



CENTRE DE PRÉPARATION AU CONCOURS DE L'AGRÉGATION

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE - DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Chimie Industrielle

PRINCIPAUX PROCÉDÉS, SYNTHÈSE DE MOLÉCULES PLATEFORMES ET
OPTIMISATION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

CE COURS REPREND LE COURS DE P.-A. PAYARD DONNÉ ENTRE 2017 ET 2019. L'AUTEUR
REMERCE P.-A. PAYARD, A. BAILLY ET R. HADJERCI POUR LEUR CONTRIBUTION À LA
RÉALISATION DE CETTE NOUVELLE ÉDITION.

Site industriel de Wesseling pour la valorisation de l'hydrogène [tiré des smart grids, *La plus grande usine d'électrolyse à hydrogène va être construite en Allemagne, Février 2018*]

Auteur : Jean-François Olivieri
Mail : jfolivie@clipper.ens.psl.eu

30 septembre 2021

Table des matières

1	L'industrie chimique en France et dans le monde	5
2	Procédés de synthèse organique	7
2.1	Pétrochimie : extraction et raffinage du carbone	7
2.1.1	Pétrole brut - Sources et enjeux	7
2.1.1.1	Production du pétrole dans le monde	7
2.1.1.2	Transport du pétrole dans le monde	7
2.1.1.3	Transformation du pétrole dans le monde	8
2.1.2	Processus d'extraction du pétrole : la distillation	8
2.1.2.1	Dessalage	9
2.1.2.2	Distillation (ou rectification) sous pression atmosphérique	9
2.1.2.3	Distillation sous vide du résidu atmosphérique	9
2.1.2.4	Distillation des essences et fractionnement des gaz	10
2.1.3	Traitement du distillation	10
2.1.3.1	Craquage	10
2.1.3.2	Reformage	10
2.2	Catalyse hétérogène : Fonctionnalisation des alcènes	11
2.2.1	Rappel : Principes généraux de la catalyse hétérogène	11
2.2.1.1	Approche du substrat	11
2.2.1.2	Distinction physisorption/chimisorption	12
2.2.1.3	Isothermes de Langmuir	12
2.2.1.4	Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood	13
	Conservation du nombre de site	13
	Equilibres rapides	13
	Composition optimale pour ce type de mécanisme	14
2.2.1.5	Mécanisme de Eley-Rideal	14
	Composition optimale pour ce type de mécanisme	14
2.2.1.6	Quantifier l'efficacité d'une catalyse : les "turnover"	15
2.2.2	Hydrogénation des alcènes $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$ - Procédé IFP	15
2.2.2.1	Généralités	16
	Équation de réaction	16
	Conditions Opératoires	16
2.2.2.2	Activité et préparation des catalyseurs	16
2.2.2.3	Influence de la nature de l'alcène	17
2.2.2.4	Préparation des catalyseurs	17
	Nickel de Sabatier	17
	Nickel de Raney (1926)	17

	Palladium de Lindlar (1952)	17
2.2.2.5	Mécanisme et cinétique	18
2.2.3	Synthèse d'hydrocarbures $\text{CO} \& \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$ - Procédé Fisher-Tropsch (1925)	18
2.2.3.1	Généralités	18
2.2.3.2	Activité des catalyseurs	19
2.2.3.3	Mécanisme	19
	Adsorption	19
	Réactivité	19
	Désorption	20
2.2.3.4	Sélectivité de la réaction	20
2.2.3.5	Enjeux du procédé	21
2.3	Catalyse homogène : Fonctionnalisation des alcènes	21
2.3.1	Activation des alcènes	21
2.3.1.1	Hydrogénation $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ - catalyse de Wilkinson	21
	Equation de réaction	21
	Conditions opératoires	21
	Mécanisme	21
	Cinétique chimique	22
	Exemple : Synthèse de la L-Dopa par un procédé Monsanto	22
2.3.1.2	Hydrocyanation $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ - Pont de Nemours (1971)	23
	Equation de réaction	23
	Conditions opératoires	23
	Mécanisme	23
	Exemple	23
	Régiosélectivité	24
2.3.2	Activation du CO	24
2.3.2.1	Hydroformylation $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ - Synthèse Oxo	24
	Equation de réaction	24
	Conditions opératoires	24
	Mécanisme	25
	Thermodynamique, cinétique chimique et réactions parasites.	26
2.3.2.2	Carbonylation du méthanol $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ - Procédé Monsanto (1966)	26
	Equation de réaction	27
	Conditions opératoires	27
	Mécanisme de réaction	27
	Cinétique chimique	27
2.3.3	Activation du dioxygène	28
2.3.3.1	Oxydation de l'éthane $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ - Procédé Wacker (1953)	28
	Equation de réaction	28
	Conditions opératoires	28
	Mécanisme	28
	Cinétique	29
	Stéréochimie	29
2.4	Catalyse homogène : Couplage des alcènes	29
2.4.1	Oligomérisation des oléfines - Procédé SHOP (1968)	29

	Conditions opératoires	29
	Mécanisme & cinétique	30
	Sélectivité	30
2.4.2	Métathèse des oléfines $n\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_{2n}\text{H}_{2n}$	30
	Applications industrielles	31
	Différents type de synthèse	32
	Catalyseurs	32
	Mécanisme	32
	Les enjeux de la métathèse	32
3	Procédés de synthèse inorganique	33
3.1	Industrie de l'azote N	33
3.1.1	La synthèse de l'ammoniac - le procédé Haber-Bosch (1918)	33
3.1.1.1	Equation de réaction et conditions opératoires	33
3.1.1.2	Optimisation de la température et de la pression du procédé	33
3.1.1.3	Choix du catalyseur	35
3.1.1.4	Mécanisme et optimisation cinétique du procédé pour un catalyseur au fer	36
3.1.2	Synthèse de l'acide nitrique - le procédé Ostwald (1902)	38
3.1.2.1	Équation de réaction	38
3.1.2.2	Conditions expérimentales	38
3.1.2.3	Optimisation de la pression	39
3.1.2.4	Optimisation de la température	39
3.1.2.5	Mécanisme, cinétique et sélectivité	40
3.1.3	Synthèse du nitrate d'ammonium [ref : Perrin]	40
3.2	Industrie du soufre S - Procédé de contact (1831)	41
3.2.1	$0 \longrightarrow +\text{IV}$	41
3.2.2	$+\text{IV} \longrightarrow +\text{VI}$	41
3.2.3	Hydratation du trioxyde de soufre	42
3.3	Industrie du chlore Cl	45
3.3.1	Electrosynthèse du dichlore : procédé chlore-soude	45
3.3.1.1	Procédé maison - le niveau 0	45
3.3.1.2	Mise en pratique industrielle	45
3.3.1.3	Cellule à membrane ou diaphragme	46
	Description du montage	46
	Sélectivité & rendement faradique	47
	Rendement énergétique & coûts	47
3.3.1.4	Cellule à cathode de mercure	48
3.3.1.5	Comparaison des procédés - conclusion	49
3.3.2	Synthèse de l'eau de Javel - Procédé Hooke	49
3.4	Synthèse du carbonate de sodium et du chlorure de calcium - Procédé Solvay (~ 1860)	49
3.4.1	Le procédé Leblanc (1789)	50
3.4.2	Le procédé Solvay (~ 1860)	50

4	Procédés de Métallurgie	51
4.1	Sidérurgie	51
4.1.1	Principe	51
4.1.2	Le bas-fourneau	51
4.1.3	Le haut-fourneau	52
4.1.4	Affinage de la fonte - Procédé Thomas	54
4.2	Métallurgie du zinc	55
4.2.1	Purification	55
4.2.2	Réduction électrochimique	56
4.3	Métallurgie de l'Aluminium	56
4.3.1	Extraction de la bauxite - Procédé Bayer	56
4.3.2	La réduction électrochimique de l'alumine - procédé Hall-Heroult	57
4.4	Autres métaux	59
	Cuivre	59
	Cobalt	59
	Magnésium	59
5	Piles et accumulateurs	60
5.1	Définitions	60
5.2	Piles	60
5.2.1	Enjeux : Comment faire une "bonne pile" ?	60
5.2.2	Piles au zinc : alcalines et salines	61
5.2.3	Piles au lithium	62
5.2.4	Piles à combustible	62
5.3	Accumulateurs	64
5.3.1	Enjeux : Comment faire un " bon accumulateur" ?	64
5.3.2	L'accumulateur au plomb	65
5.3.3	La batterie lithium-ion	66

Chapitre 1

L'industrie chimique en France et dans le monde

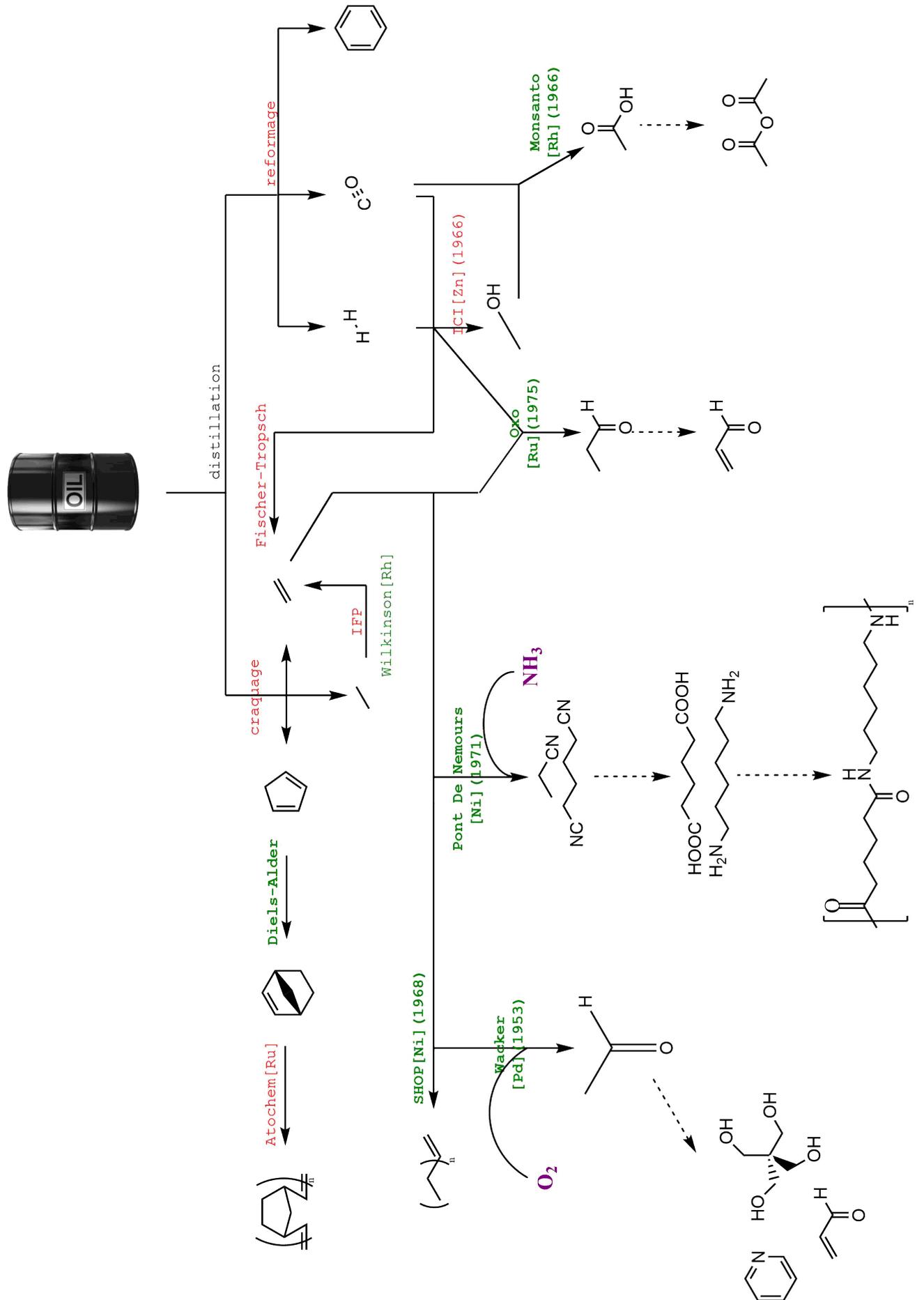
Que produit l'industrie chimique ? ¹ ²

1. acide sulfurique	26. xylènes
2. azote	27. acide chlorhydrique
3. éthylène	28. p-xylène
4. oxygène	29. oxyde d'éthylène
5. ammoniac	30. éthylèneglycol
6. chaux	31. sulfate d'ammonium
7. acide phosphorique	32. cumène
8. soude	33. potasse
9. chlore	34. acide acétique
10. propylène	35. oxyde de propylène
11. carbonate de sodium	36. phénol
12. urée	37. butadiène
13. acide nitrique	38. noir de carbone
14. nitrate d'ammonium	39. acrylonitrile
15. 1,2-dichloroéthane	40. acétate de vinyle
16. benzène	41. sulfate d'aluminium
17. chlorure de vinyle	42. cyclohexane
18. dioxyde de carbone	43. oxyde de titane
19. méthyltertiobutyléther	44. acétone
20. éthylbenzène	45. silicate de sodium
21. styrène	46. acide adipique
22. méthanol	47. sulfate de sodium
23. acide téréphtalique	48. alcool isopropylique
24. toluène	49. chlorure de calcium
25. formaldéhyde	50. caprolactame

Tableau 2 - "Top 50 chemicals production" d'après les tonnages produits aux USA en 1991 d'après "Chemical and Engineering News".

1. pour cette partie voir : Industrial catalysis, a practical approach, J. Hagen, Chimie Industrielle, Perrin et Chimie Inorganique de Shriver et Hatkins, chapitre catalyse.

2. pour les données brutes et beaucoup d'autres information voir : <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>



La carte de France des principaux dépôts, pipelines et raffineries

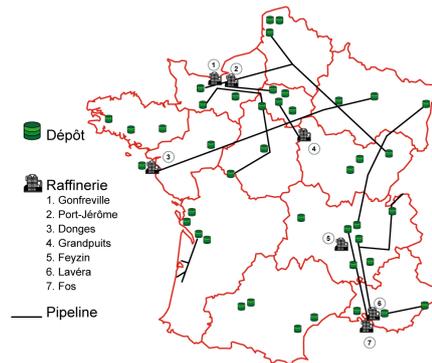


FIGURE 2.2 – [vermilion energy]

La France est membre de l'Agence Internationale de l'Énergie, dépendance de l'OCDE. En tant que pays importatrice nette, elle se doit de disposer de 90 jours de stocks stratégiques qui sont évalués sur les importations de l'année précédente.

En 2017, la capacité de stockage de produits pétroliers (brut et produits finis) s'élève à 46 millions de m³ dont 14.4 millions de m³ dans les raffineries et leurs dépôts annexes et 9.2 millions de m³ dans les dépôts souterrains de Manosque.

2.1.1.3 Transformation du pétrole dans le monde

Le raffinage, qui regroupe l'ensemble des étapes de purification du brut, est la première étape de traitement du pétrole. En 2018, les capacités de raffinages étaient distribuées comme suit :

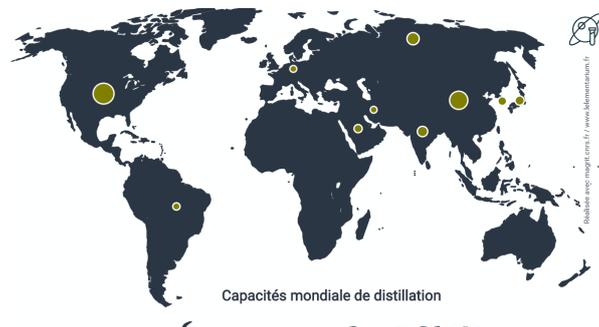


FIGURE 2.3 – [élémentarium]

La capacité de raffinage mondiale était de 4498 millions de tonnes, répartie comme suit :

1. les États-Unis avec 19 % ;
2. la Chine avec 15.5 % ;
3. l'Europe avec 14 %.

La production pétrolière européenne est basée sur un complexe de 77 raffineries. Cependant, ce secteur est en déclin, avec une diminution de près de 25 % des capacités de raffinages européennes.

2.1.2 Processus d'extraction du pétrole : la distillation

Le raffinage du pétrole¹ est un processus en 4 étapes :

1. le dessalage ;
2. la distillation sous pression atmosphérique ;
3. la distillation sous vide du résidu atmosphérique ;
4. la distillation des essences et le fractionnement des gaz.

explicités dans les sections suivantes.

1. TTU PC/PC*, J.-B. Baudin, analyse documentaire : séparation des constituants du pétrole, pg 236

2.1.2.1 Dessalage

Le pétrole brut, lors de son extraction, est une *émulsion*, composé à la fois d'hydrocarbures et d'une phase aqueuse riche en chlorure de sodium (et alcalino-terreux). La phase aqueuse pourrait former HCl, lequel faciliterait la corrosion des installations pétrolières. Il faut réaliser une séparation liquide-liquide qui peut être :

- *gravitaire*, laquelle possède l'inconvénient d'avoir une cinétique dépendant de la taille des goutelettes de la phase dispersée ;
- *électrostatique*, où l'application d'un champ électrostatique intense ($\sim 20 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$) facilite la *coalescence* et la *migration* des goutelettes.

Ce dernier procédé, le plus couramment utilisé, est appelé *électrocoalescence*.

2.1.2.2 Distillation (ou rectification) sous pression atmosphérique

Cette distillation constitue l'unité de base de la pétrochimie. La distillation sous colonne pétrochimique permet de récupérer les distillats en différentes positions de la colonne de distillation. La colonne de distillation, soumise à un gradient thermique, permet de discriminer les composés en fonction de leur température d'évaporation :

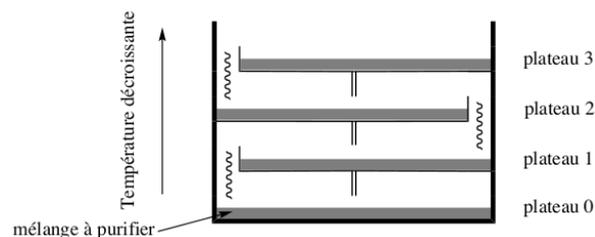


FIGURE 2.4 – Principe d'une colonne industrielle [TTU]

Dans le cas du pétrole, la séparation des composés est réalisée de manière grossière avec des colonnes disposant de 30 à 50 plateaux, pour obtenir des mélanges multicomposants appelés *coupes*. Ces *coupes*, en fonction de la masse des hydrocarbures (Nb de C), sont réparties comme suit :

Coupe	Nb de C	Température [°C]
gaz	1 à 4	< 40
essence	5 à 10	$40 < \theta < 180$
kérosène	10 à 15	$180 < \theta < 270$
gazole (1 ou 2)	12 à 20	$270 < \theta < 360$
résidu atmosphérique	–	> 360

FIGURE 2.5 – Répartition des coupes [TTU]

Dans les phases légères (gaz, essences), on trouve les composés suivants en proportion variable :

- les *paraffines* : alcanes non cycliques ;
- les *naphtènes* : alcanes cycliques ;
- les *aromatiques*.

Les différentes *coupes* sont ensuite reséparées dans des colonnes opérant à des pressions différentes, en fonction de la volatilité de la coupe.

Commentaire

Les hydrocarbures éthyléniques (oléfines) ou acétyléniques n'existent pas dans le brut !

2.1.2.3 Distillation sous vide du résidu atmosphérique

Cette procédure permet de valoriser le résidu atmosphérique contenant des produits dont les températures d'ébullition sont trop élevées. Les distillations sont réalisées *sous pression réduite*, comprise 10^{-2} bar et $7 \cdot 10^{-2}$ bar, afin d'en faciliter la vaporisation.

Le retraitement des fractions les plus légères permet de récupérer des gazoles, qui sont ajoutés aux gazoles de l'étape précédente. Le retraitement des fractions les plus lourdes alimente des unités dites de *conversion*, permettant leur craquage *thermique* ou *catalytique*. Les produits légers, issus du craquage, seront destinés à la production d'essences légères, d'huiles, de lubrifiants ...

2.1.2.4 Distillation des essences et fractionnement des gaz

Cette étape, précédée d'un hydrotraitement qui élimine les composés soufrés et azotés, permet d'assurer la séparation des coupes dont la température d'ébullition atmosphérique est inférieure à 180 °C.

L'unité est constituée d'une succession de colonnes, composés de 10 à 50 plateaux, fonctionnant à des pressions variées autour de la pression atmosphérique (entre 0.2 et 30 bar) afin d'obtenir des équilibres liquide/gaz qui assurent la séparation. Les produits purs obtenus sont l'éthane, le propane, le butane, et l'essence légère et lourde.

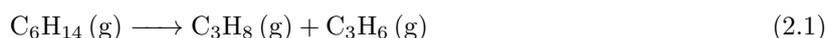
Commentaire

L'élimination des composés soufrés sous forme H₂S est une condition *sine qua non* à la réalisation des craquages. La présence de composés soufrés provoquerait l'empoisonnement des catalyseurs hétérogènes.

2.1.3 Traitement du distillation

2.1.3.1 Craquage

Ces réactions permettent l'obtention de deux alcanes à partir d'un seul, par exemple à partir d'une coupe pétrolière telle que le naphta/essence, ou d'alcanes légers, on obtiendra des alcènes (éthylène, propylène) :



Il existe différent type de craquage, principalement appliqué aux composés de haut point moléculaire $\theta > 180$ °C, dits :

- *catalytique*, lequel consiste en l'emploi de *zéolithe* (aluminosilicates) pour catalyser la réaction. Ce craquage constitue *une source d'oléfines* ;
- *hydrocraquage*, lequel consiste en l'emploi d'un catalyseur *hétérogène bifonctionnel* comprenant un catalyseur *acide* (zéolithe) auquel on adjoint un catalyseur *métallique* (Ni/Pt) sous haute pression en dihydrogène. Ce craquage permet d'éliminer la formation de toutes oléfines.

Commentaire

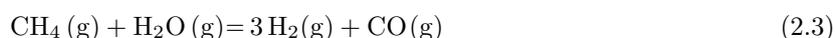
Il existe également le vapocraquage (ou thermique) qui lui se fait sans catalyseur, mais en présence de vapeur d'eau et à une température plus élevée (le mécanisme est radicalaire dans ce cas).

2.1.3.2 Reformage

Le reformage permet la conversion des alcanes saturés en alcanes insaturés. Par exemple, les dérivés aromatiques de base : benzène, toluène, styrène, etc sont obtenus par reformage du naphta (*vide supra*) :



Cette méthode permet d'augmenter la concentration en hydrocarbures aromatiques et est la principale source de dihydrogène, obtenu notamment par reformage du gaz naturel :



C'est cette méthode qui est utilisée dans le cadre du procédé Haber-Bosch (*vide infra*). La réaction est catalysée en hétérogène par du platine déposé sur de l'alumine, le mécanisme² est le même que pour l'hydrogénation.

