

Problem 1. Synthesis of hydrogen cyanide

Hydrogen cyanide (HCN) is a colourless liquid with a characteristic almond-like odour. It can be produced when sufficient energy is supplied to numerous systems containing hydrogen, nitrogen, and carbon. Today, only the processes starting from hydrocarbons and ammonia are of economic importance. Two main HCN production processes are:

- Degussa (BMA) process: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
- Andrussow process: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Both processes take place at temperatures above 1 000 °C and at near standard pressure. Both of them require the use of special platinum catalysts.

1.1 Calculate a change in enthalpy $\Delta_r H_m$ at 1 500 K for the reactions which take place in the Degussa process (BMA process) and in the Andrussow process, respectively. Use the data on the enthalpy of formation $\Delta_f H_m$ given in the table below.

Compound	$\Delta_f H_m(1\ 500\ \text{K}), \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-90.3
$\text{NH}_3(\text{g})$	-56.3
$\text{HCN}(\text{g})$	129.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-250.1
$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{g})$	0

Per il processo Degussa il $\Delta_{\text{reaz}} H^\circ$ a 1500 K si può ottenere dalla legge di Hess:

$$\Delta_{\text{reaz}} H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HCN}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3)$$

$$\Delta_{\text{reaz}} H^\circ = 129.0 + 0 - (-90.3) - (-56.3) = 275,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{reaz}} H^\circ_{(1500\ \text{K})} = 275,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Per il processo Andrussow il $\Delta_{\text{reaz}} H^\circ$ a 1500 K si può ottenere in modo analogo:

$$\Delta_{\text{reaz}} H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HCN}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - 3/2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta_{\text{reaz}} H^\circ = 129.0 + 3(-250,1) - (-90,3) - (-56,3) - 0 = -474,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{reaz}} H^\circ_{(1500\ \text{K})} = -474,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1.2 Which process (Degussa BMA or Andrussow) requires the use of an external heater to keep the reaction system at 1 500 K? Why?

Il processo Degussa è endotermico dato che ha un $\Delta_{\text{reaz}} H^\circ_{(1500\ \text{K})} = 275,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ e quindi richiede che sia fornito calore per mantenere la temperatura a 1500 K.

1.3 Calculate the equilibrium constant K of the reaction which takes place in the Degussa process (BMA process) at the temperatures of 1 500 K and 1 600 K. The standard change in Gibbs free energy for this reaction at 1 500 K is $\Delta_r G_m(1\ 500\ \text{K}) = -112.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assume that the reaction enthalpy at 1 500 K is constant over a temperature range from 1 500 K to 1 600 K. Is the result in accordance with Le Chatelier's principle?

La costante di equilibrio della reazione del processo Degussa si può ottenere dalla relazione

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{da cui}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad \ln K = \frac{112,3 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 1500} = 9,009 \quad \text{da cui}$$

$$K_{(1500 \text{ K})} = 8178$$

Per ottenere la K di equilibrio a 1600 K bisogna calcolare il ΔG° a 1600 K. Per questo si deve calcolare prima il ΔS° dalla seguente relazione a 1500 K:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{T} \quad \Delta S^\circ = \frac{275600 - 112300}{1500} = 258,6 \text{ J/mol}$$

Supponendo che ΔH° e ΔS° siano costanti tra 1500 K e 1600 K, si può calcolare ΔG° a 1600 K

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ_{(1600 \text{ K})} = 275600 - 1600 \cdot 258,6 = -138160 \text{ J/mol}$$

E da questo si può calcolare la K di equilibrio a 1600 K

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad \ln K = \frac{138,16 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 1600} = 10,391 \quad \text{da cui}$$

$$K_{(1600 \text{ K})} = 32568$$

Questo risultato è in accordo con il principio di Le Chatelier perchè, in una reazione endotermica all'equilibrio, un aumento di temperatura spinge la reazione verso destra, cioè nel verso che fa diminuire la temperatura e quindi è logico trovare una K di equilibrio maggiore.

1.4 Referring to the Le Chatelier's principle, estimate whether the equilibrium constant *K* of the reaction in the Andrussow process increases or decreases when the temperature changes from 1 500 K to 1 600 K.

 Nel processo Andrussow, invece, dato che la reazione è esotermica, avviene il contrario: l'aumento di temperatura da 1500 K a 1600 K spinge l'equilibrio verso sinistra e fa diminuire la K di equilibrio.

Soluzione proposta da Mauro Tonellato - Padova