

PC* 2024/ 2025

Bellevue

TD 3 -Thermodynamique chimique -Chapitre 3 /Evolution

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. Une réaction exothermique est elle forcément favorisée thermodynamiquement ?
On pourra raisonner sur un système où l'activité de chaque constituant est égal à l'unité .

Q2. L'équation bilan d'une réaction étant connue peut -on prévoir le signe de $\Delta_r H^\circ$? de $\Delta_r S^\circ$? De quelles variables dépendent ces 2 grandeurs ?

Q3. Les données de solubilité du CO₂ dans l'eau en fonction de la température sous une pression de 1 bar sont reportées dans le tableau 2 ci-dessous :

Température (°C)	0	10	20	30	40	50	60
Solubilité (g.L ⁻¹)	3,346	2,318	1,688	1,257	0,973	0,761	0,576

Tableau 2 : Solubilité du dioxyde de carbone sous une pression de 1 bar.

La solubilisation du CO₂(g) est-elle une réaction exo ou endothermique ? Justifier qualitativement votre réponse.

Q4. On considère l'équilibre chimique décrit par l'équation-bilan : $2 \text{HI}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$

1. Calculer la variance d'un système contenant HI_(g), H_{2(g)} et I_{2(g)} à l'équilibre. Conclure. Que devient cette valeur lorsque le système ne contient initialement, avant établissement de l'équilibre, que HI_(g) ? Conclure.

2. Soit α , le coefficient de dissociation de HI_(g) en I_{2(g)} et H_{2(g)}.

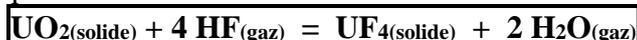
2a. On constate qu'à T₁ = 600 K, $\alpha = 0,10$ et à T = 1000 K, $\alpha = 0,17$; quel est le signe de l'enthalpie standard de la réaction précédente ? (On doit répondre à cette question sans effectuer de calculs.)

2b Exprimer la constante de l'équilibre précédent, notée K^o, en fonction du coefficient de dissociation α .

2c. Expliquer comment on peut déterminer l'expression en fonction de T de l'enthalpie standard de réaction.

Q5. On considère une réaction totale si 99% du réactif limitant est consommé.

On mélange à 1000 K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar, 1 mole de HF et 1 mole de UO₂, il s'ensuit la réaction dont l'équation bilan est :



UO₂ et UF₄ constituent deux solides totalement non miscibles.

1. Déterminer à T = 1000K, la valeur de la constante d'équilibre pour que cette réaction puisse être considérée comme totale .

2. En réalité à T = 1000K, la constante de cet équilibre vaut K^o=900. Déterminer la composition finale du système .

3. Cette composition finale peut-elle être obtenue si on modifie arbitrairement la pression et la température ?

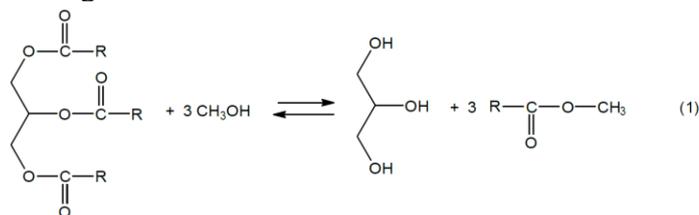
Données : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 1000 K:

espèce	UO _{2(solide)}	UF _{4(solide)}	HF _(gaz)	H _{2O(gaz)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-1085	-1921	-271	-242

Q6. Étude thermochimique de la réaction de formation du biodiesel (2019)

La formation du biodiesel consiste à former l'ester méthylique de l'acide oléique (ou oléate de méthyle) à partir du triglycéride d'acide oléique selon la réaction notée (1) qui a lieu en phase liquide et qui est décrite sur la figure 3.



G(OL)₃ désigne le triglycéride dérivé de l'acide oléique
 G(OH)₃ désigne le glycérol
 LOCH₃ désigne l'ester méthylique de l'acide oléique (oléate de méthyle)

Figure 3 : Equation bilan de la réaction de synthèse d'un ester méthylique

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et commenter le signe obtenu.
2. Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.
3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K, puis la constante thermodynamique de la réaction (1) à 298 K, notée K°_1 .

