

Optimisation d'un procédé chimique

Table des matières

I Un exemple industriel : la synthèse l'ammoniac	2
I.1 L'ammoniac : un composé azoté	2
I.2 Principe général de la synthèse de l'ammoniac	2
II Optimisation industrielle et lois de déplacement des équilibres	3
II.1 Méthode générale d'étude	3
a Qualitative : principe historique de modération	3
b Quantitative : constante d'équilibre et quotient réactionnel (rappel)	3
II.2 Influence de la température	5
a Aspect qualitatif (loi qualitative de Van't Hoff)	5
b Aspect quantitatif - Loi de modération de Van't Hoff	5
II.3 Influence de la pression	6
a Aspect qualitatif (loi qualitative de Le Châtelier)	6
b Aspect quantitatif	6
II.4 Influence de l'ajout d'un constituant	7
a Ajout d'un constituant inactif	7
b Ajout d'un constituant actif	8
II.5 Influence des proportions de réactifs utilisés	10

La synthèse chimique est le processus par lequel on obtient de nombreuses substances importantes pour la vie quotidienne (médicaments, arômes...) ou l'industrie (dihydrogène, éthanol, ammoniac...).

Afin d'optimiser une synthèse industrielle, il est possible d'agir :

- **sur les facteurs cinétiques** pour augmenter la vitesse de réaction :
 - en augmentant la température¹ ;
 - en ajoutant un catalyseur ;
- **sur les facteurs thermodynamiques** pour augmenter le rendement de la réaction :
 - en modifiant les paramètres physiques P et T ;
 - en ajoutant/prélevant des composés actifs ou inactifs ;
 - en modifiant la proportion des réactifs.

On notera qu'il est souvent nécessaire de trouver un compromis afin de favoriser la réaction principale par rapport aux réactions parasites.

Nous nous intéresserons principalement aux facteurs thermodynamiques dans ce chapitre.

1. On rappelle que la constante d'une réaction $k(T)$ est une fonction croissante de la température T d'après la loi d'Arrhénius : $k(T) = A \exp(-E_a/k_B T)$.

I Un exemple industriel : la synthèse l'ammoniac

I.1 L'ammoniac : un composé azoté

L'azote est un élément essentiel 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% de la production annuelle mondiale, qui dépasse les 100 millions de tonnes, est consommée par l'industrie des engrais.



Unité de production d'ammoniac

I.2 Principe général de la synthèse de l'ammoniac

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 :



Le principe de la synthèse industrielle dite de Haber-Bosch, finalisé en 1913, est illustré sur le schéma simplifié ci-dessous (source wikipedia).

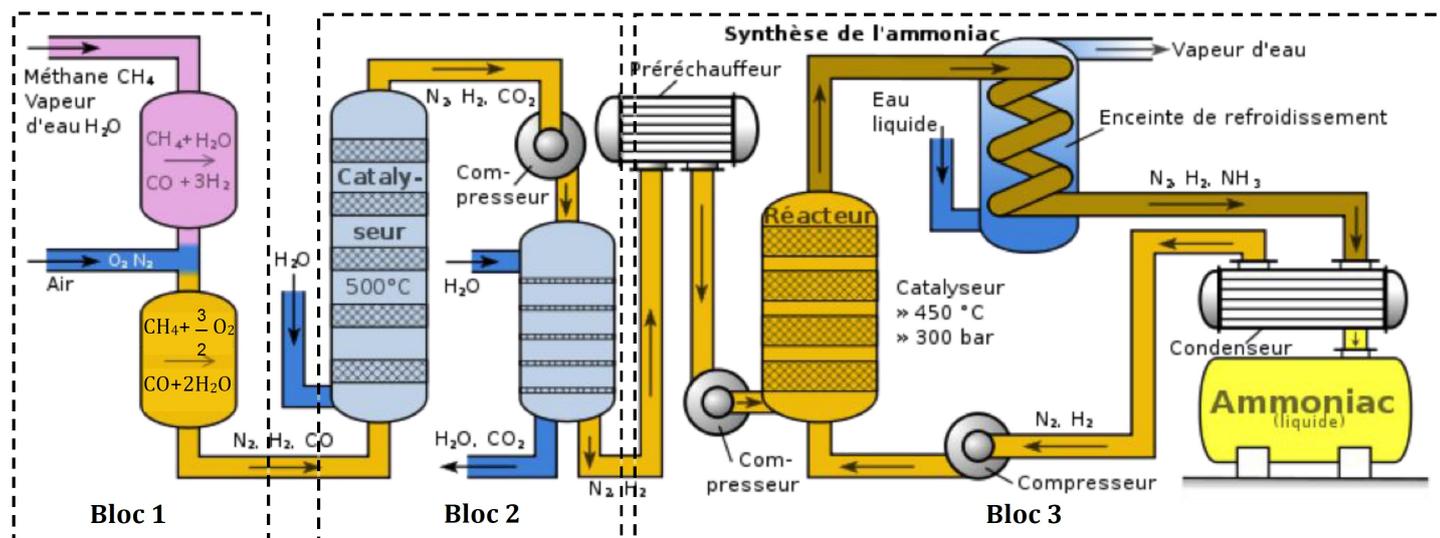


FIGURE 1 – Procédé de Haber-Bosch de la synthèse de l'ammoniac. Cette synthèse peut se décomposer en trois grandes étapes : production initiale de dihydrogène par reformage (Bloc 1), purification du mélange (Bloc 2) et boucle de synthèse de l'ammoniac (Bloc 3).

