

Projet 3 - Rapport de tâche 1

Groupe 124.3

FRENYO Péter (6266-12-00)
GILLAIN Nathan (7879-12-00)
LAMINE Guillaume (7109-13-00)
PIRAUX Pauline (2520-13-00)
PARIS Antoine (3158-13-00)
QUIRINY Simon (4235-13-00)
SCHRURS Sébastien (7978-13-00)

14 octobre 2014

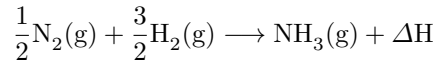
Table des matières

1	Calcul du flux des réactifs	2
2	Calcul du débit d'eau nécessaire pour refroidir le réactif	2
3	Sources des réactifs	3
3.1	Sources de diazote	3
3.1.1	Procédé cryogénique	3
3.1.2	Perméation gazeuse	3
3.1.3	Méthode de Ramsay	3
3.2	Sources de dihydrogène	3
3.2.1	Vaporeformage de méthane	3
3.2.2	Oxydation partielle d'hydrocarbure	4
3.2.3	Electrolyse	4
4	Premier jet du flow-sheet simplifié	4
5	Deuxième version du flow-sheet	4
6	Bilan de matiere	4
7	Equilibre du reformage primaire	7
7.1	Calcul de la constante d'équilibre	7
7.1.1	Première équation	8
7.1.2	Deuxième équation	8
8	Bilan d'energie	9
9	Outil de gestion	11
10	Calcul du nombre de tuyaux	11

1 Calcul du flux des réactifs

Hypothèse Lors du calcul de ces flux, nous avons utilisé l'hypothèse que tous les réactifs sont consommés par le réacteur.

Calculs L'équation de la réaction de production de l'ammoniac par le procédé HABER-BOSCH est donnée par :



En sachant que l'on cherche à produire 1000 t de NH_3 par jour, on calcule assez facilement le flux de N_2 (les détails de calculs ont été omis dans ce rapport)

$$m_{\text{N}_2} = 823.5 \text{ t/d}$$

et le flux de H_2

$$m_{\text{H}_2} = 176.4 \text{ t/d.}$$

2 Calcul du débit d'eau nécessaire pour refroidir le réactif

Hypothèses

- Les capacités calorifiques ne dépendent pas de la température ;
- La pression dans le réacteur est constante et vaut 10^5 Pa .

Première méthode : on considère les capacités calorifiques constantes Pour la réaction donnée dans la section précédente, on a $\Delta H(298.15 \text{ K}) = -46 \cdot 10^3 \text{ J}$ pour une mole de $\text{NH}_3(\text{g})$ produite [1]. Comme la réaction a lieu à 500°C (c'est à dire 773.15 K), il va falloir calculer $\Delta H(773.15 \text{ K})$. Pour cela, nous avons besoin des capacités calorifiques moyenne à pression constante de chacun des réactifs et des produits de la réaction. Nous trouvons ces données dans une table [1].

$$\begin{cases} C_{p_{\text{NH}_3(\text{g})}} &= 37 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} &= 28.836 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{N}_2(\text{g})}} &= 29.124 \text{ J/molK} \end{cases}$$

On a donc :

$$\Delta H(773.15 \text{ K}) = \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{773.15} C_{p_{\text{NH}_3(\text{g})}} dT - \frac{1}{2} \int_{298.15}^{773.15} C_{p_{\text{N}_2(\text{g})}} dT - \frac{3}{2} \int_{298.15}^{773.15} C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} dT = -5.5887 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

Pour la quantité de NH_3 à produire par jour (à savoir $58.83 \cdot 10^6 \text{ mol}$), la quantité de chaleur produite est donc :

$$q = \Delta H(773.15 \text{ K}) \cdot n_{\text{NH}_3} = -3.28786 \cdot 10^{12} \text{ J}$$

En connaissant la capacité calorifique de l'eau $C_{H_2O(\text{g})} = 4185.5 \text{ J/kgK}$ [1] et en égalant q à $m_{H_2O} \cdot C_{H_2O(\text{g})} \cdot \Delta T$ avec $\Delta T = 90 - 25 = 65 \text{ K}$, on trouve un flux d'eau égal à

$$m_{H_2O} = 1.2085 \cdot 10^7 \text{ kg/d} \Rightarrow V_{H_2O} \approx 1.2085 \cdot 10^7 \text{ L/d} = 139.8 \text{ L/s}$$

