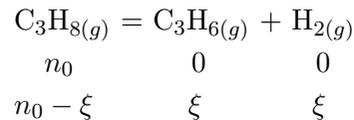


Corrigé du DM n°10

I. Craquage du propane

On étudie à 25°C la réaction de craquage du propane $C_3H_{8(g)}$ en propène $C_3H_{6(g)}$ qui forme du di-hydrogène $H_{2(g)}$. À cette température, l'enthalpie libre standard de la réaction est $\Delta_r G^0 = 86,2 \text{ J.mol}^{-1}$. La pression est égale à tout instant à la pression de référence : $P = P^0 = 1 \text{ bar}$.

- 1) Écrire l'équation-bilan (1) de la réaction et construire un tableau d'avancement sachant qu'il n'y a que du propane au départ (n_0 moles).



- 2) En déduire la relation entre le taux de transformation τ du propane et la constante d'équilibre K^0 .

$\tau = \xi/n_0$. Le nombre total de moles de gaz à l'équilibre est $n_g = n_0 + \xi_e = n_0(1 + \tau)$. La loi d'action des masses donne :

$$K^0 = Q_{\text{éq}} = \frac{P(C_3H_6)P(H_2)}{P(C_3H_8)P^0} = \frac{\tau^2}{(1 + \tau)(1 - \tau)} \frac{P}{P^0} = \frac{\tau^2}{(1 - \tau^2)} \frac{P}{P^0}$$

- 3) Calculer numériquement le taux de transformation τ .

$P = P^0$ donc :

$$\tau^2 = \frac{K^0}{1 + K^0} \quad \text{soit} \quad \tau = \sqrt{\frac{K^0}{1 + K^0}}$$

On calcule $K^0 = \exp(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}) = 0,966$ d'où $\tau = 0,70$

- 4) On souhaite améliorer le rendement de la conversion de propane en propène et porter le taux de transformation à 90%.

- a) À quelle pression doit-on se placer (la température étant toujours de 25°C) pour réaliser cela ?

On reprend l'expression de la question 2) et on isole P :

$$P = P^0 K^0 \frac{1 - \tau^2}{\tau^2} = 0,23 \text{ bar}$$

- b) Si on impose une pression $P = P^0 = 1 \text{ bar}$, à quelle température doit-on se placer pour réaliser cela ? On donne l'enthalpie standard $\Delta_r H^0 = 124 \text{ kJ.mol}^{-1}$ associée à l'équation-bilan (1) et supposée indépendante de T .

Soit T_2 cette nouvelle température. On calcule $K^0(T_2)$ avec $P = P^0$ et $\tau = 0,90$:

$$K^0(T_2) = \frac{0,9^2}{1 - 0,9^2} = 4,26$$

On utilise ensuite la loi de Van't Hoff, en posant $T_1 = 298,15 \text{ K}$:

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

d'où :

$$T_2 = \frac{T_1}{1 - \frac{RT_1 \ln(K^0(T_2)/K^0(T_1))}{\Delta_r H^0}} = 307 \text{ K}$$

II. Décomposition de l'hydrazine

- 1) Déterminer la nature et le nombre de moles des espèces qui seraient présentes dans l'enceinte E à la fin de chacune des réactions précédentes prises séparément. Vous supposerez dans chaque cas que la réaction est totale.

Réaction (1) :

Les quantités de matière des deux réactifs sont égales (n_0) et ils disparaissent donc tous les deux (réaction totale). Il reste donc $2n_0$ moles de $\text{NH}_3(g)$ dans l'enceinte.

Réaction (2) :

L'hydrazine disparaît et il reste n_0 mole de $\text{N}_2(g)$ et $2n_0$ mole de $\text{H}_2(g)$.

- 2) Soit 2α le nombre de moles de NH_3 formées selon la réaction (1). Établir la relation existant à 427°C entre α et la pression totale P dans l'enceinte E . Pour ce faire, vous supposerez que les deux réactions (1) et (2) interviennent simultanément et que l'hydrazine est totalement décomposée.

