

Optimisation d'un procédé chimique

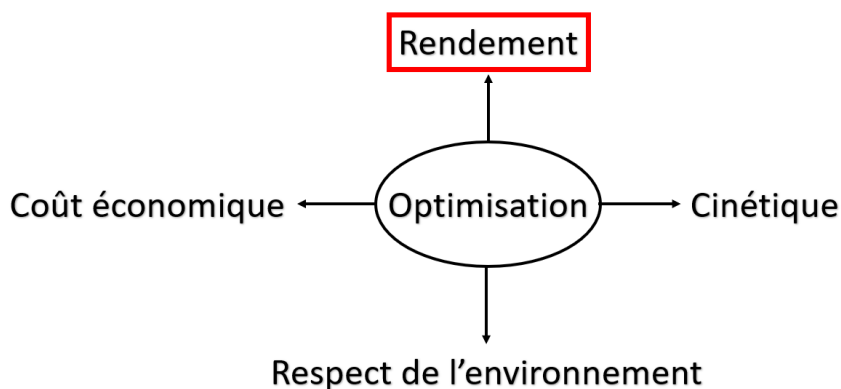
Niveau : CPGE

Prérequis : thermochimie, équilibre chimique, critère d'évolution d'un système chimique

Introduction

La synthèse chimique est souvent utilisée à l'échelle industrielle, il est important de trouver des stratégies permettant de les optimiser. La stratégie de synthèse est aujourd'hui très guidée par les principes de chimie verte afin d'améliorer les protocoles actuels en réduisant les coûts mais surtout dans le respect de l'environnement.

Critère de performance d'un procédé



I Équilibre et paramètres d'équilibre

1) Rappel : critère d'évolution

La condition d'évolution spontanée s'écrit $dG \leq 0$, soit $\Delta_r G d\xi \leq 0$

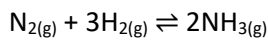
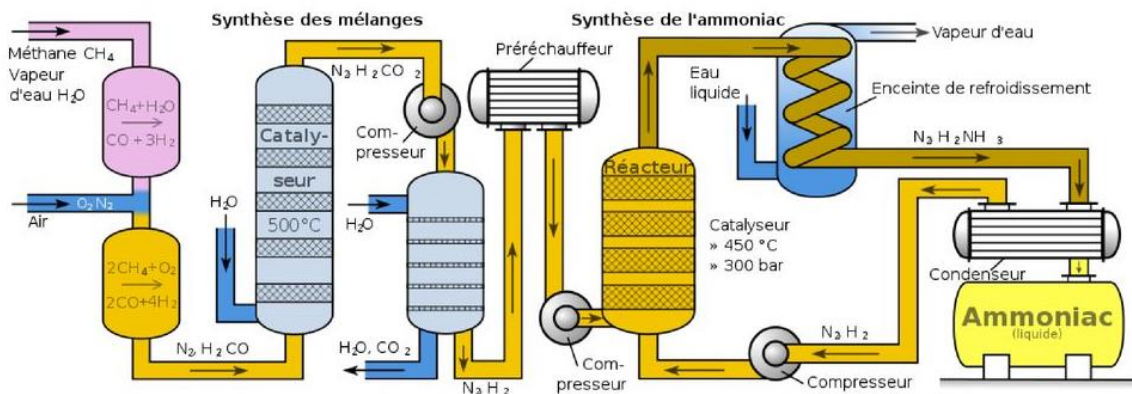
Le signe de $\Delta_r G$ permet de connaître le sens d'évolution d'une réaction chimique :

- Si $\Delta_r G < 0$, le système évolue dans le sens direct
- Si $\Delta_r G = 0$, le système est à l'équilibre, il n'évolue pas
- Si $\Delta_r G > 0$, le système évolue dans le sens indirect

On cherche à favoriser la formation de produits (améliorer le rendement), et donc de jouer sur le déplacement d'équilibre.

Ex : procédé Haber pour la synthèse de l'ammoniac ($P = 200 \text{ atm}$, $T = 500^\circ\text{C}$) (Haber : prix Nobel en 1918)

Le procédé HABER



L'ammoniac est utilisé principalement pour former des engrais sous formes de sels ammoniacaux mais aussi utilisé comme agent de synthèse minérale ou organique.

2) Variance et facteurs d'équilibre

Pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des produits, il faut donc agir sur le signe de $\Delta_r G$: diminuer Q (activités des produits) ou augmenter K_0 (température).

On définit alors les facteurs d'équilibre : variables d'état intensives, qui, lorsque modifiées, déplacent l'équilibre de la réaction.

Typiquement : P , T , fractions molaires...

Mais on ne peut pas tous les fixer arbitrairement ? Par exemple si on prend le cas de l'eau qui se vaporise, soit si on considère la réaction : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$, on ne peut pas fixer à la fois la température et la pression. Si on choisit un des deux, l'autre est directement déterminé. On définit alors la variance, notée v : nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système.

