

LC 24 : Optimisation d'un procédé chimique

Niveau : CPGE (PSI)

Pré-Requis :

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

Biblio :

- <http://physiquepcsimoreggia.hautetfort.com/media/02/01/1497627418.pdf>
- http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Grenoble_1112/gauchard_pierre_alexis/gauchard_pierre_alexis_p11/gauchard_pierre_alexis_p11.pdf
- <http://sbeccompany.fr/sciences/chimie/cours/L2/thermo/thermo5.pdf>
- <http://dlecorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2018/08/ds1corrigePCSI.pdf>
- http://pt.physique.free.fr/data/cours/3_ADS_Unite_synthese_indus.pdf
- <https://physique-pt-cluny.monsite-orange.fr/file/bdfaa27e8950c1c08f021d26f06d86a9.pdf>
- https://books.google.fr/books?id=VEcBjzHvnWAC&pg=PP8&dq=catalyseur+synth%C3%A8se+ammoniac&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKewimvoCnhK_pAhWr4IUkHcgEDQYQ6AEIKDAA#v=onepage&q=catalyseur%20synth%C3%A8se%20ammoniac&f=false
- 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.

Introduction :

L'optimisation est un concept crucial en chimie. En effet, lorsqu'un chimiste souhaite synthétiser un produit chimique, il cherche à se placer dans des conditions expérimentales optimales permettant la réaction. Une optimisation regroupe plusieurs objectifs : Elle consiste d'abord en l'obtention d'un meilleur rendement (ie à maximiser la quantité de produit obtenu à partir d'une quantité donnée de réactifs), mais aussi de :

- Rester dans des conditions physiquement, techniquement et financièrement réalisables □ Il faut se placer dans des conditions compatibles avec les moyens industriels.
- Minimiser la formation de produits secondaires indésirables (par ex : produits polluants)

Optimisation = enjeu essentiel.

Dans cette leçon, on va s'intéresser à la synthèse de l'ammoniac.

L'ammoniac est un élément essentiel à l'industrie des engrais, d'explosifs et de carburants. C'est un produit d'intérêt majeur pour l'industrie chimique.

Sa synthèse se fait aujourd'hui essentiellement selon le procédé dit « Haber-Bosch » à partir de la réaction d'équation : $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
(dont la conception a valu 2 prix Nobel en 1918 et 1931 de par son importance)

Ce procédé fonctionne sous une pression d'environ **200 bars** et à une température d'environ **500°C**.

On va ainsi déterminer pourquoi de tels paramètres ont été choisis, en quoi ils optimisent la synthèse de l'ammoniac ?

I- Equilibre chimique et variance

1) Caractérisation de l'équilibre

On s'intéresse à l'équilibre d'une réaction cad lorsque les quantités des constituants ne varient plus.

Un équilibre chimique est entièrement décrit par la valeur de tous les paramètres intensifs qui caractérisent 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). On remarquera que s'il existe une phase gazeuse, les pressions partielles des gaz sont liées aux fractions molaires en phase gazeuse et à la pression totale.

Pour optimiser une synthèse, 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 la synthèse ?

L'étude des équilibres chimiques montre que, pour un système donné, l'opérateur n'a qu'un choix limité de paramètres intensifs indépendants.

Ce qui nous amène à définir **la variance** :

La variance est le nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur 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 physico-chimique.

La méthode de détermination de la variance est d'identifier les paramètres intensifs nécessaires à la description complète du système. Appelons X le nombre de ces variables. Il faut ensuite dénombrer le nombre de relations existant entre ces paramètres intensifs. Ces relations sont dues soit à l'existence de constantes d'équilibres (γ compris les équilibres de phase), soit de relations issues des compositions des phases.

On a donc : $v = X - Y$

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

Soit l'équilibre $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

Nombre de paramètres intensifs :

- Température T

- Pression $P \Rightarrow X = 5$
- 3 pressions partielles : P_{N_2} , P_{H_2} et P_{NH_3}

Nombre de relations les reliant :

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

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

La notion de variance permet d'identifier le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut fixer pour optimiser son procédé.

