

LC24 Optimisation d'un procédé chimique

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Thermochimie
- Equilibre chimique
- Equilibre de solubilité

[CHAPITRE 5 DU FOSSET PSI]

[CHAPITRE 6 DU HPRÉPA PC] et 4 pour Van't Hoff

En chimie on est souvent amené à la synthèse d'espèces chimique, que ça soit en industrie ou en laboratoire. L'azote est un élément essentiel à l'agriculture et à l'industrie des engrais. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisements économiquement exploitables et il est donc nécessaire de recourir à une synthèse industrielle. Pour des raisons de coût, les composés azotés recherchés sont synthétisés à partir d'ammoniac, dont 75 pourcents de la production annuelle mondiale, qui dépasse les 140 millions de tonnes, est consommée par l'industrie des engrais. La synthèse de l'ammoniac est réalisée par réaction directe entre le dihydrogène et le diazote en présence d'oxydes de fer comme catalyseur selon : $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ à l'aide d'un procédé qui s'intitule le procédé Haber-Bosh. Cette application met en évidence la nécessité d'une production massive de l'ammoniac. Se pose alors la question de l'optimisation de sa production. L'optimisation entend la satisfaction d'un certain nombre de critère de performances. Typiquement le rendement, le temps de réaction, le coût, et plus récemment des critères dûs à la chimie verte comme réduire les déchets, avoir un minimum de produit toxique... Au cours de cette leçon on va s'intéresser au critère du rendement, et donc voir comment optimiser thermodynamiquement la réaction. On illustrera tout au long sur la synthèse de l'ammoniac.



1 Equilibre et paramètre d'équilibre

1.1 Rappel : évolution vers l'équilibre

Critère d'évolution spontanée d'un système chimique :

$$\Delta_r G d\xi \leq 0 \text{ où } \Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^o}$$

On a alors 3 cas de figures...

- $\Delta_r G < 0$ ie $Q < K^o$: évolution spontanée dans le sens direct
- $\Delta_r G > 0$ ie $Q > K^o$: évolution spontanée dans le sens indirect
- $\Delta_r G = 0$ ie $Q = K^o$: l'équilibre est atteint plus rien ne bouge

On va voir comment le choix des conditions expérimentales nous permet de favoriser la formation des produits. Première question : sur quoi l'expérimentateur peut agir ? On va définir les outils qui nous permettent de quantifier ça

1.2 Notion de variance

Dans un système il existe un certain nombre de paramètres type température, pression, fraction molaire... On les appelle des :

Facteurs d'équilibre : paramètres intensifs dont la variation provoque l'évolution de l'état d'équilibre d'un système

température, fractions molaires des différents composés... température, fractions molaires des différents composés...

Mais est-ce que l'on peut tous les fixer arbitrairement ? Non pas possible ! Ils sont souvent reliés les uns aux autres par le biais des constantes d'équilibres par exemple... Si l'on veut intervenir sur des facteurs il faut 1) vérifier si on peut le faire 2) voir ce que ça change

Par exemple dans le cas d'un équilibre liquide vapeur typiquement celui de l'eau on voit qu'on peut pas fixer arbitrairement la température et la pression parce qu'elles sont reliées : cf diagramme d'état sur slide.

Pour caractériser tout cela on introduit la notion de variance d'un équilibre.

La variance d'un système est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système étudié

On peut formuler ça autrement : nombre de paramètres intensifs minimal qu'il faut fixer pour imposer un état d'équilibre. Ou bien nombre de degrés de libertés intensifs indépendants.

Méthode de calcul

$$v = N - r$$

Où N est le nombre de facteurs d'équilibre et r le nombre de relations entre ces facteurs d'équilibre.