2. Perrin-Scharff, pg 77

2.2 Catalyse hétérogène : Fonctionnalisation des alcènes

La catalyse hétérogène est crucial dans l'élaboration des molécules "plateformes" de la chimie organique.

Elle offre plusieurs avantages :

- séparabilité simple entre le catalyseur et le produit ;
- possibilité de travailler en réacteur ouvert avec un flux continu ;
- travail à des températures élevées ;
- facilité de production des catalyseurs ;
- durée de vie des catalyseurs (TON).

mais aussi plusieurs inconvénients :

- empoisonnement ;
- faible sélectivité ;
- activité sous haute pression et température.

2.2.1 Rappel : Principes généraux de la catalyse hétérogène

Une interface solide-solution constitue une rupture au modèle du cristal parfait, périodique, infini. Les défauts, à la surface des solides, constituent des centres actifs permettant l'adsorption des molécules en surface, conduit à la rupture des liaisons intramoléculaires.

2.2.1.1 Approche du substrat

Les processus catalytiques aux interfaces sont usuellement décrits comme une succession de plusieurs actes, faisant intervenir des phénomènes de transport, des processus d'adsorption et des processus réactifs :

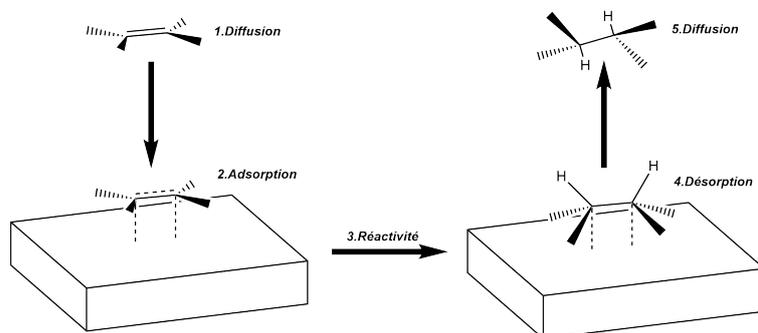


FIGURE 2.6 – Étapes physico-chimiques de la catalyse hétérogène

1. diffusion du substrat (physique) ;
2. adsorption du substrat (physique puis chimique) ;
3. réaction à la surface (chimique) ;
4. désorption du substrat (chimique puis physique) ;
5. diffusion du substrat (physique).

2.2.1.2 Distinction physisorption/chimisorption

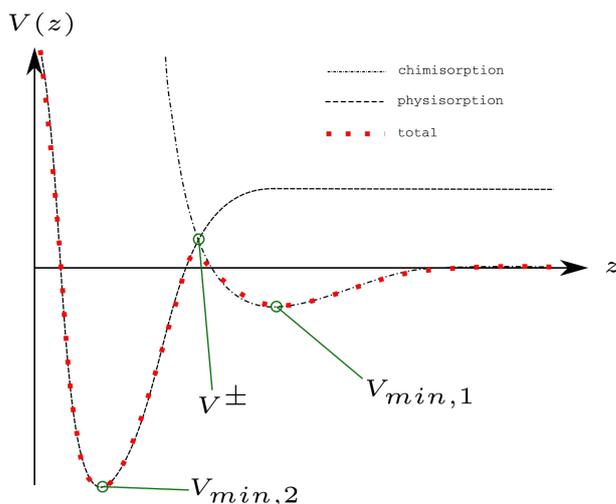


FIGURE 2.7 – Schéma du potentiel de physi- et chimi-sorption près d'une interface solide-solution [z désigne la distance minimale s'approche soluté-interface]

Lors de l'approche d'un substrat, des interactions faibles longues puis courtes portées (électrostatique, van der Waals, ...) permettent de physisorber les substrats à l'interface métal-solution. Lorsque le substrat est suffisamment proche, de l'ordre de grandeur d'une liaison covalente, des interactions covalentes se forment.

-sorption	Physi-	Chimi-
distance [Å]	< 10	< 1
energie [$k_B T$]	~ 1	~ 40
couches	multiplés	une

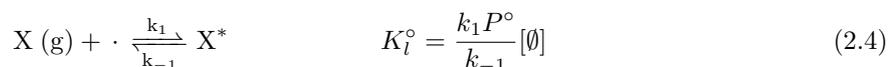
FIGURE 2.8 – Quelques ordres de grandeur des processus de physi- et chimie-sorption

Commentaire

Les processus mis en jeu ne sont pas aussi simple. Cette vision "rudimentaire", à absolument avoir, néglige largement les problématiques d'hétérogénéité à l'interface ou les problématiques liées à l'agitation thermique (par ex. : une particule qui approche à une interface s'adsorbe-t-elle ou va t-elle réaliser un choc élastique?)

2.2.1.3 Isothermes de Langmuir

Le modèle de Langmuir³, est un modèle thermodynamique où l'on considère une espèce en solution, notée X et les sites d'adsorption du solide, notés \cdot , en équilibre avec les espèces X adsorbés, notée X^* . Mécanistiquement, cela se résume comme suit :



où K_l° est la constante de réaction associée à l'équilibre de Langmuir.

Ce modèle suppose que :

- une molécule a une probabilité s_0 de s'adsorber sur un site libre, laquelle est supposée indépendante de l'occupation des sites voisins.
- une molécule a une probabilité 0 de s'adsorber sur un site occupé (choc élastique).

Dans ces approximations, si une surface a un taux d'occupation de θ , la probabilité moyenne d'adsorption est de $s_0(1 - \theta)$.

On peut écrire les actes élémentaires suivant une loi de van't Hoff :

$$v_1 = k_1 \cdot P_X \cdot (1 - \theta) \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2.5)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \cdot \theta \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2.6)$$

où $\theta[\emptyset]$ est le taux d'occupation de la surface, P_X est la pression en espèce X .

3. Cinétique et catalyse, Scacchi, pg 386

Le taux d'occupation varie comme :

$$\theta(P) = \frac{K_l^\circ P}{P^\circ + K_l^\circ P} \quad (2.7)$$

On remarque que :

- $\theta(0) = 0$, cas où il n'y a pas de molécule à adsorbé
- $\theta(P \rightarrow 0) \approx K_l^\circ \frac{P}{P^\circ}$, si le recouvrement est faible, alors l'ajout de molécule varie linéairement. Les molécules ont une probabilité s_0 constante d'adhérer à la surface
- $\theta(P \gg \frac{P^\circ}{K_l^\circ}) \approx 1$, si la pression est trop forte alors la surface est saturée.

Commentaire

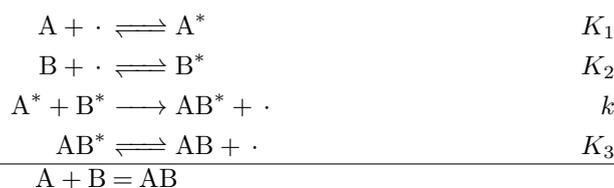
Le modèle de Langmuir décrit convenablement les réactivités hétérogènes, où l'occupation de la surface est faible et dominée par la chimisorption. Il ne doit se former que des monocouches de molécules en surface.

2.2.1.4 Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Ce modèle⁴ repose sur les hypothèses suivantes :

1. l'adsorption des espèces obéit au modèle de Langmuir ;
2. l'adsorption et la désorption sont rapides devant la transformation chimique (ECD) ;
3. la transformation chimique n'implique *que des réactifs adsorbés*.

Dans le cas d'un mécanisme bimoléculaire, on peut résumer le mécanisme comme suit :



En supposant que la vitesse de réaction est égale à la vitesse de l'ECD, on a :

$$v \approx v_{ECD} \quad (2.8)$$

$$\approx k \theta_A \theta_B \quad (2.9)$$

Commentaire

Cela suppose que $v_3 \gg v_{-3}$, que la désorption est rapide.

On peut écrire les équations suivantes :

$$\text{Conservation du nombre de site} \quad \theta_A + \theta_B + \theta_{AB} + \theta_* = 1$$

Equilibres rapides

$$\theta_A = K_1 P_A \theta_* \quad (2.10)$$

$$\theta_B = K_2 P_B \theta_* \quad (2.11)$$

$$P_{AB} \theta_* = K_3 \theta_{AB} \quad (2.12)$$

On trouve aisément que :

$$\theta_A = \frac{K_1 P_A}{1 + K_1 P_A + K_2 P_B + \frac{1}{K_3} P_{AB}} \quad (2.13)$$

$$\theta_B = \frac{K_2 P_B}{1 + K_1 P_A + K_2 P_B + \frac{1}{K_3} P_{AB}} \quad (2.14)$$

$$v = k \frac{K_1 K_2 P_A P_B}{(1 + K_1 P_A + K_2 P_B + \frac{1}{K_3} P_{AB})^2} \quad (2.15)$$

4. Cinétique et catalyse, G. Scacchi, pg 435

Exercice 1

Comment l'énergie d'activation est-elle modifiée par ce mécanisme ? Représenter le profil d'énergie de la réaction.

Rq : Vous pouvez vous placer en régime de sous-saturation afin que la réaction étudiée admette un ordre.

Composition optimale pour ce type de mécanisme Traçons la vitesse de réaction dans le régime initial : $x = \frac{K_1 P_A}{K_2 P_B}$, $P_{AB} = 0$ en supposant que l'adsorption des réactifs est très favorable (dans le régime de saturation de Langmuir) :

$$K_1 P_A + K_2 P_B \gg 1 \quad (2.16)$$

soit

$$\frac{v_0(x)}{k} = \frac{x}{(x+1)^2} \quad (2.17)$$

Exercice 2

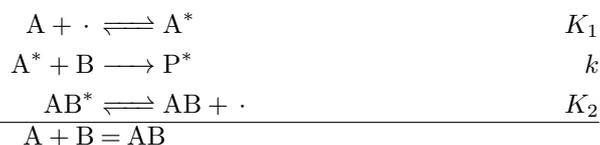
Démontrer analytiquement que l'optimum de fonctionnement de Langmuir-Hinshelwood correspond à

$$\theta_A = \theta_B$$

2.2.1.5 Mécanisme de Eley-Rideal

Le mécanisme de Eley-Rideal repose sur les mêmes hypothèses mais suppose qu'une des espèces est adsorbée à la surface et que l'autre ne l'est pas.

Dans le cas d'un mécanisme bimoléculaire, il en découle un mécanisme comme suit :



On obtient une loi de vitesse comme tel :

$$v = k \frac{K_1 P_A P_B}{1 + K_1 P_A + \frac{1}{K_2} P_{AB}} \quad (2.18)$$

Exercice 3

Démontrer la loi de vitesse de Eley-Rideal dans l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Composition optimale pour ce type de mécanisme De même que pour le mécanisme limite précédent, on obtient la loi cinétique suivante :

$$v_0(P_A, P_B) = k \cdot \frac{K_1 P_A}{1 + K_1 P_A} \cdot P_B \quad (2.19)$$

Les conditions optimales sur cette cinétique impose que :

$$\frac{\theta_A}{\theta_*} \rightarrow \infty$$

soit une *saturation* de A sur les sites d'adsorption du catalyseur.

2.2.1.6 Quantifier l'efficacité d'une catalyse : les "turnover"

Les turnovers number et frequency ont été originellement défini dans le domaine de la catalyse hétérogène⁵ avant d'être dérivé à d'autres champs de la catalyse. Le second est le *seul terme* défini par IUPAC.

Le "turnover number frequency", appelée constante catalytique, est défini, comme en catalyse enzymatique, comme le nombre de molécules réagissant par site actif et par unité de temps.

Mathématiquement, cela se traduit par :

$$TON = \frac{n_P}{n_{cat}}$$

$$TOF = \frac{TON}{\Delta t} = \frac{n_P}{n_{cat}\Delta t}$$

où n_P : nombre de moles maximales de produit, n_C : nombre de moles maximales de catalyseur employé, Δt : durée d'utilisation des catalyseurs.

On peut leur donner le sens physique suivant :

- *TON* : le nombre de mole de réactif consommé par mole de catalyseur avant que celui-ci soit empoisonné ;
- *TOF* : il s'agit du TON ramené sur le *temps de vie* d'un catalyseur.

Le principal inconvénient de ces grandeurs est qu'elles dépendent des *conditions expérimentales* : température, pression, concentration, solvant, ... Tout emploi de cette grandeur doit être accompagnée d'un référencement rigoureux des conditions opératoires.

Commentaire

La question de la rigueur de ces définitions est un sujet largement débattu^a. Une définition plus rigoureuse du TOF serait celle-ci :

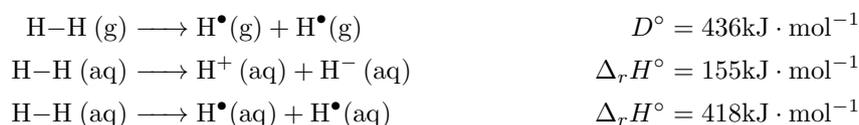
« Le turnover frequency est une mesure de l'efficacité instantanée du catalyseur, calculé comme la dérivée du nombre de cycles catalytiques par rapport au temps et au nombre de site actif, où le catalyseur est supposé en condition de dilution infinie. Les réactifs et produits sont en concentration suffisante, de sorte que le catalyseur est en régime de saturation.

Les paramètres de manipulation comme la concentration et la température doivent être déclarés. »

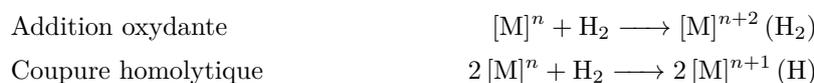
^a. "Turning Over" Definitions in Catalytic Cycles, S. Kozuch & J. M. L. Martin, ACS Catalysis, 2021, 2, 2787-2794.

2.2.2 Hydrogénation des alcènes $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$ - Procédé IFP

L'activation du dihydrogène moléculaire sur une liaison C=C constitue un enjeu de la chimie organique. Briser cette liaison peut se dérouler suivant un processus homolytique ou hétérolytique :



Thermodynamiquement, la coupure hétérolytique peut être favorisée en milieu polaire. Il existe au moins deux mécanismes limites de l'addition en présence d'un catalyseur métallique :



où n indique le nombre d'électron de valence du complexe $[M]$. Nous verrons ces deux mécanismes limites dans le cas de la catalyse homogène et hétérogène.

5. Kinetic of Chemical Processes, M. Boudart, Prentice Hall : Englewood Cliffs, NJ, 1968

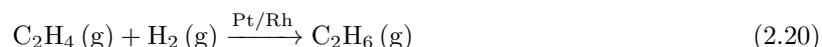
Exercice 4

Représenter la HO du dihydrogène et la BV de l'éthylène. Pourquoi la réaction d'hydrogénation est-elle lente en l'absence de catalyseur ?

2.2.2.1 Généralités

L'hydrogénation catalytique en milieu hétérogène constitue est une réaction primordiale dans l'élaboration du [cyclohexane](#)⁶, dont la production par ce procédé est proche de 5 millions de tonnes par an. Ce procédé a été développé par l'IFP (Institut Français du Pétrole), et il assure à lui seul 30 % de la production mondiale.

Le cyclohexane est une molécule "plateforme" servant à la synthèse de l'acide adipique et du ϵ -caprolactame, précurseurs polymériques à la [synthèse des nylons](#).

Équation de réaction

Conditions Opératoires L'emploi sur des composés aromatiques imposent l'emploi de conditions extrêmes :

- 50-100 °C, sous 5-10 bar en présence de Pt(s) / Rh(s)
- 100-230 °C, sous 50-200 bar en présence de Ni(s) / Pd(s)

La catalyse sur les alcènes linéaires se fait à pression et température ambiante.

Exercice 5

Faites le lien entre l'activité du catalyseur et la température de travail.

2.2.2.2 Activité et préparation des catalyseurs

La vitesse d'hydrogénation de l'acétylène a été analysé en présence de différents métaux :

M	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Valence	$3d^4 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^9 4s^2$
v/v_{max} [%]	0.95	15	100	36	1.2

TABLE 2.1 – Cinétique d'adsorption de l'éthylène sur différents métaux.

Il est observé que les métaux les plus réactifs sont ceux ayant autour de 6-9 électrons de valence par site dans leur bandes d. Ceci peut s'expliquer simplement :

- lorsque un métal est pauvre en électron, la donation σ du dihydrogène est importante vis-à-vis des sites en surface. Ceci implique la formation d'une liaison métal-ligand trop forte, ne pouvant plus être brisée par les fluctuations thermiques du milieu ;
- lorsque un métal est trop riche en électron, la liaison métal-ligand est trop faible.

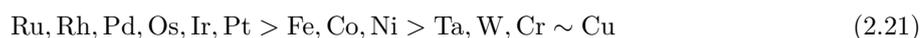
Exercice 6

Si l'acétylène est remplacé par l'éthyne, dans quel sens se décalera le maximum de la vitesse d'adsorption ?

On peut retenir que :

- les meilleurs métaux sont ceux du milieu du bloc *d*, offrant le meilleur compromis entre adsorption et désorption ,
- pour une même configuration électronique, le métal le plus polarisable possédera une meilleure activité catalytique.

Les métaux peuvent appréciablement être classés par ordre de réactivité décroissant comme suit :



6. Chimie Organique, Drouin, pg 334

2.2.2.3 Influence de la nature de l'alcène

Pour un catalyseur donné, son activité dépend de l'état de substitution des alcènes :

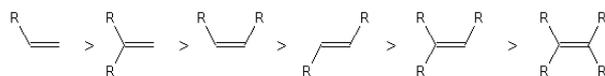


FIGURE 2.9 – Ordre de réactivité des alcènes [faidherbe]

Cette série réactive s'explique par des considérations stériques.

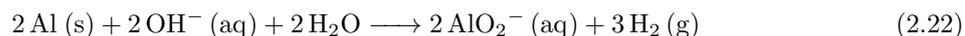
2.2.2.4 Préparation des catalyseurs

Il vous faut connaître comment préparer les catalyseurs d'hydrogénation les plus courants :

Nickel de Sabatier⁷ Prix Nobel de 1912 pour ses travaux sur la catalyse. Le catalyseur était préparé par réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène.

Son principal intérêt est sa moindre réactivité que le nickel de Raney, ce qui le rend régiosélectif aux fonctions alcènes terminales !

Nickel de Raney (1926) Ce catalyseur est composé d'un alliage Al/Ni de stœchiométrie 1 : 1, traité à la potasse concentrée pour réaliser l'oxydation de l'aluminium :



Le produit d'oxydation est lavé en milieu aqueux pour éliminer les oxydes sous forme hydroxydes. Celui-ci possède alors une *grande surface spécifique* et une grande quantité de dihydrogène.

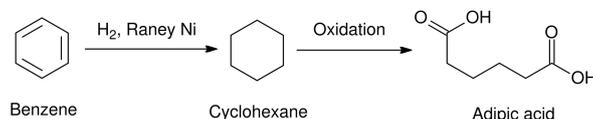


FIGURE 2.10 – Une application industrielle du nickel de Raney : la synthèse de l'adiponitrile, précurseur au nylon-6,6 [wiki]

Ce catalyseur est donc peu spécifique.

Palladium de Lindlar (1952) Le palladium de Lindlar est produit à partir de $\text{PdCl}_2 - \text{CaCO}_3$ (5%) en présence diacétate de plomb. L'emploi d'oxyde de plomb ou de quinoléine permet un empoisonnement du catalyseur.

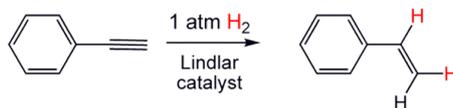


FIGURE 2.11 – Application industrielle du nickel de Lindlar [wiki]

Son principal intérêt est d'être *chimosélectif aux alcynes* ! En industrie, il est employé notamment dans la production de la [vitamine A](#).

7. Paul Sabatier, prix Nobel de chimie 1912 : un universitaire régionaliste et chercheur de talent, Armand Lattes, Actualité Chimique, Oct.-Nov. 2012, n°367-368

2.2.2.5 Mécanisme et cinétique

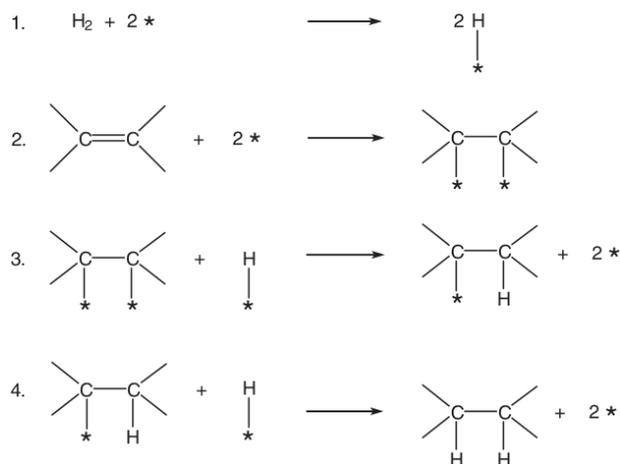


FIGURE 2.12 – Mécanisme de l'hydrogénation, de type Langmuir-Hinshelwood [Hansen pg 269]

Le mécanisme peut être décrit selon 4 étapes :

1. Adsorption du dihydrogène et coupure *homolytique* de la liaison H-H ;
2. Adsorption de l'éthène ;
3. Attaque de l'hydrogène en anti d'une liaison M-C
4. Attaque de l'hydrogène en anti de la dernière liaison M-C et désorption.

Commentaire

Pour une mise en pratique de l'hydrogénation sur les alcynes, consulter : L'hydrogénation catalytique sélective des alcynes, Olivier Perraud, Actualité Chimique.

2.2.3 Synthèse d'hydrocarbures $\text{CO} \& \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$ - Procédé Fisher-Tropsch (1925)

Le *coke*, produit du charbon, peut être transformé en hydrocarbure. Historiquement, deux pays ne possédant pas de gisement pétrolier, ont appliqués ce procédé à grande échelle pour se pourvoir en hydrocarbure :

- l'Allemagne nazie, pendant la seconde guerre mondiale, qui était en capacité en 1944 de produire 6.5 millions de tonnes de carburants sur 25 usines ;
- l'Afrique du Sud sous l'apartheid, avait développé un procédé similaire pour compenser l'embargo de la communauté internationale sur les produits pétroliers.

Aujourd'hui, ce procédé de conversion, appelé gazification, permet la synthèse du *gaz de synthèse* (syngas).

