

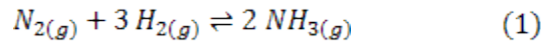
# DS 04 : Thermodynamique – Cycles catalytiques

Durée : 3h

## I) Autour de l'ammoniac et de l'ion ammonium [E3A PC 2016]

### A / ETUDE DE LA SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'AMMONIAC

La synthèse de l'ammoniac  $NH_3$ , au même titre que la synthèse de l'acide sulfurique, est un des procédés catalytiques les plus importants dans l'industrie chimique. À la base de l'industrie des engrais azotés, elle assure l'autosuffisance en céréales de nombreux pays. En 1909, Haber découvre l'effet catalytique du fer sur la réaction entre le diazote  $N_2$  et le dihydrogène  $H_2$  :



Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé est industrialisé. En 1920, un réacteur produisant 15 mille tonnes d'ammoniac par an est mis en service. Aujourd'hui, 100 millions de tonnes d'ammoniac sont produites par an par ce procédé : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, la température est fixée entre 640 K et 800 K ; la pression est choisie entre  $8 \cdot 10^6 Pa$  et  $3 \cdot 10^7 Pa$ .

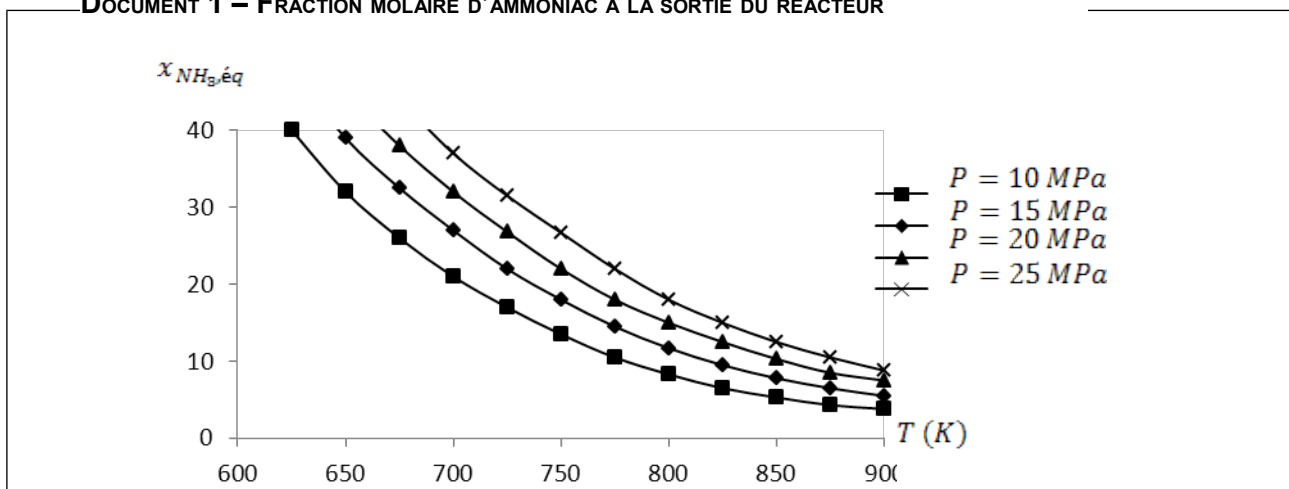
**A1.** En justifiant soigneusement la réponse, déterminer la variance d'un système en phase gaz soumis à l'équilibre (1). On tiendra compte du fait que le diazote et le dihydrogène sont introduits initialement dans des proportions stœchiométriques.

### Influence de la température T et de la pression P sur la composition à l'équilibre

L'objectif de la synthèse est d'optimiser la fraction molaire en ammoniac  $x_{NH_3}$  à la sortie du réacteur.

On envisage dans un premier temps la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du réacteur. Le milieu réactionnel ne contient initialement que du diazote et du dihydrogène en proportions stœchiométriques.

DOCUMENT 1 – FRACTION MOLAIRES D'AMMONIAC A LA SORTIE DU RÉACTEUR



**A2.** Indiquer à partir des courbes comment semble évoluer la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ(T)$  lorsque la température augmente. Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le signe de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$ .

**A3.** Indiquer à partir des courbes si une augmentation isotherme de la pression constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

On se propose de justifier ce résultat. Pour cela, on envisage un système initialement à l'équilibre thermodynamique, à la température  $T$ , à la pression  $P$ , contenant du diazote  $N_{2(g)}$ , du dihydrogène  $H_{2(g)}$  et de l'ammoniac  $NH_{3(g)}$ . Sans modifier la composition du système, on élève la pression de façon isotherme.

**A4.** Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  associé à l'équilibre (1) en fonction des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale  $n_{tot}$ , de la pression  $P$  et de la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

**A5.** Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction  $Q_{r,i}$  associé à l'équilibre (1) avant perturbation de la pression.