Application à l'équilibre diphasique de l'eau :

Déjà pour un corps pur on a : $d\mu_{\text{pur}} = -S_m dT + V_m dP$, en différentiant simplement l'enthalpie libre molaire (Rappel $G = \sum_i n_i \mu_i$ donc pour un corps pur $G^{\text{pur}}(T, P, n) = n\mu^{\text{pur}}(T, P)$). A température constante $d\mu^{\text{pur}} = V_m dP$. Le volume d'une phase condensée dépendant peu de la pression on peut le confondre avec le volume de l'état standard à P^o , on obtient alors :

$$\mu(T, P) = \mu^o(T) + V_m^o(P - P^o)$$

Or on se rappelle qu'on veut toujours écrire $\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln(a_i)$ donc on identifie l'activité :

$$\ln(a) = \frac{V_m^o P^o}{RT} \left(\frac{P}{P^o} - 1 \right)$$

Dans le cas de l'eau à 300K $V_m^o = 18 \text{ mL/mol}$ ce qui donne le rapport $\frac{V_m^o P^o}{RT} = 10^{-3}$ et pour $P \ll 1000 \text{ bars}$ on peut toujours considérer que $\ln(a) = 0$ et donc $a = 1$.

Pour un état condensé pur :

$$\mu(T, P) = \mu^o(T)$$

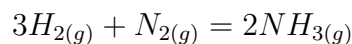
Exemple : Equilibre de l'eau $H_2O_s = H_2O_{(l)}$

- Paramètres intensifs : P, T
- Relations entre eux : $\mu_{H_2O_s} = \mu_{H_2O_{(l)}}$
- Donc la variance vaut $v = 2 - 1 = 1$

Interprétation du diagramme de phase d'un corps pur

Les frontières entre les différentes phases possibles correspondent aux équilibres tels que celui qu'on vient de décrire. On peut ainsi interpréter le fait que la variance est de 1 : cela signifie qu'en fixant la température, on fixe nécessairement la pression, et vice versa. D'où le diagramme.

Pour la synthèse de l'ammoniac



- Facteurs d'équilibre : T, P, p_{NH_3} , p_{N_2} , p_{H_2}

- Relations entre eux : Tout le monde est gazeux donc somme des pressions partielles vaut la pression totale + condition d'équilibre $K^o = \frac{p_{NH_3}^2 p_{O_2}}{p_{H_2}^3 p_{N_2}}$

Ainsi $v = 5 - 3$: on peut jouer sur 3 paramètres différents sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermo du système !!!

Pour résumer ce qu'on a vu dans cette partie : l'état d'équilibre est caractérisé par une égalité. Pour modifier l'état d'équilibre on peut soit modifier K^o soit Q à priori, en jouant sur les facteurs d'équilibres, à condition que la variance du système le permette. Maintenant on va voir comment on peut EFFECTIVEMENT jouer là dessus

2 Modification de la constante de réaction : déplacement d'équilibre

2.1 Loi de Van't Hoff

Au lycée on a vu que la valeur de la constante d'équilibre ne dépendait que de la température. L'idée pour former plus de produit serait de modifier cette constante ! Mais comment ? Maintenant qu'on a tous les outils thermo on peut quantifier cette dépendance.

Par définition K^o est reliée aux fonctions thermodynamiques comme suit :

$$\ln(K^o) = -\frac{\Delta_r G^o}{RT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_r H^o}{T} - \Delta_r S^o \right)$$

Ainsi

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T} \frac{d \Delta_r H^o}{dT} - \frac{\Delta_r H^o}{T^2} - \frac{d \Delta_r S^o}{dT} \right)$$

Or $\frac{d \Delta_r H^o}{dT} = \Delta_r C_p^o$ par définition et $\frac{d \Delta_r S^o}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^o}{T}$

ATTENTION SI IL N'Y A PAS LE TEMPS NE PAS FAIRE LA DEMO, JUSTE DONNER LA RELATION !!! Surtout qu'elle n'apporte rien

Une augmentation de la température résulte en un déplacement de l'équilibre vers la formation des produits pour une réaction endothermique, et dans le sens inverse pour une réaction exothermique

On remarque encore une loi de modération : le système réagit de sorte à s'opposer aux modifications que l'on cherche à lui imposer.