Pour calculer la variance : $v = X - Y$, avec X le nombre de paramètres intensifs décrivant le système et Y le nombre de relations indépendantes entre eux. On peut interpréter la variance comme le nombre de degrés de liberté intensifs. Pour la synthèse de l'ammoniac, on dénombre 5 paramètres intensifs : P , T et 3 fractions molaires (N_2 , H_2 et NH_3), et on sait que la somme des fractions molaires vaut 1 et si on ajoute la constante d'équilibre cela fait 2 relations. La variance vaut donc 3 : on peut jouer séparément sur trois paramètres intensifs.

Voyons maintenant quelle est l'influence de la variation de ces paramètres sur le déplacement d'équilibre.

II Déplacement d'équilibre

1) Influence de la température

La constante d'équilibre est définie par : $\ln(K^\circ(T)) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$ et la relation de Gibbs-Helmholtz s'écrit : $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$

En combinant ces deux relations, on obtient la loi de Van't Hoff : $\frac{d(\ln(K^\circ(T)))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$

Il suffit donc de connaître la variation de $\Delta_r H^\circ$ avec la température puis d'intégrer la relation précédente pour connaître les variations de K° avec la température.

Pour la synthèse de l'ammoniac :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(NH_{3(g)}) - 3\Delta_f H^\circ(H_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(N_{2(g)})$$

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(NH_{3(g)})$$

Donc $\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$ (réaction exothermique)

Selon la loi de Van't Hoff, K° diminue avec la température, il faut donc se placer à basse température. Pourtant ce n'est pas ce qu'on fait en pratique : la réaction est favorisée thermodynamiquement à basse température, mais pas cinétiquement, on cherche donc un compromis et on travaille donc à température élevée.

Expérience : Une seringue scellée contient du dioxyde d'azote (de couleur brune), ainsi que du peroxyde de diazote (incolore), en équilibre selon la réaction : $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$. On place la seringue dans un bécher qu'on chauffe : le gaz brunie. En refroidissant dans un bécher d'eau glacée, le gaz se décolore.

2) Influence de la pression

Le quotient réactionnel de la synthèse de l'ammoniac s'écrit :

$$Q = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \times (p^\circ)^2 = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}} \times \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}}\right)^2$$

A l'équilibre, $Q = K^\circ(T)$

On voit qu'augmenter P revient à diminuer Q , et donc à déplacer l'équilibre dans le sens direct.

Expérience : On reprend la seringue. Si on comprime la seringue, on voit dans un premier temps le gaz brunir, car la concentration augmente (on est hors-équilibre), puis elle se décolore légèrement (nouvel état d'équilibre).

3) Composition initiale du système

La variance était de 3 et on a fixé 2 paramètres intensifs : il nous reste un degré de liberté intensif. Les seuls paramètres intensifs restants sont les fractions molaires. On va voir comment, à T et P fixées, on peut choisir les fractions molaires des réactifs au d'avoir la plus grande fraction molaire en ammoniac à l'équilibre.

On se place à l'équilibre et on fait une différentiation logarithmique. T et P sont fixées donc leur différentielle est nulle. De plus on cherche à maximiser la fraction molaire d'ammoniac donc sa différentielle est également nulle. Il reste : $3 \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} + \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} = 0$. La somme des fractions molaires vaut

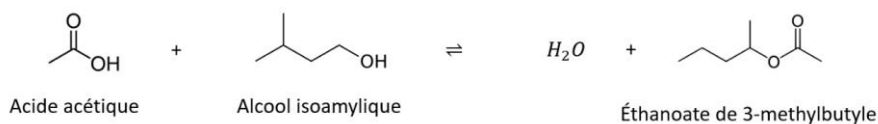
1, en différentiant, on obtient : $dx_{H_2} + dx_{N_2} = 0$. Ainsi, $dx_{N_2} \left(\frac{1}{x_{N_2}} - \frac{3}{x_{H_2}} \right) = 0$

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

On est en proportions stœchiométriques des réactifs à l'équilibre, donc ça veut dire que les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques à l'instant initial.