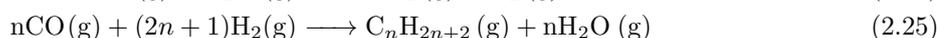
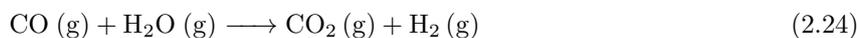
2.2.3.1 Généralités

La synthèse de gaz naturel est un processus multiétape :

1. Oxydation du coke à haute température (800 °C) et faible pression :



2. la réduction du "syngas" est pratiquée autour de 200-350°C, sous 4-100 bar, avec une stoechiométrie autour de 2.5 : 1 en H_2 : CO.



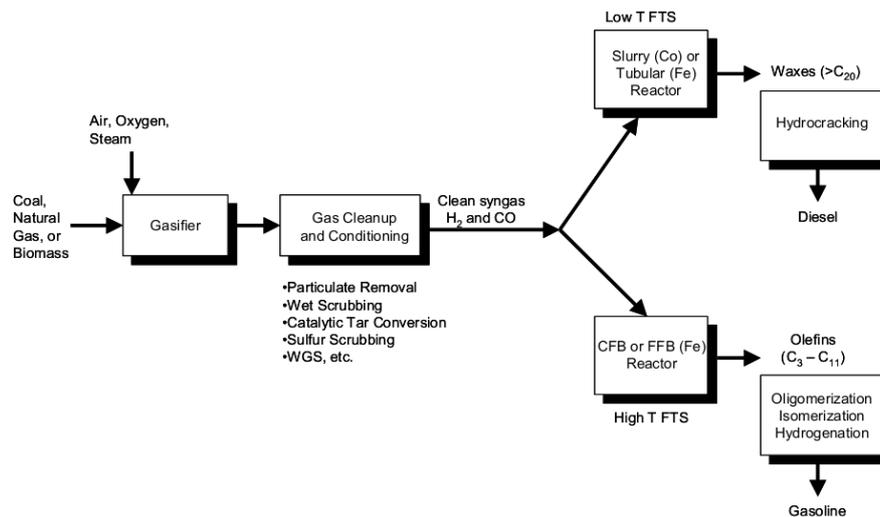


FIGURE 2.13 – Principe général du procédé Fischer-Tropsch [National Renewable Energy Laboratory]

2.2.3.2 Activité des catalyseurs

L'activité des catalyseurs est classé comme suit :



Encore une fois, on retrouve la triade du fer et ses analogues. Chaque catalyseur possède sa propre sélectivité, durée de vie et coûts. Le choix du catalyseur dépend le plus souvent de la nature des hydrocarbures souhaités.

Le catalyseur au fer (historique) offre un des meilleurs compromis :

- il est peu cher et accessible (10^5 fois moins cher que Ru) ;
- il peut être supporté sur silice ou alumine (optimisation de sa *surface spécifique* et TON) ;
- il existe plusieurs cocatalyseur comme le cuivre (activité/TOF) ;
- certains promoteurs comme Fe/Mn/K permettent l'obtention d'une sélectivité de près de 85-90 % en $\text{C}_2\text{-C}_4$ (meilleure *sélectivité*).

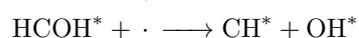
2.2.3.3 Mécanisme

Dans le cas d'une méthanation, le mécanisme sur Fe a été déterminé comme étant :

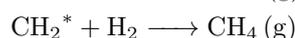
Adsorption



Réactivité



Désorption



Un mécanisme type Langmuir-Hinshelwood est reconnaissable ici. Attention, ce mécanisme est indicatif, les détails étant toujours débattus.

Commentaire

Un parallèle peut être établi entre l'écriture d'un processus Fischer-Tropsch et d'un processus de polymérisation.

2.2.3.4 Sélectivité de la réaction

La réaction de Fischer-Tropsch⁸ est analogue à un processus de polymérisation. La fraction massique est le plus souvent bien décrite par une loi du type :

$$w_n = n \cdot (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (2.26)$$

où α est la probabilité qu'une molécule adsorbée acquiert un CH_2^* et n le nombre de carbone de la molécule.

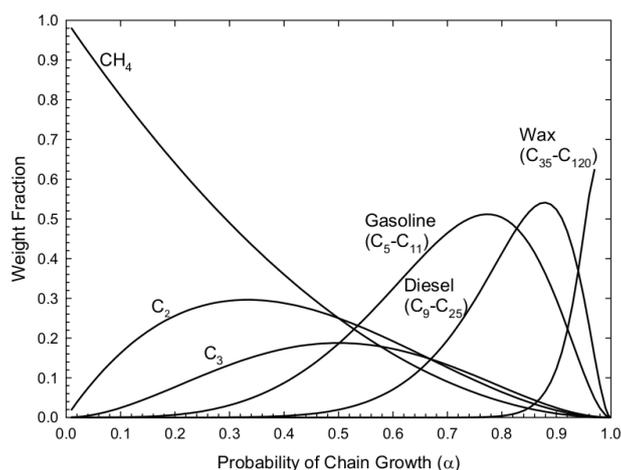


FIGURE 2.14 – Évolution de la taille des alcanes en fonction de α [National Renewable Energy Laboratory]

On observe que :

- pour la majorité des hydrocarbures, il est impossible de les obtenir purs,
- seul le méthane et les cires lourdes peuvent être obtenues.

En pratique, seul le nickel permet d'obtenir CH_4 avec une grande pureté. Pour l'anecdote, la réaction d'hydrogénation de CO par le nickel supporté sur noir de silice est appelée réduction de Sabatier-Simmersens, du nom de ses premiers développeurs.

Le paramètre α dépend de :

- la température du réacteur ;
- de la pression ;
- de la stoechiométrie en réactifs ;
- du type de catalyseur ;
- du cocatalyseur.

8. Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas, P.L.Spath & al., NREL

2.2.3.5 Enjeux du procédé

Ce procédé s'inscrit dans une démarche de chimie environnementale :

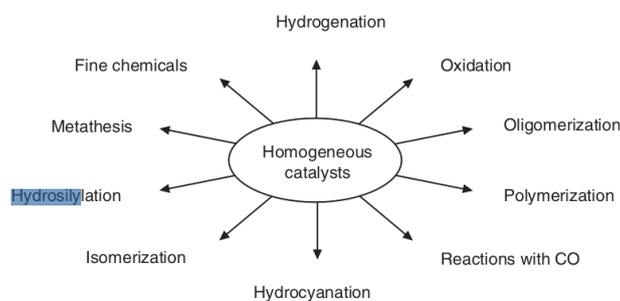
1. la valorisation de produit de faible poids moléculaire (p. ex. CO, H₂, ...) dans l'élaboration de squelettes carbonés ;
2. la production d'hydrocarbures "propres", c.-à-d. débarrassé de toute impureté, résidus dérivés du soufre ou de l'azote ;
3. la possibilité de coupler le procédé aux industries polluantes, comme les centrales thermiques, afin d'en réduire les coûts.

Cependant, ce procédé souffre toujours de la forte concurrence des hydrocarbures extraits, moins coûteux à extraire, et de son manque de sélectivité. Pour autant, il continue d'être un domaine actif de recherche.

2.3 Catalyse homogène : Fonctionnalisation des alcènes

La catalyse homogène est inévitable en industrie. Son principal avantage est d'apporter une cinétique indépendante des processus physique comme la diffusion et de permettre la "customisation" les ligands pour améliorer la sélectivité.

Le champ d'action de la catalyse homogène est assez large comme illustré ci-dessous :

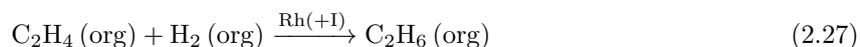


2.3.1 Activation des alcènes

2.3.1.1 Hydrogénation C₂H₄ → C₂H₆ - catalyse de Wilkinson

Par comparaison avec l'hydrogénation⁹, en catalyse hétérogène, la catalyse homogène présente un réel contrôle sur la stéréosélectivité de la réaction.

Equation de réaction



Conditions opératoires Conditions opératoires douces, 25 °C et $P_{\text{H}_2} = 0.1$ bar. On emploie généralement un solvant coordinant (p. ex. le THF) permettant de stabiliser la forme réactive à 14 e.

Mécanisme

9. Brégeault, pg 60 ; Astruc, pg 366 ; Hagen, pg 77

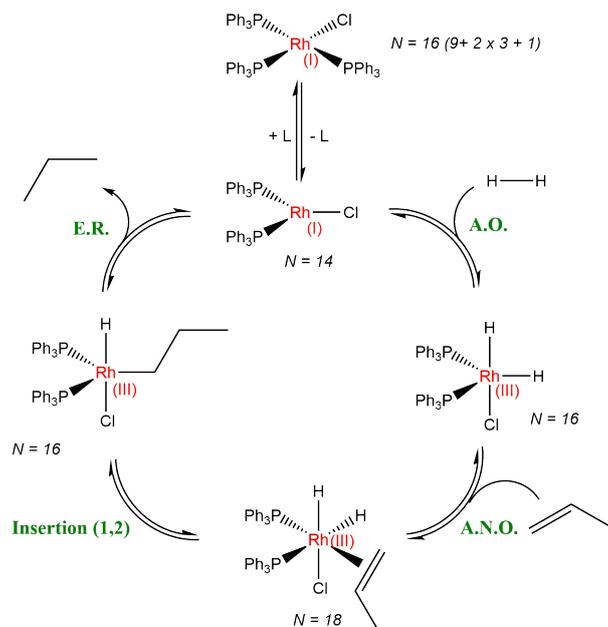


FIGURE 2.15 – Cycle catalytique d'hydrogénation du propène, catalysé au rhodium (I)

Commentaire

Le mécanisme représenté est simplifié et ne fait pas intervenir les complexes coordinants au solvant. Attention, celui présent dans le Astruc ne représente pas le chemin réactionnel le plus probable.

Cinétique chimique L'étape cinétiquement déterminante du processus réactif est la migration de H vers l'oléfine coordonnée.

Partant de ce postulat, nous savons que H va jouer le rôle de nucléophile lors de cette étape intramoléculaire. Pour faciliter l'acte élémentaire, il faut que la rétrodonation du métal soit importante.

Exercice 7

Des études cinétiques ont montré que :

L	v
-PPh ₃	1
-P(-OPh) ₃	3
-PF ₃	0.1

FIGURE 2.16 – Effet de la phosphine

L	v
-Cl	1
-Br	2
-I	3

FIGURE 2.17 – Effet de l'halogène

Au vu de vos connaissances sur le caractère donneur-accepteur des ligands dérivés des phosphines et de la famille des halogènes, expliquez le phénomène cinétique observé.

Exemple : Synthèse de la L-Dopa par un procédé Monsanto La L-DOPA est un acide aminé utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson. Le catalyseur de Wilkinson présente l'avantage de permettre une fonctionnalisation simple des phosphines. C'est donc l'exemple idéal pour illustrer la "customisation" des ligands dans la réalisation de réactions *éantiosélectives*.

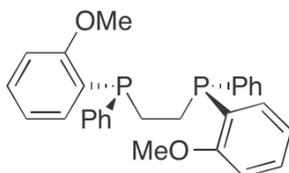


FIGURE 2.18 – Un exemple de diphosphine chirale : le DIPAMP

Afin de réaliser l'hydrogénation asymétrique du précurseur *prochiral*, on emploie un *ligand énantioपुरe* de symétrie C_2 (eg. le DIPAMP)

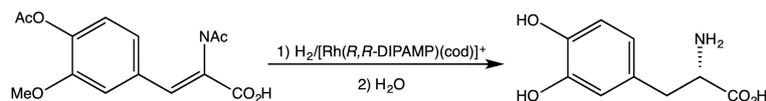


FIGURE 2.19 – Dernière étape de la synthèse de la L-DOPA [wiki]

Le ratio énantiomérique est de 98 : 2, soit un *e.e.* de 96 %.

Commentaire

Il existe des mécanismes homogènes par coupure homolytique de l'hydrogène, notamment dans des clusters de cobalt.

2.3.1.2 Hydrocyanation $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5CN$ - Pont de Nemours (1971)

Cette réaction¹⁰ est d'un grand intérêt puisque les nitriles sont des précurseurs des amines (par réduction) ou d'acides carboxyliques (par hydrolyse).

Equation de réaction



Conditions opératoires On emploie comme précurseur à la synthèse tétrakis de nickel.

Mécanisme

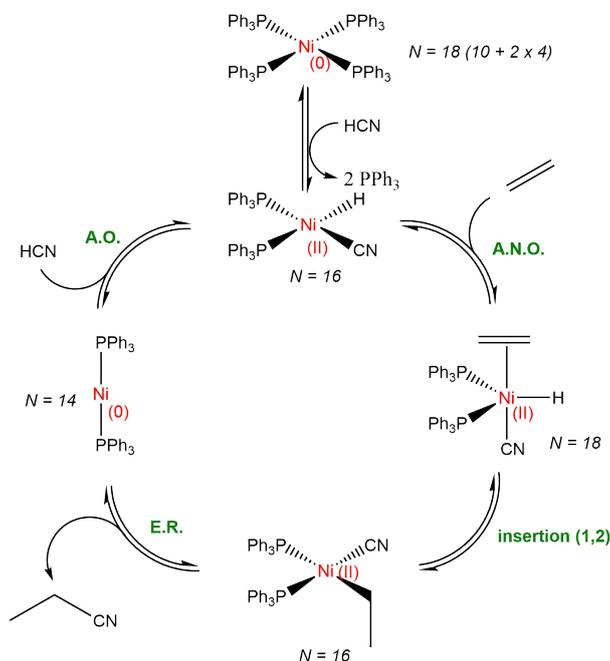


FIGURE 2.20 – Cycle catalytique de l'hydrocyanation de l'éthylène, catalysé au nickel

Exemple Production de l'adiponitrile

L'adiponitrile est un précurseur à la synthèse du **Nylon 6-6**, produit employé dans l'industrie textile. Cette réaction constitue un des plus gros débouchés de l'**acide cyanhydrique** dont 70 kt (soit 3.5 %) sont destinés à la production de l'adiponitrile.

10. Brégeault, pg 88; Astruc, pg 371

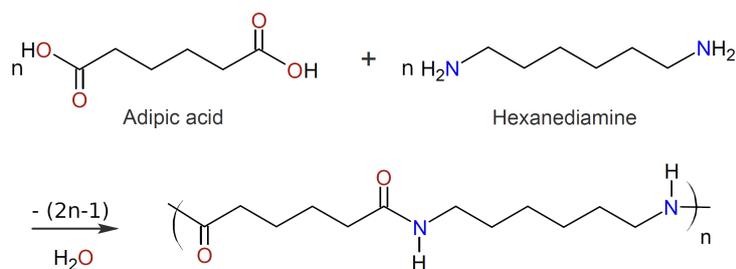


FIGURE 2.21 – Équation de réaction de la polycondensation de l'acide adipique et de l'hexanediamine [polymer database]

Régiosélectivité Dans le cas du butadiène, plusieurs régioisomères peuvent être formés :

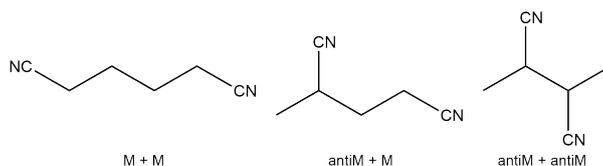


FIGURE 2.22 – Régioisomères résultant de l'hydrocyanation du butadiène

Industriellement, le premier est isomérisé. L'isomérisation du second est dû à l'ajout dans le milieu d'un acide de Lewis : BPh_3 , lequel permet de complexer $M-CN$ en position N-terminale. Cette complexation a deux effets :

- une augmentation de l'encombrement stérique
- une augmentation de l'électropositivité du carbone.

2.3.2 Activation du CO

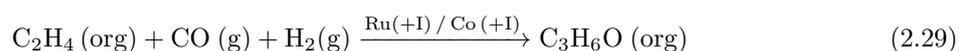
2.3.2.1 Hydroformylation $C_2H_4 \longrightarrow C_3H_6O$ - Synthèse Oxo

Ce type de synthèse¹¹ est l'une des plus importante de la catalyse homogène (près de 4 millions de tonnes par an) et permet la production de n-butanal.

Il existe plusieurs procédés industriels dont :

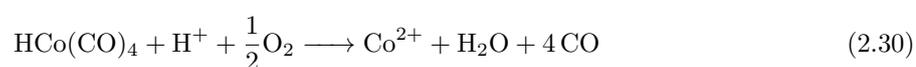
1. Procédé BASF/Kuhlmann (1945)
2. Procédé Union Carbide (1975) pour un tonnage de 2.5 millions de tonne en 2002 ;
3. Procédé RuhrChemie-Rhône Poulenc (1984) pour un tonnage de 0.5 millions de tonne en 2000 ;

Equation de réaction



Conditions opératoires Comparons les conditions opératoires de ces différents composés :

La principale différence entre les différents procédés est le recyclage du catalyseur, lequel s'effectue avec changement du degré d'oxydation. En fin de réaction, le cobalt est récupéré par oxydation en milieu acide, en présence d'oxygène, et passe de $Co(+I)$ à $Co(+II)$:



11. Astruc, pg 445 ; Hydroformylation des alcènes (ou oléfines), Emile Kuntz, Techniques de l'ingénieur

Donnée	BASF	Union Carbide	Ruhr-Chemie
Catalyseur	Co	Rh + TPP	Rh + TPPTS
Température [°C]	110-180	80-120	90-130
Pression [bar]	200-300	10-20	10-100
$C_{\text{métal}}$ [g · L ⁻¹]	1-5	0.2-0.5	0.2-0.5
TOF [m ³ _{al} m ⁻³ _{sol} h ⁻¹]	0.1 - 1	0.15	0.15
n : iso	8 : 2	23 : 2	19 : 1
rendement (n-butanal)	69	90	94

TABLE 2.2 – Données expérimentales des différents procédés [TechIngé]

Outre les inconvénients techniques, ces traitements engendrent des coûts importants et une part du métal est inévitablement perdue. De plus ce procédé s'effectue à haute température et haute pression pour une sélectivité et un rendement moindre.

Le procédé Union Carbide et RuhrChemie utilise le rhodium comme catalyseur : en dépit de la rareté et du coût important de ce catalyseur, ce procédé est plus intéressant que celui utilisant du cobalt de part sa grande sélectivité, sa faible pression en gaz et grâce à un meilleur système de récupération du catalyseur. La stabilité des catalyseurs n'est pas présentée. Cependant, il est communément admis que l'emploi de ligand phosphine stabilise fortement les catalyseurs, dont la durée de vie est de l'ordre d'une année.

Union Carbide a breveté deux modes de récupération des aldéhydes qui sont :

- une évaporation continue de l'aldéhyde par un flux de gaz de recyclage ;
- une évaporation par des colonnes de distillation, lesquelles sont couplés en circuit fermé au réacteur. Les produits lourds et la TPP sont ainsi réinjectés directement dans le réacteur. C'est principalement ce mode d'extraction qui est employé par U.-C. .

Cependant, ce mode d'extraction limite l'usage de ce procédé à la synthèse des alcènes de faible poids moléculaire.

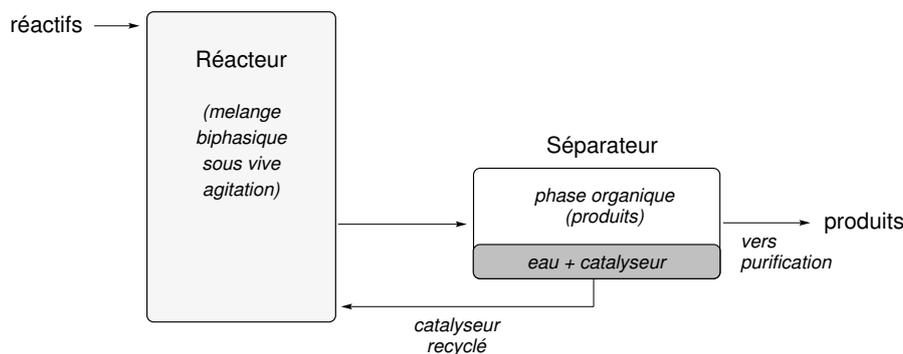


FIGURE 2.23 – Système d'extraction liquide-liquide

Le système de récupération du catalyseur est basé sur le principe de l'extraction liquide-liquide : le catalyseur possède des ligands phosphines possédant des fonctions SO_3^- qui rendent le catalyseur soluble dans l'eau.

Mécanisme

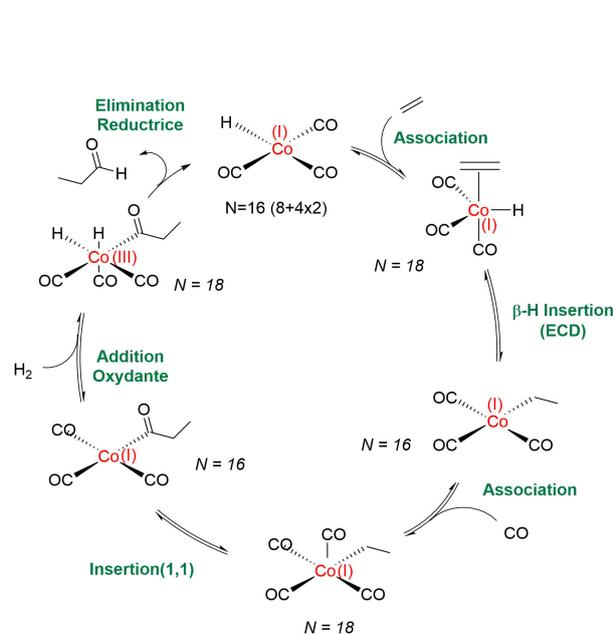


FIGURE 2.24 – Procédé BASF, mécanisme d'oxydation de l'éthylène par Co(I)

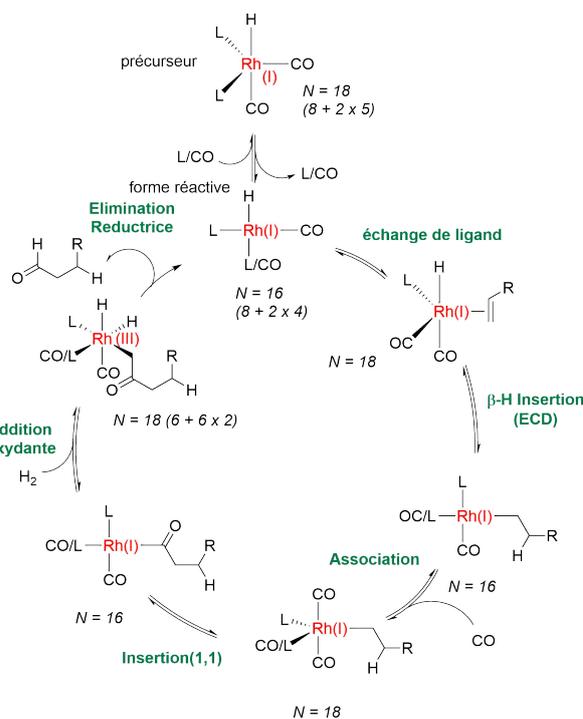


FIGURE 2.25 – Procédé RuhrChemie, mécanisme d'oxydation de l'éthylène par Ru(II)

Thermodynamique, cinétique chimique et réactions parasites. L'enthalpie de réaction est de $-105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction est donc exothermique. Cependant, on travaille à température élevée pour des considérations cinétiques.