2) Déplacement et rupture d'équilibre

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

Cela nous amène à évoquer le déplacement et la rupture d'un équilibre.

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 de nature dans l'état final : il y a eu **rupture d'équilibre**.

Ainsi, en vue d'optimiser une synthèse, l'expérimentateur va chercher à déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la gauche en agissant sur un des paramètres intensifs suivants : pression, température, fraction d'un des constituants.

Remarque : Un déplacement d'équilibre n'est possible que si le système est au moins divariant ($\nu \geq 2$) . Monovariant est insuffisant : Si on ne change qu'un seul paramètre intensif en laissant tous les autres constants, alors on rompt nécessairement l'équilibre. La modification d'un paramètre nécessite forcément d'en modifier aussi un deuxième.

Exemple de rupture d'équilibre

L'équilibre suivant est réalisé : $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$

Calcul de la variance :

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

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

$$\Rightarrow \nu = 2 - 1 = 1 \quad \text{Le système est monovariant}$$

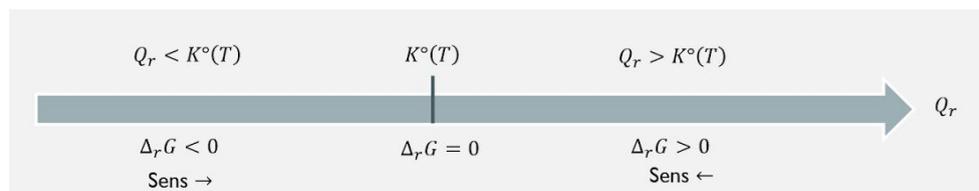
Si l'on modifie la température en laissant tous les autres paramètres intensifs constants, on rompt l'équilibre. Si l'on veut modifier la température, il faut aussi modifier la pression pour conserver l'équilibre.

Rappel sur l'évolution d'un 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)



A l'équilibre, si on fixe le bon nombre de paramètres, on a $Q_r = K^\circ(T)$, mais que se passe-t-il si on modifie un des paramètres intensifs ?

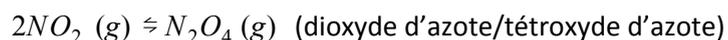
Le sens de déplacement souhaité est le sens direct ($Q_r < K^\circ(T)$) ou indirect ($Q_r > K^\circ(T)$). La modification doit provoquer l'inégalité recherchée, soit en jouant sur Q_r , soit en jouant sur $K^\circ(T)$.

II- Optimisation thermodynamique

1) Modification du quotient réactionnel

a) Influence de la pression

Manip : Équilibre entre NO_2 (g) et N_2O_4 (g)

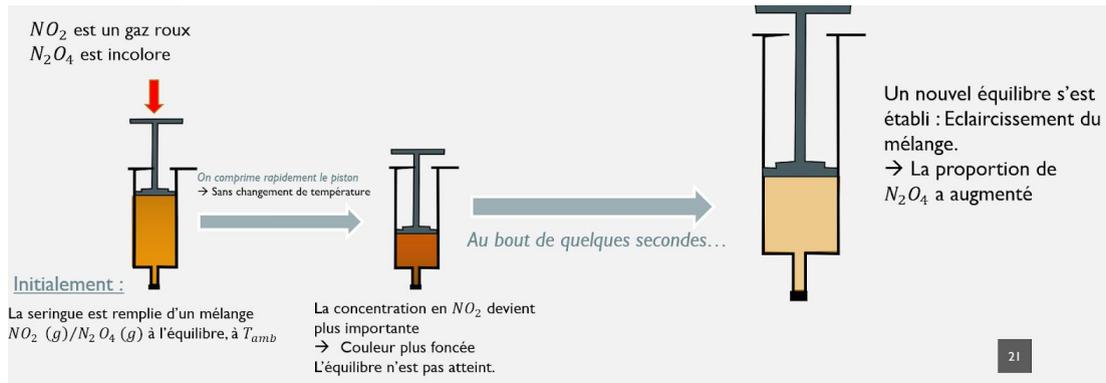


Le dioxyde d'azote est un gaz roux alors que le dimère N_2O_4 est incolore. Par simple observation de la couleur du mélange, on va pouvoir illustrer les lois de déplacement d'équilibre.