Deuxième méthode : les capacités calorifiques dépendent de la température On peut être plus précis en utilisant les capacités calorifiques suivantes [5] :

$$\begin{cases} C_{p_{NH_3(g)}}(T) &= 31.81 + (15.48 \cdot 10^{-3})T + (5.86 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{H_2(g)}}(T) &= 29.30 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{N_2(g)}}(T) &= 27.62 + (4.19 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

En refaisant le calcul ci-dessus en tenant compte de la variation des capacités calorifiques en fonction de la température, nous obtenons un débit un peu inférieur de 135.662 L/s. On remarque que l'approximation faite ci-dessus n'est pas si mauvaise que ça. Nous vous épargons ici les détails de calculs (que nous avons réalisé avec MATLAB).

3 Sources des réactifs

3.1 Sources de diazote

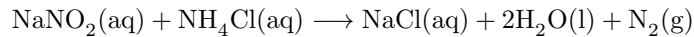
3.1.1 Procédé cryogénique

Ce procédé se base sur la séparation des différents constituants de l'air en fonction de leur température d'ébullition (l'oxygène O_2 se condense avant le diazote N_2). L'air est purifié jusqu'à liquéfaction et les différents constituants sont séparés dans une colonne de rectification par distillation fractionnée. Cette méthode permet d'avoir du diazote N_2 pur à 99,99%. Cette méthode est efficace pour une consommation au-delà de 200 m³/h [3].

3.1.2 Perméation gazeuse

Ce procédé utilise les différentes vitesses d'effusion des molécules de gaz à travers une membrane. L' O_2 , H_2O et le CO_2 s'effusent plus rapidement que le N_2 . Cette méthode nous permet d'obtenir du N_2 sec pur à 95-99. Ce procédé s'utilise pour des débits forts variables (3 – 1000 m³/h) [3].

3.1.3 Méthode de Ramsay

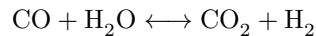
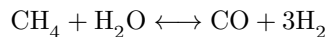


On chauffe le mélange de $NaNO_2$ et NH_4Cl pour obtenir le N_2 sous forme gazeuse. Un désavantage de cette méthode par rapport aux 2 premières est qu'il faut acheter les réactifs. De plus, il faut utiliser de l'énergie pour chauffer la réaction [6].

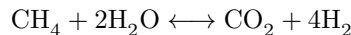
3.2 Sources de dihydrogène

3.2.1 Vaporeformage de méthane

2 réactions sont utilisées pour ce procédé [4] :

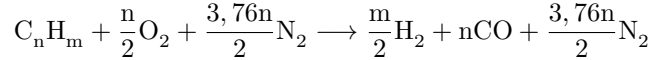


L'équation bilan obtenue est la suivante :



Cette réaction nécessite un catalyseur : le nickel. Le rendement varie entre 40 – 45%. Le problème de cette méthode est qu'elle rejette une grande quantité de CO_2 , gaz à effet de serre [7].

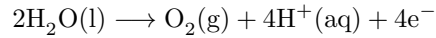
3.2.2 Oxydation partielle d'hydrocarbure



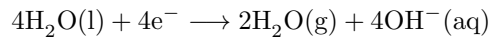
L'air est comburant pour cette réaction, qui a besoin d'être catalysée. Son caractère exothermique aide à la catalyse. L'inconvénient de cette méthode est son faible rendement [7].

3.2.3 Electrolyse

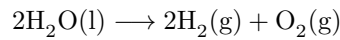
Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :



L'équation bilan obtenue est la suivante :



La réaction nécessite une grande quantité d'électricité. L'eau, quant à elle, est présente en quantité illimitée et est peu coûteuse. En pratique, cette méthode est très peu utilisée [7].

4 Premier jet du flow-sheet simplifié

La première ébauche de notre flow-sheet se trouve à la figure 1.

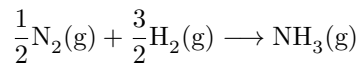
5 Deuxième version du flow-sheet

La deuxième version de notre flow-sheet se trouve à la figure 2.

6 Bilan de matiere

On pose le flux de $NH_3(g)$ à la sortie égal à m_{NH_3} g/d¹.