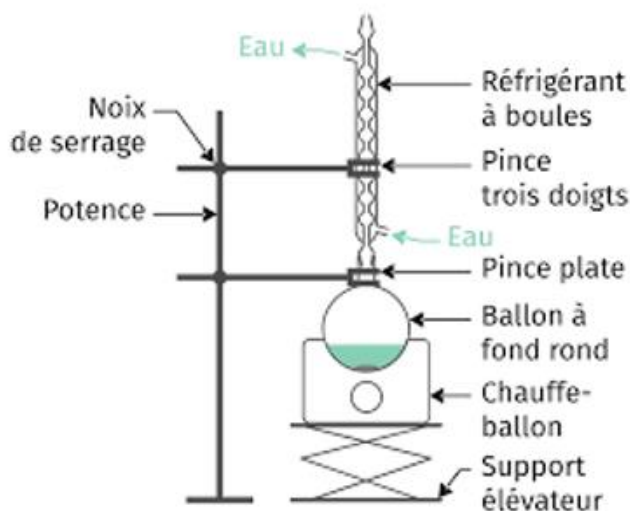
4) Extraction d'un produit

Synthèse de l'ester d'arome de poire



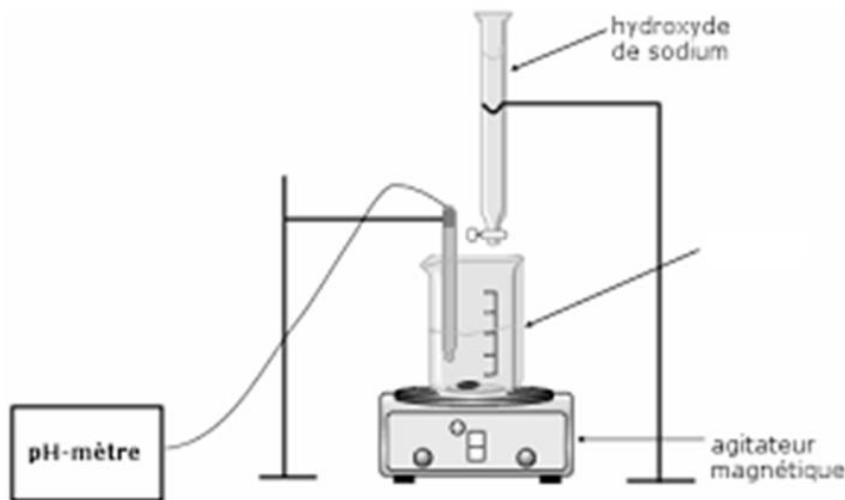
Expérience : estérification, on utilise un Dean-Stark pour éliminer l'eau.

Prélever 1,5 mL d'acide éthanoïque glacial et 3,0 mL d'alcool (3-méthylbutan-1-ol) et les mettre dans un erlenmeyer de 10 mL. Ajouter 2-3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Placer le tout dans un four à micro-ondes sous la hotte, mettre à chauffer 1 à 2 minutes à 500 W, mesurer la température du mélange. Laisser refroidir. Ajouter 10 mL d'eau distillée puis transvaser le milieu réactionnel dans une ampoule à décanter. Séparer les phases aqueuses et organiques puis extraire la phase aqueuse plusieurs fois avec 10 mL d'éther diéthylique. Rassembler les phases organiques et les laver avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec une solution de NaCl. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer sur papier plissé le solvant sous pression réduite.



Dans le cas de l'estérification, éliminer l'eau permet de diminuer Q et donc d'augmenter le rendement.

On dose l'acide acétique restant par une solution de soude à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (on catalyse la réaction avec quelques gouttes d'acide sulfurique, on suppose leur influence négligeable).



On en déduit V_e puis $n(\text{Ac})_{\text{restant}} = [\text{OH}^-]V_e$

On en déduit la quantité d'acide qui a réagi $n(\text{Ac})_{\text{utilisé}}$ et on obtient le rendement : $\eta = \frac{n(\text{Ac})_{\text{utilisé}}}{n(\text{Ac})}$

Conclusion

On a vu comment optimiser thermodynamiquement un procédé chimique au cours de cette leçon. Néanmoins au niveau industriel, on doit faire des compromis avec les autres critères, comme la cinétique. Il serait donc intéressant de voir par la suite comment on peut optimiser le procédé selon les autres critères.

Bibliographie

-Dunod PC/PC*

-Daumarie (estérification)

-BUP n°879, Étude de l'équilibre entre $\text{NO}_{2(\text{g})}$ et $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$, p1173

Questions

- Formule générale pour la variance ?
→ Règle de Gibbs : $v = 2 + N - \phi - r$, 2 pour la pression et la température (si facteurs d'équilibre), N est le nombre de composés, ϕ est le nombre total de phases, r est le nombre de réactions chimiques.
- Température toujours facteur d'équilibre ?

- Non si la réaction est athermique
- Que désigne haute et basse température pour une réaction ?
- Température d'inversion : $\Delta_r G^\circ = 0$. A cette température, $K^\circ = 1$ donc haute température si $T > T_{inv}$ et basse température si $T < T_{inv}$
- Pourquoi transforme-t-on CO en CO₂ ?
- CO₂ est plus simple à condenser
- Pourquoi la valeur de 200 atm pour le procédé Haber-Bosch ?
- Liquéfaction des gaz, contraintes pécuniaires (plus cher d'augmenter la pression vis-à-vis du rendement).