

Problème IV : Etude thermodynamique de la synthèse de l'ammoniac**Données :**

Les différents constituants dont il sera question dans ce problème sont des gaz parfaits.

- L'enthalpie standard de formation de l'ammoniac : $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ est supposée constante dans le domaine de température considéré.

- Pour l'équilibre : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

$K_p = 5,2 \cdot 10^{-5}$ à 450°C , les pressions étant exprimées en atmosphère.

- La constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Le volume molaire d'un gaz parfait aux conditions standards de températures et de pression est de 22,4 litres.
- 1 atmosphère = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

I Généralités :

I-1 Calculer la variance de cet équilibre. Conclure.

I-2 On part d'ammoniac pur ; déterminer les paramètres dont dépend la composition du mélange à l'équilibre.

II Etude de la synthèse de l'ammoniac :**II-1** Influence des proportions.

Soit un mélange contenant un nombre de moles total a d'azote et d'hydrogène avec une fraction molaire x en azote.

Soit $2ay$ le nombre de moles d'ammoniac à l'équilibre ; donner la relation existant entre x et y .

Déterminer les proportions d'azote et d'hydrogène au départ pour que le nombre de moles d'ammoniac soit maximal à l'équilibre. En déduire que, dans ces conditions, la fraction molaire de l'ammoniac est également maximale.

II-2 On se place dans les *proportions stœchiométriques* d'azote et d'hydrogène.

II-2a On mélange 0,1 mole d'azote et 0,3 mole d'hydrogène dans un récipient de volume égal à 0,1 L à une température de 450°C maintenue constante.

Déterminer le nombre de moles et la pression de chacune des espèces chimiques présentes à l'équilibre.

Problème

II-2b On mélange 0,1 mole d'azote et 0,3 mole d'hydrogène à une température de 450°C et à une pression 300 atm maintenues constantes. Déterminer le nombre de moles et la pression partielle de chacune des espèces chimiques présentes à l'équilibre.

II-3 Influence de la pression totale.

La réaction de synthèse est effectuée à 450°C et dans les proportions stœchiométriques ; la pression est maintenue constante.

On définit le rendement de la réaction par le degré d'avancement α de la réaction de synthèse.

Ecrire la relation liant α , K_p et la pression totale P .

Etudier les variations du rendement avec la pression. Commenter.

Application numérique : Calculer α pour $P = 1$ atm et pour $P = 300$ atm.

II-4 Influence de la température.

II-4a Déterminer le sens de variation de K_p avec la température.

II-4b La pression est maintenue constante, le mélange d'azote et d'hydrogène est dans les proportions stœchiométriques.

Déterminer comment varie le rendement avec K_p . Conclure.

III- Déplacement d'équilibre.

III-1 On se place dans le cas décrit en **II-2a** ; l'équilibre étant réalisé, on ajoute de l'argon en maintenant le volume constant. Montrer comment évolue la réaction.

III-2 On se place dans le cas décrit en **II-2b** ; l'équilibre étant réalisé, on ajoute de l'argon en maintenant la pression constante. Déterminer dans quel sens se déplace l'équilibre.

III-3 La température est maintenue constante. L'équilibre est réalisé dans un récipient de volume constant. Dans ces conditions, à l'équilibre, la pression totale du mélange est P_0 et la pression partielle de l'azote P_{0N_2} .

A ce récipient on accole un autre de même volume contenant de l'azote pur à la pression P_0 ; on escamote la cloison existant entre les deux récipients.

III-3a Peut-on dire, a priori, dans quel sens se déplace l'équilibre ?

III-3b Ecrire la relation entre P_0 et P_{0N_2} qui permet d'en décider.

Application numérique : on se place dans le cas de l'équilibre défini en **II-2a** ; que se passe-t-il ?