On considère que le mélange réactionnel étudié se présente sous la forme d'une phase liquide homogène. On fait l'hypothèse que ce mélange a un comportement idéal.

4. Donner l'expression de la constante thermodynamique K°_1 en fonction des activités des différentes espèces, puis en fonction des quantités de matière des différentes espèces.

On considère que les deux réactifs sont introduits initialement en proportion stoechiométrique.

5. Établir la relation de la constante d'équilibre K_1° en fonction du taux d'avancement α de la réaction défini par $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, ξ représentant l'avancement de la réaction et n_0 la quantité initiale de G(OL)₃.

6. Calculer α à l'équilibre et commenter le résultat.

7. Rappeler la loi de Van t'Hoff et indiquer s'il faut augmenter ou diminuer la température pour déplacer l'équilibre (1) dans le sens souhaité.

Industriellement, cette réaction est réalisée à 80°C avec un excès de méthanol et en présence de méthanolate de sodium, CH₃ONa.

8. Justifier le choix de la température de travail.

9. Expliquer, sans calcul, l'intérêt de travailler en excès de méthanol.

10. En supposant la réaction totale, calculer la masse minimale de méthanol à introduire ainsi que la masse de glycérol formé pour produire 1 kg d'oléate de méthyle.

Données :

Espèce chimique	G(OL) _{3(l)}	CH ₃ OH _(l)	G(OH) _{3(l)}	LOCH _{3(l)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	-2129,07	-239,10	-688,52	-734,50
Entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298 K	2405,81	127,24	204,47	830,04

élément	H	C	N	O
masse molaire M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0

Q7. On considère l'équilibre de sublimation du diiode $\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{g})$ (1)

Le diiode gazeux sera assimilé à un gaz parfait. À l'équilibre la pression du diiode gazeux est:

$$P_{\text{I}_2}^1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ bar à } T_1 = 298 \text{ K}$$

$$P_{\text{I}_2}^2 = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ bar à } T_2 = 373 \text{ K}$$

1. Calculer la variance de l'équilibre (1) et commenter le résultat obtenu.
2. Indiquer -sans calcul- si la réaction de sublimation est endo ou exothermique . Calculer l'enthalpie standard de sublimation du diiode, grandeur considérée comme indépendante de la température sur l'intervalle de température considéré.
3. Dans un récipient fermé de volume $V_0 = 5$ litres préalablement vidé d'air, on introduit n moles de diiode solide. La température du récipient est maintenue constante et égale à $T = 373\text{K}$.
 - a L'équilibre (1) étant établi, calculer la quantité de matière de diiode gazeux à l'équilibre. En déduire la quantité de matière minimale de diiode solide qu'il faut introduire pour que l'équilibre (1) puisse s'établir.
 - b Si l'on introduit $n = 0,005$ mole de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'enthalpie libre standard du système dans l'état final.
 - c Si l'on introduit $n = 0,03$ mole de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'enthalpie libre standard du système dans l'état final.

Q8. Autour de la phase mobile chromatographique

Lors de l'optimisation de la séparation chromatographique, Boeye et coauteurs ont fait varier la composition de la phase mobile. La possibilité de cette variation s'obtient par l'étude du mélange binaire liquide méthanol-eau pouvant être vu comme un modèle simplifié de cette phase mobile. Le diagramme binaire liquide-gaz à 101,3 kPa de ce mélange méthanol-eau a été obtenu expérimentalement (K. Kurihara, M. Nakamichi, K.Kojima, *J. Chem. Eng. Data*, 1993, **38**, 446–449) ; il est donné dans la **figure 6**.

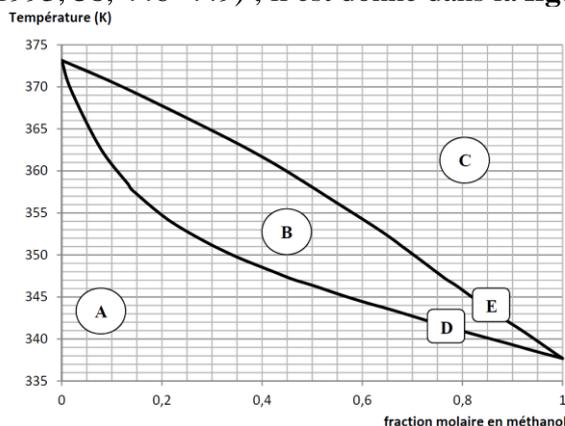


Figure 6 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau ($p = 101,3$ kPa) (*source : Kurihara et al., 1993*)