Au préalable, on a généré du NO_2 à l'aide d'acide nitrique et de cuivre (pas décrite ici : Cf LC22).

On part d'une seringue remplie d'un mélange NO_2 (g) et N_2O_4 (g) à l'équilibre, à T_{amb} .

On va observer l'influence d'une variation de pression sur cet équilibre : ainsi on comprime rapidement le piston de façon à pouvoir considérer que la température reste constante.



On doit attendre quelques secondes afin que l'équilibre s'établisse : éclaircissement du mélange. Cela signifie que la proportion de $N_2O_4(g)$ a augmenté (gaz incolore)
→ L'augmentation de pression semble avoir été favorable à la production de N_2O_4 .

Preuve par le calcul avec le quotient réactionnel :

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

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

$$K^\circ(T) = \frac{a(N_2O_4)}{a(NO_2)^2} = \frac{\frac{P_{N_2O_4}}{P^\circ}}{\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2} = \frac{x_{N_2O_4}}{(x)^2} \frac{P^\circ}{P_{\acute{e}q}}$$

On augmente la pression : $P > P_{\acute{e}q}$

On a maintenant :

$$Q_r = \frac{x_{N_2O_4}}{(x)^2} \frac{P^\circ}{P} \Rightarrow Q_r < K^\circ(T) \square \text{ Evolution dans le sens direct}$$

Après perturbation, on a diminution du quotient réactionnel. Le système évolue donc dans le sens direct (production de N_2O_4) de façon à atteindre de nouveau la constante d'équilibre.

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 moles de composés gazeux du système. (ie dans le sens qui consomme de la matière en phase gazeuse.)

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 réaction consomme du gaz ($\Delta_r \nu_{gaz} = -2$) : elle sera donc favorisée thermodynamiquement à haute pression.

On définit le rendement tel que : $\rho = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{\xi}{n_0}$, ξ_{max} est l'avancement si la réaction avait été totale (ie n_0 dans le tableau)

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

On réécrit le tableau en fonction de ρ .

A l'aide du tableau :

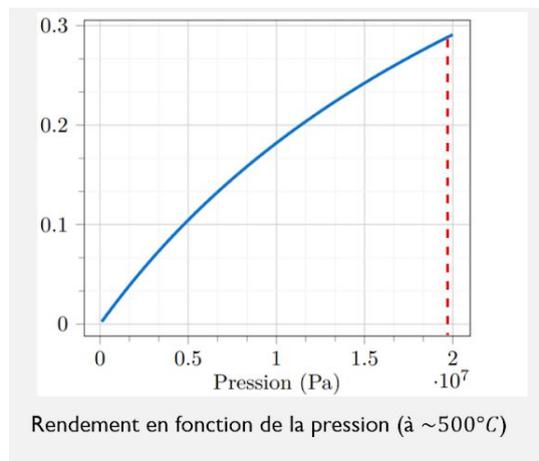
$$Q_r = \frac{a(NH_3)^2}{a(N_2).a(NH_3)^3} = \frac{n^2}{n.n^3} \left(n_{tot} \frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

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

A l'équilibre, $Q_r = K^\circ(T)$ et $\rho = \rho_{\text{éq}}$ d'où : $K^\circ(T) = \frac{16 \rho_{\text{éq}}^2 (2-\rho_{\text{éq}}^2)}{27 (1-\rho_{\text{éq}})^4} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$

