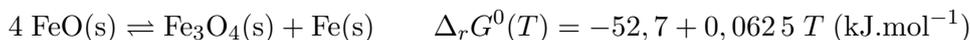


## TD chimie n°4 - Optimisation d'un procédé chimique

### 1 Le Fer et ses oxydes

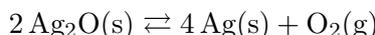
Considérons, sous  $P = P^0$ , l'équilibre entre les solides



Quelles sont les conditions d'observation d'un équilibre ?

### 2 Dissociation de l'oxyde d'argent

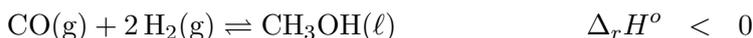
Soit l'équilibre



1. À l'équilibre à  $T_0 = 371 \text{ K}$ , on mesure  $P(\text{O}_2) = 23,5 \text{ mbar}$  en présence des deux solides. En déduire la valeur de  $K^0$  à cette température.
2. Dans un récipient de  $V = 2 \text{ L}$ , maintenu à  $371 \text{ K}$ , on introduit  $n_0 = 10 \text{ mmol}$  de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Déterminer l'état final.
3. Toujours à  $T_0 = 371 \text{ K}$ , on augmente progressivement le volume du récipient. Que se passe-t-il ?
4. En repartant de l'état d'équilibre du 3), avec  $V = 2 \text{ L}$ , on ajoute  $1 \text{ mmol}$  de  $\text{O}_2$  à température constante  $T_0 = 371 \text{ K}$ . Déterminer l'état final. Que se passe-t-il si on ajoute encore  $1 \text{ mmol}$  de  $\text{O}_2$  supplémentaire ?

### 3 Déplacement d'équilibre 1

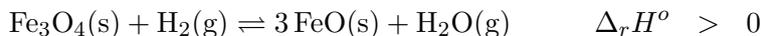
L'équilibre suivant est réalisé en introduisant initialement, dans chaque réacteur, uniquement les réactifs (espèces à gauche ici) et en proportions stoechiométriques :



1. Déterminer qualitativement l'effet sur cet équilibre d'une augmentation isobare de température.
2. Déterminer qualitativement l'effet sur cet équilibre d'une augmentation isotherme de pression.
3. Déterminer l'effet sur cet équilibre de l'introduction d'un constituant inerte gazeux :
  - (a) à température et volume constants ;
  - (b) à température et pression constantes.
4. Déterminer ensuite l'effet sur cet équilibre de l'introduction de  $\text{H}_2\text{(g)}$  :
  - (a) à température et volume constants ;
  - (b) à température et pression constantes.

## 4 Déplacement d'équilibre 2

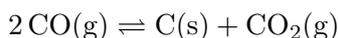
L'équilibre suivant est réalisé en introduisant initialement, dans chaque réacteur, uniquement les réactifs (espèces à gauche ici) et en proportions stoechiométriques :



- Déterminer qualitativement l'effet sur cet équilibre d'une augmentation isobare de température.
- Déterminer qualitativement l'effet sur cet équilibre d'une augmentation isotherme de pression.
- Déterminer l'effet sur cet équilibre de l'introduction d'un constituant inerte gazeux :
  - à température et volume constants ;
  - à température et pression constantes.
- Déterminer ensuite l'effet sur cet équilibre de l'introduction de  $\text{H}_2(\text{g})$  :
  - à température et volume constants ;
  - à température et pression constantes.

## 5 Équilibre de Boudouard

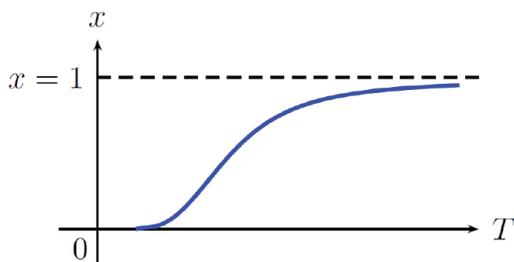
On s'intéresse à l'équilibre de Boudouard



