

LC: OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE (CPGE, MP)

Élément imposé: Mettre en œuvre un protocole pour étudier l'influence de la température ou de la pression sur un déplacement d'équilibre chimique

Thibault Hiron–Bédiée

Présentée le 6 mai 2022 — Correction J. Vidal

Niveau : CPGE, MP

Prérequis :

Remarque : On peut passer sur les exemples de calculs des divers cas de variance (garder juste l'ammoniac éventuellement) pour avoir le temps de parler un peu plus du procédé Haber–Bosch

Extrait du bulletin officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
8. Thermodynamique de la transformation chimique	
8.2 Application du second principe à la transformation chimique	
Potentiel thermodynamique; enthalpie libre d'un système	Justifier que G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
Potentiel chimique; enthalpie libre d'un système chimique	Citer l'expression de la différentielle de G ; distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction G et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique. Entropie molaire standard absolue. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.	Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à p et T fixées. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction. Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

<p>Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r.</p> <p>État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.</p>	<p>Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de Q_r et K°. Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.</p> <p>Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Mettre une œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</p>
<p>Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre : nombre de degrés de liberté (variance) d'un système à l'équilibre.</p> <p>Optimisation d'un procédé chimique : – par modification de la valeur de K° ; – par modification de la valeur du quotient réactionnel.</p>	<p>Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique.</p> <p>Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.</p>

Leçon de conclusion de la partie thermodynamique chimique du programme. Elle se concentre sur le dernier cadre du programme, on met donc tout ce qui précède dans les prérequis et on suit les bouquins de prépa.

Préambule

On a vu dans les leçons précédentes qu'il existe un équilibre chimique caractérisé par une constante d'équilibre K° . On s'intéresse dans cette leçon à la façon dont on peut déplacer cet équilibre et comment on peut quantifier ce déplacement.

Remarque introductive de [4] utile à garder en stock pour les questions ou pour revenir sur les enjeux en fin de leçon.

1 Facteurs d'équilibre et variance d'un système

1.1 Variance d'un système chimique

Définition de la variance [1] : La variance v d'un système en équilibre est le nombre de degrés de liberté de ce système, c'est-à-dire le nombre maximal de paramètres intensifs indépendants que l'on peut faire varier sans modifier la nature du système.

$$v = X - Y \quad (1)$$

X le nombre de paramètres intensifs de description du système (paramètres physiques p et T et paramètres de compositions x_i)

Y nombre de relations entre paramètres (relation entre fractions molaires d'une même phase, équilibres chimiques et physiques — *i.e.* changements d'états)

Exemples de calculs de variance [4]

1.2 Influence des conditions expérimentales : variance réduite

[1] On peut, par l'imposition de conditions initiales et/ou expérimentales réduire la variance.

Reprendre le premier exemple de variance de la synthèse de l'ammoniac en fixant température et pression totale. (la variance tombe à 1)

Présenter aussi le cas de la variance pour une condition initiale d'ammoniac pur (la variance tombe à 2)

1.3 Déplacement et rupture d'équilibre

[4] Par le calcul de la variance on peut identifier des paramètres que l'on peut fixer sans modifier la nature physico-chimique de l'équilibre.

Si l'opérateur peut fixer plus de paramètres intensifs que la variance ne le permet a priori, le système peut se retrouver hors équilibre. Cela permet notamment de forcer une réaction totale.

1.4 Paramètres d'influence

[4] On vient de le voir, il y a *a priori*, trois moyens d'action pour un opérateur d'optimiser le déplacement de la réaction :

- la température,
- la pression,
- la composition du mélange réactionnel.

2 Optimisation thermodynamique d'un processus

[1] En jouant sur les degrés de liberté du système, on peut déplacer l'équilibre dans le sens nous intéressant. Rappel : à l'équilibre $Q_r = K_T^o$. On peut donc modifier l'état d'équilibre en modifiant l'un ou l'autre.

2.1 Par modification de la valeur de la constante d'équilibre K^o

Un première méthode d'optimisation consiste à modifier la constante d'équilibre pour favoriser la réaction souhaitée.

[2] et [4] On utilise pour cela la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_T^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} \quad (2)$$

- augmentation de la température : favorisation de la réaction dans le sens endothermique ;
- diminution de la température : favorisation de la réaction dans le sens exothermique.

Manip : [6] 3.D.18, pp. 250–257, *Détermination du produit de solubilité de l'iodure de plomb(II), partie conductimétrie*

En préparation réaliser la mesure pour des températures de 0, 30, 40, 50, 60, 80 et 100 °C.