**A6.** Indiquer en justifiant la réponse comment évolue le quotient de réaction  $Q_r$  après élévation de la pression. Vérifier alors la réponse donnée à la question **A3**.

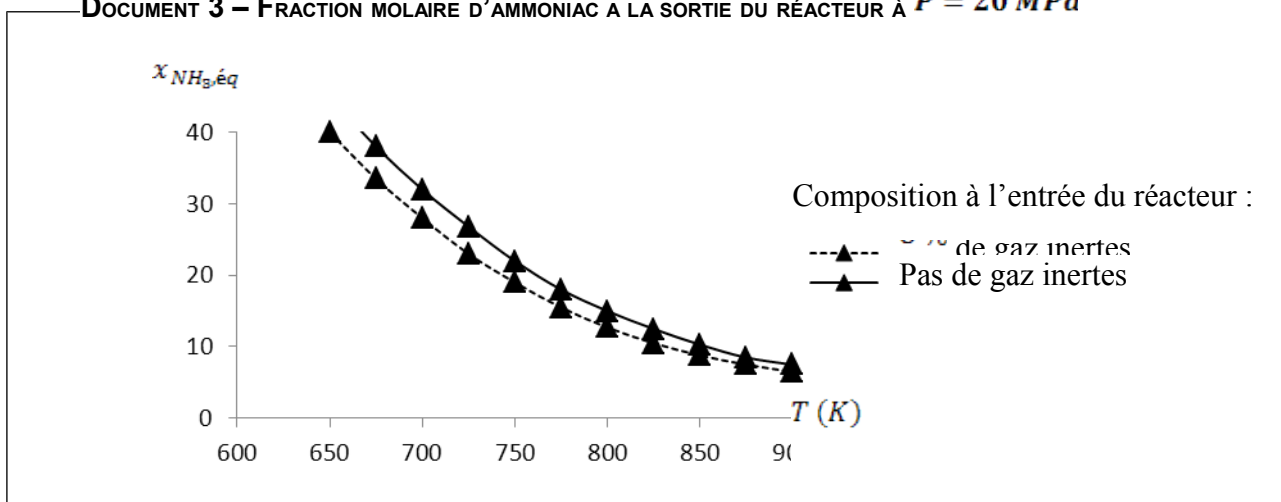
### **Influence de la présence de gaz inertes**

En réalité, d'autres constituants peuvent intervenir dans la composition du mélange réactionnel initialement introduit dans le réacteur. Les traces de méthane viennent du gaz utilisés lors de la production de dihydrogène par reformage. Les traces d'argon sont issues de l'air dont provient le diazote.

#### **DOCUMENT 2 – COMPOSITION TYPIQUE DU GAZ DE SYNTHÈSE À L'ENTRÉE DU RÉACTEUR**

Dihydrogène $H_{2(g)}$	$x_{H_2} = 0,69$
Diazote $N_{2(g)}$	$x_{N_2} = 0,23$
Argon $Ar(g)$	$x_{Ar} = 0,02$
Méthane $CH_{4(g)}$	$x_{CH_4} = 0,06$

**DOCUMENT 3 – FRACTION MOLAIRE D'AMMONIAC A LA SORTIE DU RÉACTEUR À  $P = 20 \text{ MPa}$**



**A7.** Indiquer à partir des courbes si la présence de gaz inertes constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

**A8.** Par un raisonnement analogue à celui mené sur la pression, étudier l'influence – à température et pression constantes – de l'introduction d'un gaz inerte sur la réaction (1).

**Choix de la température  $T$**

La synthèse de l'ammoniac est réalisée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent à pression constante  $P = 20 \text{ MPa}$ . Pour deux valeurs du temps de passage du mélange réactionnel à travers le réacteur, on détermine expérimentalement le taux d'avancement  $\tau$  de la réaction (1) à différentes valeurs de la température  $T$ .

**DOCUMENT 4 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE**

- Temps de passage très grand :						
$T(K)$	600	650	700	750	800	850
$\tau$	0,72	0,60	0,48	0,36	0,26	0,19
- Temps de passage court :						
$T(K)$	600	650	700	750	800	850
$\tau$	0,21	0,32	0,38	0,31	0,25	0,19

**A9.** Interpréter de façon détaillée ces observations.

## Structure du réacteur

### DONNÉES :

- Enthalpie standard de formation de l'ammoniac gazeux à  $T_0 = 640\text{ K}$  :

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g}), T_0) = -23\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- Capacités thermiques molaires standard à pression constante :

$$C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = 29\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