On lit dans les tables, à 25°C

espèce	CO	C(s)	CO <sub>2</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol <sup>-1</sup> )	-110,5	0	-393,5
$S_m^\circ$ (en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	197,6	5,7	213,7

- Établir dans l'approximation d'Ellingham, les expressions de  $\Delta_r G^0$  et  $K^0$  en fonction de  $T$ .
- On veut étudier la stabilité du monoxyde de carbone. On appelle  $x$  le titre molaire de CO dans la phase gazeuse. Établir une relation entre  $x$ ,  $T$  et  $P$ . Montrer qu'elle est compatible avec le graphique  $x(T)$  ci-dessous lorsque  $T$  tend vers 0 K, obtenu pour  $P = P^0 = 1\text{bar}$



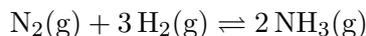
- Ce graphe sépare le plan en deux régions : montrer que dans l'une de ces régions, le mélange CO + CO<sub>2</sub> entraîne le dépôt de carbone, l'autre région restant homogène.

Réponses : 1.  $\Delta_r G^0(T) = -172,5 \cdot 10^3 + 175,8 T$  en J.mol<sup>-1</sup> et  $K^0(T) = 6,59 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{20,75 \cdot 10^3}{T}\right)$ ,

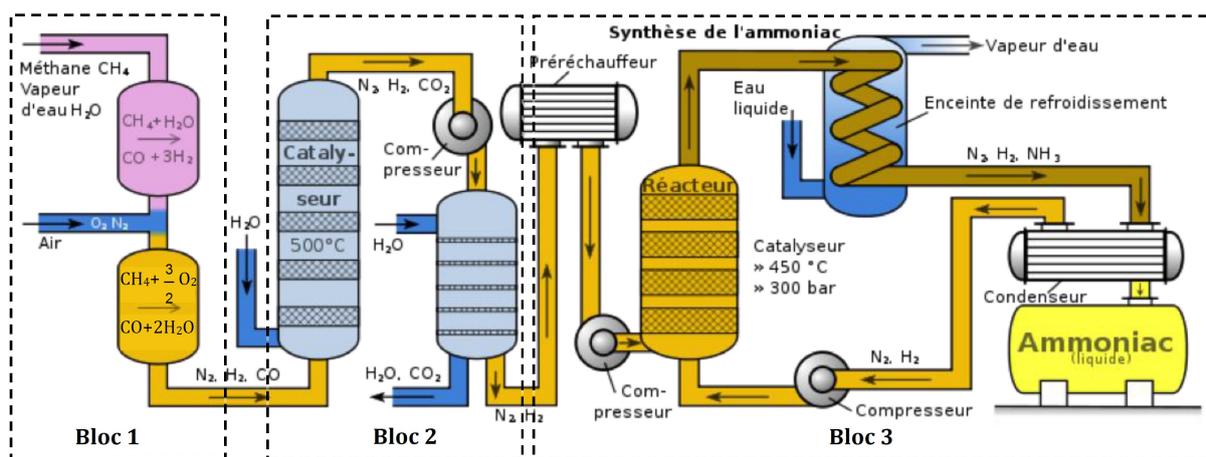
$$2. T = \frac{20,75 \cdot 10^3}{\ln\left(\frac{1-x}{x^2}\right) + \ln\left(\frac{P^0}{P}\right) + 21,14}$$

## 6 Synthèse de l'ammoniac

Revenons sur la synthèse industrielle de l'ammoniac introduite en cours à partir de dihydrogène  $H_2$  et de diazote  $N_2$ , en présence d'oxydes de fer, selon la réaction en phase gazeuse :



On rappelle ci-dessous le schéma du procédé de Haber-Bosch de la synthèse industrielle de l'ammoniac. Nous ne nous intéresserons ici qu'à l'étape finale (Bloc 3) correspondant à la boucle de synthèse dans laquelle l'ammoniac est refroidi et soutiré en phase liquide au niveau du condenseur au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.



