

LC 24 : Optimisation d'un procédé chimique

Armél JOUAN, Géraud DUPUY

May 17, 2021

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Thermochimie
- Equilibre chimique
- Critère d'évolution d'un système chimique
- Extraction liquide-liquide
- Montage de chauffage à reflux

Introduction

Parler de la nécessité d'optimiser une synthèse, blablabla.

1 Equilibre et paramètres d'équilibre

1.1 Rappel : critère d'évolution

- Rappeler critère d'évolution : $\Delta_r G d\xi \leq 0$, avec $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right)$
- Distinguer les 3 cas (sens direct, indirect, équilibre, en fonction du signe de $\Delta_r G$)
- Problématique : favoriser la formation de produits (améliorer le rendement), et donc jouer sur le déplacement d'équilibre.
- Introduire exemple fil rouge : procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac, 200 atm, 500°C ([sur diapo](#))

1.2 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_r (activités des produits) ou augmenter K^0 (température)**
- Définition facteur d'équilibre
- Sensibiliser au fait qu'on ne puisse pas indépendamment jouer sur ces différents facteurs (exemple de la vaporisation de l'eau où fixer T impose P et inversement).
- Définition variance et comment la calculer
- Exemple de la synthèse de l'ammoniac : calculer la variance ($v = 3$) et conclure : on peut jouer séparément sur trois paramètres intensifs.

Transition : pour déplacer l'équilibre, on peut donc agir sur les différents paramètres intensifs du système si ceux-ci sont facteurs d'équilibre. Voyons quelle est l'influence de leur variation sur le déplacement de l'équilibre.

2 Déplacement d'équilibre

Exemple fil rouge: Procédé Haber-Bosch. 20 MPa, 500°C

2.1 Influence de la pression

- Écrire le quotient de réaction sur la synthèse de l'ammoniac
- Mettre en évidence que la pression est au dénominateur
- En conclure qu'augmenter la pression va diminuer Q_r et donc déplacer l'équilibre dans le sens direct
- (Possibilité de faire/monttrer en vidéo la manip du gaz roux)
- Expliquer donc la raison de travailler à haute pression.

2.2 Influence de la température

- Rappeler/donner la loi de Van't Hoff (ne pas mentionner le terme de loi de modération).
- (De la même façon, possibilité de faire/monttrer en vidéo la manip du gaz roux)
- Donner l'enthalpie standard de réaction pour le procédé Haber-Bosch

- A priori, réaction exothermique, donc il faut travailler à basse température, mais pour des raisons cinétiques on se place à haute température.
- Notion de **compromis** et de rendement industriel.

2.3 Influence des proportions initiales (voir [3] pour la démo de l'ammoniac)

Pas réalisable dans le temps imparti, mais vaut peut-être la peine d'être mentionné (du moins vis-à-vis du fait que la variance soit de 3)

On peut se permettre une remarque sur le principe global de modération :

- le système s'oppose à l'apport d'énergie en évoluant dans le sens endothermique (et inversement)
- le système s'oppose à l'augmentation de la pression en réduisant le nombre de moles de gaz (moins de chocs).

Intéressons nous à un autre exemple, l'ester de poire. Malheureusement aucune des deux ne nous donne quelque chose d'utile (pas de gaz et réaction athermique).

Exemple fil rouge: Ester de poire au micro ondes

2.4 Extraction d'un produit

- Montrer qu'extraire l'eau du milieu réactionnel dans le cas de l'estérification va faire tendre Q_r vers 0.
- En déduire que si on retire efficacement l'eau, on peut faire augmenter le rendement.
- Présenter la méthode s'appuyant sur le micro-ondes [4] et celle par chauffage à reflux
- Présenter le protocole de la purification ([sur diapo](#))
- Faire une manip en direct : au choix la synthèse au micro ondes, le lavage et/ou la pesée.
- Comparer les rendements de la synthèse à reflux et de la synthèse au micro-ondes ([sur diapo](#)), conclure sur l'intérêt d'extraire l'eau du milieu réactionnel.

En pratique, compliqué d'évaluer correctement le rendement de la synthèse au micro-ondes, cf Remarques.

Conclusion

Finir en ouvrant sur les préoccupations de cinétique/rendement industriel.

Manipulations, Ressources

- (1) Gaz roux, BUP n°879, Étude de l'équilibre entre $NO_2 (g)$ et $N_2O_4 (g)$, p. 1173 (pour la seringue)
- (2) Synthèse de l'ester de poire, voir [5] et protocole de TP de cette année.
- (3) Titrage en retour de l'acide acétique : cf *L'estérification, une réaction équilibrée*, Barbe et Le Maréchal (sur Zotero)

Bibliographie

- 1 De Boeck sup MPSI-PCSI tout en un
- 2 De boeck spé PC tout en un
- 3 Dunod, Chimie PSI Tout-en-un
- 4 H prépa 2004, PC
- 5 Daumarie (estérification)

Questions, Remarques

Questions :

- En quoi la loi de Guldberg et Waage est-elle une relation liant les paramètres intensifs ? L'écrire en développant l'expression de Q_r .
- Expression de l'activité d'un gaz ?
- Démo de $dG = \dots$?
- 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) $\rightarrow$ notion de **compromis** et de rendement industriel, qu'il faut mentionner.

Remarques/autres possibilités

- Manips qualitatives possibles : pluie d'or (influence de la température) et gaz roux (influence de la température et de la pression).
- Attention ! Les lois de modération (Van't Hoff, Le Chatelier) ne sont plus au programme ! Se limiter à la discussion sur augmenter K^0 /diminuer Q_r . Parler à la limite du principe global de modération : opposition au phénomène perturbateur.
- Calcul du rendement pour la synthèse à reflux par titrage pH-métrique (ou colorimétrique avec phénolphthaléine) en retour de l'acide acétique restant (cf diapo). Rendement de 62 % dans les clous (on s'attend à des valeurs de 60-66 % pour des estérifications d'alcools primaires).
- Rendement de la synthèse au micro-ondes par pesée du produit extrait et purifié (cf diapo): on trouve 55 %, ce qui est bien en dessous de la valeur attendue (90 %). Les étapes de séparation et purification font diminuer le rendement.
- Possibilité de le faire au Dean-Stark (ne pas détailler le fonctionnement, juste donner le rôle : éliminer l'eau) et comparer avec les valeurs classiques de 60-66 % de rendement pour une synthèse à l'équilibre (reflux, ne pas le faire en parallèle pour avoir le temps).
- **Ou bien** faire le reflux et comparer avec les rendements classiques de rendement avec un Dean-Stark (90 %).
- La synthèse au micro-ondes est compliquée à rendre quantitative ; si on veut la faire, se limiter à une CCM ou bien un spectre IR pour caractériser le brut réactionnel (disparition de l'alcool et apparition de l'ester).