Nous partons de la réaction :



$$m_{NH_3} = m_{NH_3} \text{ g/d}$$

Et donc,

$$n_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{17} \text{ mol}$$

Ce qui donne

$$n_{N_2} = \frac{n_{NH_3}}{2} = \frac{m_{NH_3}}{34} \text{ mol}$$

1. grammes par jour

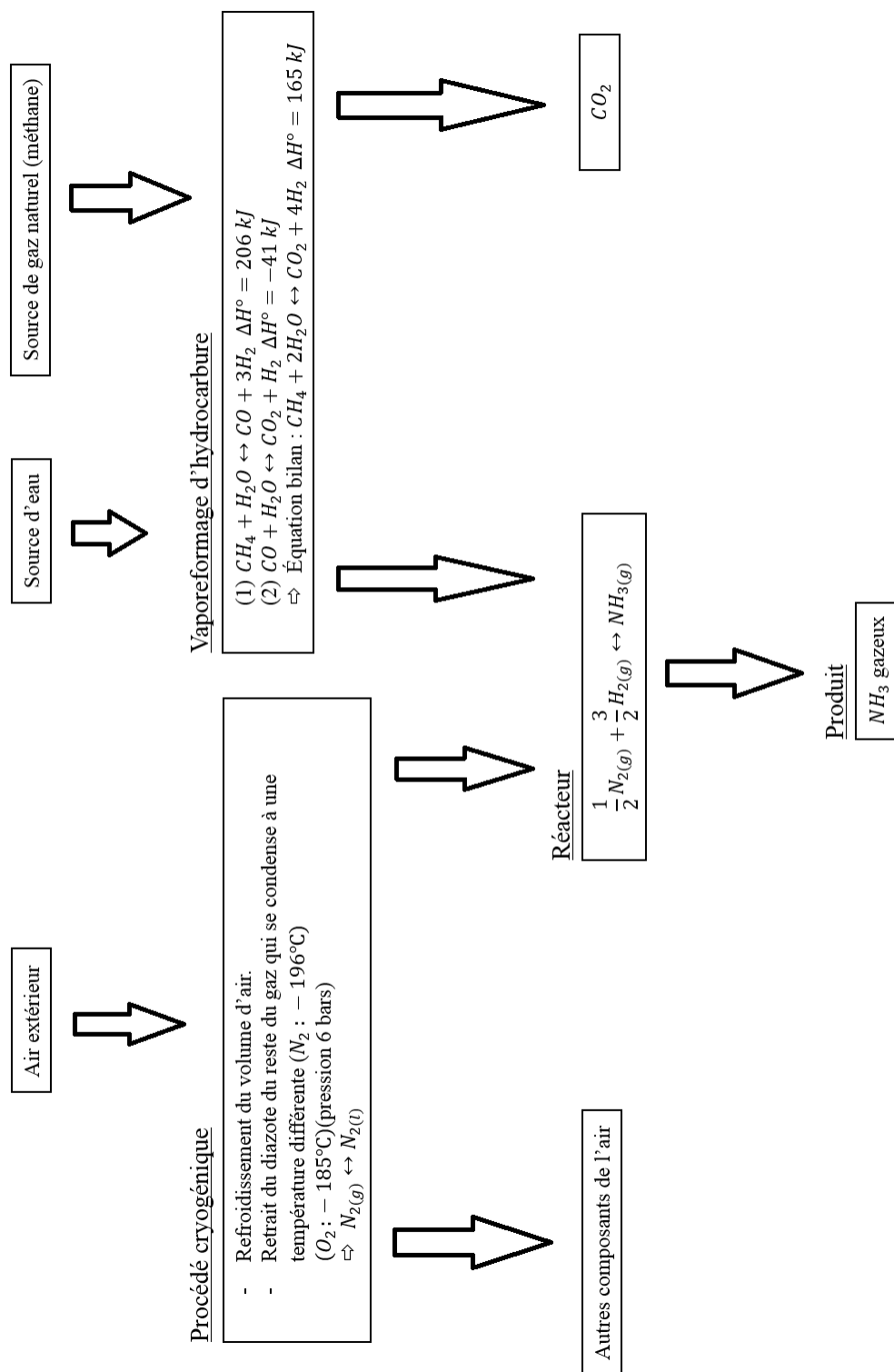


FIGURE 1 – Première ébauche de notre flow-sheet.