Plusieurs études cinétiques ont été faites, il a été montré que dans les conditions BASF :

- la réaction d'hydroformylation est fortement dépendante de l'encombrement de l'alcène. Les alcènes *linéaires* et *terminaux* sont privilégiés ;
- il existe une coordination compétitive entre l'alcène (ordre partiel : +1) et le monoxyde de carbone (ordre partiel : -1). On ne travaille pas en excès de CO pour éviter une inhibition compétitive de la catalyse ;
- le milieu réducteur peut impliquer la réduction de l'aldéhyde en alcool. Les études cinétiques montrent que la vitesse de formation de l'alcool dépend de l'aldéhyde (ordre partiel : +1), du dihydrogène (ordre partiel : +1) et du monoxyde de carbone (ordre partiel : -2). Dans les conditions opératoires proposées, la réduction du carbonyle est faible.

La forte dépendance de l'hydroformylation à l'encombrement implique une forte compétition avec l'hydrogénation des alcènes.

2.3.2.2 Carbonylation du méthanol $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ - Procédé Monsanto (1966)

L'**acide acétique**¹² est l'acide le plus important en synthèse organique industrielle. Il sert principalement de solvant ($\approx 65\%$), mais est aussi un précurseur ($\approx 35\%$) de l'acétate de vinyl et de l'anhydride acétique. Ce dernier sert principalement d'agent d'acétalisation en synthèse (ex : **synthèse de l'aspirine**), dans la synthèse d'esters (acétates d'isopropyle et de butyle) ou dans la **fonctionnalisation de la cellulose**.

L'acide acétique peut être produit par :

- *oxydation* de l'acétaldéhyde ;
- *coupure oxydante* des coupes pétrolières en C_4 ;
- *carbonylation* du méthanol.

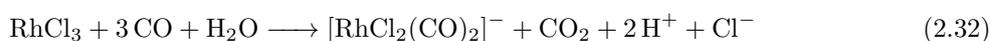
La dernière voie est la plus économique et est celle utilisée en industrie.

12. Brégeault, pg 178 ; Astruc, pg 443-444

Equation de réaction



Conditions opératoires L'oxydation est réalisée en condition relativement douce 3.5 MPa, 180 °C en présence d'un catalyseur au rhodium. Le produit commercial $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sert de précurseur à la formation de l'espèce active $[\text{Rh}^{\text{(I)}}\text{I}_2(\text{CO})_2]^-$, lequel est aisément formé par la réaction :



Afin d'obtenir un composé iodé, on place ce dernier complexe dans un excès de promoteur iodé (ICH_3 , HI ou I_2).

Commentaire

L'iridium Ir(+I) est un autre métal employé. Il fait intervenir la forme réactive $[\text{Ir}^{\text{(I)}}(\text{CO})_3\text{I}]$. De cette forme active résulte un mécanisme beaucoup plus complexe !

Mécanisme de réaction

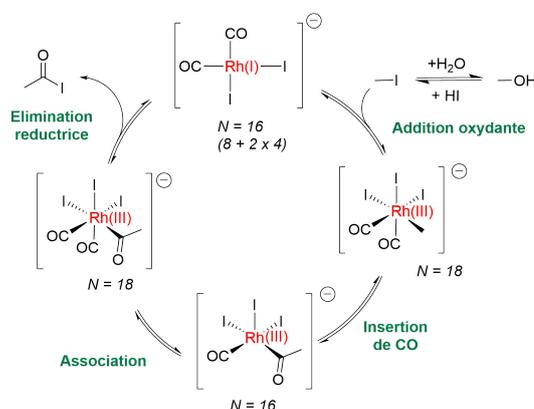


FIGURE 2.26 – Mécanisme de carbonylation du méthanol par le Ru(I)

Commentaire

Le mécanisme ne peut avoir lieu qu'avec l'isomère *cis*.

Cinétique chimique Il a été démontré que pour $P > 0.2 \text{ Mbar}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] > 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la loi de vitesse peut s'écrire comme :

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = k_{\text{I}} [\text{Rh}] [\text{I}] \quad (2.33)$$

L'étape cinétiquement déterminante est un des actes élémentaires de l'*addition oxydante* dans les conditions cinétique habituelle. Ceci justifie l'emploi de composés iodés. En effet, on s'attend raisonnablement (et il a été démontré) que la vitesse de réaction se comporte de cette manière :

$$k_{\text{I}} > k_{\text{Br}} > k_{\text{Cl}} \quad (2.34)$$

Commentaire

Le procédé Monsanto est aujourd'hui supplanté par le procédé Cativa ^a

a. Sujet X-ENS 2019, *Utilisation du monoxyde de carbone dans des procédés industriels et en chimie verte*

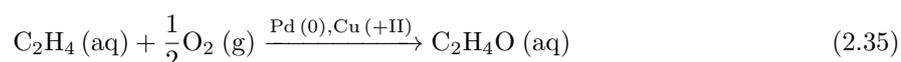
2.3.3 Activation du dioxygène

2.3.3.1 Oxydation de l'éthane $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4O$ - Procédé Wacker (1953)

C'est historiquement le premier processus de catalyse homogène appliqué à l'échelle industrielle. Il s'agit d'un procédé d'oxydation sélective de l'éthylène en éthanal, pour une production autour de 4 millions de tonnes par an.

Historiquement, l'**acétaldéhyde** a servi principalement à la synthèse de l'acide acétique. Cependant, ce débouché est en plein déclin, à cause de la compétition des procédés *Monsanto* et *Cativa*. Aujourd'hui, l'acétaldéhyde¹³ est principalement employé comme précurseur de nombreux précurseurs organiques que vous connaissez : les pyridines, pentaérythritol ou les α -étones ...

Equation de réaction



Conditions opératoires : La synthèse industrielle a lieu en milieu aqueux (bullage des espèces gazeuses). On travaille en milieu acide HCl à $pH \sim 1 - 3$. Ceci nécessite l'emploi de réacteurs en titane ou **acier émaillé**. Le cuivre ne semble jouer que le rôle de cocatalyseur, mais industriellement, on le place en large excès (50 : 1).

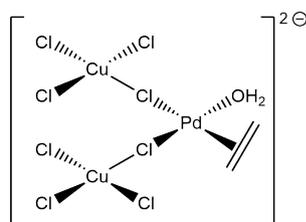


FIGURE 2.27 – Possible intermédiaire réactionnel stabilisant le complexe de Pd(II)

Celui-ci semblerait jouer un rôle stabilisateur dans les complexes de palladium qui empêcherait la formation du Pd(0) représenté formellement dans le cycle.

Commentaire

Il existe des variantes en milieu organique (notamment dans le DMF), généralement employé en laboratoire.

Mécanisme

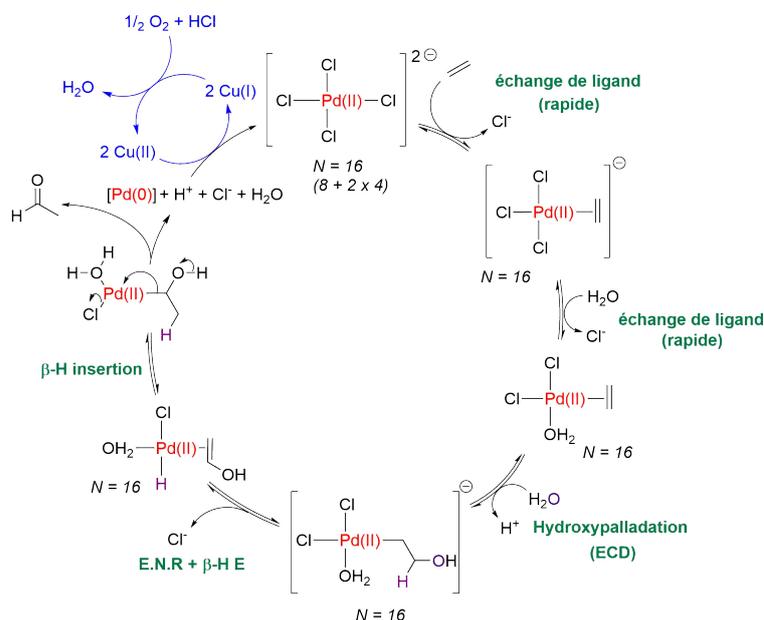


FIGURE 2.28 – Mécanisme d'oxydation de l'éthylène par le Pd(0)

13. Drouin, Chp. 17 Aldéhydes et cétones, Section 4.2 Usages

Commentaire

L'oxydation, bien que formellement due au milieu aérobie, nécessite l'emploi du cuivre comme co-oxydant. Le palladium est empoisonné par le dioxygène.

Il est important de remarquer que l'addition de l'eau se fait en *trans* de l'alcène coordonné ! H₂O, source d'oxygène, ne doit donc pas apparaître coordonné au métal.

Cinétique La loi de vitesse suivante décrit convenablement les données expérimentales :

$$v = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]}{dt} \quad (2.36)$$

$$= k [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]^{-2} \quad (2.37)$$

On peut décrypter les ordres de cette loi cinétique en analysant les "entrées" et "sorties" du mécanisme ci-dessus.

Stéréochimie L'addition *trans* impose la stéréosélectivité de la réaction dans le cas d'un alcène *pro-chiral*.

2.4 Catalyse homogène : Couplage des alcènes

2.4.1 Oligomérisation des oléfines - Procédé SHOP (1968)

L'oligomérisation des oléfines est primordial dans l'élaboration de squelettes carbonés. On parle :

- d'oligomérisation si on élabore des chaînes carbonées courtes ($n < 100$) ;
- de polymérisation si on élabore des chaînes carbonées longues.

L'oligomérisation permet la synthèse d'acide gras (C₁₀-C₁₈), utilisés dans la synthèse des détergents. La polymérisation permet l'élaboration de polyéthylène linéaire basse densité (PET_{bd}). Le principe général est illustré à la figure 2.4.1.

Le procédé SHOP, "Shell Higher Olefins Process", permet l'élaboration des α -oléfines.

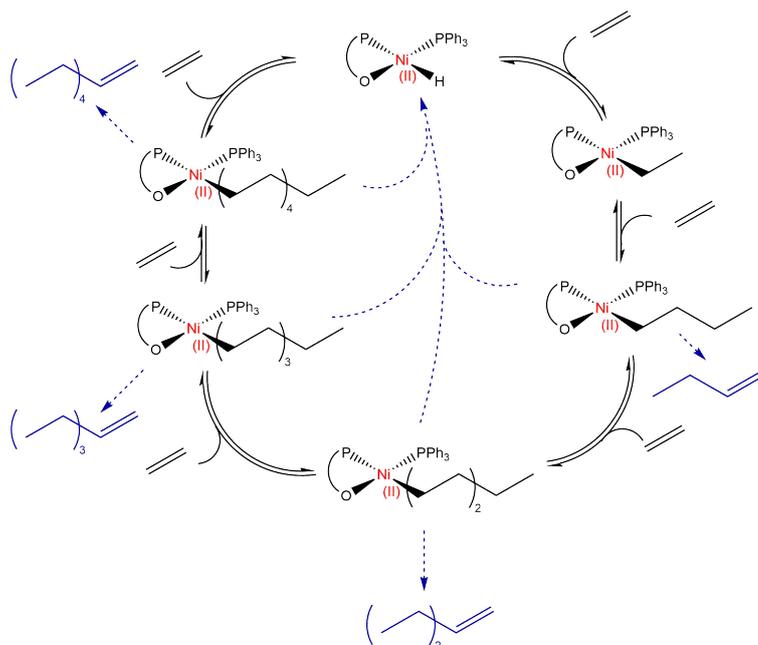


FIGURE 2.29 – Principe général du procédé SHOP

Conditions opératoires Toluène, à 90 %, sous une pression de 2 MPa d'éthylène, catalysé au nickel (II).

Mécanisme & cinétique Le mécanisme sur un cycle d'oligomérisation peut être écrit de la manière suivante. La taille des oligomères est dépendante de la cinétique de propagation et de terminaison. Trois cas de figure se présente :

1. $k_p \gg k_t$: les chaînes seront longues ;
2. $k_p \sim k_t$: toute les tailles de chaînes seront représentées ;
3. $k_p \ll k_t$: les chaînes sont courtes ($n=2$).

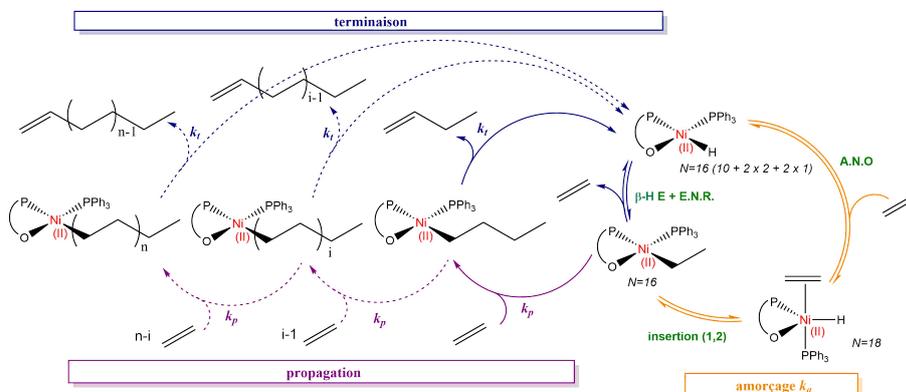


FIGURE 2.30 – Mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène par le Ni(II) empruntant le formalisme de la polymérisation

La terminaison est d'autant plus lente que le métal est enrichi en électron. L'utilisation du nickel à faible degré d'oxydation permet d'orienter la réaction vers la formation d'oligomères.

Sélectivité Dans les alcènes, la question de la régiosélectivité est la première qui se pose :

- si l'addition est de type Markonikov, la polymérisation en chaîne ramifiée est favorisée ;
- si l'addition est de type anti-Markonikov, la polymérisation en chaîne linéaire est favorisée.

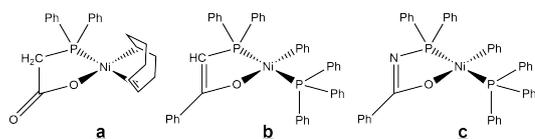


FIGURE 2.31 – Trois précurseurs couramment employés dans le procédé SHOP

L'emploi d'un de ces précurseurs permet :

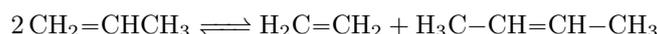
- d'assurer une certaine stabilité au complexe de Ni par effet chélate ;
- de contraindre la géométrie plan-carré, stabilisant cette structure par rapport à la formation d'une structure tétraédrique ;
- de favoriser la formation de produit linéaire par rapport au produit ramifié .

Une bonne étude de l'effet des ligands est faite dans le Brégeault ¹⁴ et montre que la sélectivité avec ce type de complexes est correcte :

- 99 % en oléfines linéaires ;
- 98 % en oléfines terminales .

2.4.2 Métathèse des oléfines $n\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_{2n}\text{H}_{2n}$

En 1931, la conversion du propène en éthylène et butène a été décrite à 725 °C en l'absence de catalyseur :



Cependant, ce n'est que pendant les années 90' que se sont développés les premières générations de catalyseurs efficaces. Cet ensemble de travaux a été couronné par l'attribution du prix Nobel à Yves Chauvin, Robert H. Grubbs & Richard R. Schrock en 2005.

Ce procédé est relativement important car il permet la synthèse sélective d' α -oléfine à partir d'éthylène :



où $n \in [6, 20]$

14. Catalyse homogène par les métaux de transition, J.M. Brégeault, Masson

Applications industrielles Il existe quelques grands procédés de métathèse qui peuvent être soit homogène, soit hétérogène. La quantité de recombinaison possible des alcènes étant colossal, il est impossible d'être exhaustif. Nous essayerons d'en donner quelques grands applications.

- procédé SHOP [Shell Higher Olefins Process, het] : Les α -oléfine qui ont le moins de débouché subissent en général une métathèse. C'est le cas de l'éthylène et le l'isobutyléthène qui sont utilisés dans la synthèse du néohexène, un intermédiaire employé en parfumerie des détergents¹⁵ (odeur de musc).

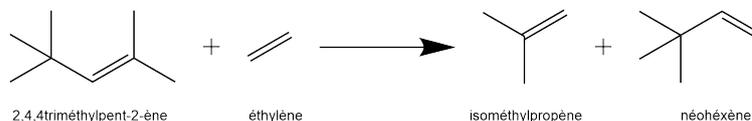


FIGURE 2.32 – Débouchés possibles du neohexene

- procédé Atochem (CDF-Chimie) [hom] : ROMP du norbornène, employant un catalyseur simple RuCl_3 , H_2O /butanol/ HCl pour conduire au *polynorbornène*, un élastomère thermoplastique, employé dans l'élaboration d'amortisseurs¹⁶.

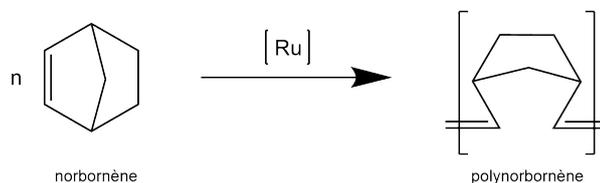


FIGURE 2.33 – Élaboration du polynorbornène à partir de norbornène.

- procédé FEAST [Further Exploitation of Advanced Shell Technology, het] : ROMP+CM du cyclooctène avec l'éthylène permet l'élaboration de différents alcènes polyfonctionnels à l'aide d'un catalyseur hétérogène supporté : $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

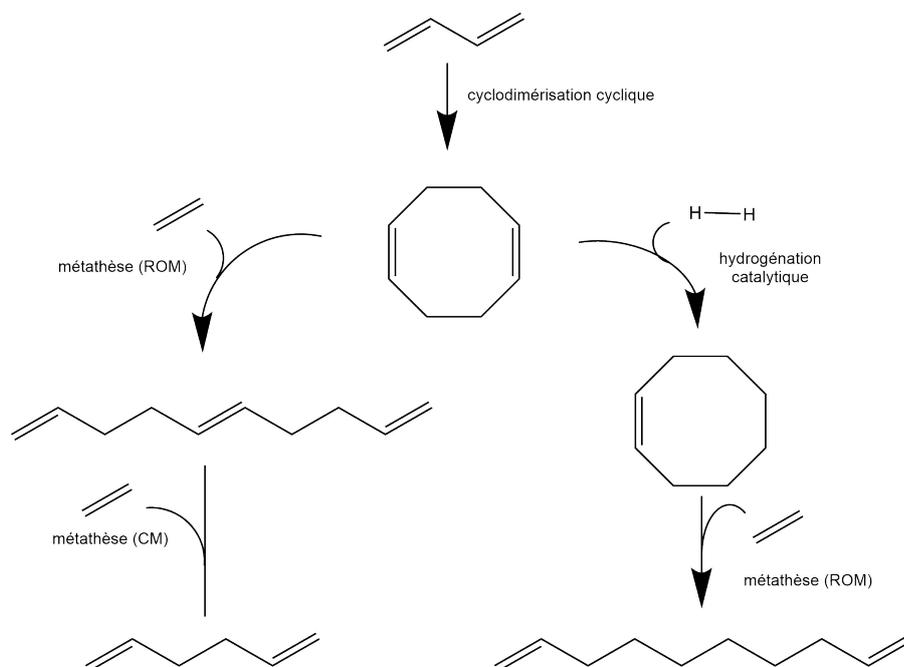


FIGURE 2.34 – Débouchés possibles du cyclooctadiène

En l'absence d'éthylène, il existe des procédés ROMP de synthèse de polyocténamère commercialisé sous le nom de **Vestenamer** [procédé Hüls, hom].

15. Brégeault, pg 142

16. Brégeault, pg 143

Commentaire

On remarque que la frontière entre catalyseur hétérogène et homogène est purement conceptuelle. Un même type de réaction peut être conduit avec les deux types de catalyse [p. ex. la réaction de Suzuki du Martinand-Lurin (hét)].

Différents type de synthèse

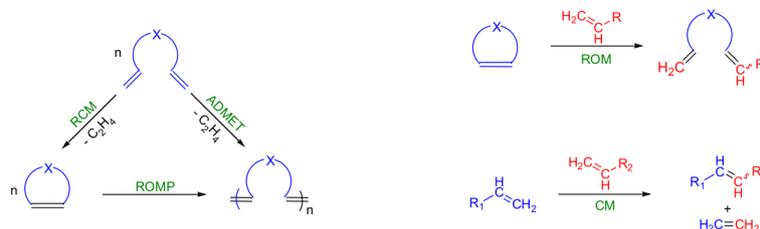


FIGURE 2.35 – Représentation schématique des différents processus réactifs de la métathèse [Kürti & Lazlo, Olefin Metathesis, pg 10]

Il existe des appellations pour les différents types de métathèse, dont l'utilisation a de multiples débouchés :

1. ROMP : ring opening metathesis polymerization ;
2. RCM : ring-closing metathesis ;
3. ADMET : acyclic diene metathesis polymerization ;
4. ROM : ring-opening metathesis ;
5. CM : cross-metathesis.

Catalyseurs Parmi les catalyseurs à connaître, les catalyseurs de Grubbs doivent être su :

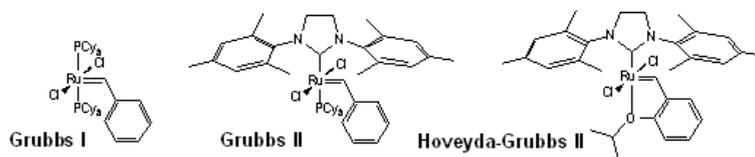


FIGURE 2.36 – Catalyseurs de Grubbs de I^e, II^e et III^e générations [exchem]

Cependant, en industrie, la catalyse hétérogène est privilégiée. Le plus souvent, les métaux ou leurs oxydes sont supportés sur alumine.