- Q38.** Pour chaque domaine **A**, **B**, et **C** du diagramme binaire de la **figure 6**, identifier les phases ainsi que les espèces en présence. Nommer les courbes **D** et **E**.
- Q39.** Indiquer si le méthanol et l'eau sont miscibles à l'état liquide. En déduire les conséquences pour l'optimisation de la séparation chromatographique de Boeye et coauteurs dans la partie précédente.
- Q40.** À partir de considérations structurales sur les deux molécules, interpréter la miscibilité – ou l'absence de miscibilité – de l'eau et du méthanol.

On s'intéresse au comportement d'un mélange liquide **M** préparé à $20\text{ }^\circ\text{C}$ à partir de 50 mL de méthanol et de 50 mL d'eau ; il modélise la phase mobile utilisée plus haut en HPLC.

Q41. Déterminer la fraction molaire en méthanol du mélange

Q42. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lorsqu'on chauffe le mélange **M** de façon lente et régulière entre 335 K et 375 K, en précisant les coordonnées des points pertinents. Sur chaque partie de la courbe, indiquer la variance à l'équilibre du système en présence, en détaillant sur un exemple le calcul permettant de l'obtenir.

Q43. Détailler la composition du liquide et du gaz en équilibre à 358 K. Donner les quantités de matière des constituants dans chaque phase.

Q44. Indiquer si la distillation fractionnée du mélange M permet de recueillir du méthanol pur en tête de colonne à distiller ou au bas de cette colonne. Donner le nombre de plateaux théoriquement nécessaires pour obtenir à partir de M un mélange de fraction molaire en méthanol supérieure à 0,95.

Pour savoir si le méthanol et l'eau constituent un mélange binaire idéal, on souhaite comparer le diagramme binaire isobare expérimental à celui qu'on obtiendrait en postulant l'idéalité du mélange. Il s'agit donc d'abord d'établir, si le mélange était idéal, les équations des courbes analogues aux courbes **D** et **E**. À cette fin, on suppose que le mélange méthanol-eau est idéal en phase liquide et modélisable par un mélange idéal de gaz parfaits en phase gazeuse. La pression du système est fixée à $p = 101,3 \text{ kPa}$. **Q45.** Lorsque l'équilibre liquide-vapeur du mélange méthanol-eau, supposé idéal, est établi à une température T , montrer que pour chaque constituant noté C_i , on peut écrire :

$$\ln \frac{x_i^G p}{x_i^L p^\circ} = \ln K_i^\circ$$

avec x_i^G : fraction molaire de C_i en phase gazeuse, x_i^L : fraction molaire de C_i en phase liquide, p° : pression standard, K_i° : constante thermodynamique d'équilibre relative à l'équilibre liquide-vapeur du constituant à T .

Q46. Rappeler la loi de Van't Hoff pour un équilibre de constante d'équilibre $K_i^\circ(T)$ caractérisé par l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_i^\circ$.

Q47. Dédurre des deux questions précédentes que, pour l'équilibre liquide-vapeur sous p de chaque constituant C_i , on peut écrire :

$$\ln \left(\frac{x_i^G}{x_i^L} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_i^{eb}} - \frac{1}{T} \right)$$

avec T_i^{eb} : température d'ébullition de C_i sous p ,
 $\Delta_{vap} H_i^\circ$: enthalpie de vaporisation de C_i sous p ,
 R : constante du gaz parfait.

Les fonctions obtenues dépendent uniquement de T et permettent de tracer les courbes analogues aux courbes **D** et **E** mais pour un mélange gazeux méthanol-eau supposé idéal.

