

Correction - DM n°10 - Thermochimie

1 Synthèse industrielle de l'ammoniac

1. Bloc 1 : reformage

- (a) D'après le schéma de principe, le diazote N_2 est issu de l'air et le dihydrogène provient du méthane CH_4 (gaz naturel).
- (b) Par lecture graphique des deux courbes représentant K° en fonction de la température, et d'après la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{Donc } \begin{cases} K_2^\circ \text{ croissante avec } T \Rightarrow \Delta_r H_2^\circ > 0 \\ K_3^\circ \text{ décroissante avec } T \Rightarrow \Delta_r H_3^\circ < 0 \end{cases}$$

Les réactions (2) et (3) sont favorisées si $K^\circ(T) > 1$, ce qui est le cas :
 \rightarrow pour $T > 900 \text{ K}$ pour la réaction (2).
 \rightarrow pour $T < 1050 \text{ K}$ ————— (3).

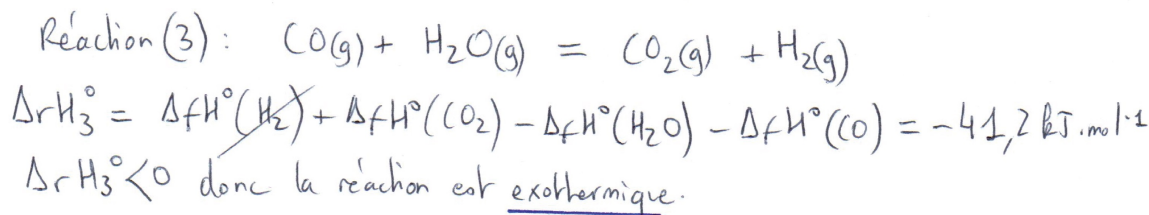
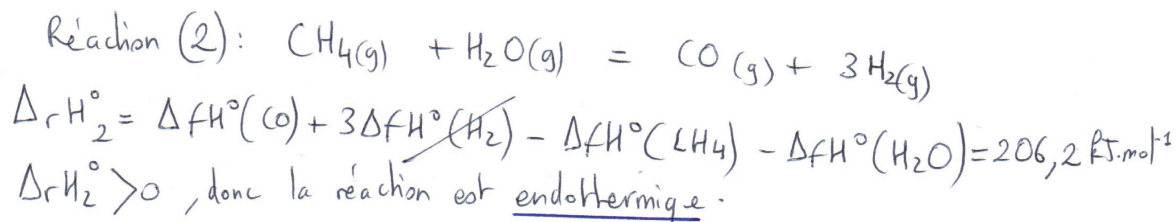
On obtient donc un compromis vers $T_0 = 1000 \text{ K}$ pour laquelle $K_2^\circ(T_0)$ et $K_3^\circ(T_0)$ sont supérieures à 1.

Cette température est cohérente avec la température de 1000 K donnée dans le texte pour les gaz en sortie du bloc 1.

On notera que le raisonnement établi ici ne prend en compte que l'aspect thermodynamique des réactions, et que l'aspect cinétique pourrait conduire à travailler à une autre température pour favoriser une réaction trop lente ou défavoriser une réaction trop rapide.

2. Bloc 2 : purification du mélange

- (a) On veut former le plus possible de dihydrogène par les réactions (2) et (3), or d'après les données de l'annexe :

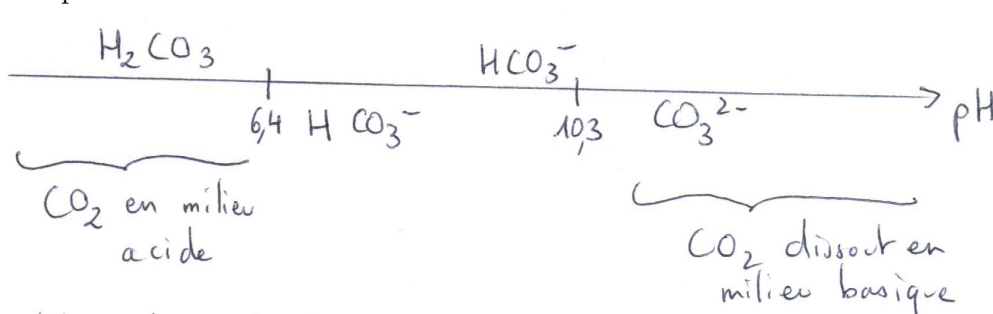


On notera que l'enthalpie standard de formation du dihydrogène gazeux est nulle puisqu'il s'agit d'un corps pur simple dans son état standard de référence aux températures considérées.