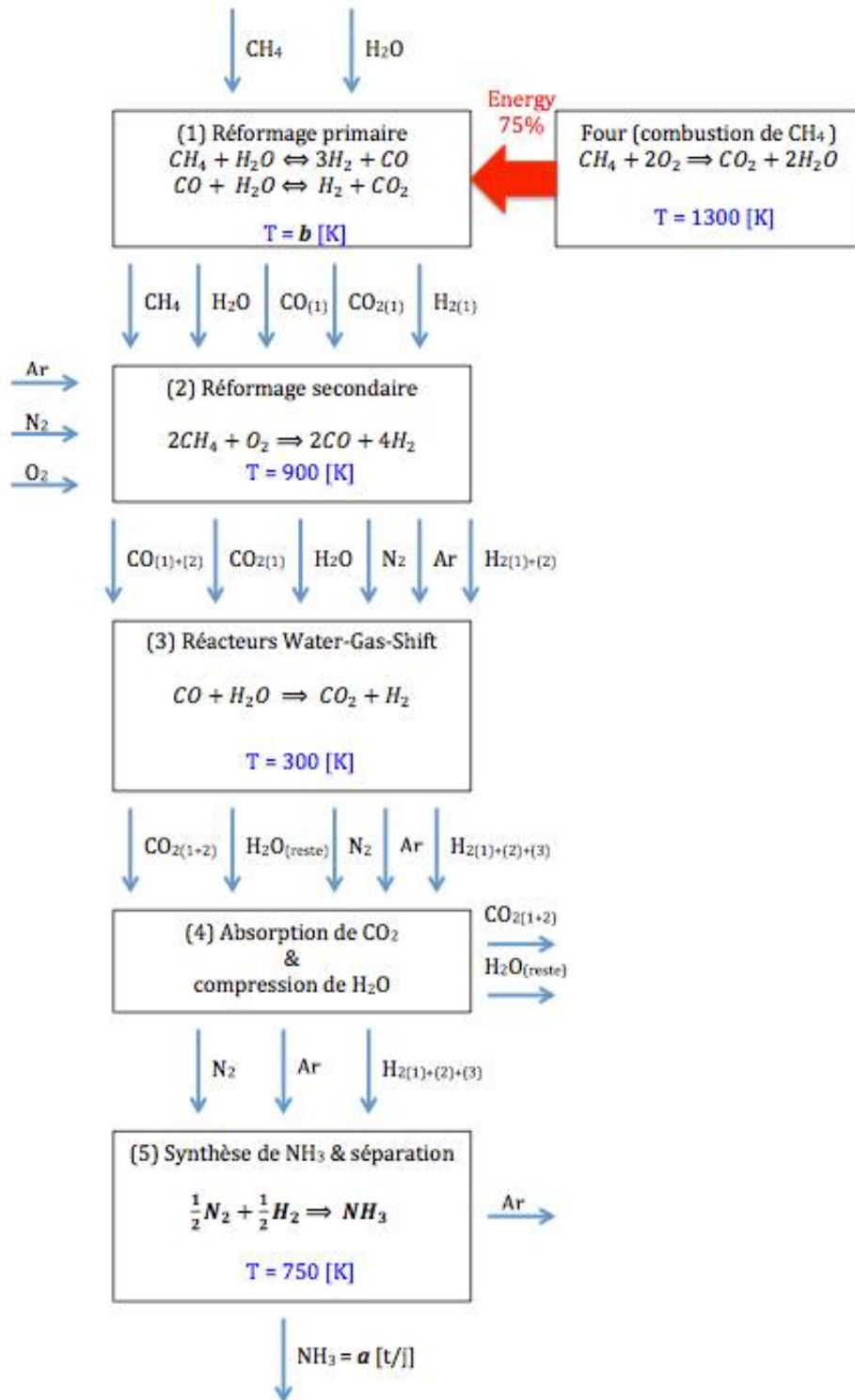


FIGURE 2 – Deuxième ébauche de notre flow-sheet.

et

$$n_{H_2} = \frac{3}{2} \cdot n_{NH_3}$$

On sait que le $N_2(g)$ provient uniquement de l'air entrant dans le réacteur du réformage primaire. Et comme on pose comme hypothèse que l'air est composé de 78% de $N_2(g)$, 21% de $O_2(g)$ et 1% d' $Ar(g)$, on peut déduire que n_{air} entrant dans le réacteur du réformage primaire vaut :