Mécanisme

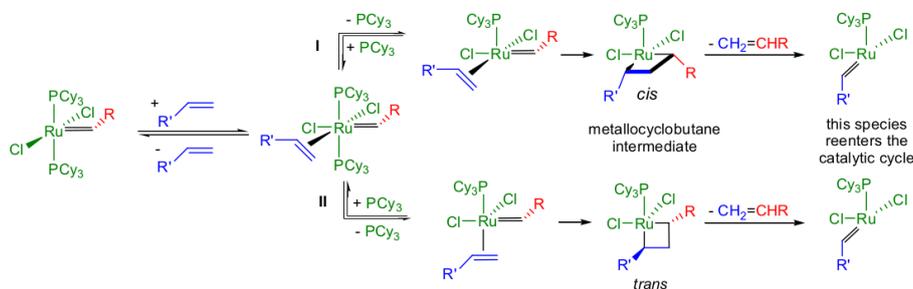


FIGURE 2.37 – Deux chemins réactionnels possible en présence d'un catalyseur de Grubbs [Kürti & Lazlo, Olefin Metathesis, pg 10]

Les enjeux de la métathèse Les performances de la métathèse sont dépendantes du catalyseur, et les avancées futures sont centrées autour de 3 axes de développement :

- résoudre l'incompatibilité existante avec les fonctions basiques (nitriles, amines, ...);
- la formation d'alcènes tétrasubstitué, empêché par des considérations stériques;
- la faible stéréosélectivité des réactions de CM & RCM.

Chapitre 3

Procédés de synthèse inorganique

3.1 Industrie de l'azote N

Les produits azotés¹ sont parmi les composés chimiques les plus synthétisés au monde. Quelques tonnages peuvent être donnés pour illustrer :

1. NH₃ avec 122 millions de tonnes (2006) ;
2. HNO₃ avec 60 millions de tonnes (1996) ;
3. C(O)(NH₂)₂ avec 50 millions de tonnes (2006).

La synthèse d'engrais représente 83 % de l'utilisation de l'ammoniac synthétisé.

3.1.1 La synthèse de l'ammoniac - le procédé Haber-Bosch (1918)

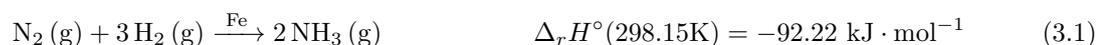
Le procédé de synthèse de l'ammoniac a valu à ses auteurs deux prix Nobel :

- en 1918, à Haber, pour la mise au point de la réaction en laboratoire ;
- en 1931, à Bosch, pour l'application industrielle.

L'importance de ce procédé est immense : il a permis la mise au point des premiers engrais chimiques (nitrates, ...).

3.1.1.1 Equation de réaction et conditions opératoires

Le bilan de la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote et du dihydrogène (obtenu par reformage, *vide infra*) est la suivant :



Industriellement, on se place entre 380 et 450 °C pour des raisons de cinétique (*vide infra*) et à des pressions comprises entre 100 et 250 bar. On utilise principalement des catalyseurs à base de fer.

3.1.1.2 Optimisation de la température et de la pression du procédé

La réaction est exothermique. D'après la *loi de modération de van't Hoff*, on doit donc se placer à "basse température" et prévoir une régulation de la température.

On forme 2 moles de gaz pour chaque 4 moles de gaz consommée, donc d'après la *loi de modération de Le Chatelier*, on doit se placer à haute pression.

Commentaire

Outre les raisons thermodynamiques, se placer à haute pression permet aussi de gagner de la place !

1. 40 expériences illustrées de chimie générale et organique, Martinand-Lurin, pg 217

Optimisation thermodynamique de la composition initiale à T et P fixés

On peut dresser le tableau d'avancement suivant :

mol	N ₂	3 H ₂	→	2 NH ₃	TOTAL
t = 0	n	1		0	n + 1
t > 0	n - ξ	1 - 3ξ		2ξ	n + 1 - 2ξ

avec à l'équilibre,

$$K^\circ(T) = \frac{x_{\text{NH}_3}}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 \quad (\text{LAM}) \quad (3.2)$$

$$1 = x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} \quad (\text{conservation de la matière}) \quad (3.3)$$

On définit le rendement par la fraction molaire en ammoniac produit :

$$x_{\text{NH}_3}(n, \xi) = \frac{2\xi}{n + 1 - 2\xi} \quad (3.4)$$

et on cherche le maximum tel que

$$\frac{\partial x_{\text{NH}_3}}{\partial n} = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial^2 x_{\text{NH}_3}}{\partial^2 n} < 0 \quad (3.6)$$

En différenciant les équations 3.3, on obtient que :

$$n = \frac{1}{3} \quad (3.7)$$

La réaction est thermodynamiquement optimisée si et seulement si les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique.

Commentaire

On peut aussi définir le rendement de façon extensive par ξ et dans ce cas on trouvera que les proportions les plus favorables sont $n_{\text{H}_2} = n_{\text{N}_2}$ ^a. Cependant, cette définition n'est pas pertinente car on travaille en réacteur ouvert. Industriellement, l'introduction d'un mélange composé de 74.09 % en H₂ et 24.74 % en N₂ permet une conversion à un taux de 17 % en produit (ce qui n'est pas un problème car on peut séparer l'ammoniac facilement et refaire passer les gaz autant que nécessaire)^b

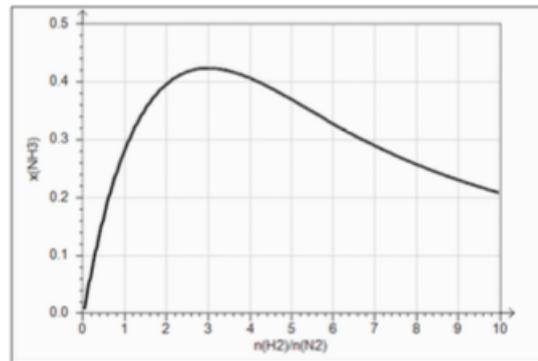
a. voir Bottin-Mallet pg. 291, démonstration

b. Chimie Industrielle, Perrin et Scharff, pg. 342

Exercice 8

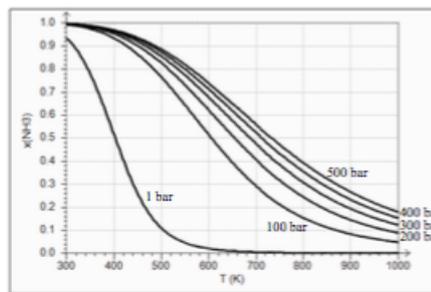
Etude de document : Le procédé Haber-Bosch 2017 (d'après Physique-Chimie BCPST)

Optimisation des conditions opératoires (Courbes simulées à l'aide du logiciel ChimiGéné 1.3.)

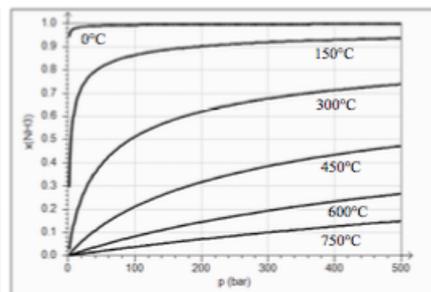


Évolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la composition initiale du système pour une température de 450°C et pour une pression de 300 bar.

Les simulations sont réalisées pour des mélanges N₂/H₂ en proportion stœchiométrique.



Réseau d'isobares
Évolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la température à diverses pressions.



Réseau d'isothermes
Évolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la pression à diverses températures.

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de Haber-Bosch à 298 K et l'entropie standard de la réaction à 298 K.
2. À l'aide du document n°1, indiquer pour quelle proportion initiale du mélange N₂/H₂ la fraction molaire en ammoniac est optimale à l'équilibre dans les conditions de la synthèse industrielle (T = 450 °C et P = 300 bar).
3. Afin d'optimiser la synthèse de l'ammoniac, prévoir s'il faut travailler à haute ou basse température, à haute ou basse pression. Commenter la pertinence de vos prévisions à l'aide des graphes isobares et isothermes. Commenter les valeurs réelles lors de la synthèse industrielle.
4. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 723 K, puis en déduire la valeur de la constante thermodynamique K° de la réaction (1) à 723 K. Commenter la valeur de K° et expliquer pourquoi après séparation de l'ammoniac du mélange gazeux final, ce dernier est réinjecté dans le réacteur.

Données : $\Delta_f H^\circ(298\text{K}; \text{NH}_3(\text{g})) = -45,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_m^\circ(298\text{K}; \text{NH}_3(\text{g})) = 193 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S_m^\circ(298\text{K}; \text{H}_2(\text{g})) = 131 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S_m^\circ(298\text{K}; \text{N}_2(\text{g})) = 193 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3.1.1.3 Choix du catalyseur

Le fer est le métal de choix pour catalyser cette synthèse (cf *intra*). Il est composé :

- d'au moins 70 % de fer natif et de ses oxydes stables : FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, qui constitue la phase catalytique ;

- de support et cocatalyseur comme Al_2O_3 permettant d'obtenir une surface active de près de 200 à $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (augmentation du *TOF*) ;
- de promoteurs de longévité (K_2O , SiO_2) permettant d'améliorer la tenue mécanique du catalyseur, avec des durées de vie allant de 8 à 10 ans (augmentation du *TON*) .

Le catalyseur se présente sous la forme de grains poreux. Le choix de la granulométrie résulte du compromis entre :

- forte granulométrie (c.-à-d. de petits grains) \implies augmente la surface active massique ;
- forte granulométrie (c.-à-d. de gros grains) \implies augmente la résistance à l'écoulement .

Exercice 9

Étude de la surface spécifique d'un catalyseur $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ ^a

On a étudié l'adsorption de l'azote à -195.8°C par un catalyseur $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ utilisé pour la synthèse de l'ammoniac. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous donnant le volume de gaz adsorbé V (en cm^3) en fonction de la pression P de gaz à la surface de l'adsorbant (en mmHg).

P [mmHg]	8	30	50	102	130	148	233	258	320	442	480	507
V [cm^3]	103	116	130	148	159	163	188	198	221	270	294	316

Calculer l'aire spécifique de cet échantillon sachant que :

- la masse d'adsorbant est de 50.4 g ;
- la pression en diazote à -195.8°C est de 1.013 bar ;
- la masse volumique de l'ammoniaque liquide à -195.8°C est $\rho = 808 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

a. Gilot, pg 138

3.1.1.4 Mécanisme et optimisation cinétique du procédé pour un catalyseur au fer

Le mécanisme consiste en une succession de réactions élémentaires entre atomes d'azote et d'hydrogène adsorbés, de type Langmuir-Hinshelwood.²

Cependant l'étape cinétiquement déterminante du cycle catalytique est l'activation de la liaison N-N, on ne peut donc pas appliquer le modèle cinétique vu précédemment.

Il y a donc compétition pour l'adsorption entre le diazote (équation 3.8), le dihydrogène (équation 3.10) et l'ammoniac produit (équation 3.15), compétition qui n'est pas en faveur du diazote lequel doit pourtant s'adsorber pour que la réaction se fasse (équation 3.9) : on est ainsi obligé de travailler à haute pression en diazote.

Adsorption des réactifs



Réaction à la surface entre atomes adsorbés



Désorption des produits

2. Industrial catalysis, a practical approach, J. Hagen ; Cinétique et catalyse, G. Scacchi, M. Bouchy, H.-F. Foucaut, O. Zahraa, R. Fournet ; Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, M. et J. Davis



On peut réduire le mécanisme ³ à :



En assimilant la cinétique de la réaction à celle de l'ECD, on obtient :

$$r = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \quad (3.18)$$

$$\approx k_1 P_{\text{N}_2} \theta_*^2 \quad (3.19)$$

et on a :

$$1 = \theta_N + \theta_* \quad (\text{conservation des sites}) \quad (3.20)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}} \cdot \frac{\theta_*}{\theta_N} \quad (\text{équilibre}) \quad (3.21)$$

À partir des équations 3.21 et de la loi de vitesse, on obtient :

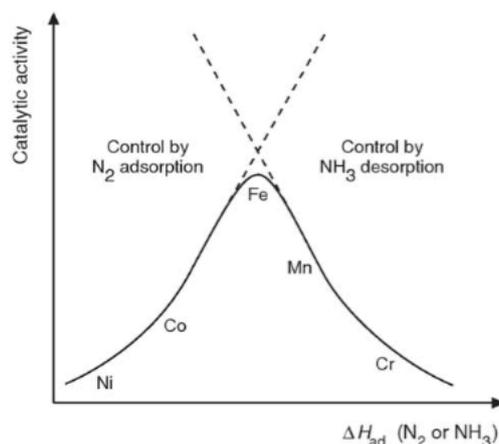
$$r = k_1 \frac{P_{\text{N}_2}}{\left(1 + K_2 \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}}\right)\right)^2} \quad (3.22)$$

La loi ainsi obtenue est conforme à l'expérience car :

- la vitesse de réaction augmente lorsque la pression en diazote augmente ;
- la vitesse de réaction augmente lorsque le nombre de site total augmente ;
- la vitesse de réaction est inversement proportionnelle à la pression en ammoniac du fait de la compétition pour l'occupation des sites actifs du catalyseur .

En revanche, on a négligé les pré-équilibres de compétition avec le dihydrogène (équation 3.10) considérant que le processus principal de désactivation du catalyseur était l'empoisonnement par l'ammoniac.

Le problème de la compétition diazote/ammoniac est ainsi mis en lumière et on peut faire le lien avec le choix du fer comme catalyseur pour la réaction Haber-Bosch. Ainsi si l'on s'intéresse à la "courbe en volcan" associée ⁴ à l'activité catalytique des métaux de transition dans la réaction d'Haber on observe que le fer est bien le métal le plus adapté en ce qu'il permet à la fois une bonne adsorption/activation du diazote et en même n'est pas empoisonné trop facilement par l'ammoniac formé.



3. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, M. et J. Davis

4. Industrial catalysis, a practical approach, J. Hagen

Commentaire**Comparaison avec le cas du ruthénium :**

Dans le cas de la synthèse de l'ammoniac catalysée par le ruthénium, on a observé expérimentalement que l'effet de désactivation dû à la compétition avec l'ammoniac était faible. La cinétique de réaction suivait un ordre -1 en dihydrogène, la simplification suivante du mécanisme permet de rendre compte de ce phénomène :



On obtient alors une loi de vitesse de la forme :

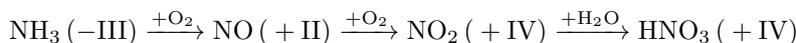
$$r = \frac{k_1 P_{\text{N}_2}}{(1 + \sqrt{K_2 P_{\text{H}_2}})^2} \quad (3.25)$$

3.1.2 Synthèse de l'acide nitrique - le procédé Ostwald (1902)

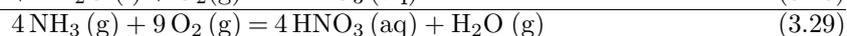
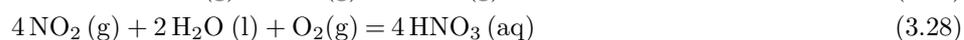
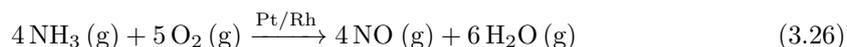
L'ammoniac, produit par le procédé Haber-Bosch, est une source d'azote. En particulier, on peut obtenir, à partir de l'ammoniac, l'acide nitrique, un précurseur des nitrates utilisés comme engrais.

3.1.2.1 Équation de réaction

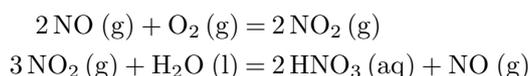
Via trois oxydations successives par le dioxygène, l'acide nitrique est obtenu par combustion de l'ammoniac.



Il s'agit du procédé Ostwald, mis au point antérieurement (1902) au procédé Haber-Bosch dont il est pourtant la "suite" naturelle.

**Commentaire**

L'hydratation de NO_2 , à la troisième étape, conduit à une dismutation du dioxyde d'azote. Par intérêt pédagogique, elle est écrite sous la forme d'une hydratation + oxydation résultant d'une combinaison linéaire des équilibres ci-dessous :

**3.1.2.2 Conditions expérimentales**

Les conditions expérimentales sont les suivantes⁵ :

1. basse pression (4 bar, 800-950 °C), pour une stoechiométrie 10 : 1 en ammoniac : air, catalysé par un alliage platine/rhodium⁶ ;
2. haute pression (9 bar), basse température ;
3. pression élevée (7-15 bar), basse température.

5. Chimie Industrielle, Perrin ; Cours de chimie, J. Bottin, Dunod Université, pg 308

6. Catalysis, vol2, Kemball et Dowden

3.1.2.3 Optimisation de la pression

La réaction de formation du monoxyde d'azote (équation 3.26) est thermodynamiquement favorisée à basse pression d'après la loi de modération de Le Chatelier. Cependant à l'inverse les deux dernières étapes de réaction, l'oxydation du monoxyde d'azote (équation 3.27) et l'hydratation du dioxyde d'azote (équation 3.28) sont favorisées à haute pression.

Ces observations permettent de justifier l'intérêt d'un **procédé bipression** ⁷.

3.1.2.4 Optimisation de la température

Les deux premières étapes de la réaction sont fortement exothermiques ⁸

1. La première étape est fortement exothermique,



Puisque $\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} < 0$, on chercherait à se placer à basse température. Cependant, cette réaction est en compétition avec une autre oxydation :



Exercice 10

Déterminer le domaine de température dans lequel la réaction 3.30 est thermodynamiquement favorisée.

Les considérations thermodynamique nous montre qu'il est impossible de favoriser 3.30. La seule possibilité s'offrant à l'industriel est d'utiliser un catalyseur Pt/Rh, dont il a été montré qu'il favorisait *cinétiquement* la première réaction. Les conditions opératoires sont telles que :

- le catalyseur est cher ;
- de faible durée de vie (faible TON) ;
- le contrôle cinétique est garanti par l'emploi de système de flux où les temps de contacts substrats-catalyseurs sont courts ;

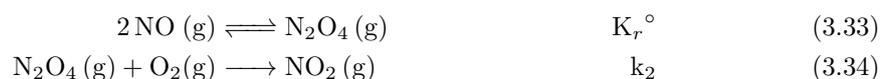
Cependant, le procédé garantit un taux de conversion en NO d'au moins 96 %

2. La deuxième étape ⁹ est moins exothermique. Le mélange précédent, à 800-900 °C, est descendu en température grâce au condenseur.



Cette étape constitue un acte élémentaire. La diminution température a plusieurs effets :

- favoriser la thermodynamique ;
- diminuer la constante cinétique $k_1(T)$ associée ;
- favoriser la formation de dimère de NO :



La réaction est bimoléculaire, on a directement :

$$\forall T, \quad k_2 \ll k_1$$

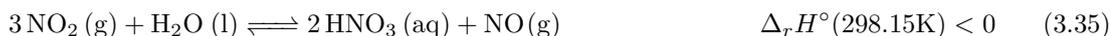
Au bilan, travailler à une température modérée est bénéfique à l'industriel.

7. Industrial Inorganic Chemistry, K. H. Buchel, Wiley

8. Chimie Industrielle, Perrin ; Cours de chimie, J. Bottin, Dunod Université, pg 308

9. Etude de l'équilibre entre NO₂ et N₂O₄, J. Jézéquel & al., BUP n°879.

3. la vapeur d'eau produite lors de l'étape 3.30 est récupérée en présence d'acide nitrique dilué. L'acide nitrique en phase gaz est comprimé sous 10 bar et envoyé dans une colonne d'adsorption. Le lavage de $\text{NO}_2(\text{g})$ par une solution d'acide nitrique dilué conduit à la dismutation de NO_2 :



justifiant l'emploi de conditions de *haute pression* et *basse température*. Les impuretés de $\text{NO}_2(\text{g})$ sont ensuite éliminées pour obtenir un mélange de titre massique maximal égal à 57 %.

Exercice 11

1. À partir des données thermodynamiques suivantes calculer les valeurs des enthalpies standard des réactions 3.26, 3.27 et 3.28.

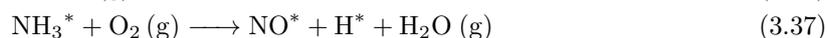
	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{HNO}_3(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H_{298}^\circ [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	-45.94	90.4	33.8	-241.8	-	-135.1	-285.83
$S_m^\circ(298\text{K}) [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	192.5	210.6	240.0	188.7	205.037	266.4	69.9

2. En utilisant l'approximation d'Ellingham, calculer les constantes d'équilibre pour la réaction 3.26 à 25°C puis à 800°C. Conclure.
3. Effet de la composition initiale ?

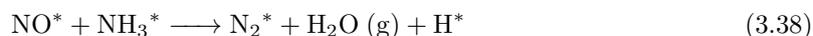
3.1.2.5 Mécanisme, cinétique et sélectivité

Sur le catalyseur Pt/Rh, il existe deux régimes cinétique limite¹⁰ :

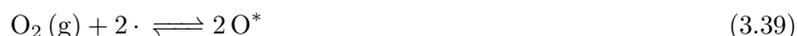
1. $T < 500^\circ\text{C}$, avec un mécanisme de type Eley-Rideal où l'adsorption de l'ammoniac domine :



avec le risque de former N_2 :



2. $T > 500^\circ\text{C}$, avec un mécanisme de type Eley-Rideal où l'adsorption de l'oxygène domine :



Travailler à haute température permet une meilleure sélectivité.

Exercice 12

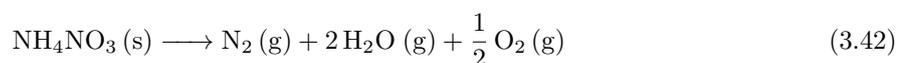
Calculer les lois de vitesse dans les deux conditions de température mentionnées.

3.1.3 Synthèse du nitrate d'ammonium [ref : Perrin]

Le **nitrate d'ammonium** est l'un des engrais artificiels les plus utilisés au monde (premier utilisé en France, second dans le monde derrière l'urée), il est obtenu par réaction de l'acide nitrique avec l'ammoniac :



Le nitrate d'ammonium est également un explosif intéressant (en présence d'un réducteur) :



Ainsi le mélange : 70-80% de nitrate, 8-15% d'eau et 4-10% d'huile a des propriétés explosives proches de celle de la dynamite !

10. Catalysis, vol2, Kemball et Dowden chimie inorganique industrielle pour le procédé bipression

Commentaire

Le diazote atmosphérique est difficilement assimilé directement par les plantes, à l'inverse les nitrates constituent une source aisément utilisable. La forme nitrate d'ammonium est particulièrement intéressante car ce composé est moins facilement entraîné par les eaux de pluie. [ref Perrin]

Il existe une grande variété d'autres engrais, dépendant des besoins spécifiques à chaque culture. Par exemple, on peut citer le sulfate d'ammonium, synthétisé à partir d'acide sulfurique et d'amines :



La synthèse de l'acide sulfurique fait l'objet du prochain procédé.