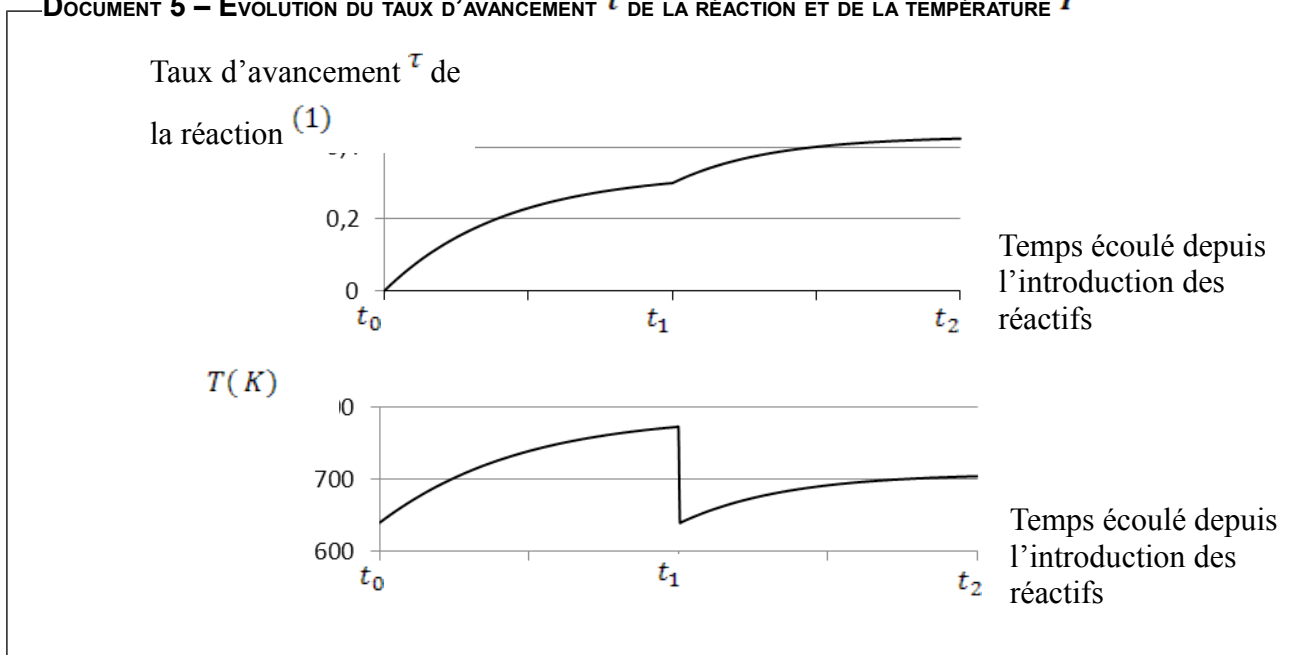
$$C_p^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 29\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_p^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = 37\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Dans la synthèse industrielle de l'ammoniac, la réaction entre le dihydrogène et le diazote a lieu au sein de compartiments du réacteur appelés lits fluidisés. On cherche à comprendre l'intérêt d'utiliser un réacteur constitué de deux lits fluidisés séparés par un échangeur froid (c'est-à-dire un système de refroidissement) plutôt qu'un réacteur constitué d'un unique lit fluidisé. Les transformations sont supposées isobares et adiabatiques dans chacun des deux lits fluidisés.

On ne prendra pas en compte dans la suite la présence de gaz inertes dans le milieu réactionnel : le mélange initial ne contient initialement que du diazote  $\text{N}_2(\text{g})$  et du dihydrogène  $\text{H}_2(\text{g})$  en proportions stœchiométriques à la pression  $P = 20\text{ MPa}$ , à la température  $T_0 = 640\text{ K}$ . Le milieu réactionnel – qui constitue un système supposé fermé – est introduit à l'instant  $t_0$  dans le premier lit fluidisé où la température  $T$  s'élève au fur et à mesure que la réaction a lieu ; à un instant  $t_1$ , le mélange obtenu après réaction est brutalement refroidi dans l'échangeur froid jusqu'à la température  $T'_1 = 640\text{ K}$  et aussitôt transféré dans le second lit fluidisé dont il est extrait à l'instant  $t_2$ .

