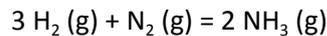


TM_3 Étude et optimisation d'un procédé physico-chimique

Capacité numérique

Capacité numérique au programme : Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.

Dans ce problème, nous étudions la **synthèse de l'ammoniac**, procédé mis au point par Fritz Haber, un chimiste allemand, au début du XX^{ème} siècle.



Ce procédé est extrêmement important à l'échelle industrielle puisqu'il permet de transformer le diazote, naturellement présent dans l'atmosphère, en ammoniac qui peut ensuite être converti en acide nitrique, en urée ou encore en nitrate d'ammonium, tous d'intérêt pour la fabrication d'engrais ou d'explosifs.

La transformation est réalisée sous pression fixée (différentes valeurs de pression seront considérées au cours de l'étude). On introduit initialement les réactifs dans le réacteur en proportions stœchiométriques (1 mole de diazote et 3 moles de dihydrogène).

Les gaz pourront être considérés comme parfait au cours de l'étude.

Données thermodynamiques à 298 K :

	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{NH}_{3(\text{g})}$
$\Delta_f H_i^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	0	-46,1
$S_{m,i}^\circ$ (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	192	131	193

1. Déterminer l'enthalpie standard ainsi que l'entropie standard de cette réaction. Commenter le signe de ces deux grandeurs.
2. En déduire une expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

On introduit le taux d'avancement (ou rendement) à l'équilibre : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$

3. Exprimer le quotient de réaction en fonction du taux d'avancement, et de la pression P.
4. Montrer que, pour une transformation à T et P fixées, le taux d'avancement à l'équilibre est solution de :

$$\Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ + RT \ln \ln \frac{4\tau^2(4-2\tau)^2 p^{o^2}}{27(1-\tau)^4 p^2} = 0$$

On souhaite résoudre cette équation en utilisant la méthode de dichotomie.

La **méthode de dichotomie** est, en mathématiques, un algorithme de recherche d'un zéro d'une fonction.

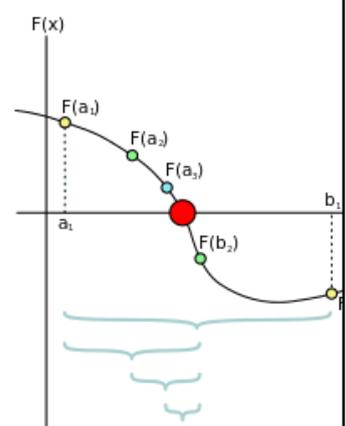
On considère deux nombres réels a et b et une fonction f continue sur l'intervalle $[a, b]$ telle que $f(a)$ et $f(b)$ soient de signes opposés.

Supposons que nous voulions résoudre l'équation $f(x) = 0$. D'après le théorème des valeurs intermédiaires, f a au moins un zéro dans l'intervalle $[a, b]$.

La méthode de dichotomie consiste à diviser l'intervalle en deux en calculant $m = (a+b)/2$.

- Soit $f(a)$ et $f(m)$ sont de signes contraires et le zéro se trouve entre a et m
- Soit $f(m)$ et $f(b)$ sont de signes contraires et le zéro se trouve entre m et b

On a ainsi réduit de moitié l'intervalle de recherche du zéro de la fonction f .