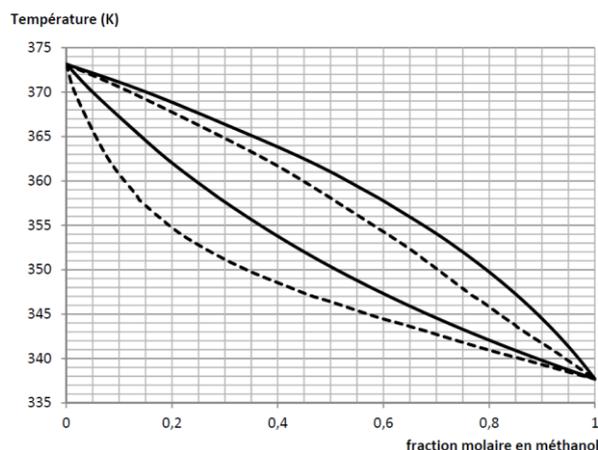


Figure 7 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau ($p = 101,3 \text{ kPa}$) : valeurs calculées en supposant le mélange idéal (traits pointillés : rappel des valeurs expérimentales)

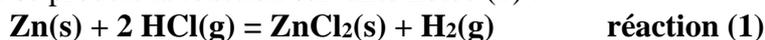
II- Exercices .**Exercice 1 .**

1. Écrire la configuration électronique de l'atome de zinc dans son état fondamental. En déduire la place de l'élément zinc dans la classification périodique en donnant ses numéros de ligne et de colonne. Indiquer le nombre d'électrons de valence de l'atome de zinc.

▪ Justifier que le nombre d'oxydation courant du zinc soit +II.

▪ Écrire une formule de Lewis du chlorure de zinc ZnCl_2 , puis proposer une représentation tridimensionnelle à l'aide du modèle VSEPR et nommer sa géométrie.

Le chlorure de zinc solide est préparé en faisant passer un courant de chlorure d'hydrogène gazeux sur du zinc métallique. Il se produit la réaction suivante notée (1) :



Cette réaction est réalisée à la température de 25 °C et sous une pression de 1 bar.

2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Commenter son signe.

3. Calculer l'entropie standard de réaction de la réaction (1). Justifier le signe de cette grandeur.

4. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction (1), puis la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (1). Conclure sur la faisabilité de la réaction.

5. Rappeler la loi de Van't Hoff et en déduire comment la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (1) varie lorsque la température du système augmente.

Un réacteur contenant de la poudre de zinc finement divisée est soumis au passage d'un courant de chlorure d'hydrogène avec un débit de $10 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ et sous une pression P de 1,0 bar.

On suppose que le chlorure d'hydrogène est totalement consommé et que le gaz sortant du réacteur est du dihydrogène.

Un système régulateur de température maintient le réacteur à la température T de 25 °C.

La pression au sein du réacteur est de 1,0 bar.

6. Calculer l'énergie thermique qui doit être dissipée par seconde par le système régulateur de température.

Données utiles

élément	Cl	Zn
numéro atomique	17	30

espèce chimique	Zn(s)	HCl(g)	$\text{ZnCl}_2\text{(s)}$	$\text{H}_2\text{(g)}$
enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) à 298 K	0	-92,3	-415,1	0
entropie molaire standard S_m° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) à 298 K	41,6	186,9	111,5	130,7

constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 2 :

Une chaussée en béton dure plusieurs décennies de plus que son équivalent en asphalte. Elle nécessite moins d'entretien et de réhabilitation et sa surface rigide donne naissance à moins d'ornières ou nids de poule. Le béton est obtenu par mélange de ciment, d'eau, de sable et autres granulats. En usine, on produit du «clinker» qui, mis en poudre très fine avec des ajouts, constitue le ciment. Le ciment Portland est le plus utilisé au monde. Son «clinker» est fabriqué dans un four à 1 700 K par la réaction entre du calcaire CaCO_3 et de l'argile assimilée à de la silice SiO_2 . Il y a formation de gaz carbonique CO_2 .

1. Écrire le bilan réactionnel (réaction (1)) entre la silice et le carbonate qui engendre une mole du constituant solide principal du ciment, c'est-à-dire une mole de silicate de calcium Ca_3SiO_5 .

2. Calculer, à partir des données, l'enthalpie standard de réaction $D_r H^\circ$ pour une mole de silicate formée.

▪ Calculer, à partir des données, l'entropie standard de réaction $D_r S^\circ$ pour une mole de silicate formé ; commenter son signe.