En présentation réaliser la mesure à température ambiante. (si température ambiante de l'ordre de 30 °C, réaliser la mesure à 20 en préparation).

2.2 Par modification de la valeur du quotient réactionnel Q_r

Rappel de la définition du quotient de réaction :

$$Q = \prod_{i \text{ gaz}} \left(\frac{p_i}{p^o} \right)^{\nu_i} \prod_{j \text{ soluté}} (a_j)^{\nu_j} = \left(\prod_{i \text{ gaz}} (x_i)^{\nu_i} \prod_{j \text{ soluté}} (a_j)^{\nu_j} \right) \left(\frac{p}{p^o} \right)^{\Delta_r \nu_g} \quad (3)$$

avec $\Delta_r \nu_g = \sum_{i \text{ gaz}} \nu_i$.

On remarque qu'il y a dès lors deux façons de jouer sur le quotient réactionnel : on peut soit jouer sur la valeur de la pression, soit sur les activités ou fraction molaires (ou pression partielle) des constituants du mélange réactionnel.

2.2.1 Principe de modération de Le Chatelier

[4] De façon générale, la réponse du système suit un principe appelé loi de modération de LE CHATELIER : le système cherche à s'opposer aux perturbations physico-chimiques effectuées pour en modérer l'effet.

2.2.2 Modification de la pression à température et composition initiale constante

Si $\Delta_r \nu > 0$, la quantité de gaz augmente dans le sens direct de la réaction, elle diminue si $\Delta_r \nu < 0$.

Ainsi par vertu de la loi de modération, en imposant la pression dans le mélange réactionnel, il est possible de déplacer l'équilibre.

Manip : [7]

2.2.3 Ajout d'un gaz à température et pression constante

[1]

Si le gaz intervient dans la réaction chimique, il n'y a pas de conclusion générale, il faut étudier le problème au cas par cas.

Si le gaz n'intervient pas dans la réaction chimique (gaz inerte), alors, comme $p = \sum_{i \text{ gaz}} p_i$, la fraction molaire ($\frac{p_i}{p}$) des constituants actifs diminue. Par conséquent, l'équilibre évolue spontanément dans le sens d'une augmentation de la quantité de gaz :

- si $\Delta_r \nu_g > 0$, réaction dans le sens direct ;
- si $\Delta_r \nu_g < 0$, réaction dans le sens indirect.

2.2.4 Ajout d'un gaz à température et volume constant

Si le gaz n'intervient pas dans la réaction chimique, la pression partielle des constituants actifs reste inchangée et donc l'équilibre n'est pas modifié.

Si le gaz intervient dans la réaction chimique, alors l'équilibre évolue dans le sens de la disparition du constituant ajouté :

- si c'est un réactif, réaction dans le sens direct ;
- si c'est un produit, réaction dans le sens indirect.

La même logique de raisonnement s'applique aux réactions faisant intervenir des phases condensées, du solvant ou du soluté.

3 Enjeux industriels : exemple de la synthèse de l'ammoniac, procédé Haber–Bosch

[8] Parler de cinétique (rappels de terminale), concurrence thermodynamique *vs* cinétique, catalyseurs etc...

Références

- [1] Chimie MP–MP*, PRÉPA SCIENCES, 2014, **ellipses**
- [2] Chimie MP/PSI/PT, TOUT–EN–UN, 2014, **Bréal**
- [3] Chimie MP/MP*–PSI/PSI*–PT/PT*, LES MILLE ET UNE QUESTIONS EN PRÉPA, 3e édition actualisée, 2019 **ellipses**
- [4] Chimie MP–PT, TOUT–EN–UN, 5e édition, 2020 **Dunod**
- [5] 100 manipulations de chimie générale et analytique, 2004 **Bréal** JACQUES MESPLÈDE — JÉRÔME RANDON

- [6] Des expériences de la famille **Réd-Ox**, 2007 **de boeck** DANIELLE CACHAU–HERREILLAT
- [7] Étude de l'équilibre entre $\text{NO}_{2(\text{g})}$ et $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$, *BUP 879, décembre 2005* JOHANN JÉZÉQUEL, HÉLÈNE MONIN–SOYER ET GÉRARD DUPUIS
- [8] Synthèse industrielle de l'ammoniac, http://pt.physique.free.fr/data/cours/3_ADS_Unite_synthese_indus.pdf