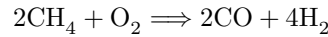
$$n_{air} = n_{N_2} \cdot \frac{100}{78} = \frac{25m_{NH_3}}{663} \text{ mol}$$

Et :

$$n_{O_2} = n_{air} \cdot \frac{21}{100} = \frac{7m_{NH_3}}{884} \text{ mol}$$

$$n_{Ar} = n_{air} \cdot \frac{1}{100} = \frac{1m_{NH_3}}{2652} \text{ mol}$$

On sait par la réaction du réformage primaire suivante :



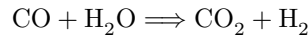
et par l'hypothèse que le $CH_4(g)$ et le $O_2(g)$ sont présents en quantité stoechiométrique :

$$n_{CH_4} = 2 \cdot n_{O_2} = \frac{7m_{NH_3}}{442} \text{ mol}$$

$$n_{CO} = n_{CH_4} = \frac{7m_{NH_3}}{442} \text{ mol}$$

$$n_{H_2} = 2 \cdot n_{CH_4} = \frac{7m_{NH_3}}{221} \text{ mol}$$

On s'intéresse ensuite à la réaction du Water-Gas-Shift :



On sait que $n_{CO} - WGS = n_{CO} - \text{réformage primaire} + n_{CO} \text{réformage secondaire}$

Et donc on a :

$$n_{CO_2} = n_{CO} = n_{H_2O}$$

S'il reste du H_2O à la fin de cette réaction, n_{H_2O} sera égal à n_{H_2O} du réformage primaire moins le n_{CO} du WGS.

On peut aussi déduire que $n_{CO_2-tot} = n_{CO_2-\text{réformage primaire}} + n_{CO_2-WGS}$.

On peut aussi conclure que :

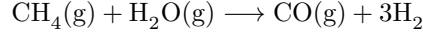
$$n_{H_2-\text{réformage primaire}} = n_{H_2-\text{synthèse } NH_3} - n_{H_2-\text{réformage secondaire}} - n_{H_2-WGS}$$

7 Equilibre du reformage primaire

7.1 Calcul de la constante d'équilibre

Pour calculer la constante d'équilibre nous allons utiliser $K = \exp \frac{-\Delta G}{RT}$ avec $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

7.1.1 Première équation



Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [5] :

$$\begin{cases} C_{p_{\text{CO}}}(T) &= 27.62 + (5.02 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2}}(T) &= 29.3 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{CH}_4}}(T) &= 14.23 + (75.3 \cdot 10^{-3})T - (18 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T) &= 30.13 + (10.46 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1(T) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_{p_{\text{CO}(\text{g})}} dT + 3 \int_{298.15}^T C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} dT + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{CH}_4(\text{g})}} dT + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}} dT \\ &= 188369.87 + 71.16T - 0.04163T^2 + (8.09 \cdot 10^{-6})T^3 \end{aligned}$$

Connaissant l'entropie en conditions standards [1]

$$\begin{aligned} \Delta S_1(T) &= \Delta S(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_{p_{\text{CO}(\text{g})}} \frac{dT}{T} + 3 \int_{298.15}^T C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} \frac{dT}{T} + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{CH}_4(\text{g})}} \frac{dT}{T} + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}} \frac{dT}{T} \\ &= -167.05 + 71.16 \ln T - 0.08326T + (1.2135 \cdot 10^{-5})T^2 \end{aligned}$$

Nous pouvons calculer ΔG_1 :

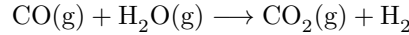
$$\Delta G_1(T) = 188369.9 - (71.16 \ln T)T + 238.21T + 0.04163T^2 - (4.045 \cdot 10^{-6})T^3$$

Nous obtenons donc

$$K_1 = \exp \frac{-\Delta G_1}{RT}$$

avec la valeur de ΔG_1 calculée plus tôt.