▪ En déduire que l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $D_r G_1^\circ$ peut s'écrire

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = 419 \cdot 10^3 \left(1 - \frac{T}{T_i}\right)$$

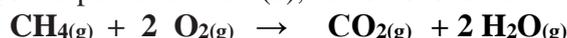
▪ Quelle est la valeur de T_i ?

▪ Commenter le choix industriel.

▪ Évaluer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 1700K.

3. Calculer l'énergie thermique nécessaire Q_p pour produire une tonne de ciment assimilé à du silicate de calcium pur (à 1700 K, 1 bar).

4. Cette énergie thermique est apportée par la réaction (2), de combustion du méthane, supposée totale :



dont l'enthalpie standard de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -830 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 298 K

Elle est réalisée sous 1 bar entre le méthane et l'air pris à 298 K dans les proportions stoechiométriques pour la réaction (2). L'air est considéré comme un mélange d'un volume de dioxygène O_2 et de quatre volumes de diazote N_2 .

Calculer la température atteinte en supposant que l'énergie thermique de la combustion n'a pas le temps de s'évacuer et en supposant que les capacités thermiques molaires standards sont indépendantes de la température.

5. On veut utiliser l'énergie thermique fournie par le retour à 1700 K des constituants engendrés par la réaction (2).

a) Quelle est la quantité n de dioxyde de carbone CO_2 produite par tonne de ciment ?

b) Commenter sachant que la production de ciment dans le monde représente 4,6 milliards de tonnes par an (aucun calcul supplémentaire n'est requis).

Données : Constante du gaz parfait $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Atome	Hydrogène H	Carbone C	Oxygène O	Silicium Si	Calcium Ca
Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1	12	16	28	40

Constituant	CO_2, gaz	$\text{CaCO}_3, \text{solide}$	$\text{SiO}_2, \text{solide}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5, \text{solide}$
Enthalpie molaire de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-393	-1206	-910	-2930
Entropie standard molaire ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	213,6	92,29	41,28	130,5

Constituant	N_2, gaz	O_2, gaz	$\text{H}_2\text{O}, \text{gaz}$	CH_4, gaz	CO_2, gaz
Capacité thermique molaire isobare standard ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	29,1	29,4	33,6	35,3	37,1

Exercice 3 : Méthode de purification par recristallisation

De nombreuses équipes cherchent des conditions pour un recyclage chimique des déchets plastiques économiquement viable. Cette partie du sujet étudie des résultats obtenus par l'équipe de K. Fukushima concernant la dégradation du PET par transestérification (figure 1). La transformation est réalisée en présence d'un catalyseur, le TBD (figure 2).

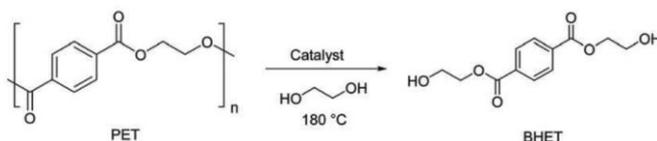


Figure 1 – Principe de la dégradation du PET par transestérification



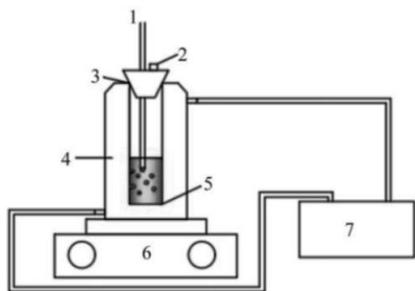
Figure 2 – Formule topologique du TBD

Fukushima a mis en œuvre un protocole alternatif utilisant une recristallisation. Ce protocole est reproduit ci-dessous :

The crude solid was dissolved in deionized water (200 mL) and a small amount of insoluble material was filtered.

The filtrate was then left in a refrigerator for 24 hours. Needle-like crystals formed were then filtered and dried in vacuum to yield BHET as white solid (1.00 g).

Des données issues d'un travail de son équipe peuvent être exploitées pour analyser quantitativement ce second protocole. Le dispositif expérimental utilisé permet de déterminer la fraction molaire de BHET dissous dans une solution saturée de BHET à différentes températures (figure 3). Des prélèvements de la solution saturée sont réalisés à l'aide d'une seringue préchauffée, puis analysés par chromatographie liquide à haute performance.