Il faut introduire un avancement pour chaque réaction. Lorsque les deux réactions sont terminées, un bilan de matière conduit à :

$$\begin{aligned} n(\text{N}_2\text{H}_4) &= n_0 - \xi_1 - \xi_2 \quad ; \quad n(\text{H}_2) = n_0 - \xi_1 + 2\xi_2 \\ n(\text{N}_2) &= \xi_2 \quad ; \quad n(\text{NH}_3) = 2\xi_1 = 2\alpha \end{aligned}$$

L'hydrazine ayant disparu, on a :

$$\xi_1 + \xi_2 = n_0 \quad \text{d'où} \quad \xi_2 = n_0 - \xi_1 = n_0 - \alpha \quad \text{avec} \quad \xi_1 = \alpha$$

En fonction de α , les quantités de matière de chaque constituant gazeux restant à l'état final sont :

$$n(\text{H}_2) = 3n_0 - 3\alpha \quad ; \quad n(\text{N}_2) = n_0 - \alpha \quad \text{et} \quad n(\text{NH}_3) = 2\alpha$$

Dans l'état final, le nombre totale de moles de gaz dans l'enceinte est :

$$n_g = n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{NH}_3) = 4n_0 - 2\alpha$$

La loi des gaz parfaits conduit alors à :

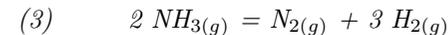
$$P = \frac{n_g RT}{V} = \frac{(4n_0 - 2\alpha)RT}{V} \quad \text{avec} \quad T = (427 + 273) = 700 \text{ K}$$

- 3) La pression totale dans l'enceinte E à 427°C est $P = 1,0025$ bar. Déterminer la valeur de α , ainsi que les quantités de matière de toutes les espèces chimiques présentes dans l'enceinte à la fin de la réaction.

On a :

$$\alpha = 2n_0 - \frac{PV}{2RT} = 2 \cdot 10^{-2} - \frac{1,0025 \cdot 10^5 \times 2,32 \cdot 10^{-3}}{2 \times 8,31 \times 700} = 8,60 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

- 4) On suppose toujours que (1) et (2) sont totales, mais on doit aussi considérer une troisième réaction qui n'est pas totale et dont l'équation bilan s'écrit :



Quand l'état d'équilibre est atteint dans l'enceinte E , la pression est $P = 1,0025$ bar. On note toujours 2α le nombre de mole de NH_3 à l'équilibre. Déterminer :

- a) Les quantités de matière de $\text{N}_2(g)$ et $\text{H}_2(g)$ en fonction de n_0 et α .

Il faut maintenant introduire 3 avancements, associés à chacune des trois équations-bilan (1), (2) et (3). On obtient :

$$\begin{aligned} n(\text{N}_2\text{H}_4) &= n_0 - \xi_1 - \xi_2 = 0 \implies \xi_1 + \xi_2 = n_0 \\ n(\text{NH}_3) &= 2\xi_1 - 2\xi_3 = 2\alpha \implies \alpha = \xi_1 - \xi_3 \\ n(\text{H}_2) &= n_0 - \xi_1 + 2\xi_2 + 3\xi_3 \\ n(\text{N}_2) &= \xi_2 + \xi_3 \end{aligned}$$

On élimine $\xi_2 = n_0 - \xi_1$ et on obtient tous calculs faits :

$$n(\text{H}_2) = 3n_0 + 3(\xi_3 - \xi_1) = 3n_0 - 3\alpha$$

et

$$n(\text{N}_2) = n_0 + \xi_3 - \xi_1 = n_0 - \alpha$$

b) Les pressions partielles de NH_3 , de H_2 et de N_2 à 427°C .

On calcule d'abord α grâce à la loi des gaz parfaits. Le nombre total de moles de gaz dans l'enceinte à l'état final est :

$$n_g = n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{NH}_3) = 4n_0 - 2\alpha$$

qui est une relation identique à celle obtenue à la question **3**). Comme la pression est la même qu'en 3), on trouve à nouveau $\alpha = 8,60 \cdot 10^{-6}$ mol. On en déduit ensuite les pressions partielles :

$$P(\text{NH}_3) = \frac{2\alpha}{n_g} P = \frac{\alpha}{2n_0 - \alpha} P = 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

$$P(\text{H}_2) = \frac{3(n_0 - \alpha)}{n_g} P = \frac{3(n_0 - \alpha)}{4n_0 - 2\alpha} P = 0,751 \text{ bar}$$

et

$$P(\text{N}_2) = \frac{n_0 - \alpha}{n_g} P = \frac{n_0 - \alpha}{4n_0 - 2\alpha} P = 0,251 \text{ bar}$$

c) L'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^0$ de la réaction (3) à 427°C .

La loi d'action des masses donne :

$$K^0 = Q_{\text{eq}} = \frac{P(\text{H}_2)^3 P(\text{N}_2)}{P(\text{NH}_3)^2 (P^0)^2} = 5,72 \cdot 10^5$$

d'où :

$$\Delta_r G_3^0 = -RT \ln(K^0) = -7,71 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

III. Pression d'explosion*

1) Appliquer le premier principe au système défini par le contenu du récipient. Quelle est la variation d'énergie interne ?