7.1.2 Deuxième équation



Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [5] :

$$C_{p_{\text{CO}_2}}(T) = 32.22 + (22.18 \cdot 10^{-3})T + (3.35 \cdot 10^{-6})T^2$$

$$\Delta H_2(T) = \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_{p_{\text{CO}_2(\text{g})}} dT + \int_{298.15}^T C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} dT + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{CO}(\text{g})}} dT + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}} dT$$

$$= -42533.33 + 3.77T + (2.93 \cdot 10^{-3})T^2 - (4.2 \cdot 10^{-7})T^3$$

Connaissant l'entropie en conditions standards [1]

$$\begin{aligned}\Delta S_2(T) &= \Delta S(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_{p_{CO_2(g)}} \frac{dT}{T} + 3 \int_{298.15}^T C_{p_{H_2(g)}} \frac{dT}{T} + \int_T^{298.15} C_{p_{CO(g)}} \frac{dT}{T} + \int_T^{298.15} C_{p_{H_2O(g)}} \frac{dT}{T} \\ &= -65.9 + 3.77 \ln(T) + (5.86 \cdot 10^{-3})T - (6.3 \cdot 10^{-7})T^2\end{aligned}$$

Nous pouvons calculer ΔG_1 :

$$\Delta G_2 = -42533.33 - (3.77 \ln(T))T + 69.67T - (2.93 \cdot 10^{-3})T^2 + (2.1 \cdot 10^{-7})T^3$$

Nous obtenons donc

$$K_2 = \exp \frac{-\Delta G_2}{RT}$$

avec la valeur de ΔG_2 calculée plus tôt.

8 Bilan d'énergie

Afin d'évaluer la quantité totale d'énergie dont nous avons besoin pour mener à bien la synthèse d'ammoniac, nous allons regarder les quantités requises à chaque étape du processus pour ensuite déterminer la totalité des besoins énergétiques du système.

Comme chaque réaction se passe à des températures différentes de la température ambiante, nous calculerons le $\Delta H_{reaction}$ à température ambiante selon l'équation suivante

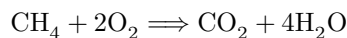
$$\Delta H_{reaction} = \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs}$$

Ensuite, à l'aide des C_p variables en fonction de la température, nous serons alors en mesure de déterminer le $\Delta H_{reaction}$ à la température voulue selon l'équation

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_2}^{T_1} C_{p_{reactifs}} dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{produits}} dT$$

où T_1 est ici la température ambiante, soit 298.15 K.

Équation de combustion La combustion du méthane se passe dans le four, et fournit la totalité de l'énergie requise par l'ensemble du processus, avec un rendement de 75 pourcents. La réaction se produit selon l'équation chimique suivante :



$$\begin{aligned}\Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\ &= (-393.51) + 2 \cdot (-241.82) - (-74.81) + 2 \cdot 0 \\ &= (-877.15) - (-74.81) \\ &= -802.34 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

La réaction se passe généralement à une température avoisinant les 1300 K. Voici les C_p variables en fonction de la température des différents composants[5] (exprimés en J/molK) :

$$\begin{cases} C_{p_{CH_4}}(T) &= 14.23 + 75.3 \cdot 10^{-3}T + (-18 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{O_2}}(T) &= 25.73 + 12.97 \cdot 10^{-3}T + (-3.77 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{CO_2}}(T) &= 32.22 + 22.18 \cdot 10^{-3}T + (-3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{H_2O}}(T) &= 30.13 + 10.46 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

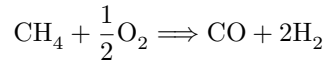
Calculons maintenant le ΔH pour une température T_2 de 1300 K :

$$\Delta H(1300 \text{ K}) = \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{1300}^{298.15} C_{p_{reactifs}} dT + \int_{298.15}^{1300} C_{p_{produits}} dT = -805.99 \text{ kJ}$$

On peut donc voir que cette réaction est largement exothermique, c'est elle qui fournira l'énergie nécessaire aux réactions du réformage primaire.

Reformage primaire On peut remarquer que cette réaction est endothermique et a besoin de l'énergie de la réaction de combustion pour pouvoir se réaliser.

Reformage secondaire



$$\begin{aligned} \Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\ &= (-110.53) + 2 \cdot 0 - ((-74.81) + \frac{1}{2} \cdot 0) \\ &= (-110.53) - (-74.81) \\ &= -35.72 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Le reformage secondaire s'opere generalement a une temperature de 1173 K. Voici les C_p variables en fonction de la température des différents composants[5] (exprimées en J/molK) :

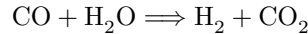
$$\begin{cases} C_{p_{CH_4}}(T) &= 14.23 + 75.3 \cdot 10^{-3}T + (-18 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{O_2}}(T) &= 25.73 + 12.97 \cdot 10^{-3}T + (-3.77 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{CO}}(T) &= 27.62 + 5.02 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{H_2}}(T) &= 29.3 + (-0.84) \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