3.2 Industrie du soufre S - Procédé de contact (1831)

L'acide sulfurique constitue l'un des plus gros tonnages de toute la chimie industrielle (281 millions de tonnes dans le monde en 2019¹¹), sa synthèse s'effectue par des oxydations successives du soufre natif (équation 3.45-3.47) :



Le soufre (S_8) est issu soit des gisements (volcaniques), soit du gaz naturel (sous forme H_2S), soit de l'exploitation de minerai sulfure (par exemple la blende ZnS)¹².



3.2.1 0 \longrightarrow + IV

Cette étape est une combustion (équation 3.45) réalisée à 1100 °C et pression atmosphérique.

La température de travail est en deça de la température d'inversion de l'équilibre, entre le soufre liquide ($\theta_{fus} = 119^\circ\text{C}$), et le dioxygène. Le dioxygène, provenant de l'air ambiant, est introduit en excès (généralement 2 éq) afin de favoriser la réaction dans le sens direct.

3.2.2 + IV \longrightarrow + VI

La seconde étape (équation 3.46) est plus délicate. La thermodynamique implique de se placer à "basse température", soit 445 °C. Cette étape nécessite un catalyseur à base de vanadium.

Exercice 13

Sachant que l'enthalpie libre de réaction dans l'approximation d'Ellingham est donnée par :

$$\Delta_r G(T) = -197.8 + 0.188 \cdot T \quad [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (3.48)$$

Montrer qu'une température de 445 °C conduit à une réaction spontanée.

En appliquant la loi de modération sur les gaz, le travail à haute pression déplace l'équilibre dans le sens direct.

Contrairement au procédé de l'ammoniac, la conversion maximale en trioxyde de soufre n'est pas égale à l'introduction stœchiométrique des composés à cause de la présence de N_2 résiduelle. En pratique $\text{SO}_2 : \text{O}_2$ sont introduits en proportion 1 :1.

11. <https://lelementarium.fr/product/acide-sulfurique/>

12. Chimie industrielle, Perrin et Scharff, Dunod

Exercice 14

En vous basant sur une des méthodologie abordée dans la synthèse de l'ammoniac, trouver l'optimum de quantité de matière n de dioxygène à introduire en présence de N_2 .

Les industriels parviennent à obtenir des taux de conversion autour de 90 %

3.2.3 Hydratation du trioxyde de soufre

Ce processus ne pose aucune difficulté conceptuel. La seule difficulté est de parvenir à solubiliser quantitativement le trioxyde de soufre dans un milieu aqueux.

Pour cela, il a été montré que le trioxyde de soufre se solubilise de manière optimal dans l'acide sulfurique concentré (98 %), sous la forme d'un oléum, lequel est facilement hydratatable par simple lavage (soit H_2O est soluble dans H_2SO_4) :



Comme vu pour la synthèse de l'acide nitrique, le mélange des phases gazeuses et liquide est optimisé dans un réacteur où les fluides sont à contre-courant. L'obtention d'acide sulfurique concentré ne nécessite pas de phase de distillation complémentaire.

Exercice 15**Partie B : V_2O_5 catalyseur d'oxydations****B.I. Généralités sur la synthèse de l'acide sulfurique**

B.I.1 Citer quelques utilisations importantes de l'acide sulfurique.

B.I.2 Quelques aspects historiques :

Au moyen âge, on fabriquait déjà l'acide sulfurique par chauffage intense du sulfate de fer(II) et absorption dans l'eau des gaz dégagés.

- Quel nom médiéval correspond à l'acide sulfurique ?
- Proposer une équation-bilan à cette réaction sachant que l'oxyde de fer(III) est également obtenu.
- Justifier la faisabilité thermodynamique d'une telle réaction.

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	$FeSO_{4(s)}$	$Fe_2O_{3(s)}$	$SO_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 928,4	- 1118,4	- 296,83	- 395,72
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	107,5	146,4	248,2	256,8

À partir du XII^{ème} siècle, on fabrique des solutions aqueuses diluées d'acide sulfurique par chauffage d'un mélange de soufre et de salpêtre (nitrate de potassium) sous une cloche de verre renversée sur une cuve à eau. Plus tard, le procédé sera amélioré en remplaçant les cloches de verre par des *chambres de plomb*.

- Proposer une équation-bilan à cette réaction.

B.I.3 Quel nom usuel donne-t-on à cette synthèse selon la voie d'obtention actuelle ?

B.I.4 Dans une étape préalable, on brûle du soufre ou un composé contenant du soufre.

- Proposer une équation-bilan simple associée à cette étape préalable.
- Quel peut-être l'avantage de cette étape (outre le fait d'obtenir le réactif de l'étape suivante) ?

B.I.5 On s'intéresse d'abord aux aspects thermodynamiques de l'oxydation catalytique à proprement parler. On cherche à optimiser cette réaction.

- Écrire l'équation-bilan de cette réaction (on prendra les coefficients tous entiers et les plus petits possibles).
- Nommer et énoncer le principe général qui regroupe les lois dites de « déplacement ou de rupture de l'équilibre chimique ». On datera son énoncé originel (à plus ou moins 15 ans près).
- Montrer qu'il est possible de « jouer » de façon indépendante sur les trois facteurs d'équilibre suivants : P , T et proportion des deux réactifs avant le passage sur le catalyseur.

Exercice 15 bis

Dans toute la suite, on étudiera l'influence d'un seul paramètre à la fois (i.e. en supposant les deux autres fixés)

- d. Discuter de l'influence thermodynamique des paramètres physiques P et T sur cette réaction.
- e. Composition du mélange initial :
 - i. Rappeler la définition générale du taux d'avancement d'une réaction.
 - ii. Indiquer quelle proportion des deux réactifs utiliser pour, à P , T et quantité totale de gaz initialement introduite fixées, maximiser la quantité de produit formée. On démontrera le résultat.
 - iii. Quel est l'effet de l'ajout d'un gaz inactif (toujours à P et T fixées) sur la synthèse ?
 - iv. Industriellement, on utilise de l'air déshydraté et on introduit un mélange contenant 5 fois plus d'air que de SO_2 . Commenter.
 - v. Compte-tenu de la question précédente, quelle définition du taux de conversion peut-on adopter dans la suite ?

B.I.6 À présent, on s'intéresse également aux aspects cinétiques de cette oxydation catalytique.

- a. Discuter de l'influence cinétique des paramètres physiques P et T sur cette réaction. Confronter aux résultats du 5 et conclure.
- b. Industriellement, on travaille à une pression de l'ordre de 1 ou 2 bar. Commenter.
- c. On fournit ci-après les taux de conversion obtenus en fonction de la température pour différents débits gazeux : d_1 , d_2 et d_3 , l'un d'eux correspondant à un débit infiniment faible. On précise qu'on opère toujours dans le même réacteur.

T (°C)	300	400	500	600	700	800	900	1000
Taux (d_1)	29	48	63	57	36	14	5	< 1
Taux (d_2)	79	87	84	69	40	22	7	< 1
Taux (d_3)	99	98	89	75	50	25	9	< 1

- i. Justifier qualitativement le sens de variation des courbes d_1 et d_2 en fonction de T .
- ii. Classer les 3 débits par valeur croissante.
- iii. Comment peut-on appeler la courbe d_3 en fonction de T ? Justifier son sens de variation.
- iv. Comment expliquer le choix d'une température comprise entre 450 et 550 °C comme étant la température optimale d'un point de vue industriel ?

B.I.7 Dans les 2 dernières étapes, on convertit SO_3 en oléum puis en acide sulfurique.

- a. Que désigne-t-on sous l'appellation *oléum* ?
- b. Pourquoi ne transforme-t-on pas directement SO_3 en acide sulfurique ?

3.3 Industrie du chlore Cl

Le **dichlore**¹³ est un oxydant puissant qui n'existe pas à l'état natif. Il est produit à partir des chlorures par l'électrolyse de NaCl ou KCl, en solution ou en sel fondu.

Ce procédé est d'une importance cruciale. Il représente près de 3 % de la consommation électrique française pour une production de 1.8 millions de tonnes par an. La production mondiale est de l'ordre de 45 millions de tonnes par an.

Près de 80 % du dichlore est utilisé en synthèse organique et des polymères. Quelques ordres de grandeurs peuvent être donné :

- **PVC**, constitué à 57 % en masse de chlore, utilise entre 35-40 % du dichlore (1^e découché) ;
- 85 % des produits pharmaceutiques contiennent l'élément chlore ou emploie le chlore dans leur schéma de sythèse ;
- les polyuréthanes & polycarbonates utilisant des agents chlorants comme le phosgène ou les polymères fluoré utilisant le chloroforme comme solvant consomment 20-25 % du dichlore produit.

Quelques applications secondaires sont à connaître pour les montages :

- la production d'eau de Javel ;
- la décontamination de l'eau.

3.3.1 Electrosynthèse du dichlore : procédé chlore-soude

3.3.1.1 Procédé maison - le niveau 0

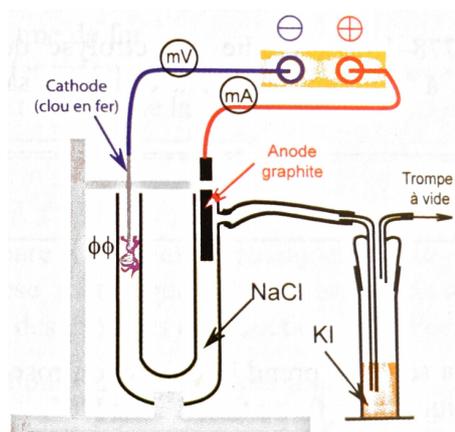


FIGURE 3.1 – Principe d'un montage de synthèse du Cl₂ à l'aide d'un appareil de Kipp [Cachau-Rédox, 3E.2, synthèse du dichlore]

On réalise le montage ci-dessus sous une tension ~ 6 V, pour un courant autour de 0.5 A pendant 10 minutes.

On observe :

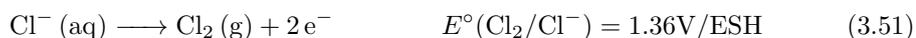
- **cathode** : la solution de phénophtaléine devient rose ;
- **anode** : dégagement gazeux qui colore la solution de la garde en brun.

On en déduit qu'il y a *alcalination du milieu à la cathode* et oxydation du dichlore formé par les ions iodures.

3.3.1.2 Mise en pratique industrielle

L'électrosynthèse pose plusieurs problèmes généraux :

- la réalisation d'une réaction endergonique, on force la réaction suivante :



la réaction inverse est explosive...

13. Electrochimie, Miomandre et coll, pg 313 ; Actualité chimique, Janv-Fev 1992, p5-34 (valeurs de Tafel et chute ohmique) ; Technique de l'ingénieur, JC Millet, 2007, chlore ; Chimie industrielle, Perrin et Scharff, pg 322 (schéma cellules et courbes $i = f(E)$)

- La sélectivité de la réaction d'oxydation/réduction à l'électrode. Dans le cas qui nous occupe on cherche à favoriser l'oxydation du dichlore par rapport à celle l'eau :



- La présence de réactions secondaires :
 - 1 entre Cl_2 et H_2O ;
 - 2 entre Cl_2 et HO^- (milieu basique).

- La minimisation de la puissance employée. On a $W = E \cdot I$ (avec E la tension et I l'intensité) le courant étant la partie "utile" en supposant qu'il soit purement faradique, on cherchera à minimiser la tension à appliquer pour obtenir ce courant (faible résistance, faible surtension).

- La séparation des produits de réaction : H_2 , Cl_2 , O_2 , H^+ , ...

Trois procédés électrochimiques ont été mis au point :

- Procédé à cathode à mercure qui représente 4 % de la production mondiale ;
- Procédé de cellule à membrane qui représente 81 % de la production mondiale ;
- Procédé à diaphragme qui représente 13 % de la production mondiale.

Ces données datent de 2017 (monde). Les autres modes de production sont plus anecdotiques.

3.3.1.3 Cellule à membrane ou diaphragme

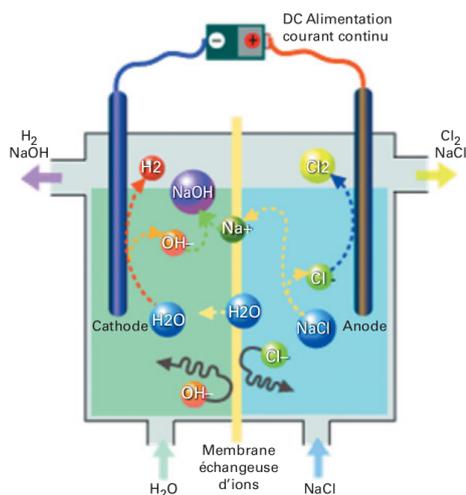


FIGURE 3.2 – Principe d'une unité d'électrolyse de Cl_2 dans le procédé à membrane [Tech Ingé]

Description du montage La cathode est en nickel et l'anode est en titane, recouvert d'un revêtement conducteur et chimiquement inerte composé :

- d'un catalyseur, en général un métal noble ;
- un stabilisateur qui assure la bonne adhérence des catalyseurs (oxydes de titane) ;
- agents dopants (métaux, alliages, oxydes).

Ces électrodes sont appelées « DSA » (Dimensionally Stable Anode).

La membrane de séparation, composée de *polymères fluorés* (e.g. PTFE) est rendue spécifique aux *ions sodium* par l'ajout de terminaisons d'acide perfluorosulfonique ou carboxylique.

On travaille avec des saumures, sous une pression de 1 bar à température ambiante. On se place en milieu acide à l'anode ($\text{pH} \approx 4$) en en milieu basique à la cathode.

Pour comprendre l'optimisation du montage, on peut décomposer les composantes du potentiel comme suit :

$$\Delta E(i) = \underbrace{E_a - E_c}_{\text{thermo}} + \underbrace{\eta_a(i) - \eta_c(i)}_{\text{surtension}} + \underbrace{R \cdot i}_{\text{chute ohmique}} \quad (3.56)$$

où R est la somme des résistances de l'électrolyte, du séparateur et des électrodes.

Exercice 16

Expliquer comment décomposer le potentiel pour aboutir à cette relation.

Nous allons chercher à savoir comment ces nouveaux paramètres répondent aux problématiques ci-dessus.

Sélectivité & rendement faradique

1. Choix des électrodes :

Exercice 17

Expliquer en quoi l'électrode DSA permet de s'affranchir de la contamination par H_2O et en quoi elle constitue une amélioration par rapport au graphite.

réaction	électrode	$j_0(\text{A}/\text{dm}^2)$	$b(\text{V})$
$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2$	Pt	10^{-7}	0.12
$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2$	G	$5 \cdot 10^{-5}$	0.16
$2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$	G	10^{-1}	0.14
$2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$	Pt	10^{-1}	0.04
$2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$	DSA	10^{-2}	0.03

2. Condition de pH : Le pH de l'anolyte est autour de 2-2.5 favorise la rétrodismutation des hypochlorites et chlorures en dichlore.

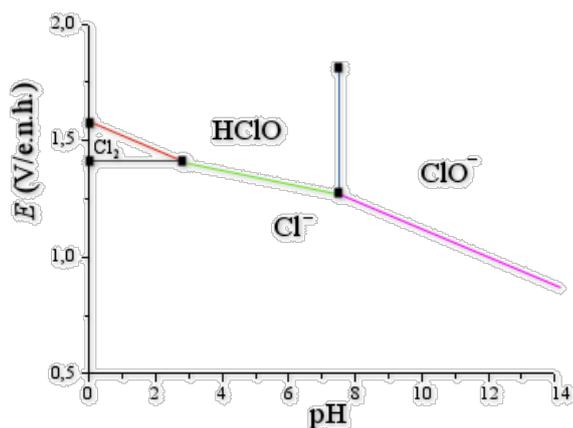


FIGURE 3.3 – Diagramme E-pH du chlore à T_{amb} et $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. La sélectivité de la membrane empêche le passage des HO^- dans le compartiment cathodique, il ne peut y avoir formation d'hypochlorites.

Commentaire

Malgré ces optimisations, les réactions parasites représentent autour de 4% de perte énergétique pour le procédé.

Rendement énergétique & coûts

1. Résistance de l'électrolyte : La résistivité dépend fortement de la température et de la concentration en NaCl ;
 - $\rho(\text{NaCl}, 50^\circ\text{C}, 200\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 3 \Omega \cdot \text{cm}$
 - $\rho(\text{NaCl}, 90^\circ\text{C}, 300\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 1.66 \Omega \cdot \text{cm}$
2. Design des électrodes : Les électrodes recouvrent les parois du réacteur afin de maximiser la surface de contact avec la solution.
3. Production de soude : Permet de minimiser les pertes en matière. Elle peut être employée comme soude caustique par exemple.

Commentaire

Malgré ces optimisations, le coût énergétique représente autour de 50 % des coûts de l'industriel.

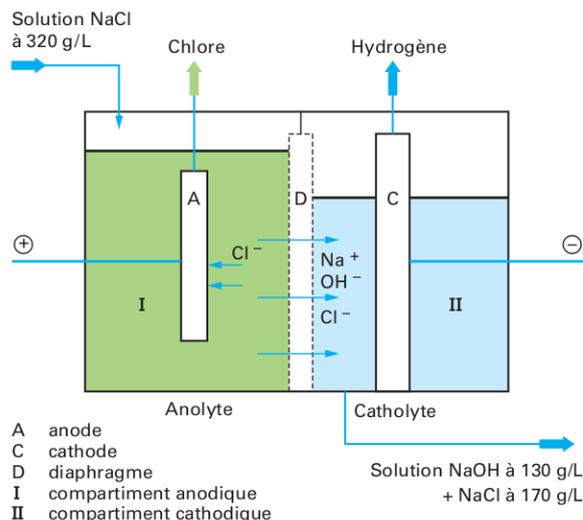


FIGURE 3.4 – Représentation du procédé diaphragme [TechIngé].

Le procédé diaphragme est similaire au procédé membrane sur les grandes lignes. Cependant, on utilise un diaphragme, perméables aux liquides, dont la sélectivité est garantie par le flux de l'anode à la cathode.

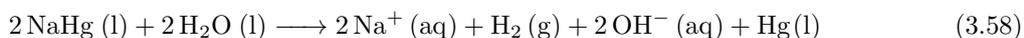
3.3.1.4 Cellule à cathode de mercure

Une autre solution permettant d'éviter toute interaction chimique entre espèces produites à l'électrode est l'utilisation d'une cathode en mercure. Dans ce cas la réaction de réduction du proton (équation 3.52) est cinétiquement très lente alors que la réduction du sodium est relativement aisée grâce à la formation d'un amalgame NaHg :

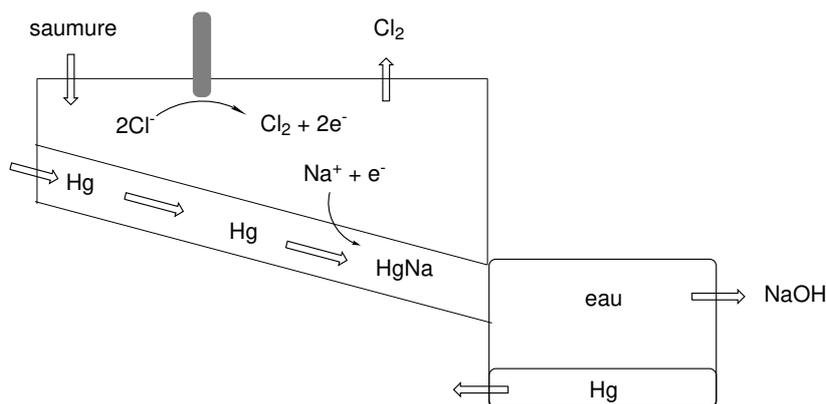
**Commentaire**

Par simplification, nous appellerons "amalgame de sodium" le composé définie NaHg. Cependant, il n'existe pas de composition définie (variation quasi-continue avec la teneur en sodium).

Cette réaction ne produit ni gaz réducteur, ni ions hydroxydes. L'amalgame NaHg obtenu réagit ensuite avec l'eau dans un second réacteur pour produire de la soude et du dihydrogène :



Le procédé global peut être schématiser comme suit :



3.3.1.5 Comparaison des procédés - conclusion

1. Comparaison des tensions [V] :

	cathode mercure	diaphragme	membrane	membrane SPE
E thermodynamique	3.16	2.15	2.15	2.15
surtension anodique/cathodique	0.2/0.05	0.03/0.3	0.12	0.12
chute ohmique	0.49	1.0	0.78	0.38
ddp totale	3.9	3.48	3.05	2.65

2. Comparaison des courants & rendements énergétiques :

Performances	Mercuré	Diaphragme	Membrane
j [kA · m ⁻¹]	8-13	0.9-2.6	5-7
W [MW/t chlore]	3.36 -10	0.61	0.2

L'absence de séparation dans le procédé à cathode de mercure est contrebalancé par une thermodynamique moins favorable. Les problèmes de retraitement du mercure font que ce procédé est en cours d'abandon. Le développement de nouvelles membranes et de nouveaux électrolytes a permis de réduire 62% la chute ohmique. Ce gain d'énergie explique la démocratisation de ces procédés.

Du point de vue énergétique, le procédé membrane permet d'atteindre de bien meilleurs courants, avec la production de soude de meilleure qualité. Ceci explique sa prédominance.

3.3.2 Synthèse de l'eau de Javel - Procédé Hooke

L'eau de Javel est obtenue par électrolyse de NaCl en milieu basique¹⁴. Le nom vient de la première fabrique d'eau de Javel créée par C.L. Berthollet dans le quartier de Javel à Paris et était employé comme agent de blanchiment des textiles.

Aujourd'hui, on en produit principalement par électrolyse (procédé Hooke) de NaCl.

Exercice 18

Diagramme potentiel-pH du chlore

On donne à 25 °C :

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}/ESH ; E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1.49\text{V}/ESH$$

$$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1.63\text{V}/ESH ; pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7.3$$

Tracer le diagramme potentiel-pH du chlore. Que se passe-t-il lorsque l'on fait buller du dichlore dans une solution de soude ?

La consommation française était située autour de 245 millions de tonne par an en 2010 et celle-ci était employée principalement comme bactéricide dans l'eau potable.