Dissolution de l'acide benzoïque : Vérification de Van't Hoff
[FOSSET P.106]

Matériel

- Acide benzoïque
- Hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L, 0,05 mol/L et $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L (les préparer si il faut)
- Rouge neutre
- 2 bains thermostatés
- 1 bain de glace
- Un thermomètre

Protocole

- Dans un bain thermostaté à 50 degrés, un bain à 25 degrés, et un bain de glace à 0 degrés, dissoudre jusqu'à saturation de l'acide benzoïque. Attendre au moins 30 minutes surtout pour être à peu près certain que l'état maximal de saturation a été atteint. Une astuce pour les solutions à hautes températures est de d'abord mettre comme commande une température un peu plus haute puis de redescendre.
- Mesurer la température avec un thermocouple
- Tarer le poids du bécher propre et sec puis le placer sous l'entonnoir
- Pour les solutions chaudes filtrer à plusieurs reprises à travers un coton bien tassé, en ayant chauffé l'entonnoir avec un décapeur pour éviter une recristallisation due à une diminution de température. Dans le bécher ce n'est pas grave si un peu de solide se reforme car il sera titré aussi : on ne fausse pas la quantité d'acide.
- Pour les solutions froides filtrer à travers un filtre dans un entonnoir
- On récupère entre 20 et 25 mL de la solution saturée ainsi filtrée
- On pèse le bécher et on obtient la masse totale de liquide m_{liq}

- Titrer chacune des solutions par de la soude en utilisant quelques gouttes de rouge neutre comme indicateur coloré. Il est rouge/rose pâle en milieu acide et devient jaune en milieu basique.
 - 50 et 35 degrés titrées avec une solution de soude 0,1 mol/L, les volumes équivalents sont attendus à 16 mL et 6 mL
 - Température ambiante titrée avec une solution à 0,05 mol/L, les volumes équivalents sont attendus à 10 mL
 - La plus froide titrée avec une solution à 0,02 mol/L, les volumes équivalents sont attendus à 17 mL
- On en déduit la quantité d'acide benzoïque initialement présente dans le bécher : $n_{AH} = V_{eq}C_{soude}$ ce qui nous permet de déduire la masse d'acide benzoïque $m_{AH} = n_{AH}M_{AH}$ avec la masse molaire qui vaut 122,12 g/mol or on connaît m_{liq} on en déduit le volume d'eau titré $V_{eau} = (m_{liq} - m_{AH})/(\rho_{eau})$ où $\rho_{eau} = 1g.mL^{-1}$

Application à l'ammoniac :

Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(NH_3) = -92,2 kJ/mol$ à 298K. La réaction est exothermique et est favorisée à basse température... Mais attention il y a un compromis à faire avec l'aspect cinétique : l'équilibre thermo est favorable mais la réaction se fait lentement. Industriellement on la fait donc à haute température (400 degrés).

2.2 Rupture d'équilibre

A mettre en conclusion si y a pas le temps : possibilité de rupture d'équilibre. Remarque : on a tout fait dans l'hypothèse où lors de la perturbation du système par l'expérimentateur, on avait évolution du système vers un état d'équilibre DU MEME SYSTEME PHYSICO CHIMIQUE. Attention parce que si on a évolution vers un état d'équilibre d'un système physico chimique différent on parle de rupture d'équilibre. C'est le cas par exemple lorsqu'on parle de dissolution comme avec l'acide benzoïque. Interprétation de la rupture avec la variance.