DOCUMENT 5 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT  $\tau$  DE LA RÉACTION ET DE LA TEMPÉRATURE  $T$

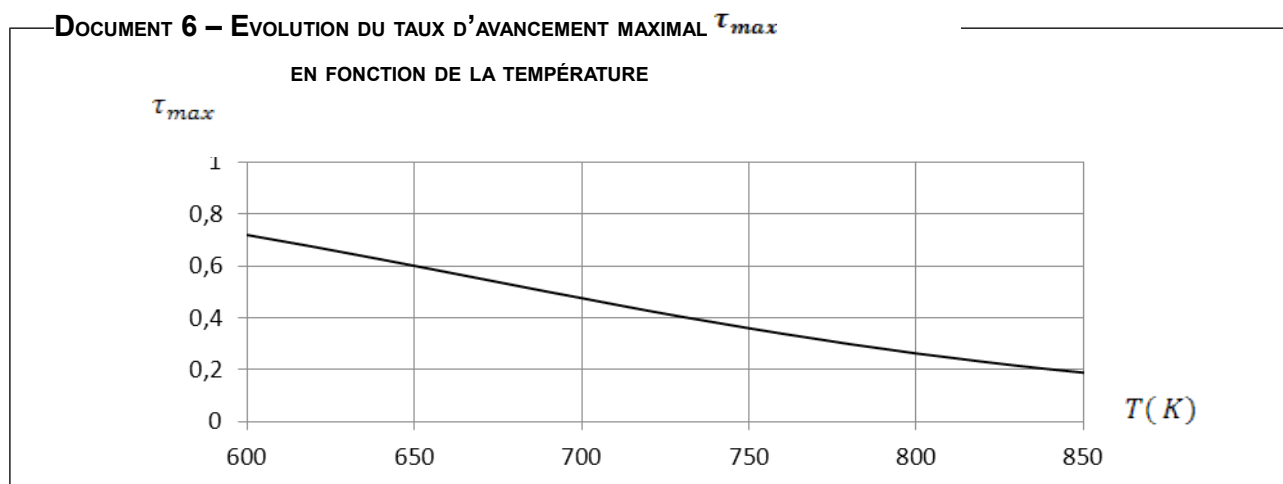


**A10.** Indiquer – en justifiant la réponse – quelles sont les valeurs des enthalpies standard de formation du diazote gazeux et du dihydrogène gazeux à la température  $T_0$ . En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température  $T_0$ .

On laisse la réaction se produire dans le premier lit fluidisé jusqu'à l'instant  $t_1$  pour lequel le taux d'avancement de la réaction est égal à  $\tau = 0,30$ .

**A11.** Déterminer – en justifiant soigneusement le calcul – la température finale  $T_1$  atteinte par le milieu réactionnel à la sortie du premier lit fluidisé, avant refroidissement (on décomposera la transformation réelle en une évolution de la composition à température constante suivie d'une évolution de la température à composition constante). Comparer à la valeur lue sur la courbe.

Connaissant l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température, on détermine l'évolution du taux d'avancement maximal  $\tau_{max}$  de la réaction (1) en fonction de la température.

