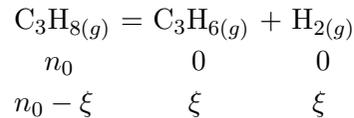


I. Craquage du propane

On étudie à 25°C la réaction de craquage du propane $C_3H_8(g)$ en propène $C_3H_6(g)$ qui forme du di-hydrogène $H_2(g)$. À cette température, l'enthalpie libre standard de la réaction est $\Delta_r G^0 = 86,2 \text{ J.mol}^{-1}$. La pression est égale à tout instant à la pression de référence : $P = P^0 = 1 \text{ bar}$.

- 1) Écrire l'équation-bilan (1) de la réaction et construire un tableau d'avancement sachant qu'il n'y a que du propane au départ (n_0 moles).



- 2) En déduire la relation entre le taux de transformation τ du propane et la constante d'équilibre K^0 .

$\tau = \xi/n_0$. Le nombre total de moles de gaz à l'équilibre est $n_g = n_0 + \xi_e = n_0(1 + \tau)$. La loi d'action des masses donne :

$$K^0 = Q_{\text{éq}} = \frac{P(C_3H_6)P(H_2)}{P(C_3H_8)P^0} = \frac{\tau^2}{(1 + \tau)(1 - \tau)} \frac{P}{P^0} = \frac{\tau^2}{(1 - \tau^2)} \frac{P}{P^0}$$

- 3) Calculer numériquement le taux de transformation τ .

$P = P^0$ donc :

$$\tau^2 = \frac{K^0}{1 + K^0} \quad \text{soit} \quad \tau = \sqrt{\frac{K^0}{1 + K^0}}$$

On calcule $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = 0,966$ d'où $\tau = 0,70$

- 4) On souhaite améliorer le rendement de la conversion de propane en propène et porter le taux de transformation à 90%.

À quelle pression doit-on se placer (la température étant toujours de 25°C) pour réaliser cela ?

On reprend l'expression de la question 2) et on isole P :

$$P = P^0 K^0 \frac{1 - \tau^2}{\tau^2} = 0,23 \text{ bar}$$

- 5) On donne l'enthalpie standard $\Delta_r H^0 = 124 \text{ kJ.mol}^{-1}$ associée à l'équation-bilan (1) et on suppose qu'elle ne dépend pas de T .

- a) Montrer que :

$$\ln K^o(T) = -\frac{a}{T} + b$$

où a et b sont deux constantes dont on donnera les valeurs numériques.

On utilise la loi de Van't Hoff :

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

Comme $\Delta_r H^o$ ne dépend pas de la température, on peut intégrer facilement. En posant $T_1 = 298,15\text{K}$ (25°C), on obtient :

$$\int_{T_1}^T \frac{d \ln(K^o)}{dT} dT = \int_{T_1}^T \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} dT$$

donc

$$\ln K^o(T) = \ln K^o(T_1) + \frac{\Delta_r H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

d'où :

$$a = \frac{\Delta_r H^o}{R} = 1,49.10^4 \text{ K} \quad \text{et} \quad b = \ln K^o(T_1) + \frac{\Delta_r H^o}{RT_1} = 50,0$$

- b) Si on impose une pression $P = P^0 = 1 \text{ bar}$, à quelle température doit-on se placer pour obtenir un taux de transformation $\tau = 0,90$?

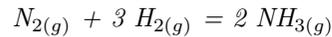
Soit T_2 cette nouvelle température. On calcule $K^o(T_2)$ avec $P = P^o$ et $\tau = 0,90$:

$$K^o(T_2) = \frac{0,9^2}{1 - 0,9^2} = 4,26$$

On en déduit que :
$$T_2 = \frac{a}{b - \ln K^o(T_2)} = 307 \text{ K} \approx 34 \text{ }^\circ\text{C}$$

II. Synthèse de l'ammoniac

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :



On donne les entropies molaires standard à 298 K :

Espèce	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$
S_m^o (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	192,7	191,5	130,6

1) Calculer $\Delta_r S^o(298 \text{ K})$ et commenter son signe.

On utilise la définition de $\Delta_r S^o(298 \text{ K})$:

$$\Delta_r S^o = 2 \times S_m^o(\text{NH}_3) - S_m^o(\text{N}_2) - 3 \times S_m^o(\text{H}_2) = -197,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Elle est négative ce qui est cohérent avec la diminution du désordre dans le sens direct : passage de 4 mol de gaz à 2 mol de gaz.

2) Pour la suite on suppose que $\Delta_r S^o$ et $\Delta_r H^o$ ne dépendent pas de la température dans le domaine d'étude considéré et on donne $\Delta_r H^o = -122,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K^o à 500°C .

On a, à 500°C :

$$\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o = 30,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

d'où :

$$K^o = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o(T)}{RT}\right) = 8,80.10^{-3}$$

3) Dans une enceinte initialement vide et maintenue à 500°C , on introduit en mélange de di-hydrogène et de di-azote en proportions stœchiométriques : n_0 moles de N_2 et $3n_0$ moles de H_2 . La réaction se fait à pression P constante.

On constate qu'à l'équilibre chimique il ne reste que $n_0/2$ mol de $\text{N}_{2(g)}$. Calculer la valeur de la pression P .

Faisons un bilan de matière en indiquant le nombre total de moles de gaz n_g :

	$\text{N}_{2(g)}$	+	$3 \text{H}_{2(g)}$	=	$2 \text{NH}_{3(g)}$	n_g
E.I.	n_0		$3n_0$		0	$4n_0$
Equ.	$n_0 - \xi_e$		$3n_0 - 3\xi_e$		$2 \xi_e$	$4n_0 - 2\xi_e$

À l'équilibre on a $n_0 - \xi_e = \frac{n_0}{2}$ donc $\xi_e = n_0/2$. On a donc :

$$a(\text{NH}_3) = x(\text{NH}_3) \frac{P}{P^o} = \frac{2\xi_e}{4n_0 - 2\xi_e} \frac{P}{P^o} = \frac{1}{3} \frac{P}{P^o}$$

$$a(\text{N}_2) = x(\text{N}_2) \frac{P}{P^o} = \frac{n_0 - \xi_e}{4n_0 - 2\xi_e} \frac{P}{P^o} = \frac{1}{6} \frac{P}{P^o}$$

et

$$a(\text{H}_2) = x(\text{H}_2) \frac{P}{P^o} = \frac{3n_0 - 3\xi_e}{4n_0 - 2\xi_e} \frac{P}{P^o} = \frac{1}{2} \frac{P}{P^o}$$

D'après la LAM :

$$K^o = \frac{a^2(\text{NH}_3)}{a(\text{N}_2)a^3(\text{H}_2)} = \frac{6 \times 8}{9} \left(\frac{P^o}{P}\right)^2 \quad \text{donc} \quad P = P^o \frac{\sqrt{48}}{3\sqrt{K^o}} \approx 25 \text{ bar}$$

ce qui est une pression très élevée (peu réaliste) ! Il vaudrait mieux travailler à plus basse température, ce qui augmenterait la valeur de K^o (K^o diminue si T augmente d'après la loi de Van't Hoff et le fait que $\Delta_r H^o < 0$).