3 Modification du quotient réactionnel

Dans la formulation de l'équilibre la première chose sur laquelle il semble aisé de jouer est le quotient réactionnel qui dépend des activités des réactifs et des produits. Le principe général est le suivant : On perturbe la composition du système à l'équilibre, on décale ainsi le Q_r sur notre axe et comme le système cherche TOUJOURS à évoluer de sorte à vérifier $Q_r = K^\circ(T)$. Maintenant la question c'est comment modifier la composition du système pour effectivement faire évoluer la réaction dans le sens de la formation de produit ?

On va voir comment jouent chacun des paramètres d'étude de synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch et essayer de justifier les choix expérimentaux faits.

3.1 Influence de la pression

On s'intéresse à un équilibre qui implique des gaz or l'activité d'un gaz s'exprime $a = \frac{p_i}{p^o} = x_i \frac{p_{tot}}{p^o}$ ainsi le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_r = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}} \left(\frac{p^o}{p_{tot}} \right)^2$$

A composition fixée (fractions molaires fixées) le quotient réactionnel est inversement proportionnel à la pression totale du milieu. Donc pour un état d'équilibre à composition fixée, si on augmente la pression, Q_r diminue. Pour atteindre un nouvel état d'équilibre Q_r doit augmenter à nouveau pour revenir à K^o et donc la fraction molaire d'ammoniac augmente à nouveau.

La formation de l'ammoniac est favorisée à haute pression.

D'où l'intérêt industriellement de se mettre à haute pression : la synthèse industrielle de l'ammoniac se fait à 200 atm.

Illustration/simulation

On écrit le tableau d'avancement on exprime la constante de réaction en fonction de l'avancement final puis du taux d'avancement $\alpha = \frac{x_i}{x_{i_{max}}}$ on a à l'équilibre :

$$Q_{r,eq} = K^o(T) = \frac{16}{27} \frac{\alpha^2(2-\alpha)^2}{(1-\alpha)^4} ()^2$$

On trace α en fonction de P

Illustration expérimentale

VIDEO GAZ ROUX

Une seringue scellée contient du dioxyde d'azote de couleur brune ainsi que du peroxyde de diazote incolore en équilibre selon la réaction $2NO_{2(g)} = N_2O_{4(g)}$. Si on comprime la seringue on voit le gaz brunir car la concentration augmente (hors-équilibre) puis elle se décolore légèrement (nouvel état d'équilibre). En fait on a augmenté la pression donc on a favorisé la production de peroxyde de diazote incolore.

Le Chatelier : à température fixée, une augmentation de la pression totale déplace un équilibre dans le sens de diminution de la quantité de matière dans la phase gazeuse et inversement.

3.2 Modification de la composition du système

La variance vaut 3 donc on peut jouer sur d'autres paramètres que la pression ! Exemple avec le procédé Haber Bosch : système pour retirer l'ammoniac au fur et à mesure

Autre exemple pour augmenter le rendement d'une estérification :

Application à l'estérification

$$Q = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]}$$

Ainsi on observe qu'en retirant l'eau au fur et à mesure on diminue Q donc on s'éloigne à nouveau de K et hop c'est reparti on forme plus de produit.

En live : j'ai déjà fait en préparation le montage à reflux et le Dean Stark, déjà titré le résultat du montage à reflux et trouvé le rendement. En live je présente le Dean Stark sur ma paillasse pour expliquer le principe, je titre le résultat (déjà prêt normalement) par la soude à 4 mol/L (METTRE DES GANTS)

Estérification avec et sans Dean Stark

Matériel

- Réfrigérant x2
- Dean Stark
- Ballon de 50 mL monocol x2
- Agitateur magnétique x2
- Erlenmeyer x2

Produits

- Cyclohexane
- Solution de phénophtaléine ou rouge neutre pour le dosage acido-basique
- Solution de soude à 1 mol/L et 5 mol/L
- Ethanol absolu
- Acide sulfurique concentré/pur (catalyseur)
- Acide éthanoïque glacial

Protocole

[CF PROTOCOLE SUR ZOTERO "L'ESTÉRIFICATION UNE RÉACTION ÉQUILIBRÉE"]

Exploitation

Maintenant on veut savoir ce qu'on a produit. Pour cela on va doser l'acide acétique pour trouver combien on en a consommé.

