



BLAISE PASCAL
PT 2022-2023

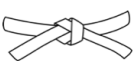



DM 7 – à rendre lundi 14 novembre

Synthèse industrielle

Travailler avec vos cours et TD ouverts est **chaudement recommandé** : un DM est un entraînement, pas une évaluation. En cas de besoin, **n'hésitez pas à me poser des questions**, à la fin d'un cours ou sur le serveur de la classe.



Flasher ce code pour accéder au corrigé

Ceinture		Travail à réaliser
	Ceinture blanche	Parties A, B et C
	Ceinture jaune	Parties A, B et C
	Ceinture rouge	Parties A, B, C et E
	Ceinture noire	Parties A, C, D et E

Synthèse industrielle de l'ammoniac



L'ammoniac est un élément essentiel à l'industrie des engrais, des carburants ou encore des polymères, mais il est également utilisé comme fluide réfrigérant à faible pouvoir de réchauffement. Son impact environnemental n'est cependant pas anodin, puisqu'il est le principal responsable de l'eutrophisation des milieux aquatiques, processus d'étouffement d'un milieu naturel par la prolifération de plantes et algues, dont les « marées vertes » constituent l'exemple le plus emblématique. Sa production mondiale dépasse les 140 millions de tonnes par an et demeure en constante croissance. Plusieurs sites de production sont situés en France, par exemple à Grand-Quevilly (photo ci-contre) et au Havre.

Aujourd'hui, l'ammoniac est majoritairement produit selon le procédé Haber-Bosch, mis au point en Allemagne au début du XX^e siècle. Ce procédé repose sur la combinaison du diazote et du dihydrogène, toutes les espèces étant à l'état gazeux, portées en proportions stœchiométriques à 450 °C et 300 bar en présence de catalyseurs solides à base de fer. Le diazote provient directement de l'air, le dihydrogène est généralement obtenu par décomposition du méthane.

Ce problème a pour objectif de comprendre les conditions expérimentales choisies pour la synthèse industrielle à partir d'une approche thermodynamique.

Données :

- ▷ Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- ▷ Masse molaire de l'ammoniac : $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Table thermodynamique à 25 °C :

Espèce chimique	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{NH}_{3(\text{g})}$
Enthalpie standard de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)			-45,9
Entropie molaire standard ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	131	192	193

A - Préambule

- 1 - Écrire l'équation de la réaction de formation de l'ammoniac en choisissant comme nombres stœchiométriques les plus petits entiers possible.
- 2 - Proposer une représentation de Lewis pour chacune des trois espèces. Justifier succinctement.
- 3 - Calculer l'enthalpie standard de réaction. Commenter. Interpréter les cases vides dans la table de données.
- 4 - Calculer l'entropie standard de réaction. Commenter.
- 5 - Exprimer le quotient réactionnel en fonction des quantités de matière des différentes espèces n_{H_2} , n_{N_2} , n_{NH_3} , de la quantité de matière totale de la phase gazeuse n_{gaz} , de la pression P et de la pression standard p° .

B - Influence de la température et de la pression

On réalise différentes simulations numériques de la fraction molaire en ammoniac x_{NH_3} dans le mélange à l'équilibre en faisant varier indépendamment la température et la pression, dans le cas de conditions initiales stœchiométriques.