Avec $K^\circ(T) \approx 1,18 \cdot 10^{-5}$ à $T \approx 500^\circ C$ (On a vu que la synthèse de l'ammoniac était réalisée aux alentours de $500^\circ C$ c'est pourquoi on a pris le $K^\circ(T)$ correspondant ; on verra par la suite pourquoi ce choix de température)

On peut ainsi tracer l'évolution du rendement à l'équilibre $\rho_{\text{éq}}$ en fonction de la pression opératoire P :



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

Le rendement augmente bien avec la pression comme prédit par le principe de modération.
A 200 bar, le rendement vaut : $\sim 30\%$

b) Influence de la composition

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)

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

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 stœchiométriques)

(pour calcul détaillé voir : Chimie tout-en-un PC|PC*, Dunod, 2014, p 123)

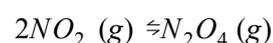
En outre, pour modifier Q_r , on peut penser à extraire des produits du mélange réactionnel (ex : en chimie organique avec le Dean Stark)

2) Modification de la constante d'équilibre

On rappelle que la constante d'équilibre ne dépend que de la température !

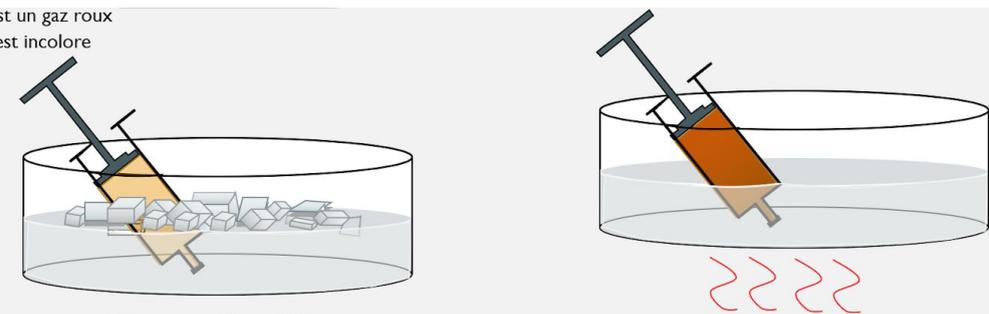
On va donc maintenant étudier l'influence de T sans modifier la pression.

Manip : Équilibre entre $NO_2(g)$ et $N_2O_4(g)$



Comme précédemment, initialement, la seringue est remplie d'un mélange $NO_2(g)$ et $N_2O_4(g)$ à l'équilibre, à T_{amb} .

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 la réaction de décomposition : $N_2O_4(g) \rightarrow NO_2(g)$, on a $\Delta_r H^\circ = 75,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ d'où endothermique.

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

Rappel : 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

(Note : on peut aller assez vite sur la loi de VAN'T HOFF, car on considère que c'est déjà vu pour les élèves)

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

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

Données thermodynamiques à 298 K

$$\Delta_r H^\circ = -92,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0 \quad \Rightarrow \quad \text{La réaction est exothermique}$$

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 $T = 191^\circ\text{C}$

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 500°C , on peut donc s'interroger sur les motivations qui poussent un industriel à se placer dans des conditions thermodynamiques si défavorables.

Il faut également prendre en compte la cinétique!!

III- Optimisation cinétique

1) Influence de la température

Rappel : Loi D'ARRHENIUS

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

k : cste de vitesse

A : facteur préexponentiel

E_a : énergie d'activation en kJ/mol

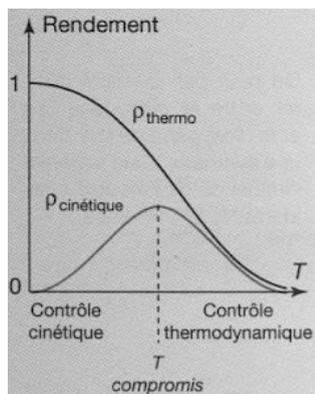
R : cste des GP en J/K/mol

Elle montre que, généralement, la vitesse de réaction est une fonction croissante de la température.