3.4 Synthèse du carbonate de sodium et du chlorure de calcium - Procédé Solvay (~ 1860)

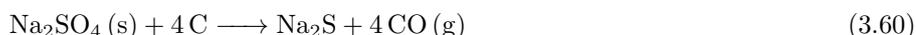
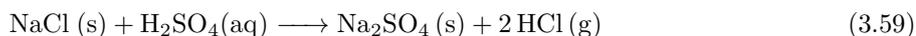
Le carbonate de sodium, ou "natron", en 2015, la capacité mondiale de production est de 69.5 millions de t/an (Solvay étant le premier producteur mondial avec 22% de la production). Il est utilisé dans la production des phosphates et des détergents mais l'essentiel de la production (50% de la production mondiale) est destiné à la production de verre, comme précurseur de Na₂O, un agent fondant¹⁵.

14. Des expériences de la famille Red-Ox, Cachau-Herreillat, exp 3E.1

15. Une vie de verre, BUP n°790, J.-L. Vignes

3.4.1 Le procédé Leblanc (1789)

Le procédé historique de production du carbonate de calcium est le procédé Leblanc (1789)



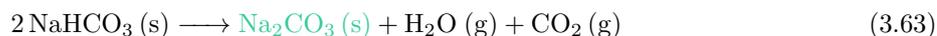
On produit donc deux composés d'intérêt : le carbonate de calcium Na_2CO_3 (équation 3.61) et l'acide chlorhydrique HCl (équation 3.59) mais au prix de plusieurs sous-produits non valorisables : le sulfure de calcium CaS et du dioxyde de carbone CO_2 ... De plus ce procédé utilise l'acide sulfurique, produit relativement couteux.

3.4.2 Le procédé Solvay (~ 1860)

Le procédé Solvay qui assure actuellement 2/3 de la production mondiale (le reste provenant de l'exploitation minière) est un exemple absolument remarquable d'optimisation de procédé industriel.

Les matières premières nécessaires sont NaCl (extrait des saumures), NH_4CO_3 (obtenable facilement à partir de CO_2 et d'ammoniac [Haber-Bosch]) et CaCO_3 (extrait de la calcite). Le principe de ce procédé est de combiner deux réactions d'intérêts :

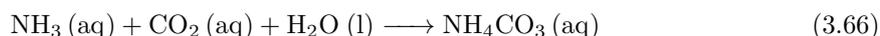
- Synthèse du carbonate de calcium



- Synthèse du chlorure de calcium



- Synthèse du bicarbonate d'ammonium

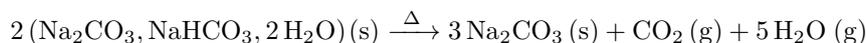


- Bilan global :



Commentaire

Le carbonate desodium existe sous forme naturel. Le dernier tier de la production provient des gisements. Le minerai le plus courant est le *trona* : Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$, lequel est calciné jusqu'à la forme anhydre :



Chapitre 4

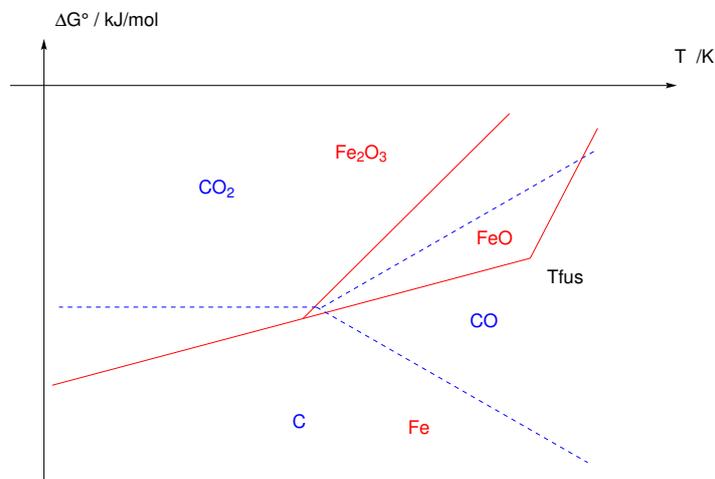
Procédés de Métallurgie

4.1 Sidérurgie

Le fer est après l'aluminium l'élément métallique le plus répandu de la croûte terrestre, ¹

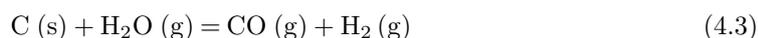
4.1.1 Principe

Le fer est présent principalement sous forme d'hématite (Fe_2O_3) et de magnétite (Fe_3O_4), sa réduction se fait par le monoxyde de carbone produit par la combustion du charbon minéral (coke) :



Commentaire

En réalité il y a également formation de dihydrogène selon :



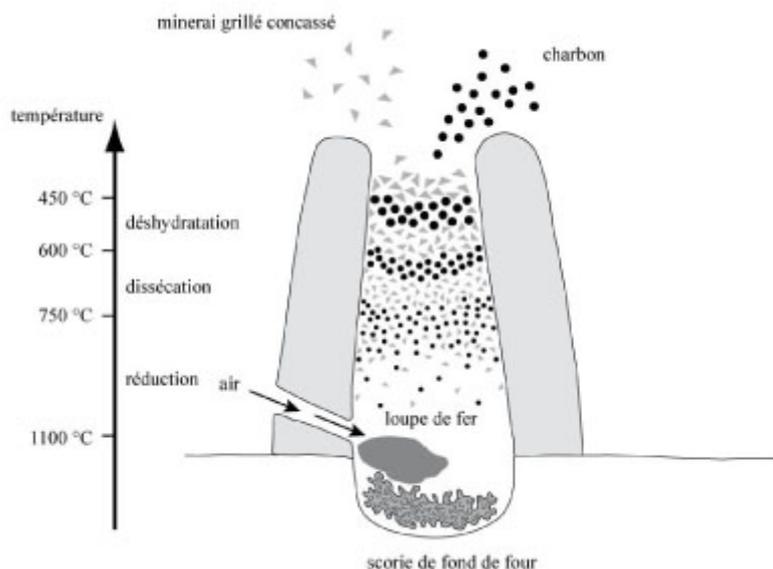
ce qui diminue la température de réduction.

4.1.2 Le bas-fourneau

Il s'agit de la forme la plus archaïque de sidérurgie du fer, employé depuis l'antiquité. Le minerai est mélangé avec du charbon de bois puis chauffé. Comme on l'a vu précédemment la température minimale

1. pages wikipedia : [Histoire de la production de l'acier](#), [haut fourneau](#) et [Procédé Thomas](#) ; Perrin-Scharff, pg 421

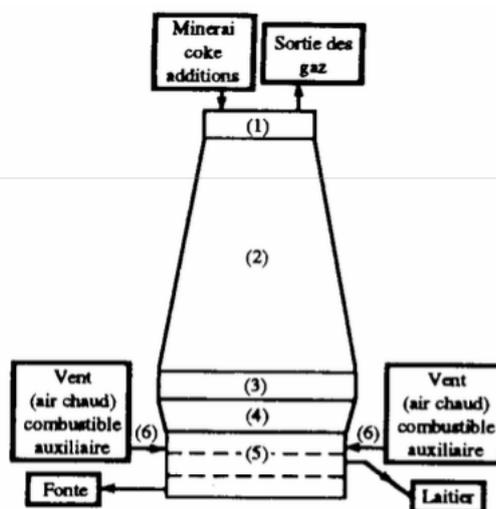
nécessaire à la réduction du fer est de l'ordre de 900°C mais sa fusion n'intervient qu'à des températures plus importantes (T_f du fer pur : 1 535 °C) aussi en fin de réaction récupère-t-on un mélange fer métallique, de scorie (le "laitier" composé de silicates, d'aluminates, de chaux, et de divers autres oxydes métalliques) et de charbon de bois (que l'on appelle la loupe).²



Le métal est ensuite séparé du reste "manuellement" par martèlement (!) mais le fer obtenu est de mauvaise qualité (composition très variable,...).

4.1.3 Le haut-fourneau

A partir de la fin du Moyen-Age en Europe (et dès l'Antiquité en Chine) se développent des procédés plus efficaces s'effectuant à plus haute température (de l'ordre de 2000°C, à cette température tout est liquide sauf le coke). Il permet d'obtenir de la fonte liquide laquelle est ensuite "affinée" pour obtenir de l'acier. Les scories (le laitier) sont récupérées à part (également sous forme liquide).

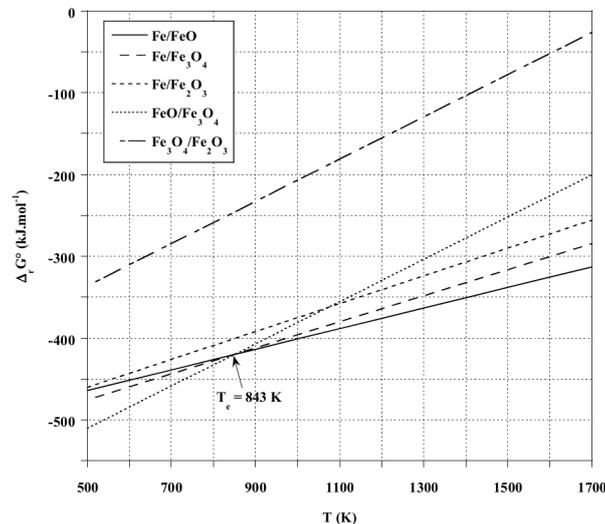


(1) : gueulard ; (2) : cuve ; (3) : ventre ; (4) : étalages ; (5) : creuset ; (6) : tuyères.

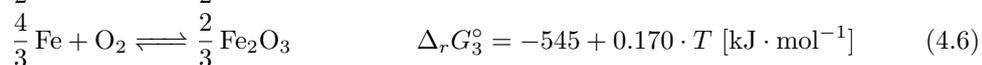
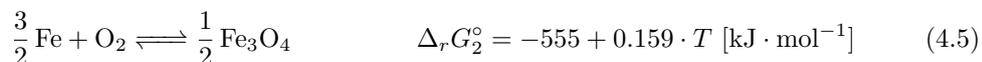
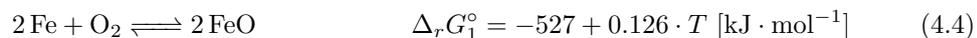
2. Nolwenn Zaour, Inrap (2009), <https://adlfi.revues.org/3648>

Exercice 19**Métallothermie du fer , extrait de CCP PC/PC* 2012 :**

Le procédé industriel actuel d'extraction du fer par fonderie a été découvert en 1773 : il permet sa synthèse dans un haut fourneau par réduction de ses oxydes mélangés à du carbone (coke). De par son caractère réducteur, le fer n'existe en effet que très rarement à l'état natif : il est trouvé naturellement sous des formes oxydées, minerais constitués d'ions Fe_2^+ et/ou Fe_3^+ . Un des minerais les plus couramment utilisés pour l'extraction du fer métallique est l'hématite de formule Fe_2O_3 .



La figure reportée plus bas donne le diagramme d'Ellingham du fer basé sur les données thermodynamiques d'enthalpie libre standard de réaction suivantes :



La température correspondant à l'intersection des droites représentant $\Delta_r G^\circ = f(T)$ est indiquée sur la figure.

- Sur l'exemple du couple Fe/FeO et en raisonnant en terme d'affinité chimique, préciser et justifier l'attribution des domaines de stabilité du réducteur et de l'oxydant par rapport à la droite d'Ellingham $\Delta_r G^\circ = f(T)$?
- Justifier que l'oxyde FeO est instable dans un domaine de température qu'on précisera. Écrire l'équilibre de dismutation de FeO correspondant.
 - En déduire et construire l'allure graphique du diagramme qui précise les domaines de stabilité des différentes phases en fonction de la température pour $T \in [500; 1700]$ K. Ce diagramme porte le nom de diagramme de Chaudron.
- Écrire l'ensemble des équilibres chimiques possibles dans les différents domaines de température, pour $T \in [500; 1700]$ K, en faisant intervenir une seule mole de dioxygène dans les équations de réaction. Déterminer l'expression littérale de leurs enthalpies libres standard de réaction en fonction de $\Delta_r G_1^\circ$, $\Delta_r G_2^\circ$ et $\Delta_r G_3^\circ$.
- Expliquer la méthode graphique qui permet, pour une pression partielle en dioxygène donnée $P(\text{O}_2)$, de déterminer le domaine de corrosion par voie sèche d'un métal.

Exercice 19 suite

1. L'air peut être considéré comme un mélange de 80 % molaires de diazote et 20 % de dioxygène. On souhaite ici savoir si des conditions usuelles de « vide d'air » peuvent permettre de prévenir un barreau de fer de tout phénomène de corrosion. Pour cela deux situations de vide d'air peuvent être obtenues : un vide primaire de 3 Pa, avec une pompe à palettes et un vide secondaire plus poussé de $2 \cdot 10^{-5}$ Pa, en utilisant une pompe à diffusion en complément de la pompe à palettes. Dans chacune des situations précédentes, dites si le barreau de fer peut être conservé et, si oui, dans quel domaine de température pour $T \in [500; 1700]$ K. L'estimation des domaines de température se fera graphiquement à 100 K près en prenant $R \cdot \ln(6 \cdot 10^{-6}) \approx -100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $R \cdot \ln(4 \cdot 10^{-11}) \approx -200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
2. Les schémas ci-dessous décrivent des situations hypothétiques de corrosion sèche observées en surface du barreau de fer sous air à $P_0 = 1$ bar. Préciser pour chacune d'entre elles si elles sont possibles ou pas et si oui dans quel domaine de température, en supposant l'ensemble des équilibres thermodynamiques satisfait.

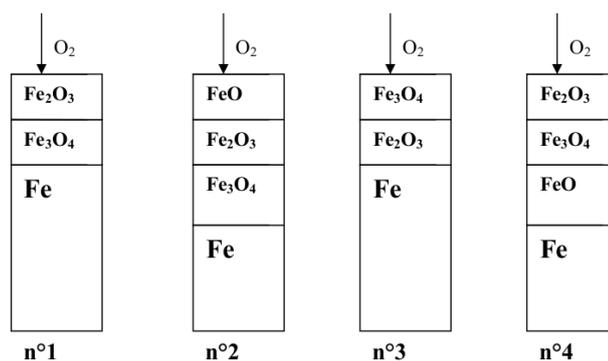
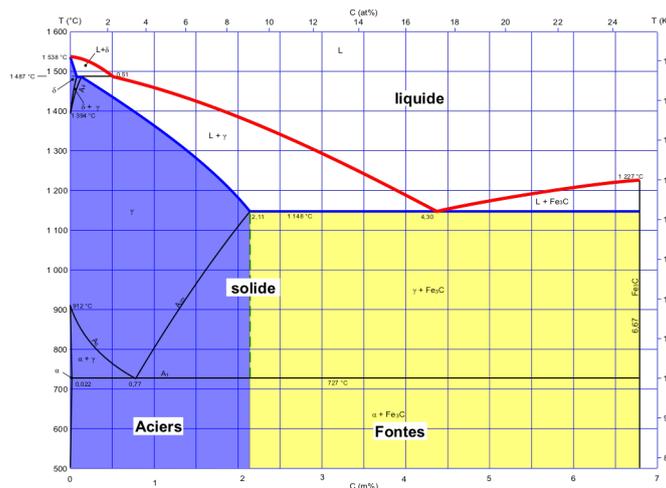


FIGURE 4.1 – Différentes situations possibles de corrosion sèche à la surface du fer.

4.1.4 Affinage de la fonte - Procédé Thomas

Pour obtenir de l'acier à partir de la fonte il faut diminuer son pourcentage de carbone (et autres impuretés dont le phosphore et le soufre) :



Cet affinage s'effectue à partir de la fonte liquide dans laquelle on fait buller du dioxygène on a ainsi :



La fonte ($2,1 < m_C < 6,67\%$ en masse, 6,67 % correspondant au carbure de fer, Fe_3C) possède des propriétés très différentes de l'acier (entre 0,05 et 2,1 % de carbone en masse) : en particulier elle est beaucoup plus cassante.

4.2.2 Réduction électrochimique

La seule difficulté vient de la réaction concurrente à la cathode de réduction du proton :



on utilise donc des cathodes en aluminium qui se recouvrent rapidement de Zn et sur lesquelles la réduction du proton est assez lente (on se place également à basse T). En effet thermodynamiquement c'est la réduction du proton qui est favorisée. Le zinc est récupéré par grattage ("stripping").

Commentaire

Electrozingage : Il est également possible d'utiliser la réduction électrochimique du zinc pour protéger une pièce de fer (électrozingage) de la corrosion.

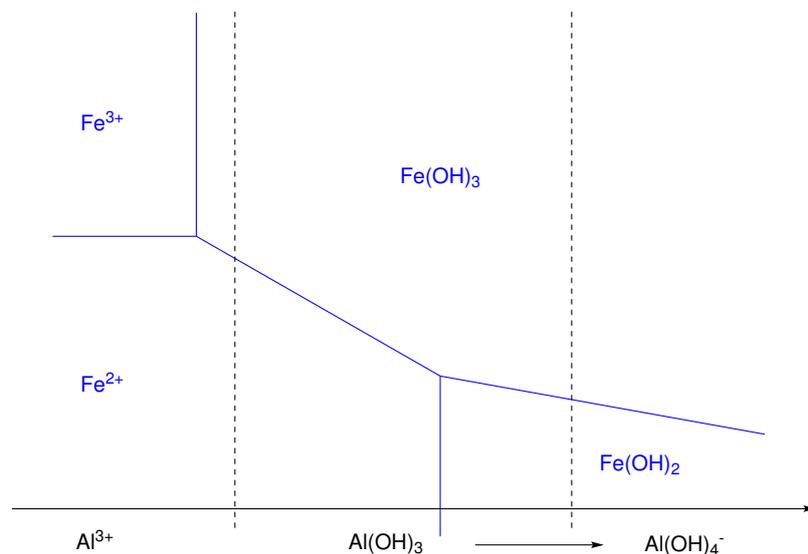
4.3 Métallurgie de l'Aluminium

L'aluminium, représentant 8% de la croûte terrestre, est l'élément métallique le plus abondant sur Terre. C'est aussi l'un des plus utilisés : il est apprécié pour sa légèreté ($2,7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), sa résistance, son caractère inoxydable.

4.3.1 Extraction de la bauxite - Procédé Bayer

L'aluminium est présent dans la bauxite, un minerai composé de 48-58 % d'alumine (Al_2O_3 , plus ou moins hydratée) de 10 à 20 % d'oxydes de fer.⁴ La première étape de la synthèse de l'aluminium est sa séparation du fer selon le procédé Bayer.⁵

Le principe de ce procédé est de traiter le minerai par une solution de soude concentrée : ainsi on fait passer en solution l'aluminium sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ tandis que le fer reste solide sous la forme Fe_2O_3



Commentaire

L'exemple et la manipulation associée sont à la fois simples de compréhension et de réalisation tout en permettant une discussion intéressante : à utiliser entre autre pour les montages traitant de la solubilité, de la séparation d'espèces métalliques, monographies,... leçon : potentiel-pH, solubilité/séparation, oxydes,...

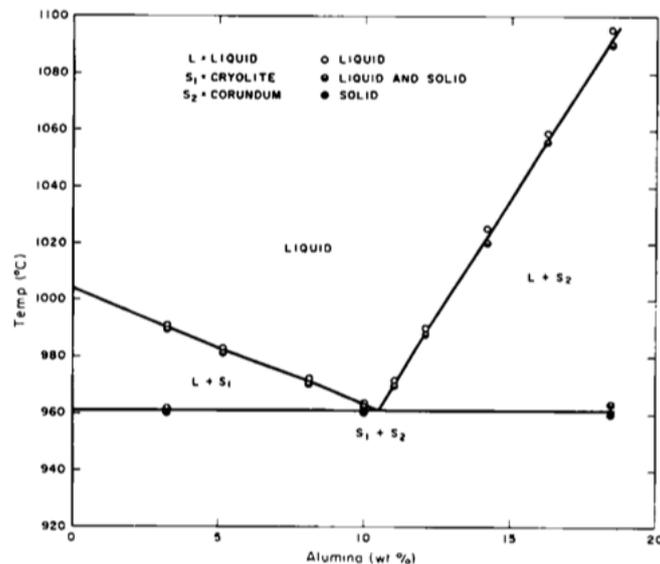
4. <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>

5. Une vie d'aluminium, Vignes & al, BUP n° 6244, 1997 (790), p 35

4.3.2 La réduction électrochimique de l'alumine - procédé Hall-Heroult

L'aluminium est un métal très réducteur⁶ ($E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{s})) = -1.66 \text{ V/ESH}$) il n'est donc pas possible de le réduire par le monoxyde de carbone (on peut utiliser le carbone mais on obtient alors du carbure d'aluminium (AlC) et à des températures très élevées) ni une réduction en milieu aqueux. On va donc utiliser une réduction en sel fondu.

La température de fusion de l'alumine est de 2040 °C pour obtenir un liquide à une température plus raisonnable on ajoute donc de la cryolite (Na_3AlF_6). On donne le diagramme binaire solide-liquide du mélange alumine-cryolite ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_3\text{AlF}_6$)⁷



Commentaire

La cryolite existe à l'état naturel mais elle est assez rare, on peut l'obtenir par réaction de l'alumine avec l'acide fluorhydrique :



L'anode et la cathode sont en carbone ($T_f = 660 \text{ °C}$). La cathode étant en permanence recouverte d'aluminium liquide c'est en réalité ce dernier qui joue le rôle de cathode. L'anode en carbone est sacrificielle, au bilan la réaction d'électrolyse est :

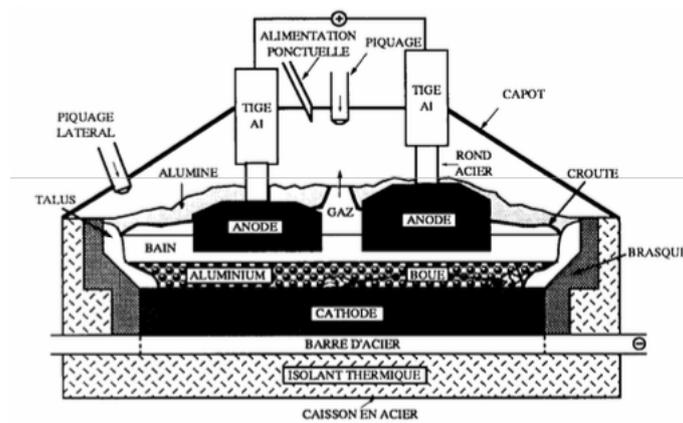


Le dispositif utilisé est le suivant :⁸

6. Le caractère inoxydable de l'aluminium vient de la passivation en surface par formation d'alumine : oxyde très résistant et peu poreux

7. J. American Ceramic Society, 1960 (43), 2, p 66-68

8. Mise au point sur l'activité et les réalisations électrochimiques en France et sur le plan international : Electrochimie minérale préparative, D. Devilliers, Actualité Chimique, 1992



Commentaire

On notera que ce procédé est beaucoup plus coûteux en énergie que le procédé chlore-soude avec 15 MWh/tonne d'aluminium produite. Le prix de l'aluminium est donc étroitement lié à celui du pétrole, pour comparaison entre 2000 et 3000 \$ la tonne contre 50 à 200 \$ la tonne pour le fer !