D'après la loi de Van't Hoff, on a donc intérêt à utiliser des hautes températures pour favoriser la réaction (2), qui est endothermique, puis d'abaisser la température une fois qu'il ne reste presque

plus de méthane pour finir la transformation du CO en dihydrogène par la réaction (3), favorisée par les basses températures puisqu'elle est exothermique.

- (b) On représente ci-dessous les domaines de prédominances de $H_2CO_3(CO_2 + H_2O)$, HCO_3^- et CO_3^{2-} en solution aqueuse :



On utilise donc de la soude (pH = 14 si elle est suffisamment concentrée) de manière à dissoudre tout le dioxyde de carbone sous forme d'ions CO_3^{2-} . Le $H_2(g)$ reste en phase gazeuse.

3. Bloc 3 : boucle de synthèse

- (a) Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac, il y a 5 paramètres intensifs à considérer (les fractions molaires des 3 gaz, P et T puisque la réaction n'est pas athermique comme nous le montrerons, et que P est facteur d'équilibre), qui sont liés par deux relations (la loi d'action des masses et la somme unitaire des fractions molaires pour la phase gazeuse), donc :

$$v = P - R = 5 - 2 = 3$$

Si on prend en compte par ailleurs que les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, on peut ramener la variance à 2. Dans les deux cas, on s'attend donc à réaliser des déplacements d'équilibre pour favoriser la synthèse et non à une rupture d'équilibre, c'est à dire qu'il restera toujours un peu de diazote ou de dihydrogène et que le rendement ne pourra jamais atteindre une valeur de 100%, comme le confirme d'ailleurs le tableau des taux de conversion.

- (b) Justifions une par une les caractéristiques des conditions expérimentales choisies pour la réaction de synthèse
 i. température ;

$$\Delta_r H_1^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(NH_3) - 3 \Delta_f H^\circ(H_2) - \Delta_f H^\circ(N_2)$$

0 car composés 0
 dans leur état
 standard de référence à 298K.

$$\Rightarrow \Delta_r H_1^\circ(298K) = \Delta_r H_1^\circ = -92,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

indépendant de T
 d'après l'approximation d'Ellingham.

La réaction est exothermique, et elle devrait donc être favorisée par les basses températures. On constate cependant qu'elle est effectuée à 450 °C, en présence d'un catalyseur. C'est donc que la réaction est trop lente pour être effectuée à basse température et qu'un compromis doit être trouvé entre aspect thermodynamique (basse T) et cinétique (haute température, avec catalyseur, qui accélèrent la réaction).

ii. pression ;

Une élévation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz d'après la loi de Le Chatelier, ce qui correspond bien à favoriser la production de $\text{NH}_3(\text{g})$ car $\Delta \nu_{\text{gaz}} = -2$ ici. (cohérent avec $P \approx 25-30 \text{ bar}$)

iii. proportions de dihydrogène et de diazote ;

$$K_1^0 = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{N}_2) a(\text{H}_2)^3} = \frac{x_{(\text{NH}_3)}^2 P^0}{x_{(\text{N}_2)} x_{(\text{H}_2)}^3 P^2}$$

Le rendement est maximal lorsque $dx_{(\text{NH}_3)} = 0$, à T et P fixés, d'où :

$$d \ln K_1^0 = 0 = \frac{2 dx_{(\text{NH}_3)}}{x_{(\text{NH}_3)}} - \frac{dx_{(\text{N}_2)}}{x_{(\text{N}_2)}} - \frac{3 dx_{(\text{H}_2)}}{x_{(\text{H}_2)}}$$

$K_1^0(T)$ ne dépend que de T

De plus, $x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} = 1 \Rightarrow dx_{(\text{NH}_3)} + dx_{(\text{N}_2)} + dx_{(\text{H}_2)} = 0$

$$\Rightarrow dx_{(\text{N}_2)} = -dx_{(\text{H}_2)} \text{ et donc } 0 = \frac{dx_{(\text{H}_2)}}{x_{(\text{N}_2)}} \left[1 - 3 \frac{x_{(\text{N}_2)}}{x_{(\text{H}_2)}} \right]$$

soit $\boxed{x_{(\text{H}_2)} = 3 x_{(\text{N}_2)}}$

↳ cette proportion correspond aux proportions stoechiométriques qui maximisent donc bien le rendement de la réaction.