Il se trouve qu'il reste de l'acide sulfurique car en tant que catalyseur il a été regeneré. Donc si on fait un dosage acido-basique il va être dosé aussi. Il faut donc connaître exactement sa concentration pour connaître le nombre de moles que contient le milieu réactionnel.

On commence donc par doser l'acide sulfurique concentré pour connaître sa concentration :

- 0,5 mL d'acide sulfurique, on ajoute de l'eau
- On titre par de la soude à 1 mol/L
- Volume équivalent attendu à 17 mL environ
- On en déduit la concentration C_{H^+} puis la quantité initiale d'acide sulfurique introduite dans le milieu réactionnel $n_{H^+0} = C_{H^+}V_{H^+}$ avec le volume $V_{H^+} = 0,5\text{mL}$.

On obtient $n_{H^+0} = 0,0164\text{mol}$

Maintenant on veut déterminer le rendement donc on veut la quantité d'acide acétique consommée.

Montage sans Dean Stark

- On titre l'ensemble du contenu du ballon par de la soude à 2 mol/L, en ajoutant quelques gouttes de phénophtaléine ou de rouge neutre (très peu car c'est une espèce acido-basique donc elle participe à la réaction aussi...)
- Le volume équivalent est attendu autour de 30 mL

On en déduit la quantité d'acide totale $n_{acide} = 0,0600$ puis la quantité d'acide acétique titrée $n_{acet} = n_{acide} - n_{H^+} = n_{acide} - n_{H^+0} = 0,0600 - 0,017 = 0,047$.

On en déduit le rendement :

$$\eta = \frac{n_{acet0} - n_{acet}}{n_{acet0}} = 0,7$$

Montage avec Dean Stark

- Rq : on a à priori un milieu orga voir biphasique si il reste de l'eau, comme on a introduit du cyclohexane
- On titre l'ensemble du contenu du ballon par de la soude à 4 mol/L, avec de la phiphi. Le volume équivalent est attendu à 9 mL

On en déduit la quantité d'acide totale $n_{acide} = 0,0300$ puis la quantité d'acide acétique titrée $n_{acet} = n_{acide} - n_{H^+} = n_{acide} - n_{H^+0} = 0,02$.

On en déduit le rendement :

$$\eta = \frac{n_{acet0} - n_{acet}}{n_{acet0}} = 0,88$$

Conclusion de cette partie : La mise en défaut d'un produit ou la mise en excès d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens qui favorise la formation du produit désiré. Remarque générale sur les lois de modération : le système réagi de sorte à s'opposer aux modifications qu'on veut lui imposer.

4 Conclusion

5 Remarques et questions

- Démo de Van't Hoff

On commence par démontrer Gibbs Helmholtz :

$G = H - TS$

Or par relation de Maxwell (ou identités thermos) $S = -\frac{\partial G}{\partial T}_P$

D'où $G = H + T\frac{\partial G}{\partial T}_P$

Donc $H = G - T\frac{\partial G}{\partial T}_P$

D'où

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

On peut en déduire, dans les conditions standards, où la pression est fixée :

$$\frac{d(\Delta_r G^\circ/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

En écrivant $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ(T))$ on obtient Van't Hoff sans probz.

- Influence de la température sur la vitesse : loi d'Arrhénius
- Optimisation cinétique : Augmenter la température + catalyseur

- Attention de bien revenir sur la notion de variance tout le long
- Ca veut dire quoi haute et basse température ? Température d'inversion à laquelle $\Delta_r G^\circ = 0$
- Formule générale pour la variance : règle de Gibbs : $V = 2 + N - \phi - r$, N nombre de composés, r nombre de réactions chimiques, ϕ nombre de phases.
- Démonstration du critère d'évolution