L'analyse des paramètres expérimentaux (température, pression...) choisis pour réaliser l'expérience sera faite en TD.

II Optimisation industrielle et lois de déplacement des équilibres

II.1 Méthode générale d'étude

a Qualitative : principe historique de modération

En 1888, Le Châtelier posa le principe général de modération² permettant de prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre chimique suite à une perturbation d'un paramètre physico-chimique intensif (température T , pression P , fraction molaire du composé i x_i) ou extensif (volume V , quantité de matière du composé i n_i) appelés par la suite *facteurs d'équilibre*.

Principe de modération

Toute modification d'un paramètre physico-chimique de l'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, c'est-à-dire en modérant les effets.

b Quantitative : constante d'équilibre et quotient réactionnel (rappel)

- **Cas 1 : modification de la température**

Si la perturbation consiste en une modification de la température, il y a modification de la constante d'équilibre. La valeur de cette constante permet de déduire le sens d'évolution. Par exemple, si celle-ci augmente, la réaction se fait mieux et il y a déplacement dans le sens $\xrightarrow{1}$.

- **Cas 2 : modification d'un paramètre (pression ou composition) à température fixée³**

La constante d'équilibre K^0 ne varie pas et on utilise la méthode du quotient réactionnel démontrée au chapitre précédent à partir de la condition $\Delta_r G d\xi \leq 0$.

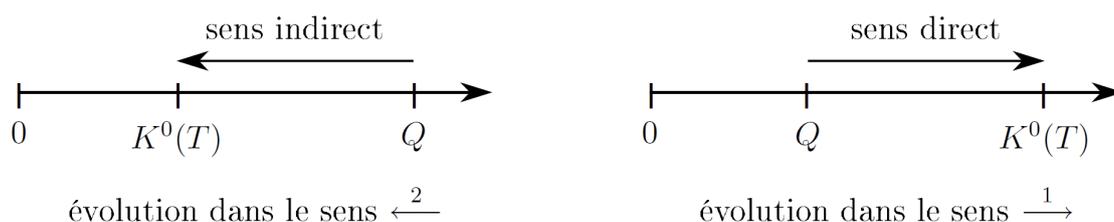
Or $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_r) = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^0}\right)$, donc :

$$Q_r < K^0 \Rightarrow \text{évolution dans le sens direct } \xrightarrow{1} \Rightarrow Q_r \nearrow$$

$$Q_r > K^0 \Rightarrow \text{évolution dans le sens indirect } \xleftarrow{2} \Rightarrow Q_r \searrow$$

Propriété

Un système hors équilibre évolue spontanément de manière à ce que Q_r évolue jusqu'à atteindre la valeur de $K^0(T)$.



2. On notera que la loi de Lenz vue en induction correspond également à une loi de modération.

3. On notera que la méthode de comparaison de K^0 et Q_r reste utilisable dans le cas d'une variation de température, mais celle-ci est moins aisée à appliquer puisque $K^0(T)$ varie dans ce cas.

Principe général de détermination du sens du déplacement d'équilibre à l'aide d'un schéma bloc (analogie avec le calcul de la température de flamme) :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad \underbrace{=}_{\text{cas des gaz}} \quad \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{x_i P}{P^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i P}{n_{\text{tot gaz}} P^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i R T}{V P^0} \right)^{\nu_i}$$

La méthode d'étude consiste à prédire le sens de variation de Q_r lors de la variation de pression ou de l'ajout du constituant (le reste restant constant) à partir de l'expression la plus adaptée :

On en déduit le sens d'évolution sachant que la température reste constante et que $K^0(T)$ est donc fixé.

Remarque

- On cherchera toujours à interpréter le résultat obtenu en terme de modération, afin de vérifier la cohérence (attention : il existe des exceptions à la règle!).
- Attention, afin de déterminer l'état d'équilibre final, il faudra toujours compléter le raisonnement précédent avec un tableau d'avancement.

Transition : Dans la suite du cours, nous nous intéresserons à la modification d'un paramètre, tous les autres étant fixés.

II.2 Influence de la température

a Aspect qualitatif (loi qualitative de Van't Hoff)

Propriété

Le principe de modération, appliqué à une élévation de température (les autres facteurs d'équilibre n'étant pas modifiés), prévoit un déplacement dans le sens d'une absorption d'énergie thermique, c'est-à-dire le sens endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$).