Le volume du récipient étant constant, il n'y a pas de travail des forces de pression : $W_P = 0$. De plus, la transformation étant adiabatique : $Q = 0$. On en déduit :

$$U_F - U_I = W_P + Q = 0$$

2) En déduire la variation d'enthalpie $\Delta H = H_F - H_I$ en fonction de P_F (pression finale dans le réacteur, appelée pression d'explosion), P_I et V .

Comme $H = U + PV$, on a :

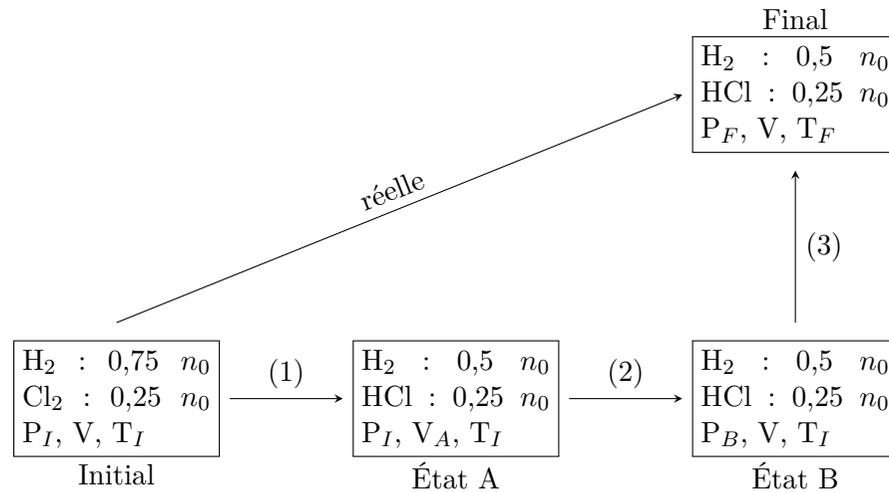
$$H_F - H_I = U_F - U_I + P_F V - P_I V = (P_F - P_I) V$$

3) En raisonnant comme pour la température de flamme, déterminer une équation permettant de calculer la température final T_F du mélange de gaz dans le récipient.

Un bilan de matière conduit à :

Espèce	H_2	Cl_2	HCl
Initial	$0,75 n_0$	$0,25 n_0$	0
Finale	$0,5 n_0$	0	$0,25 n_0$

On en déduit que $\xi_F = 0,25 n_0$. On décompose la transformation en trois étapes :



- (1) Réaction monobare et monotherme : dans l'état A, $V_A > V$ puisque le nombre de moles de gaz a augmenté. On a : $H_A - H_I = \Delta_r H^0(T_I) \xi_F$.
- (2) Compression isotherme des gaz pour ramener le volume à V . La pression P_B augmente : $P_B > P_I$.

Il n'y a pas de variation d'enthalpie puisque les gaz sont parfaits et obéissent donc à la seconde loi de Joule : l'enthalpie ne dépend que de T . On a donc $H_B - H_A = 0$.

- (3) Chauffage **isochore** des gaz :

$$U_F - U_B = C_V (T_F - T_I) = (0,25n_0 C_{vm} + 0,5n_0 C_{vm}) (T_F - T_I) = 0,75n_0 C_{vm} (T_F - T_I)$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} H_F - H_B &= U_F - U_B + P_F V - P_B V \\ &= 0,75n_0 C_{vm} (T_F - T_I) + 0,75n_0 RT_F - 0,75n_0 RT_I \\ &= 0,75n_0 (C_{vm} + R) (T_F - T_I) \end{aligned}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} H_F - H_I &= (H_F - H_B) + (H_B - H_A) + (H_A - H_I) \\ &= 0,75n_0 (C_{vm} + R) (T_F - T_I) + \Delta_r H^0(T_I) \xi_F \end{aligned}$$

Or d'après la question 2) :

$$H_F - H_I = P_F V - P_I V = 0,75n_0 RT_F - n_0 RT_I$$

d'où l'expression de T_F :

$$T_F = \frac{0,75 (C_{vm} + R) T_I - RT_I - 0,25 \Delta_r H^0(T_I)}{0,75 C_{vm}}$$

- 4) Application numérique : calculer T_F et P_F .

$$T_F = 3,22 \cdot 10^3 \text{ K et :}$$

$$P_F = \frac{0,75n_0 RT_F}{V} = 0,75 \frac{T_F}{T_I} \frac{n_0 RT_I}{V} = 0,75 \frac{T_F}{T_I} P_I = 8,11 \text{ bar}$$