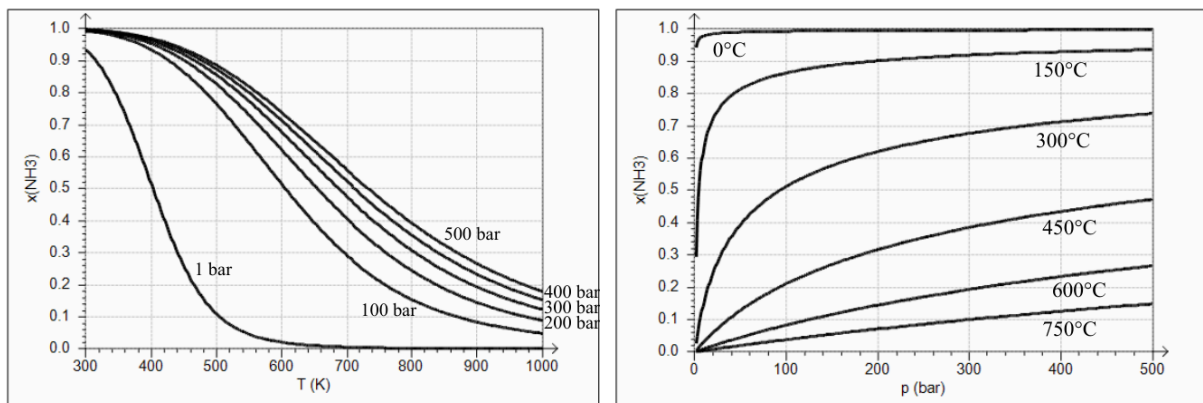


Figure 1 – Influence de la température et de la pression. Les différentes courbes représentent l'évolution de la fraction molaire en ammoniac x_{NH_3} pour différentes températures et pression, partant d'un mélange stœchiométrique en diazote et dihydrogène.

- 6 - À partir des réseaux de courbes de la figure 1, indiquer s'il vaut mieux réaliser la synthèse de l'ammoniac à haute ou basse température et à haute ou basse pression. Interpréter les résultats qualitativement en termes de principe de modération.

On cherche maintenant à justifier quantitativement ces observations en analysant la réaction du système suite à une perturbation en température ou en pression.

- 7 - On suppose réaliser une augmentation isobare de température au sein du réacteur. Comment le système évolue-t-il en réponse à cette perturbation ? Justifier précisément.
- 8 - Conclure sur le domaine de température dans lequel il est préférable de travailler pour la synthèse. Commenter la valeur choisie industriellement.
- 9 - On suppose réaliser une augmentation isotherme de pression au sein du réacteur. Comment le système évolue-t-il en réponse à cette perturbation ? Justifier précisément.
- 10 - Conclure sur le domaine de pression dans lequel il est préférable de travailler pour la synthèse. Commenter la valeur choisie industriellement.

C - Influence d'un gaz inerte

Le diazote nécessaire à la synthèse est obtenu directement par apport d'air au sein du réacteur, sans étape de purification préalable, ce que l'on cherche à interpréter.

- 11 - Quel est le gaz inerte mis en jeu ? Quelle quantité de matière de ce gaz accompagne une quantité de matière $n_{\text{N}_2}^0$ de diazote ?
- 12 - On suppose réaliser un apport isotherme isobare de ce gaz inerte, **supposé pur**, c'est-à-dire sans changement des autres quantités de matières. Comment le système évolue-t-il en réponse à cette perturbation ? Justifier précisément.
- 13 - Commenter le choix industriel.

D - Influence des proportions initiales en dihydrogène et diazote

On réalise une nouvelle simulation numérique de la fraction molaire en ammoniac x_{NH_3} dans le mélange gazeux à l'équilibre en fonction du rapport initial des quantités de matière en dihydrogène et diazote dans le mélange $k = n_{\text{H}_2}^0/n_{\text{N}_2}^0$.

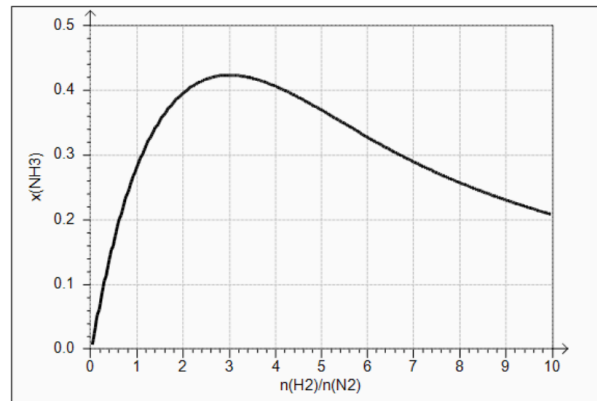


Figure 2 – Influence des quantités de matière initiales. La courbe l'évolution de la fraction molaire en ammoniac x_{NH_3} dans le mélange à l'équilibre en fonction du rapport $k = n_{\text{H}_2}^0/n_{\text{N}_2}^0$ des quantités de matière initiale. La simulation est réalisée dans les conditions de température et de pression utilisées industriellement.