- Justifier toutes les caractéristiques des conditions expérimentales choisies pour la réaction de synthèse :
  - rôle des oxydes de fer ;
  - température ;
  - pression ;
  - proportions stoechiométriques de dihydrogène et de diazote ;
  - limitation de la présence de gaz inertes dans le réacteur ;
  - ammoniac régulièrement soutiré au cours de sa production.
- En utilisant les données du Tableau 1, montrer qu'on peut calculer les taux de conversion théoriques  $\tau$  du Tableau 2. On se placera dans l'approximation d'Ellingham pour calculer les grandeurs énergétiques. En utilisant la fonction *solve()* de la calculatrice, vérifier sur une valeur de pression et de température au choix qu'on retrouve bien la valeur inscrite dans le tableau.

	$N_2$	$H_2$	$NH_3$	$H_2O$	$CO$	$CO_2$	$CH_4$
$\Delta_f H^\circ$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	0	0	-46,3	-241,8	-110,5	-393,5	-74,9
$S_m^\circ$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	191,5	130,6	192,3	188,7	197,6	213,7	186,1

TABLE 1 – Données thermodynamiques à 298 K (tous les constituants sont gazeux)

	P = 10 bar	P = 100 bar	P = 200 bar	P = 300 bar
T = 200°C	70,8	90,4	93,1	94,4
T = 400°C	13,3	51,5	63,5	69,5
T = 500°C	5,2	31,2	44,3	52,0
T = 700°C	1,2	10,7	18,6	24,6

TABLE 2 – Taux de conversion théorique (en %) de la synthèse de  $NH_3$  pour une transformation se faisant dans les proportions stœchiométriques à  $P$  et  $T$ .

## 7 Synthèse du trioxyde de soufre

On considère la synthèse du trioxyde de soufre en phase gazeuse à partir du dioxyde de soufre et du dioxygène. Le dioxyde de soufre résulte d'une combustion préalable du soufre dans un excès d'air de telle sorte que le mélange introduit dans le réacteur de synthèse de  $SO_3$  ait la composition molaire suivante : 10% en  $O_2$ , 10% en  $SO_2$  et 80% en  $N_2$ . On note  $n_0$  la quantité de dioxyde de soufre introduit dans le réacteur.

1. (a) Exprimer la quantité de matière de chaque espèce présente à l'équilibre en fonction de  $n_0$  et de l'avancement  $\xi$  de la réaction.  
On utilisera l'équation-bilan rapportée à une molécule de  $SO_2$ , c'est à dire que  $\nu_{SO_2} = -1$ .
- (b) En déduire le taux  $\tau$  de conversion de  $SO_2$  en fonction de  $n_0$  et  $\xi$ .
2. La synthèse de  $SO_3$  est réalisée à la température  $T_0 = 815$  K et sous une pression de 1,0 bar. L'analyse d'un volume  $V = 1$  L de mélange gazeux, en équilibre dans ces conditions, montre qu'il contient 0,238 mmol de dioxyde de soufre.
  - (a) Déterminer l'avancement de la réaction de synthèse puis le taux de conversion de  $SO_2$ .
  - (b) Calculer la constante d'équilibre  $K^0(815$  K).
3. Quelle est l'influence d'une élévation de température sur l'équilibre de synthèse de  $SO_3$  ?
4. (a) Quelle est l'influence d'une élévation de pression sur l'équilibre de synthèse de  $SO_3$  ?  
(b) À 740 K,  $K^0(740$  K) = 118,3. À cette température, on souhaite obtenir un taux de conversion de  $SO_2$  de 90% à partir d'un mélange initial contenant 0,05 mol de  $O_2$ , 0,05 mol de  $SO_2$  et 0,4 mol de  $N_2$ . À quelle pression doit-on travailler ?  
(c)  Déterminer le taux de conversion à 740 K sous 1 bar en utilisant la fonction `solve()` de votre calculatrice et en utilisant le Jupyter Notebook dont la référence est **9593-1103122** dans Capytale. Vérifier la cohérence des résultats obtenus.

**Données supposées indépendantes de la température :**

$$\Delta_f H^0(SO_2) = -297 \text{ kJ.mol}^{-1}; \Delta_f H^0(SO_3) = -395,3 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$