Dispositif utilisé pour déterminer la fraction molaire en BHET en solution à saturation à température fixée :

1 : thermomètre ; 2 : trappe d'introduction de la seringue ; 3 : bouchon ; 4 : réacteur thermostaté ; 5 : barreau aimanté ; 6 : agitateur magnétique ; 7 : bain thermostaté.

Les résultats des mesures effectuées par X. Lu sont reproduits dans le tableau 1.

θ (°C)	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$10^4 \cdot x_{\text{BHET}}$	0,17	0,24	0,32	0,42	0,58	0,77	0,96	1,32	1,71

Tableau 1 – Fraction molaire x_{BHET} de BHET dissous dans la solution saturée en fonction de la température θ °C

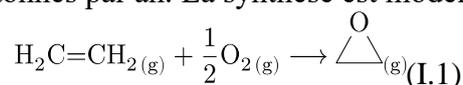
Q1. À partir des mesures réalisées, évaluer l'enthalpie standard et l'entropie standard de dissolution du BHET dans l'eau. Le mélange liquide BHET-eau sera considéré comme idéal.

Q2 - Déterminer l'importance relative des facteurs enthalpiques et entropiques dans la dissolution du BHET dans l'eau. Proposer des facteurs impliqués dans chacune de ces deux contributions.

Q3 - Déterminer la valeur de la solubilité du BHET à 4 °C, température interne d'un réfrigérateur. L'exprimer en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 3 :

Plus de 20 millions de tonnes d'oxyde d'éthylène sont synthétisées annuellement à partir d'éthylène partiellement oxydé par le dioxygène à une température comprise entre 220 et 280 °C et sous une pression de 1 à 3 MPa. En France, seule l'entreprise Ineos Chemicals Lavera produit de l'oxyde d'éthylène avec une capacité de production de 220 000 tonnes par an. La synthèse est modélisée par la réaction d'équation :



Les deux réactifs doivent avoir une pureté d'au moins 99,5% et un catalyseur solide à base d'argent dispersé sur de l'alumine alpha poreuse est nécessaire.

Q 1. Justifier la valeur de l'enthalpie standard de formation de $\text{O}_2(\text{g})$.

Q 2. En s'appuyant sur une étude thermodynamique précise, commenter les conditions industrielles de température et de pression mise en place lors de la synthèse de l'oxyde d'éthylène. (La justification par l'utilisation de lois de modération ne sera pas acceptée.)

Enthalpies standard de formation à 298 K

	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{O} \begin{array}{c} \triangle \\ (\text{g}) \end{array}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	50	0	-50

Exercice 4 : synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

1^{ère} version : Les quantités introduites dans le réacteur à l'instant initial sont stoechiométriques : 1 mole de N_2 et 3 moles de H_2 .

Nous appellerons x le degré d'avancement de la réaction, correspondant donc au pourcentage de N_2 ayant réagi.

A 500°C , on mesure dans une enceinte fermée réalisant cet équilibre

P(bar)	200	300	600	800
x	0,32	0,414	0,593	0,668

Notations : $P^\circ = 1 \text{ bar}$ P : pression totale dans le réacteur.

Nous noterons $\log_{10}(\text{Kp})$ le logarithme décimal de la fonction Kp.

- 1) Exprimer la constante d'équilibre en pression notée Kp (adimensionnée) en fonction de x , P et P° .
- 2) Soit y la fraction molaire d'ammoniac à l'équilibre. Exprimer Kp en fonction de y , P et P° .
- 3) A l'aide du tableau de données, montrer que $\log_{10}(\text{Kp})$ peut être considérée comme une fonction affine de la pression totale P. Tracer cette fonction sur un graphique. Exprimer numériquement la pente notée B et l'ordonnée à l'origine notée A.
En déduire que le mélange ne se comporte pas comme un gaz parfait.
- 4) Exprimer l'avancement x à 500°C et à $P = 1000 \text{ bar}$.
- 5) Comment le résultat du 4) est modifié si l'on considère que le mélange peut être assimilé à un gaz parfait?

