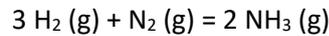


TM_3 Étude et optimisation d'un procédé physico-chimique

Capacité numérique - Correction

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 :

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ_i$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	0	-46,1
$S^\circ_{m,i}$ (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	192	131	193

- Déterminer l'enthalpie standard ainsi que l'entropie standard de cette réaction. Commenter le signe de ces deux grandeurs.

Avec les données fournies, on peut calculer l'enthalpie standard de réaction grâce à la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i = -92,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de réaction est négative donc la transformation est exothermique.

On peut également calculer l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ_{m,i} = -199 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'entropie standard de réaction est négative. Or cette grandeur est du même signe que les coefficients stœchiométriques algébriques des constituants physico-chimiques gazeux, qui vaut ici : $2 - 4 = -2$. C'est bien cohérent.

- En déduire une expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

On en déduit une expression pour l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de T, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(T) (\text{en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -92200 + 199 T$$

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

- Exprimer le quotient de réaction en fonction du taux d'avancement et de la pression P.

Faisons un tableau d'avancement pour la transformation étudiée :

	$3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$			n_{Tot}
i	3	1	0	4
f	$3 - 3\xi$	$1 - \xi$	2ξ	$4 - 2\xi$
	$= 3(1 - \tau)$	$= 1 - \tau$	$= 2\tau$	$= 4 - 2\tau$

Le taux d'avancement $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = \frac{\xi}{1} = \xi$

On en déduit une expression pour le quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3 a_{N_2}} = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ}\right)^3 \left(\frac{p_{N_2}}{p^\circ}\right)} = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}} \times \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2 = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}^g}{n_{tot}^g}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}^g}{n_{tot}^g}\right)^3 \left(\frac{n_{N_2}^g}{n_{tot}^g}\right)} \times \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$$

$$Q_r = \frac{n_{NH_3}^2 n_{tot}^2}{n_{H_2}^3 n_{N_2}} \times \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2 = \frac{4\tau^2(4-2\tau)^2}{27(1-\tau)^3(1-\tau)} \times \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$$

4. Montrer que, pour une transformation à T et P fixées, le taux d'avancement à l'équilibre est solution de :

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

Condition d'équilibre pour un système en transformation chimique :

$$\Delta_r G = 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r = 0$$

Ce qui donne bien le résultat demandé.

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.

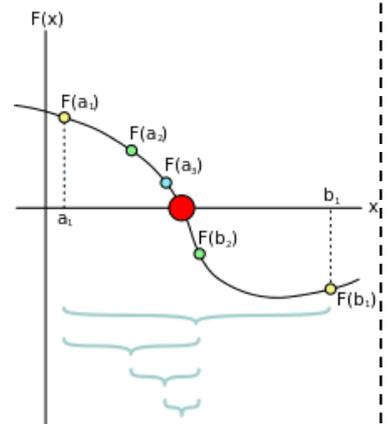
On considère deux nombres réels a et b et une fonction f continue sur l'intervalle $[a, b]$ telle que $f(a)$ et $f(b)$ soient de signes opposés.

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 :

5. Compléter la partie « Données du problème » du programme Python, ainsi que la fonction `DrG` ayant `T`, `P` et `tau` en argument et renvoyant l'expression de l'enthalpie libre de réaction.

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

## Donnees thermodynamiques
DrH = -92200      # enthalpie standard de reaction en J/mol
DrS = -200       # entropie standard de reaction en J/mol/K
R = 8.31         # J/mol/K

#Construction d'une liste de temperature
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 reaction pour le taux d'avancement tau a T,P
    #
    return DrH-DrS*T+R*T*log(4*(tau**2)*(4-2*tau)**2/(27*(1-tau)**4*P**2))
```

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.