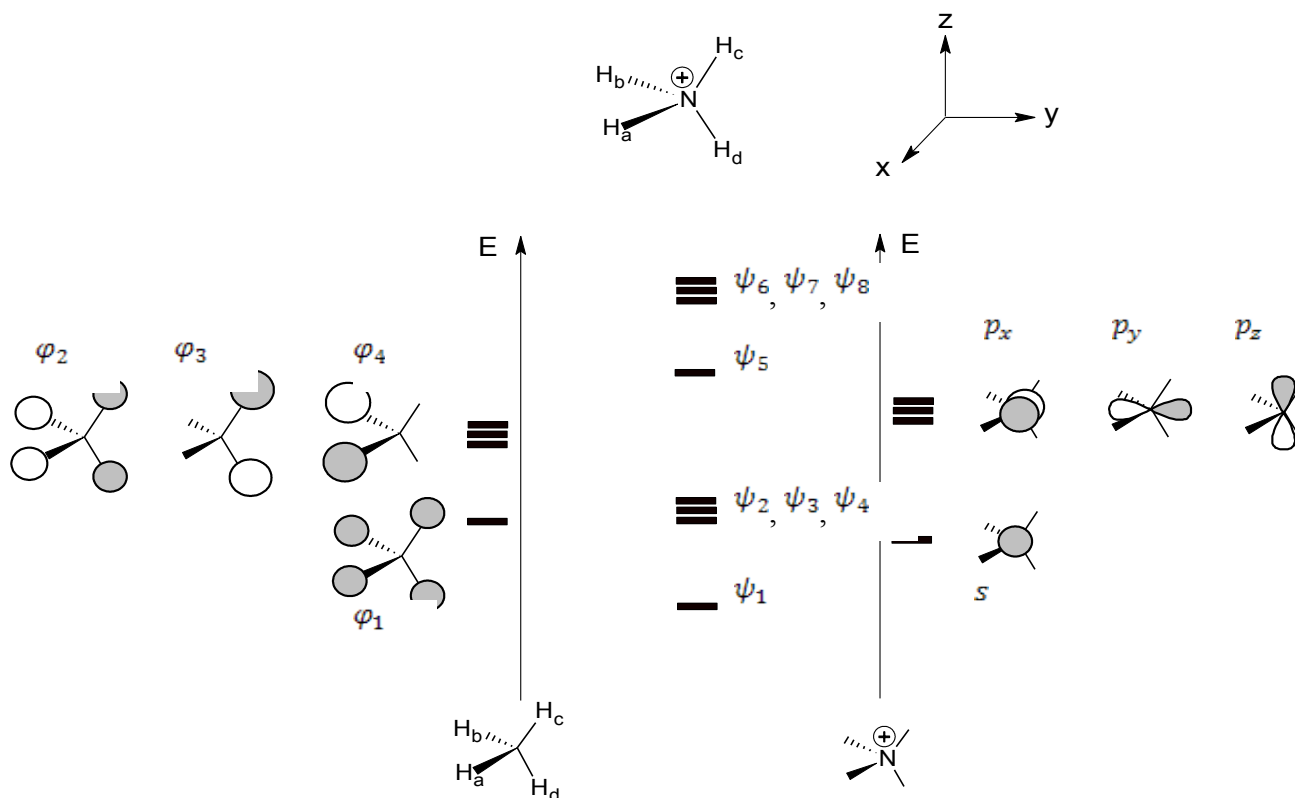


**A12.** Indiquer si la réaction dans le premier lit fluidisé est terminée à l'instant  $t_1$ . En déduire l'intérêt de refroidir le milieu réactionnel avant de l'introduire dans le second lit fluidisé.

## B / DIAGRAMME D'ORBITALES MOLÉCULAIRES DE L'ION AMMONIUM

L'ion ammonium  $NH_4^{\oplus}$  est l'acide conjugué de l'ammoniac. On cherche à construire son diagramme d'orbitales moléculaires en le décomposant en deux fragments : le premier est constitué des quatre atomes d'hydrogène situés chacun à un sommet d'un tétraèdre régulier ; le second est l'atome d'azote central (numéros atomiques  $Z = 1$  pour l'hydrogène et  $Z = 7$  pour l'azote).

### DOCUMENT 7 – DIAGRAMME D'ORBITALES MOLÉCULAIRES DE L'ION AMMONIUM



**B1.** Reproduire le tableau suivant et analyser les propriétés de symétrie des huit orbitales de fragment par rapport aux deux plans de symétrie  $xy$  et  $yz$ . On notera  $S$  une orbitale symétrique par rapport au plan de symétrie,  $A$  une orbitale antisymétrique.

Orbitale	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$
$xy$								
$yz$								

**B2.** Indiquer – en justifiant la réponse – si les orbitales  $\varphi_1$  et  $p_y$  peuvent interagir. Même question pour les orbitales  $\varphi_2$  et  $s$ .

**B3.** Dédurre des questions **B1.** et **B2.** que la construction du diagramme d'orbitales moléculaires se résume à un problème de quatre interactions à deux orbitales de fragment. Pour chacune de ces interactions, préciser les orbitales de fragment en interaction.

**B4.** Représenter les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_4$ . Indiquer leur caractère liant, non liant ou antiliant.

**B5.** Préciser quelles sont les orbitales peuplées parmi les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_8$ . Montrer que ce résultat est en accord avec la présence des quatre liaisons simples  $N - H$  qui apparaissent dans le schéma de Lewis de l'ion ammonium.

**C ) Résolution de problème – Distillation d'un mélange eau-ammoniac : application au dosage de l'ammoniac dans le Destop®**

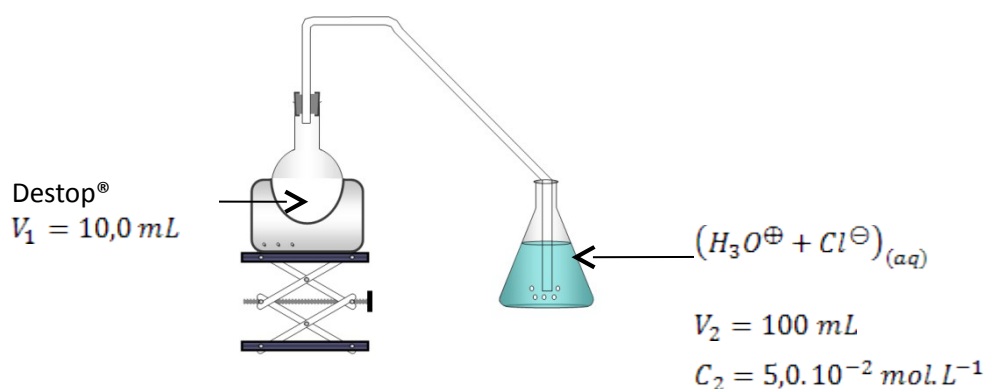
DONNÉES À 25°C :