2^{ème} version L'ammoniac NH_3 est actuellement produit à 150 millions de tonnes par an dans le monde, sa production présente donc un intérêt majeur. Il est principalement employé pour la fabrication des engrais azotes, mais présente aussi d'autres applications qui seront étudiées dans ce problème.

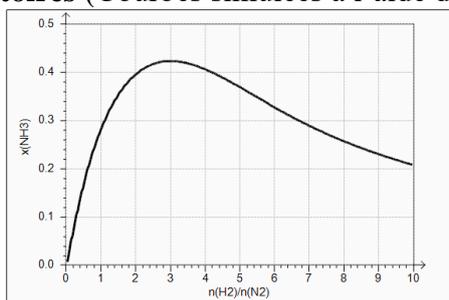
Document n°1 : Le procédé Haber-Bosch

L'ammoniac pur a été produit pour la première fois en 1774 par Priestley. Les travaux de Haber et la mise au point du procédé Haber-Bosch ont abouti à la première production industrielle de l'ammoniac en 1913 dans l'usine BASF en Allemagne.

La production de l'ammoniac repose sur la combinaison du diazote et du dihydrogène, toutes les espèces étant à l'état gazeux, qui sont portés à haute température (450°C) et haute pression (300 bar) en présence de catalyseurs solides à base de fer.

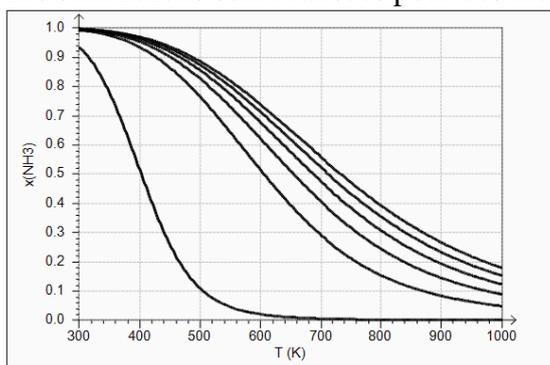
Le diazote provient directement de l'air, le dihydrogène est généralement obtenu par décomposition du méthane.

Optimisation des conditions opératoires (Courbes simulées à l'aide du logiciel ChimiGene 1.3.)



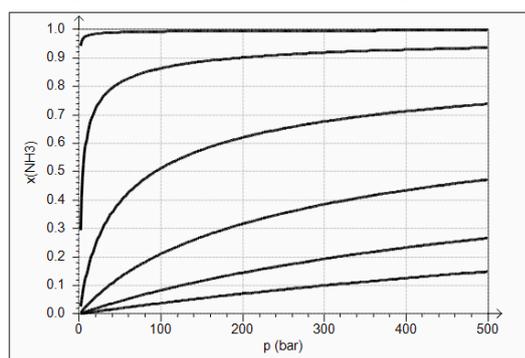
Evolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la composition initiale du système pour une température de 450°C et pour une pression de 300 bar.

Les simulations sont réalisées pour des mélanges N₂/H₂ en proportion stoechiométrique.



Reseau d'isobares

Evolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la température à diverses pressions.



Reseau d'isothermes

Evolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la pression à diverses températures.

1. Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'ammoniac en faisant apparaître les plus petits coefficients stoechiométriques entiers possibles. Cette réaction sera notée (1) dans la suite du problème.
2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.
3. A l'aide du document n°1, indiquer pour quelle proportion initiale du mélange N₂/H₂ la fraction molaire en ammoniac est optimale à l'équilibre dans les conditions de la synthèse industrielle (T = 450°C et P = 300 bar).
4. Afin d'optimiser la synthèse de l'ammoniac, prévoir s'il faut travailler à haute ou basse température, à haute ou basse pression. Commenter la pertinence de vos prévisions à l'aide du document n°1. Commenter les valeurs réelles lors de la synthèse industrielle.
5. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 723 K, puis en déduire la valeur de la constante thermodynamique K° de la réaction (1) à 723 K. Commenter la valeur de K° et expliquer pourquoi après séparation de l'ammoniac du mélange gazeux final, ce dernier est réinjecté dans le réacteur.

Données utiles à la partie A :

Espèce chimique	H ₂ (g)	N ₂ (g)	NH ₃ (g)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	0	0	-45,9
Entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298	131	192	193

Numero atomique : Z(H) = 1 ; Z(N) = 7.