14 - À partir de la figure 2, identifier la valeur optimale de k .

On cherche maintenant à retrouver ce résultat par le calcul, en utilisant une approche variationnelle. On considère par hypothèse le mélange à l'équilibre, à pression et température constantes, et on considère la fraction molaire en ammoniac comme une fonction des fractions molaires en diazote et dihydrogène : $x_{\text{NH}_3} = x_{\text{NH}_3}(x_{\text{H}_2}, x_{\text{N}_2})$. Le raisonnement consiste alors à trouver une condition sur x_{H_2} et x_{N_2} à l'équilibre pour que x_{NH_3} soit maximale pour en déduire une condition sur les quantités de matière initiales. On rappelle (ou on indique ...) que la différentielle d'une fonction de plusieurs variables est nulle sur un maximum de ladite fonction : ainsi, dans notre situation, $dx_{\text{NH}_3} = 0$.

15 - À partir de la loi d'action des masses, montrer que

$$\frac{dx_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} + 3 \frac{dx_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} = 0.$$

16 - Exprimer la conservation de la somme des fractions molaires en espèces gazeuses pour en déduire une seconde relation entre dx_{N_2} et dx_{H_2} .

17 - Montrer à partir des deux relations précédentes que la condition d'extrémalisation de la fraction molaire en ammoniac à l'équilibre est atteinte si

$$\frac{1}{x_{\text{N}_2}} - \frac{3}{x_{\text{H}_2}} = 0.$$

18 - En déduire la valeur optimale pour $k = n_{\text{H}_2}^0/n_{\text{N}_2}^0$. Attention, k est défini à partir des quantités de matière **initiales**, alors que la question précédente porte sur les fractions molaires **à l'équilibre**.

E - Composition du mélange à l'équilibre

On cherche désormais à déterminer la composition du mélange réactionnel une fois l'état d'équilibre chimique atteint. On se place dans les conditions industrielles : 450 °C, 300 bar, proportions stœchiométriques, diazote obtenu par apport d'air dans le réacteur. On raisonne pour une quantité de matière initiale $n_{\text{N}_2}^0 = n$ mol de diazote. Le réactif coûteux étant le dihydrogène, on s'intéresse à son taux de conversion τ , défini comme le rapport entre la quantité de matière de dihydrogène consommée et la quantité de matière de dihydrogène apportée dans le réacteur.

19 - Montrer que l'avancement de la réaction est donné par $\xi = \tau n$.

20 - À la température de travail, la constante d'équilibre vaut $2,76 \cdot 10^{-5}$ (valeur calculée sans l'approximation d'Ellingham). Proposer une approximation du bilan de matière raisonnable a priori.

21 - Montrer que dans le cadre de cette approximation le taux d'avancement à l'équilibre vaut

$$\tau = \sqrt{\frac{108}{289} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2} K^\circ.$$

Calculer la valeur numérique et commenter la pertinence de l'approximation.

Il s'avère donc nécessaire de se tourner vers une résolution numérique de la loi d'action des masses : on choisit d'utiliser une méthode dichotomique¹.

22 - Identifier une fonction f telle que la loi d'action des masses s'écrive sous la forme $f(\tau) = 0$. Coder cette fonction en Python.

23 - Écrire un code Python calculant par dichotomie la valeur de τ à l'équilibre avec une précision de 0,1%. On commencera par préciser l'intervalle de valeurs dans lequel chercher la solution. Il n'est pas nécessaire d'écrire le code sous forme d'une fonction.

24 - Quelle est la valeur renvoyée par votre code ? Conclure.

1. Résoudre une équation par dichotomie est une compétence numérique du programme de PTSI : reportez-vous à vos cours de l'an dernier ... et en cas de besoin, vous pouvez aussi utiliser les cours de Mickaël Melzani, professeur de physique en PTSI à Belfort : <http://www.mmelzani.fr>, rubriques « archives PTSI » puis « Informatique ».