Commentaire

D'autres métaux alcalins sont également produits par électrosynthèse : Li, Na, ... ^a

^a. Miomandre, pg. 307

Exercice 20

Extrait de CCP PC/PC* 2012 2, Electrolyse de l'alumine : Al_2O_3

L'électrolyse de l'alumine, dissoute dans la cryolithe fondue, Na_3AlF_6 , a lieu à 1230 K. Les électrodes sont constituées d'aluminium liquide et de graphite solide. On observe un dégagement gazeux de dioxyde de carbone.

On admettra que, dans ce milieu et à cette température, les solides ioniques sont totalement dissociés en leurs ions constitutifs. Seuls les ions de ces solides sont alors à prendre en compte pour cette question.

1. Ecrire la structure de Lewis de l'anion constitutif de la cryolithe, Na_3AlF_6 . Justifier que l'aluminium est l'atome central dans cet anion. Prévoir sa géométrie, à l'aide de la théorie VSEPR, autour de l'atome central d'aluminium.
2. Quels sont les ions constitutifs de l'alumine, Al_2O_3 ? Justifier votre réponse.
3. Quelle est la nature de l'électrode sur laquelle a lieu la formation de dioxyde de carbone gazeux ? La nommer et indiquer la réaction électrochimique ayant lieu sur cette électrode.
4. Quelle est la nature de l'électrode sur laquelle a lieu la formation d'aluminium liquide ? La nommer et indiquer la réaction électrochimique ayant lieu sur cette électrode.
5. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'alumine. Quel est l'intérêt d'effectuer l'électrolyse de l'alumine dans la cryolithe ? La différence de potentiels redox standard, associés aux deux couples d'oxydoréduction mis en jeu dans cette réaction d'électrolyse, est de 2.5 V à 1230 K.
6. En déduire une valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction d'électrolyse de l'alumine solide dans la cryolithe à la température de 1230 K.
7. La tension U appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse est de 4.3 V. Comment justifier cet écart de valeur avec celle de la question précédente ?
8. Exprimer l'énergie E nécessaire à la production, sur une durée Δt , d'une masse d'aluminium, m_{Al} , pour une tension U appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse traversée par une intensité de courant I , le rendement de la réaction d'électrolyse étant noté ρ .

4.4 Autres métaux

Cuivre C'est le seul métal (avec l'or et l'argent) à exister à l'état natif et donc son utilisation remonte à la plus haute antiquité (plusieurs milliers d'années). Aujourd'hui l'utilisation principale du cuivre est l'électronique (fils). Le **cuivre** métal est obtenu majoritairement par réduction chimique (sauf minerais très riche en cuivre). Toutefois la purification du cuivre se fait par électroraffinage⁹.

Cobalt De même le **cobalt** métallique est obtenu majoritairement par pyrométallurgie (sauf minerais très riche en cobalt) puis purifié par électroraffinage.

Magnésium Le **magnésium** peut être obtenu par deux procédés :

- Par réduction chimique par le silicium (procédé Pidgeon) :



- par réduction électrochimique en sel fondu (procédé Dow)

9. Une vie de cuivre, J.-L. Vignes, BUP n° 790

Chapitre 5

Piles et accumulateurs

5.1 Définitions

- Cellule électrochimique¹ : Dispositif constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte, qui sont le siège de réactions d'oxydoréduction.
- Pile (cellule galvanique) : Cellule électrochimique entre les électrodes de laquelle apparaît une tension électrique continue et qui, quand celles-ci sont reliées par un circuit conducteur extérieur, fournit un courant dû aux réactions d'oxydation ou de réduction se produisant aux électrodes.
- Pile à combustible : Dispositif de production d'électricité par l'oxydation de composés carbonés ou hydrogénés. La pile à combustible est un système ouvert.
- Accumulateur : Cellule électrochimique pouvant fonctionner aussi bien en charge (cellule d'électrolyse) qu'en décharge (cellule galvanique).
- Batterie : Succession de cellules électrochimiques disposées en série.

5.2 Piles

5.2.1 Enjeux : Comment faire une "bonne pile" ?

- Choix de l'électrolyte² : celui-ci est un élément limitant de la pile, limite en tension maximale et en courant (via la chute ohmique)
- Choix du réducteur : le Li apparaît de loin comme l'élément le plus intéressant, de part son potentiel standard extrêmement négatif et sa faible masse, il possède l'énergie massique la plus élevée.

Tableau 1 – Anodes utilisées dans des piles (potentiels standards de réduction à 25 °C) [8]					
Composé	Masse atomique (g)	Capacité massique (Ah/kg)	Capacité volumique (Ah/dm ³)	Masse volumique (g/cm ³)	Potentiel par rapport à ENH (V)
Lithium	6,94	3 861,66	2 062,13	0,534	-3,01
Calcium	40,08	668,66	1 029,74	1,54	-2,84
Magnésium (OH ⁻)	24,31	2 204,85	3 836,45	1,74	-2,69
Magnésium	24,31	2 204,85	3 836,45	1,74	-2,38
Aluminium (OH ⁻)	26,98	2 979,99	8 045,96	2,70	-2,34
Aluminium	26,98	2 979,99	8 045,96	2,70	-1,66
Zinc (OH ⁻)	65,38	819,82	5 820,74	7,14	-1,25
Cadmium (OH ⁻)	112,40	476,87	4 127,91	8,65	-0,81
Zinc	65,38	819,82	5 820,74	7,14	-0,76
Cadmium	112,40	476,87	4 127,91	8,65	-0,40
Cuivre (I)	63,55	421,72	3 749,05	8,89	+0,52

- Choix de l'oxydant : beaucoup plus de choix, oxydes, sulfures, chlorures, ...

1. Définitions tirées du Vocabulaire de la chimie et des matériaux, Délégation générale à la langue française et aux langues de France, publié au Journal officiel, 2018

2. Piles électriques, présentation générale, C. Sarazin, Techniques de L'ingénieur, 2001 ; L'électrolyte, un élément clé des batteries, F. Alloin & al, Actualité Chimique, Juillet-Août 2021

5.2.2 Piles au zinc : alcalines et salines

Ce sont les piles les plus anciennes, les moins coûteuses et les plus simples³. Elles ont été présentée à l'exposition universelle de Paris de 1867 par l'industriel français Georges Leclanché. A l'époque, la principale utilisation des piles est le télégraphe! Elles sont toujours largement utilisées de nos jours.

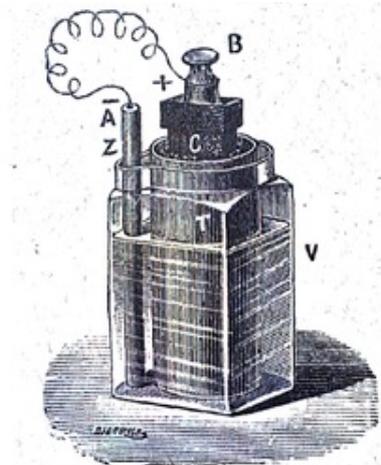
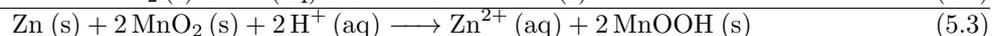


Fig. 153. — Pile Leclanché. — V, vase de verre renfermant une solution saturée de sel ammoniac; Z, cylindre de zinc amalgamé; T, vase poreux renfermant du bioxyde de manganèse (MnO_2); C, charbon de cornue.

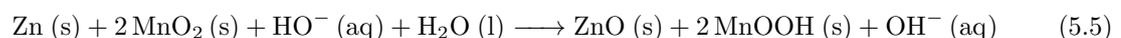
Les plus utilisées sont celles faisant intervenir le dioxyde de manganèse MnO_2 comme oxydant.⁴ Si l'on utilise le chlorure d'ammonium NH_4Cl comme électrolyte (**piles salines**). La réaction de décharge est la suivante⁵ :



A noter que l'électrolyte n'est pas innocent. En se plaçant en milieu neutre, la réaction de décharge sera favorisée par la formation d'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 :



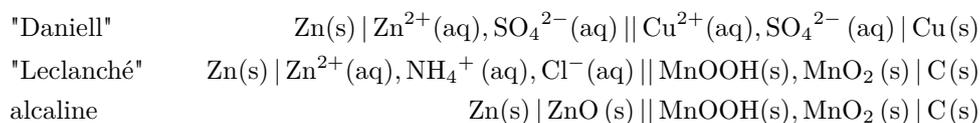
Si l'on diminue augmente encore le pH, la réaction de décharge devient :



On nomme ce type de piles les **piles alcalines**. Pour comparaison, une pile saline classique possède une tension de 1.6 à 1.7 V et une énergie massique de l'ordre de $70 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, une pile alcaline possède une tension de 1.5 V et une énergie massique de l'ordre de $100 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Commentaire

On peut se contenter de retenir trois principales piles au zinc :



3. Piles électriques - Piles au zinc, C. Sarrazin, Techniques de l'ingénieur, 2002

4. l'emploi de deux oxydants solides permet d'éviter une réaction directe et d'obtenir un potentiel stable dans le temps.

5. Il existe en réalité différentes réactions d'oxydation possibles selon la vitesse de la décharge

5.2.3 Piles au lithium

Comme on l'a vu en introduction l'utilisation du lithium pour la fabrication de pile parait intéressante à cause de son énergie massique exceptionnellement élevée. Cependant, son utilisation pose plusieurs problèmes techniques ⁶ :

- impossible d'utiliser un électrolyte aqueux
- problème de réactions directes ("de court circuit")
- ces systèmes sont très énergétiques (de l'ordre de $5000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) d'où un risque de mise à feu en cas de mauvaise utilisation ...

Il existe une grande multitude de matériaux pouvant être employés à la cathode : Li/CF_x , Li/SO_2 , Li/SOCl_2 , Li/MnO_2 , $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$, Li/I_2 , ... dans des états physiques divers : cathode liquide ou une cathode solide.

L'un des cas les plus courant est appelé "pile à cathode liquide", dans ce cas c'est l'électrolyte lui même qui joue le rôle d'oxydant (on utilisera par exemple SOCl_2 , SO_2Cl_2 ou SO_2 comme électrolyte), la réaction de décharge est alors :

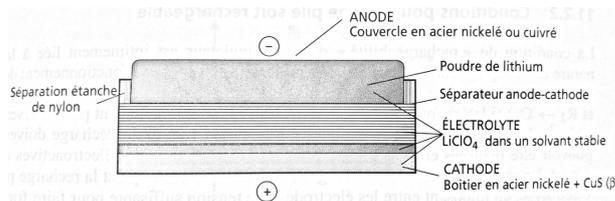


FIGURE 5.1 – Pile "bouton" [Miomandre, Piles et accumulateurs, pg 227]



Avec ce type de pile on peut ainsi obtenir des tensions de l'ordre de 3.0 V pour une capacité massique de $330 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$. Elles sont communément appelées « piles boutons ».

5.2.4 Piles à combustible

L'idée de pile à combustible est en réalité assez ancienne, la première datant de 1895 construite par W. W. Jacques. ⁷ Il faut cependant attendre la fin des années 30 pour qu'elles commencent à apparaître comme une alternative crédible. Une pile à combustible utilise la réaction d'un réducteur (H_2 , M , MeOH , etc) avec le dioxygène de l'air, contrairement aux autres piles elles constituent donc des systèmes ouverts et peuvent théoriquement avoir une durée de vie infinie si on les alimente. Ainsi, la première pile à combustible utilisait une anode sacrificielle en carbone selon la réaction :



L'une des plus célèbre est la pile à hydrogène, particulièrement attractive car elle ne produit que de l'eau (!) :



6. Piles électriques : Piles au lithium, C. Sarrazin, Techniques de l'ingénieur, 2002

7. Piles à combustible, P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Techniques de l'ingénieur, 2000

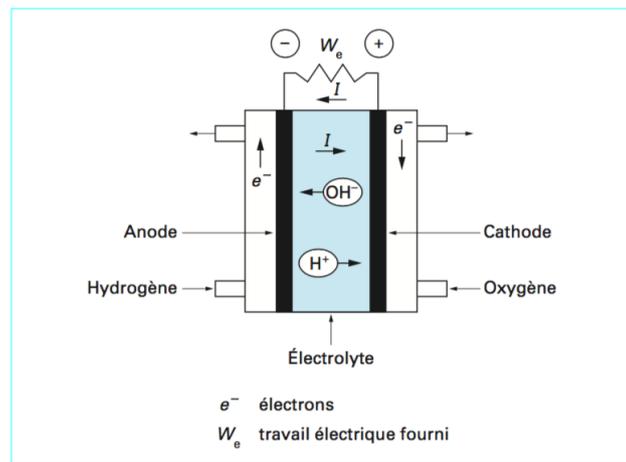


Figure 1 - Schéma de principe d'une pile à combustible hydrogène/oxygène

Un soin particulier est accordé aux matériaux d'électrodes, pour que la cinétique aux électrodes soit rapide (le système catalyse une réaction de combustion qui en principe est lente à température ambiante) sans quoi la tension délivrée serait faible et la ddp d'électrolyse trop élevée.

Exercice 21

Extrait CCP PC/PC* 2013

On considère une cellule galvanique de force électromotrice (tension à vide) e . La température est notée T . On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible, lors du fonctionnement de la pile.

1. Exprimer le travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur en fonction de la force électromotrice e , du nombre $nd\xi$ d'électrons transférés pour l'avancement élémentaire $d\xi$ associé à la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.
2. En utilisant le premier et le second principe de la thermodynamique, exprimer la variation élémentaire dG de l'enthalpie libre en fonction, entre autre, du travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur. Montrer alors que $\Delta_r G = -nFe$, où $\Delta_r G$ est l'enthalpie libre de la réaction.
3. Exprimer l'entropie et l'enthalpie de la réaction (respectivement $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$) en fonction n , e , T , $(\frac{\partial e}{\partial T})_{P,\xi}$.

On s'intéresse dans ce qui suit aux piles à combustible. La pile à combustible est une cellule galvanique alimentée en continu en réducteur et en oxydant. Un exemple de pile à combustible est la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air. Comme dans une pile électrochimique ou dans une batterie, la pile à combustible est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (membrane polymère).

Exercice 21 bis

1. Quel(s) est (sont) l'(les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?
2. On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air : $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du système quand la pile débite.
3. Compléter le schéma de la pile sur le document en indiquant notamment la polarité des électrodes, les équations des réactions aux électrodes et le sens de circulation des porteurs de charge dont on précisera la nature. Seuls les ions H^+ seront considérés dans l'électrolyte

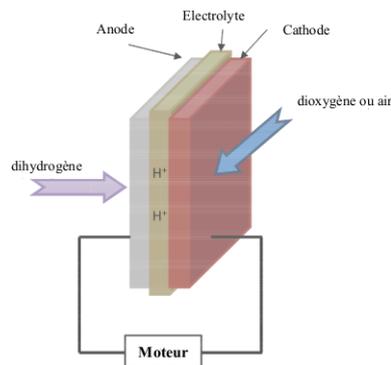


FIGURE 5.2 – Schéma d'une pile à combustible

4. Le rendement énergétique η d'une pile est défini comme le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie thermique transférée par le système pendant la réaction.
Pour un fonctionnement réversible, supposé isotherme et isobare, exprimer ce rendement en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ caractéristiques de la réaction de fonctionnement de la pile.
Dans tout ce qui suit, le dihydrogène et le dioxygène alimentant la pile à combustible sont supposés purs, leur pression étant égale à $P^\circ = 1$ bar.
5. Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298.15 K. Commenter sa valeur. On donne :

Composé	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	0	0	-285.8
S_m° [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	205	131	70

6. Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298.15 K.
7. Donner l'expression de l'évolution de la force électromotrice e en fonction de la température T . On supposera que les enthalpies et entropies molaires standards ne varient pas avec la température, dans la gamme de températures considérées.
8. La tension fournie par la pile est de 0.7 V à 298.15 K. Comment expliquer la différence entre cette valeur et la valeur calculée ?
9. Dans ces conditions, pour une intensité de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Quelle masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement ?

5.3 Accumulateurs

5.3.1 Enjeux : Comment faire un " bon accumulateur " ?

Les enjeux listés dans la section "Piles" sont toujours valables mais il faut en ajouter un : la possibilité de recharger (et si possible avec un bon rendement). Autrement dit, la réaction d'électrolyse doit également

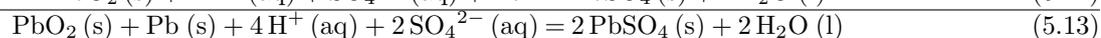
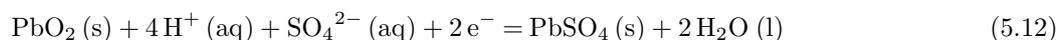
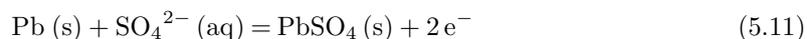
être possible (donc la forme réduite/oxydée disponible) et sélective.⁸ En plus des indicateurs précédents (énergie massique, ...), il faut aussi considérer la durée de vie de la batterie (nombre de cycles charge-décharge).

Contre-exemples :

- la pile Daniel, la réduction du zinc dans l'eau n'est pas sélective,
- la pile au Li/SOCl₂ : on forme du gaz SO₂ par électrolyse de l'électrolyte plutôt que du Li ...

5.3.2 L'accumulateur au plomb

Premièrement réalisé par Gaston Planté, l'accumulateur au plomb⁹ s'est imposé comme l'un des plus efficace de par son faible coût, sa longue durée de vie et les courants important qu'il permet de générer. Son principal inconvénient est son poids ! Comme dans le cas de l'accumulateur au lithium, le plomb joue à la fois le rôle de réducteur et d'oxydant. L'équation de décharge est la suivante :¹⁰



L'équation de charge est l'inverse de la précédente. La capacité massique est de 120 A · h · kg⁻¹ et l'énergie massique est de 30 W · h · kg⁻¹ (ça dépend des modèles. Il est principalement utilisé pour les véhicules thermiques (voitures, engins de manutention, locotracteurs, etc) sous forme de batteries .

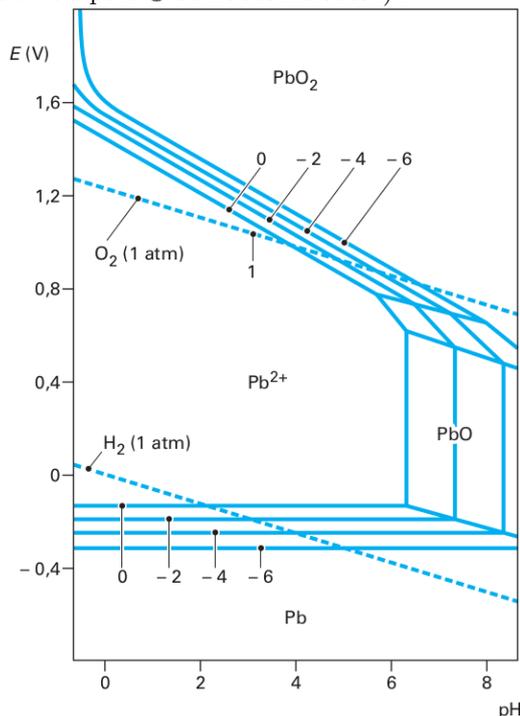
8. Electrochimie, des concepts aux applications, Miomandre et coll., Dunod 3eme edition

9. Electrochimie, des concepts aux applications, Miomandre et coll., Dunod 3eme edition

10. en réalité lors la première charge est différente puisqu'il n'y pas encore de PbSO₄ déposé sur les électrodes, cf Sarrazin.

Exercice 22

La cyclabilité d'un accumulateur au plomb dépasse rarement 1000 cycles. En vous appuyant sur la courbe E-pH, expliquer le phénomène de « corrosion des grilles positives » (c.-à-d. la corrosion au pôle \oplus de l'accumulateur) :



Les lignes notées 0, -2, -4, -6 correspondent à des concentrations en Pb^{2+} , égales respectivement à 1, 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} mol/L.

Industriellement, des alliages Pb/Cd sont employés pour limiter la cinétique de corrosion.

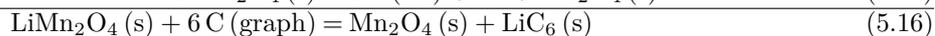
Le phénomène de *shedding* (trad : perte) est la deuxième cause de détérioration des accumulateurs au plomb. Ces particules en suspension détachées de l'électrode sont composées de PbO_2 , lequel se détache des électrodes et nuise à la conductivité du milieu, voire provoque des courts-circuits.

FIGURE 5.3 – Diagramme de Pourbaix du plomb et de l'eau [TechIngé]

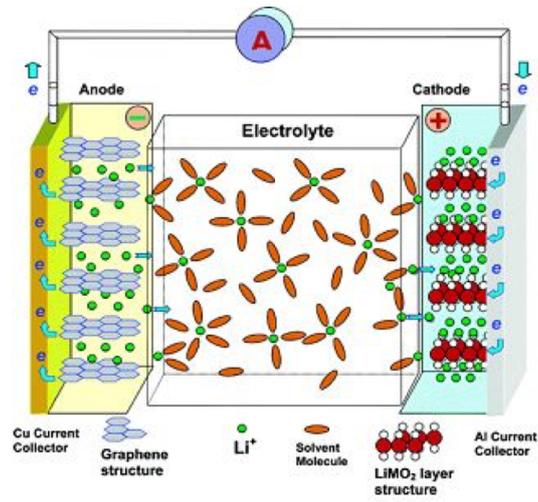
5.3.3 La batterie lithium-ion

La batterie lithium-ion a été reconnue par le prix Nobel 2019 attribué à John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino.

L'accumulateur lithium-ion s'est imposée depuis les années 80¹¹ pour toutes les applications nécessitant un bon rapport énergie / poids (téléphone, ordinateur portable, etc). Par rapport au pile à base de lithium il a fallu rendre réversible le couple Li/Li^+ en rendant possible la réduction du lithium. Dans ce type d'accumulateur le lithium joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur (!) :



11. Electrochimie, des concepts aux applications, Miomandre et coll., Dunod 3eme edition, FIGURE : <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1135>



Elle offre les mêmes performances que les piles au lithium.