimons la constante d'équilibre en fonction de la pression  $p_{tot}$ , de la quantité de matière  $a$  et de l'avancement  $\xi$ , nous avons

$$K^\circ(T) = \frac{\xi(1+a-\xi)}{(a-\frac{1}{2}\xi)^{1/2} (1-\frac{3}{2}\xi)^{3/2}} \frac{p_\circ}{p^{tot}}$$

Calculons la dérivée logarithmique de cette expression, en tenant compte du fait que la température (et donc la constante d'équilibre) et la pression sont fixées :

$$0 = d(\ln \xi) + d \ln(1+a-\xi) + d \ln(a - \frac{1}{2}\xi) - \frac{3}{2} d \ln \left(1 - \frac{3}{2}\xi\right)^{3/2}$$

ce qui donne

$$\frac{d\xi}{\xi} + \frac{da - d\xi}{1+a-\xi} - \frac{1}{2} \frac{da - \frac{1}{2}d\xi}{a - \frac{1}{2}\xi} - \frac{3}{2} \frac{-\frac{3}{2}d\xi}{1 - \frac{3}{2}\xi} = 0$$

soit en séparant les éléments différentiels :

$$d\xi \left( \frac{1}{\xi} - \frac{1}{1+a-\xi} + \frac{1}{4(a-\frac{1}{2}\xi)} + \frac{9}{4(1-\frac{3}{2}\xi)} \right) = da \left( -\frac{1}{1+a-\xi} + \frac{1}{2(a-\frac{1}{2}\xi)} \right)$$

Considérons la somme des deux premiers termes du facteur de l'élément  $d\xi$ . Nous cherchons à démontrer que

$$\frac{1}{\xi} - \frac{1}{1+a-\xi} > 0 \text{ soit } 1+a > 2\xi$$

Si  $a > \frac{1}{3}$ , le dihydrogène est en défaut et l'avancement est limité par la quantité de matière de dihydrogène, et donc  $\xi$  est inférieur à  $2/3$ , et nous avons bien  $1+a > 1+\frac{1}{3} = \frac{4}{3}$ . Si  $a < \frac{1}{3}$ ,

le diazote est le réactif en défaut et donc  $\xi$  est inférieur à  $2a$  et à la valeur maximale de  $2\xi$  est  $4a$  majorée par la valeur  $4/3$  qui est bien inférieure à  $1 + a$ . Les deux autres termes du facteur de l'élément différentiel  $d\xi$  sont positifs. En conséquence, la dérivée  $\frac{d\xi}{da}$  est du signe de

$$\frac{1}{2(a - \frac{1}{2}\xi)} - \frac{1}{1 + a - \xi}$$

La résolution de l'inégalité

$$\frac{1}{2(a - \frac{1}{2}\xi)} > \frac{1}{1 + a - \xi}$$

conduit

$$1 + a + \xi > 2a - \xi \quad \text{soit} \quad a < 1$$

L'avancement de la réaction étant nul pour  $a = 0$ , nous avons montré que l'avancement passe par un maximum pour  $a=1$  et la quantité de matière de diazote passe par un maximum pour  $a = 1$ , c'est à dire le mélange équimolaire.

### 25.3.6 Bilan des méthodes d'optimisation

Optimisation par modification de la constante d'équilibre $K^\circ$			
Influence de la température	$\Delta_r H^\circ < 0$ Bon rendement pour T basse	$\Delta_r H^\circ = 0$ Pas d'effet sur le rendement	$\Delta_r H^\circ > 0$ Bon rendement pour T élevée
Optimisation par modification de la valeur du quotient réactionnel $Q$			
Influence de la pression	$\sum_{\text{igaz}} \nu_i < 0$ Bon rendement pour P élevée	$\sum_{\text{igaz}} \nu_i = 0$ Pas d'effet sur le rendement	$\sum_{\text{igaz}} \nu_i > 0$ Bon rendement pour P basse
Influence de la composition initiale du système	Pas d'effet sur le rendement par ajout d'un constituant solide ou liquide seul dans sa phase		Pour les autres cas, pas de généralités. Raisonner d'après l'expression de $Q_r$