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

C'est le cas de la cinétique de la réaction de synthèse de l'ammoniac. À basse température, alors que la réaction de synthèse est thermodynamiquement favorisée, la cinétique est si lente que la réaction est très peu observée. On favorise donc les hautes températures.

Le choix industriel de se placer à haute température est donc le fruit d'un compromis entre rendement thermodynamique amélioré à basse température et cinétique chimique.



2) Ajout d'un catalyseur

L'utilisation d'un catalyseur est également fondamentale dans l'accélération de la cinétique de la réaction.

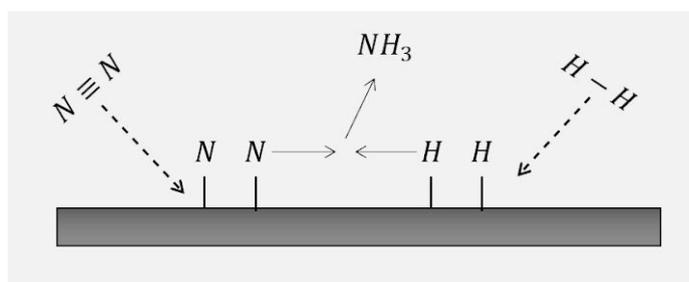
Rappel : Définition d'un catalyseur

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

La rupture des liaisons $N \equiv N$ et $H-H$ pour former des atomes réactifs nécessite une très grande énergie (surtout la triple liaison d'un diazote).

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



On a une diffusion des réactifs vers le catalyseur puis une adsorption sur les sites actifs. Cela facilite la rupture des liaisons ce qui diminue l'énergie d'activation et ainsi augmente la vitesse la réaction.

Conclusion :

On a pu voir dans cette leçon qu'il existe de nombreux modes d'optimisation possibles de par la modification des paramètres intensifs du système. De plus, on a pu constater qu'il était très compliqué de remplir tous les critères d'optimisation et qu'il était donc nécessaire de faire des compromis (notamment entre thermodynamique et cinétique).

Pour revenir au procédé Haber Bosch, celui-ci a représenté une grande révolution dans le monde de la chimie industrielle, notamment pour la fabrication d'engrais, et les choix des différents paramètres ont permis une production rentable : la production mondiale s'élève environ à 171.10^6 t/an et ce grâce à tous les procédés d'optimisation mis en place.

Questions et remarques :

-Savoir écrire les structures de Lewis de N_2O_4 et NO_2 .

-Savoir comment on forme le NO_2 : voir dans le BUP 879, dec 2005 p 1173 tout est décrit !!

-Comment vous savez qu'on forme NO et pas NO_2 ? Proposer une expérience?

On récupère grâce à un tube à essai les gaz produits et on sait que NO gaz incolore, alors que NO_2 est un gaz roux.

-Plusieurs questions sur ce qu'est une enthalpie standard ? Qu'est ce qu'un pH standard ? que signifie standard ? Qu'est ce qu'un corps pur ?

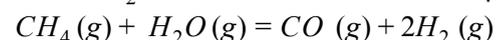
-D'autres exemples de catalyses hétérogènes ?

Nickel de Sabatier (pour l'hydrogénation des alcanes)

Pot catalytique (dans les voitures)

-Dans la synthèse de l'ammoniac comment on obtient les réactifs ?

□ Pour H_2 : On utilise du méthane + vapeur d'eau



□ Pour N_2 : On en trouve dans l'air

- L'inversion de l'équilibre ($K^\circ(T) = 1$) est réalisé à $T = 191^\circ\text{C}$? Comment on aurait pu la calculer nous-même ?

Avec la formule : $K^\circ(T) = 1 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ sachant qu'on a $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

-Attention de ne pas rendre cette leçon trop en mode « physique »!