Ainsi, il faut par exemple faire chauffer⁴ de l'eau dans une casserole pour atteindre l'ébullition ou chauffer un glaçon pour le faire fondre. Au contraire, il faudra refroidir pour favoriser une réaction exothermique ($\Delta_r H^0 > 0$)! Pour une réaction athermique ($\Delta_r H^0 = 0$), la température n'influence pas l'équilibre.

b Aspect quantitatif - Loi de modération de Van't Hoff

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la valeur de la constante de réaction K^0 était directement liée au quotient de réaction à l'équilibre de sorte que :

- $K^0 \gg 1 \Rightarrow$ réaction favorisée dans le sens $\xrightarrow{1}$
- $K^0 \ll 1 \Rightarrow$ réaction favorisée dans le sens $\xleftarrow{2}$, donc très peu avancée dans le sens $\xrightarrow{1}$
- $K^0 \simeq 1 \Rightarrow$ réaction équilibrée

Par ailleurs, nous avons montré que les variations de la constante de réaction avec la température étaient données par la **relation de Van't Hoff** :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

de sorte que si $\Delta_r H^0 > 0$, K^0 est une fonction croissante de T . Le passage de T_1 à $T_2 > T_1$ impose une modification des activités dans le sens de formation des produits (sens direct) pour vérifier $K^0(T_2) > K^0(T_1)$.

Loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow \begin{cases} T \nearrow \text{ et } \Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow K^0 \nearrow \Rightarrow \text{déplacement d'équilibre } \xrightarrow{1} \\ T \nearrow \text{ et } \Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow K^0 \searrow \Rightarrow \text{déplacement d'équilibre } \xleftarrow{2} \\ T \nearrow \text{ et } \Delta_r H^0 = 0 \Rightarrow K^0 \rightarrow \Rightarrow \text{pas de déplacement d'éq.} \end{cases}$$

Exemple

* On considère la réaction d'oxydation du zinc en présence de dioxygène :



Déterminer l'effet d'une augmentation de température à pression constante.

4. On notera que les effets thermodynamiques et cinétiques vont dans le même sens puisqu'une élévation favorisent tous deux la réaction.

II.3 Influence de la pression

a Aspect qualitatif (loi qualitative de Le Châtelier)

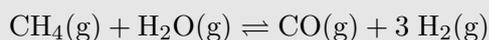
Propriété

Les autres paramètres étant fixés, une élévation de pression, c'est-à-dire une augmentation de l'interaction des molécules gazeuses, provoque un déplacement dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz.

b Aspect quantitatif

Exemple

★ On considère la réaction d'obtention du dihydrogène à partir du méthane :



Déterminer l'effet d'une augmentation de pression à température constante.

II.4 Influence de l'ajout d'un constituant

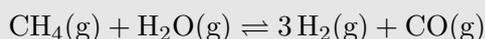
Dans cette partie, nous ne démontrerons pas de propriétés générales. Nous déterminerons l'influence de l'ajout d'un constituant dans différents cas, à l'aide d'exemples.

a Ajout d'un constituant inactif

Exemple

★ *Ajout isobare et isotherme d'un constituant inactif gazeux.*

Soit l'équilibre en phase gazeuse :



Déterminer l'effet de l'ajout de $\text{N}_2(\text{g})$ à pression et température constantes. Attention, le lien avec le principe de modération n'est pas évident ici^a.

^a. Lien avec le principe de modération : L'ajout d'un gaz inerte, à pression totale constante est équivalent pour les constituants du système à une diminution de "leur" pression totale. Cela revient donc à diminuer la pression totale, et on se ramène donc à la loi qualitative de Le Châtelier : il y a évolution dans le sens de la formation de gaz.

b Ajout d'un constituant actifExemple

★ *Ajout isotherme d'un soluté actif en phase aqueuse.*

Soit l'équilibre en phase aqueuse :

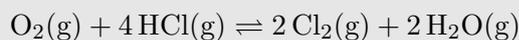


Déterminer l'effet de l'ajout de $\text{H}^+(\text{aq})$ à température constante. On fera le lien avec le principe de modération.

Exemple

★ *Ajout isochore et isotherme d'un constituant actif gazeux.*

Soit l'équilibre en phase gazeuse :



Déterminer l'effet de l'ajout de $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{HCl}(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$ ou $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à volume et température constants. On fera le lien avec le principe de modération.

Exemple

★ *Ajout isobare et isotherme d'un constituant actif gazeux.*



Soit l'équilibre en phase gazeuse :



Déterminer l'effet de l'ajout de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ ou $\text{CO}(\text{g})$ à température et pression constantes. On fera le lien avec le principe de modération.

II.5 Influence des proportions de réactifs utilisés

Prenons l'exemple de la réaction de synthèse de l'eau afin d'illustrer le fait qu'il est possible de jouer sur les proportions des réactifs afin de maximiser le rendement.

Conclusion

On privilégiera toujours le raisonnement qualitatif reposant sur la loi de modération pour déterminer le sens d'un déplacement ou d'une rupture d'équilibre, et on ne fera le calcul que lorsqu'il est demandé.