Pour cela, on utilise le code Python suivant :

```
import matplotlib.pyplot as plt
import pylab as py
from math import log

# Détermination et trace du taux d'avancement de la synthèse de l'ammoniac
# en fonction de la température pour plusieurs valeurs de pression

## Données thermodynamiques
DrH =          # enthalpie standard de réaction en J.mol-1
DrS =          # entropie standard de réaction en J.mol-1.K-1
R =           # J.mol-1.K-1

#Construction d'une liste de température
T_min = 300    #K
T_max = 1200   #K
pas = 10       #K
liste_T=py.arange(T_min,T_max,pas)

#Construction d'une liste de pression
liste_P = [1,5,25,125]

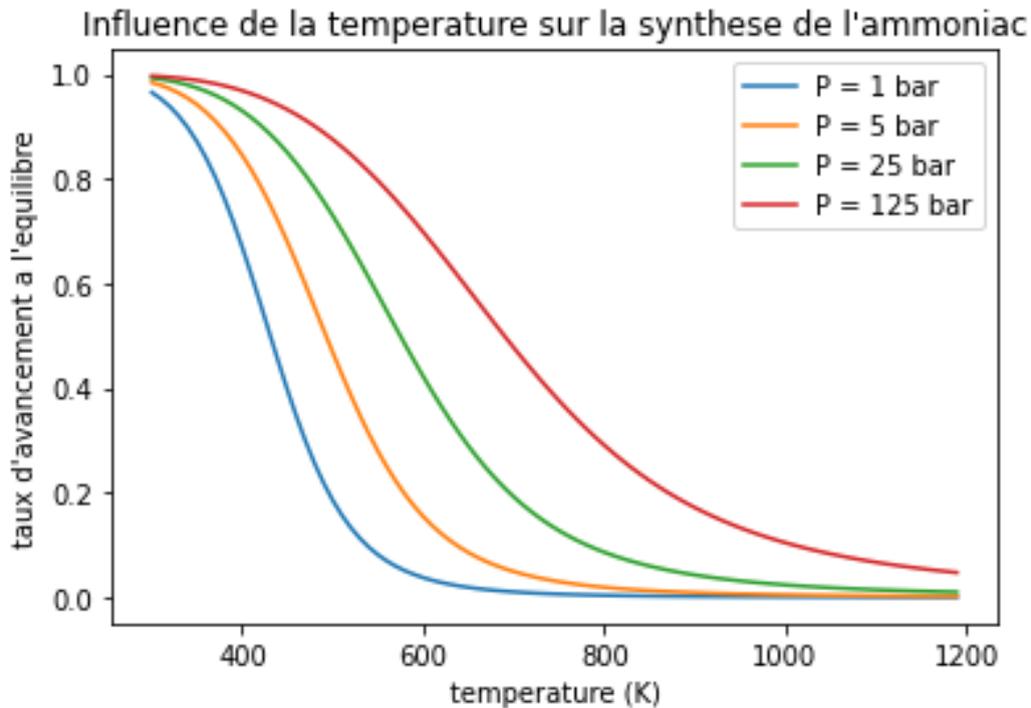
def DrG(tau,T,P):
    # renvoie l'enthalpie libre standard de réaction pour le taux d'avancement tau a T,P
    #
    return

def zero_DrG(T,P):
    # renvoie l'avancement de la réaction a l'équilibre
    # la recherche de la solution a l'équation donnée par la condition
    # d'équilibre est effectuée par dichotomie

    # Initialisation des variables
    a = 0.0001   # tau minimal = 0 mais l'enthalpie libre de réaction diverge en 0
    b = 0.9999   # tau maximal = 1 (idem)
    m = (b+a)/2  # on commence par tester le milieu de l'intervalle
    epsilon = 1  # précision de la méthode : 1 J/mol
```

5. Compléter la partie « Données du problème » du programme Python, ainsi que la fonction DrG ayant T , P et τ en argument et renvoyant l'expression de l'enthalpie libre de réaction.
6. Compléter la fonction `def zero_DrG(T,P)` qui permet de trouver le zéro de la fonction DrG , T et P étant fixées, en utilisant la méthode de dichotomie.
7. Expliquer succinctement ce que permettent de faire les dernières lignes du programme Python (après le programme de dichotomie).

Le graphique obtenu à partir du programme présenté ci-dessus est le suivant :



8. Pour synthétiser de l'ammoniac, vaut-il mieux travailler à haute ou basse température ? A haute ou basse pression ?
9. Industriellement, cette synthèse est réalisée sous 730 K et sous 200 bar. Commenter.