Constante molaire des gaz parfaits : R : 8,31 J · K⁻¹ · mol⁻¹

Masse molaire de l'ammoniac : M(NH₃) = 17 g · mol⁻¹

Rappel : 1 bar = 105 Pa et T(K) = t(°C) + 273.

Exercice 5 :

Les équilibres de formations des oxydes de carbone, CO et CO₂, sont couramment mis en jeu dans les procédés de réduction des oxydes métalliques. La comparaison des enthalpies libres standard des réactions de formation des différents oxydes à partir du métal (ou du carbone) et d'une mole de dioxygène permet de prévoir le sens des réactions thermodynamiquement possibles.

Pour les réactions de formation de l'oxyde de nickel NiO(s) et du dioxyde de carbone CO₂(g) à partir d'une mole de dioxygène, les enthalpies libres standard de réaction prennent la forme $\Delta_r G^\circ = a + b T$ entre 300 et 1500 K.

Oxyde formé	a (kJ.mol ⁻¹)	b (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
NiO(s)	-479	189
CO ₂ (g)	-393	3

Q1. Écrire les deux réactions de formation des oxydes considérés en précisant l'état physique des constituants dans la gamme de température indiquée. Préciser ce que représentent les paramètres a et b pour ces réactions. Expliquer notamment la différence importante de valeurs pour le paramètre b entre les deux réactions. Le diagramme de la figure 9 représente les variations $\Delta_r G^\circ(T)$ pour les réactions de formation des deux oxydes.

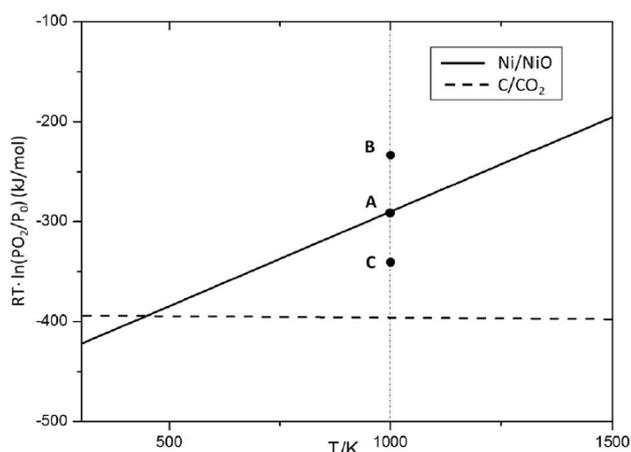


Figure 9 : Variations de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température pour les réactions de formation des oxydes NiO(s) et CO₂(g).

Q2. À la température de 1000 K, le $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de formation de NiO(s) vaut -290 kJ.mol⁻¹ (point A sur le diagramme). Montrer que l'on peut en déduire $P(O_2)_{eq}$ la pression partielle de dioxygène d'équilibre entre Ni(s) et NiO(s) à cette température. Déterminer sa valeur.

Q3. Déterminer dans quel sens évolue la réaction de formation de NiO(s) si l'on impose une pression partielle de dioxygène correspondant au point B sur le diagramme. Même question pour le point C. Montrer que l'on peut utiliser ce diagramme pour définir des domaines de stabilité des métaux et de leurs oxydes en fonction de la température.

Q4. En déduire le sens d'évolution d'un mélange formé de Ni(s), NiO(s), C(s) et CO₂(g) à la température de 1000 K. Écrire la réaction se produisant et calculer sa constante. Quelle application potentielle y voyez-vous ?

Q5. En supposant que les équations des deux droites restent valables à basse température, déterminer le sens d'évolution du mélange précédent à 300 K. En déduire les précautions à prendre dans le choix des matériaux pour l'élaboration des dispositifs de production et d'utilisation du CO₂ liquide ou supercritique .

Température de fusion de quelques composés

Composés	T_f (°C)
Ni	1455
NiO	1984
C (graphite)	3827

Données thermodynamiques à 298 K : enthalpies de formation standard et entropies standard absolues

Composés	C(s)	CO(g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)	Ni(s)	NiO(s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-	- 110	- 393	-	- 242	-	-	- 479
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	6	197	213	130	189	205	30	38