- $pK_A(H_3O^{\oplus}/H_2O) = 0$        $pK_A(NH_4^{\oplus}/NH_3) = 9,2$        $pK_A(H_2O/HO^{\ominus}) = 14,0$
- Phénolphaléine :                    teinte acide ( $pH < 10$ ) : incolore  
teinte basique ( $pH > 10$ ) : rose

Le Destop® est utilisé afin de déboucher les canalisations. Il est constitué d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium  $(Na^{\oplus} + HO^{\ominus})_{(aq)}$  (à 20 % en masse) à laquelle on ajoute un colorant et de l'ammoniac dont l'odeur désagréable permet de ne pas le confondre avec de l'eau. On souhaite vérifier la concentration  $C_1$  en ammoniac indiquée par le fabricant :  $C_1 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**DOCUMENT 9 – MODE OPÉRATOIRE**

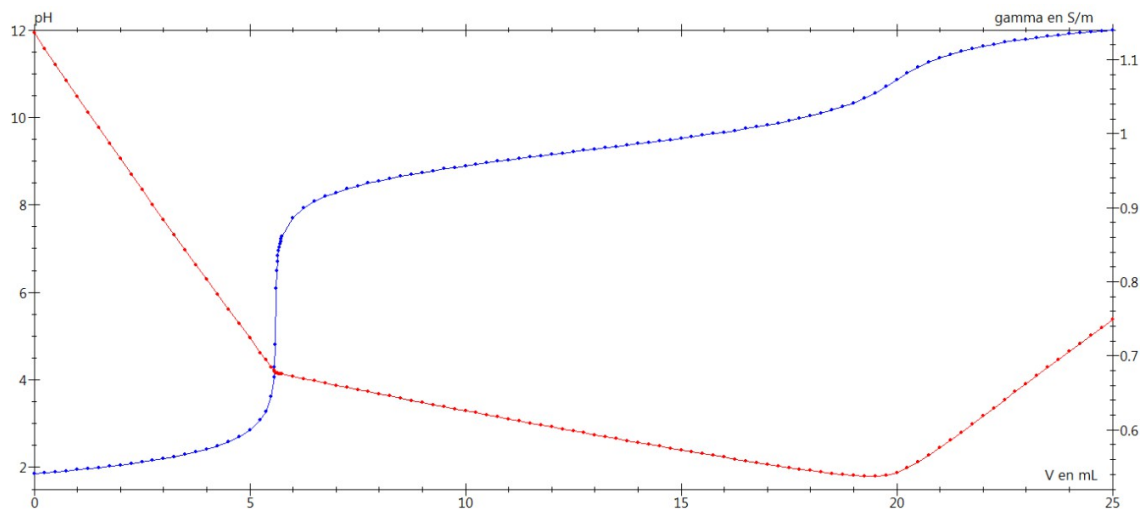
Distiller sous hotte un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de Destop® à l'aide du montage ci-après ; le gaz formé – constitué d'eau et d'ammoniac – barbote et se dissout totalement dans un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique  $(H_3O^{\oplus} + Cl^{\ominus})_{(aq)}$  de concentration égale à  $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On note (S) la solution obtenue après barbotage.



Au bout d'une heure, remplacer l'erenmeyer collecteur par un barboteur rempli d'eau distillée contenant de la phénolphaléine. La solution dans le barboteur reste incolore.

Doser simultanément par  $pH$ -métrie et par conductimétrie la totalité de la solution ( $S$ ) par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $(Na^{\oplus} + HO^{\ominus})_{(aq)}$  de concentration  $C_3$ . Repérer les deux équivalences  $V_{\text{éq}1}$  et  $V_{\text{éq}2}$ .