```
def zero_DrG(T,P):
    # renvoie l'avancement de la reaction a l'equilibre
    # la recherche de la solution a l'equation donnee par la condition
    # d'equilibre est effectuee par dichotomie

    # Initialisation des variables
    a = 0.0001      # tau minimal = 0 mais l'enthalpie libre de reaction 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

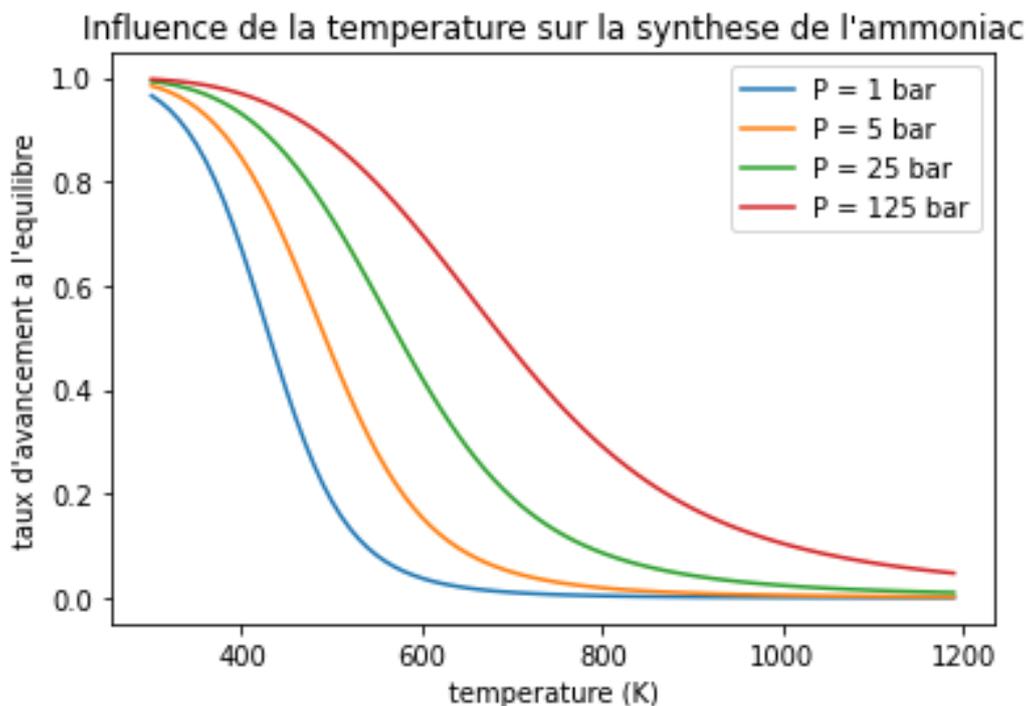
    while abs(DrG(m,T,P)) > epsilon:    # condition d'arret : abs(DrG) < 1 J/mol
        if DrG(b,T,P)*DrG(m,T,P) > 0:
            # si DrG ne change pas de signe dans la moitie droite de l'intervalle
            b = m # la solution se situe dans la moitie gauche de l'intervalle
        else:
            a = m # sinon elle se situe dans la moitie droite de l'intervalle
        m = (a+b)/2 # nouveau milieu de l'intervalle
    return m
```

7. Expliquer succinctement ce que permettent de faire les dernières lignes du programme Python (après le programme de dichotomie).

Les dernières lignes du programme permettent de tracer les courbes fournies ci-dessous :

- On sélectionne une pression de la liste définie au départ
- Pour chaque valeur de température de la liste de température, le programme calcule le taux d'avancement à l'équilibre, grâce à la fonction `def zero_DrG(T,P)`.
- Python trace ensuite le taux d'avancement en fonction de la température pour cette valeur de pression.
- Le programme est répété pour les 4 valeurs de pression fournies. On obtient donc 4 courbes.

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 ?

D'après les courbes obtenues, il vaut mieux travailler à basse température pour avoir un grand taux d'avancement, et à haute pression.

9. Industriellement, cette synthèse est réalisée sous 730 K et sous 200 bar. Commenter.

Le choix de travailler à 200 bar est cohérent avec ce que l'on vient de dire.

Le choix de 730 K n'est en revanche pas très cohérent. En effet, à cette température, le taux d'avancement est relativement faible. Cependant, nous n'avons étudié que la thermodynamique de la transformation, or il faut également prendre en compte des aspects cinétiques. A basse température, les réactions chimiques sont lentes, ce que l'on souhaite éviter industriellement.