Calculons maintenant le ΔH a 1173.15 K :

$$\Delta H(1173.15 \text{ K}) = \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{1173.15}^{298.15} C_{p_{reactifs}} dT + \int_{298.15}^{1173.15} C_{p_{produits}} dT = -20.29 \text{ kJ}$$

(réaction exothermique)

Water-Gas-Shift



$$\begin{aligned} \Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\ &= 0 + (-393.51) - (-110.53 + (-241.82)) \\ &= -393.51 - (-352.35) \\ &= -41.16 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Le Water Gas Shift s'opere generalement entre 200 et 400°. Nous considérerons alors une température de réaction de 300°, soit 573.15 K.

Voici les C_p variables en fonction de la température des différents composants[5] :

$$\begin{cases} C_{p_{CO_2}}(T) = 32.22 + 22.18 \cdot 10^{-3}T + (-3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{H_2O}}(T) = 30.13 + 10.46 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{CO}}(T) = 27.62 + 5.02 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{H_2}}(T) = 29.3 + (-0.84) \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

Calculons maintenant le ΔH à 573.15 K :

$$\Delta H(573.15 \text{ K}) = \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{réactifs}} dT + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{produits}} dT = -55.63 \text{ kJ}$$

(réaction exothermique)

9 Outil de gestion

10 Calcul du nombre de tuyaux

Maintenant, nous allons calculer le nombre de tubes dont nous aurons besoin pour notre réacteur multi-tubulaire. Nous avons ces données de base :

$$m_{\dot{N}H_3} = 1500 \text{ t/d} \text{ débit massique par jour d'ammoniac}$$

$$d_{tube} = 10^{-1} \text{ m} \text{ diamètre d'un tube}$$

$$c = 2 \text{ m/s} \text{ vitesse superficielle à l'entrée du réacteur}$$

Transformons d'abord le débit massique en débit volumique.

$$1500 \text{ t/d} = 1.736 \cdot 10^{-2} \text{ t/s} = 17.36 \cdot \nu \text{ m}^3/\text{s} = \dot{V}$$

avec ν le volume massique (en m^3/kg) du mélange que l'on introduit dans le réacteur. // Nous pouvons déterminer ν grâce à l'expression de la loi des gaz parfaits sous forme thermodynamique $\nu = \frac{R^*T}{31 \cdot 10^5}$ où R^* vaut $\frac{R}{\frac{16 \cdot x_{CH_4} + 18 \cdot x_{H_2O}}{2}}$ (x_{CH_4} et x_{H_2O} sont les fractions molaire du méthane et de l'eau entrant dans le système). Ensuite, à l'aide des notions de système ouvert et de l'hypothèse $m_{\dot{entre}} = m_{\dot{sortie}}$, nous obtenons que $\dot{V} = c \cdot A$ avec \dot{V} le débit volumique et A la somme des sections de tous les tubes. // En remplaçant par les valeurs que nous possédons, nous obtenons :

$$A = \frac{\dot{V}}{c} = \frac{1.736 \cdot 10 \cdot \nu}{2} = 8.68 \cdot \nu \text{ m}^2$$

Or, on sait que la surface d'un tube vaut $\pi \cdot (\frac{d}{2})^2 = 7.85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Le nombre de tubes est, dès lors, le rapport de la section totale trouvée plus haut sur la section d'un tube. Ce qui nous donne finalement :

$$\text{Nombre de tubes} = \frac{8.68 \cdot \nu}{7.854 \cdot 10^{-3}} = 1105.17 \cdot \nu$$

Références

- [1] Atkins and Jones. *Principes de chimie*. De Boeck, 2nd edition, 2013.
- [2] Ph.D. Bruce Mattson. Microscale gas chemistry : Experiments with nitrogen. <http://mattson.creighton.edu/N2/index.html>, septembre 2014.
- [3] Société chimique de France.

- [4] Association française pour l'Hydrogène et les piles à combustibles. http://www.afhypac.org/fr/3_production_de_1_hydrogene, septembre 2014.
- [5] Sorbonne Universités. Capacité calorifique molaire à pression constante. <http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/capcalo.htm>, octobre 2014.
- [6] Wikipédia. <http://fr.wikipedia.org/wiki/diazote>, septembre 2014.
- [7] Wikipédia. <http://fr.wikipedia.org/wiki/dihydrogene>, septembre 2014.