**DOCUMENT 10 – SIMULATION D'UNE COURBE DE DOSAGE**



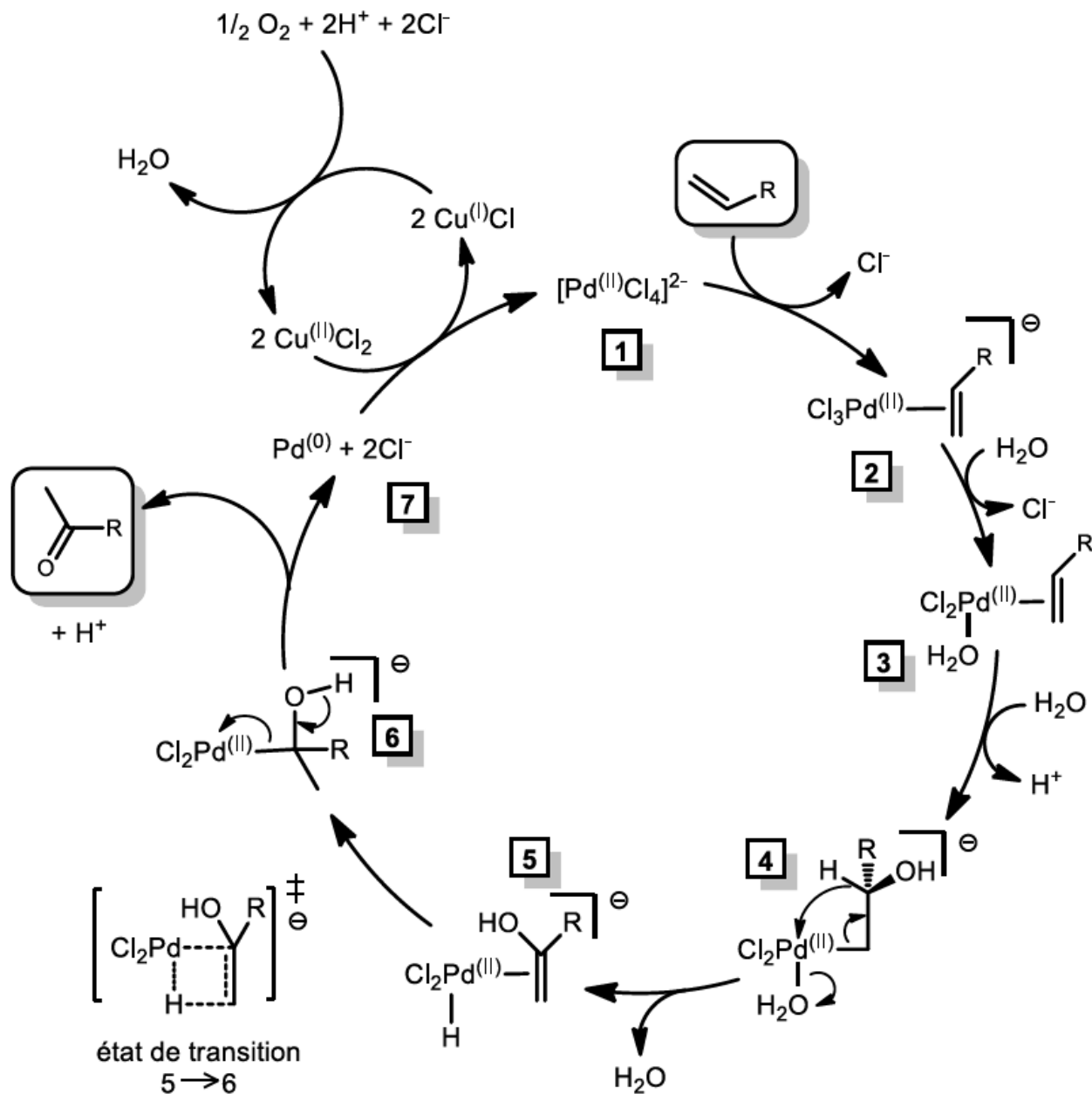
Simulation des courbes de dosages  $pH$ -métrique et conductimétrique (la conductivité est notée  $\gamma$ ) d'une solution aqueuse contenant un mélange de chlorure d'ammonium  $(NH_4^{\oplus} + Cl^{\ominus})_{(aq)}$  et d'acide chlorhydrique  $(H_3O^{\oplus} + Cl^{\ominus})_{(aq)}$  par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $(Na^{\oplus} + HO^{\ominus})_{(aq)}$ .

- C1.** Montrer en quoi le protocole expérimental permet de doser l'ammoniac dans le Destop®. Pour cela :
1. Expliquer qualitativement la nécessité de distiller l'ammoniac au lieu de le doser directement.
  2. Indiquer l'intérêt de placer un barboteur contenant de la phénolphaléine à la fin de la distillation.
  3. Indiquer les espèces acido-basiques présentes dans la solution ( $S$ ).
  4. Proposer des équations pour les réactions de dosage par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
  5. Justifier le choix de ne pas se contenter d'un dosage  $pH$ -métrique.
  6. Choisir la concentration  $C_3$  pour avoir une valeur du volume  $V_{\text{éq}2}$  à la seconde équivalence proche de  $20\text{ mL}$ .

**C2.** Etablir les relations exploitant les équivalences permettant de vérifier la concentration d'ammoniac dans le Destop®. En déduire l'ordre de grandeur attendu pour le volume  $V_{\text{éq}1}$  à la première équivalence.