iv. limitation de la présence de gaz inertes dans le réacteur ;

L'ajout d'un gaz inerte ne change pas le nombre de moles des réactifs, mais le nombre total de moles de gaz augmente, de sorte que les pressions partielles des gaz actifs diminuent. Cet ajout est donc équivalent à une diminution globale de la pression et va déplacer l'équilibre vers la disparition de l'ammoniac. On notera qu'en plus, ces gaz inertes devraient être éliminés afin d'obtenir de l'ammoniac pur en fin de réaction.

v. ammoniac régulièrement soutiré au cours de sa production.

L'ammoniac est régulièrement soustrait de manière à déplacer l'équilibre $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ vers la droite d'après le principe de modération. Cela permet donc une optimisation de la synthèse.

(c) Taux de conversion

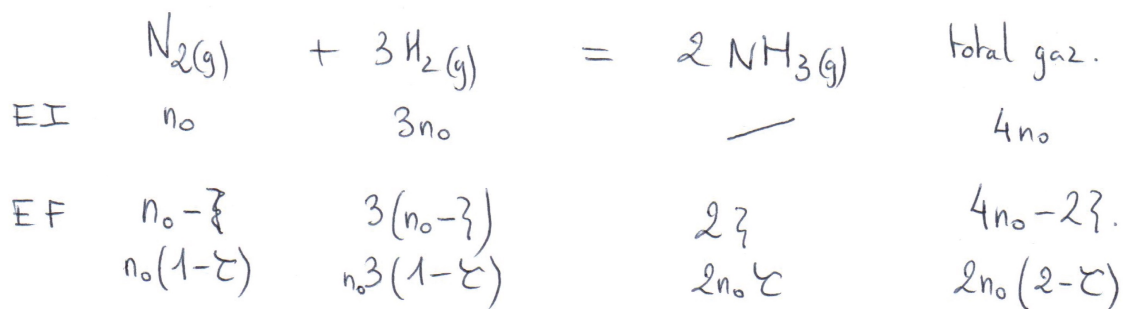
D'après le tableau 1, on avait obtenu $\Delta_r H_1^\circ = -92,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
De même, $\Delta_r S_1^\circ = 2S_m^\circ(NH_3) - S_m^\circ(N_2) - 3S_m^\circ(H_2) = -198,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Rq: on vérifie bien que $\Delta_r S_1^\circ < 0$ car il y a diminution du nombre de moles de gaz, donc le désordre diminue.

On en déduit que $\Delta_r G_1^\circ(T) = -92,6 \cdot 10^3 + T \times 198,7$ dans l'approx. d'Ellingham.

$$\text{et donc } K_1^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{+92,6 \cdot 10^3}{8,314 \times T} - \frac{198,7}{8,314}\right) \text{ (*)}$$

$$\text{or } K_1^\circ(T) = \frac{x(NH_3)^2}{x(N_2) x^3(H_2) P} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2$$

Faisons un tableau d'avancement en partant des proportions stoechiométriques:



où on a introduit ξ , le taux de conversion de $N_2(g)$ en $NH_3(g)$.

d'où
$$K_1^0 = \frac{2^2 \xi^2}{(1-\xi)} \frac{2^2 (2-\xi)^2 \left(\frac{P^0}{P}\right)^2}{3^3 (1-\xi)^3 \left(\frac{P}{P}\right)} = \boxed{\frac{16}{27} \frac{\xi^2 (2-\xi)^2 \left(\frac{P^0}{P}\right)^2}{(1-\xi)^4}}$$

Pour $T = 200^\circ C = 473,15 K$, on obtient $K_1^0 = 0,698$ et une résolution numérique conduit à $\xi = 0,709$ (seule solution convenable, c'est à dire telle que $\xi \in [0; 1]$). On retrouve bien le résultat de la première case du tableau.

(d) Il faut évidemment de l'énergie pour démarrer l'usine.

L'énergie libérée par les réactions exothermiques est mise à profit pour faire fonctionner les compresseurs. L'ensemble peut donc être autonome énergétiquement. → synthèse de NH_3 par ex.