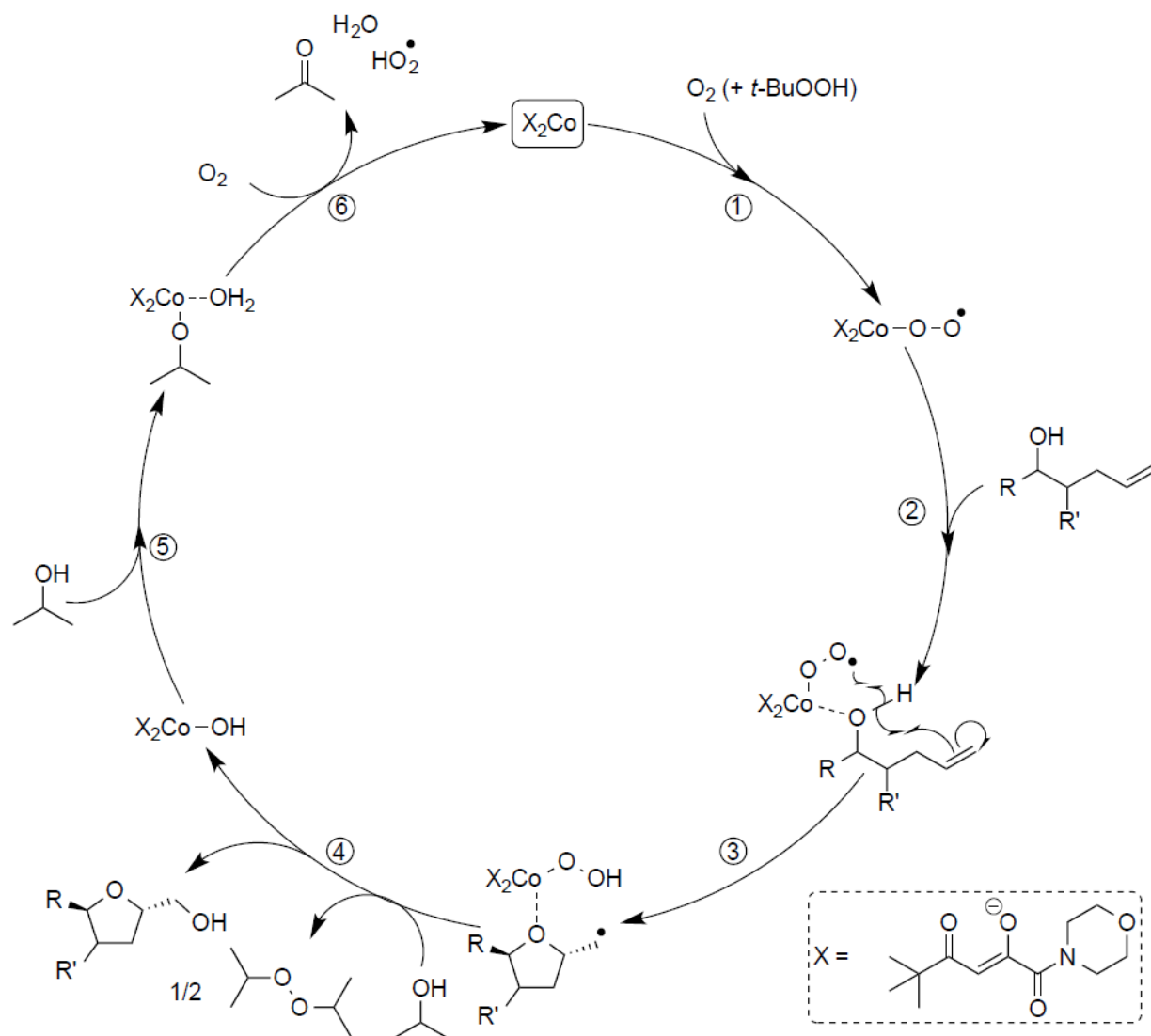
## II ) Procédé Wacker [Mines PC 2016]



- 1- Quelle espèce est le catalyseur de l'oxydation de Wacker-Tsuji ? Justifier.
- 2- À quels types de réactions appartiennent les étapes 1 → 2, 2 → 3, 5 → 6 et 6 → 7 ?
- 3- Établir l'équation-bilan de la réaction à partir du cycle catalytique fourni.

### III ) Oxydation de Mukaiyama [ENS PC 2016]

L'oxydation dite de Mukaiyama, se fait en présence d'un sel de cobalt, d'hydroperoxyde de *tert*-butyle (*t*-BuOOH) et sous atmosphère de dioxygène. Le rôle de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle dans l'étape (1) est mal connu et ne sera pas détaillé ici.



1. Donner la variation du nombre d'oxydation du cobalt au cours des étapes (1), (2), et (6) du cycle catalytique. Proposer un nom générique pour ces mêmes étapes.
2. D'après le schéma du cycle catalytique, identifier l'étape qui contrôle la stéréosélectivité et préciser s'il s'agit d'énantiosélectivité ou de diastéréosélectivité.
3. Citer le couple oxydo-réducteur dans lequel est impliquée la molécule de propan-2-ol (solvant) dans l'étape (4). Déduire le rôle du propan-2-ol au cours de cette étape.