Correction

I Généralités :

I-1 La variance de l'équilibre de synthèse de l'ammoniac vaut d'après le théorème de Gibbs :

$$v=(3-1)+2-1=3$$

3 constituants ; 1 équilibre ; T et P et 1 seule phase gazeuse

Ce calcul de variance, nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaires pour fixer l'état physico-chimique de l'équilibre, peut se faire également directement :

- le nombre de paramètres intensifs est : T, P et 3 paramètres de composition (ici les pressions partielles des gaz) ;
- le nombre de relation est de 2 :

$$P=P_{H_2}+P_{N_2}+P_{NH_3}$$

et d'après la loi d'action de masse :

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^\circ}\right) \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right)^3} = \frac{P_{NH_3}^2 \cdot P^{\circ 2}}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

Trois facteurs d'équilibre peuvent donc être fixés arbitrairement et simultanément (T, P et % initial).

I-2 Si on part d'ammoniac pur, on a une relation supplémentaire :

$$P_{H_2}=3 P_{N_2}$$

La variance vaut alors 2 (1 contrainte) ; la composition du mélange à l'équilibre dépend de T et P, ou bien de T et $P_{NH_3}^{initiale}$ dans un volume donné.

II Etude de la synthèse de l'ammoniac :

II-1 Influence des proportions.

	$N_2 + 3 H_2$	\rightleftharpoons	$2 NH_3$	nombre de mole total de gaz
nombre de mole initial	$a \cdot x$	$a \cdot (1-x)$	0	a
nombre de mole à l'équilibre	$(x-y)a$	$(1-x-3y) \cdot a$	$2 \cdot a \cdot y$	$(1-2y) \cdot a$

$$\text{d'où } K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 \cdot n_{\text{total}}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 = \frac{4 \cdot y^2 \cdot (1-2y)}{(x-y) \cdot (1-x-3y)^3} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

avec P et K_p indépendants de x ;

en prenant la différentielle logarithmique et avec $dy = 0$, on obtient :

$$0 = \frac{-dx}{(x-y)} + \frac{3dx}{(1-x-3y)} \quad \text{d'où } x = 1/4.$$

Il s'agit des proportions stœchiométriques ; la fraction molaire en ammoniac vaut :

$$\frac{2 \cdot y}{(1-2 \cdot y)},$$

fonction croissante de y, et donc maximale lorsque y l'est !

II-2a On mélange 0,1 mole d'azote et 0,3 mole d'hydrogène dans un récipient de volume égal à 0,1 L à une température de 450°C maintenue constante.

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3	nombre de mole total de gaz
nombre de mole initial	0,1		0,3		0	0,4
nombre de mole à l'équilibre	$0,1-y$		$0,3-3 \cdot y$		$2 \cdot y$	$0,4-2 \cdot y$

De $P \cdot V = (0,4-2 \cdot y) \cdot R \cdot T$, on a :

$$K_p \cdot \frac{R^2 \cdot T^2}{V^2} = \frac{4 \cdot y^2}{27 \cdot (0,1-x)^4}$$

soit l'équation :

$$y^2 - 2 \left(0,1 + \frac{V}{R \cdot T \cdot \sqrt{27 \cdot K_p}} \right) \cdot y + 0,01 = 0$$

$$\text{soit } y^2 - 0,29 \cdot y + 0,01 = 0$$

et la solution acceptable est $y \approx 0,04$

Le bilan de matière donne :

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3
nombre de mole à l'équilibre	$6 \cdot 10^{-2}$		$18 \cdot 10^{-2}$		$8 \cdot 10^{-2}$
pressions partielles / atm	35,6		106,7		47,4

La pression totale vaut $P = 189,7$ atm.

Problème

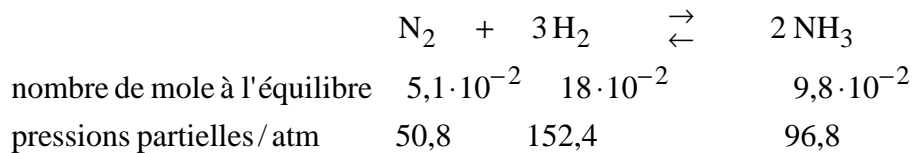
$$\text{II-2b} \quad K_p \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 = \frac{16}{27} \cdot \frac{y^2 \cdot (0,2-y)}{(0,1-y)^4}$$

d'où l'équation :

$$\left(1 + P \cdot \sqrt{\frac{27}{16} \cdot K_p} \right) y^2 - 0,2 \left(1 + P \cdot \sqrt{\frac{27}{16} \cdot K_p} \right) \cdot y + 0,01 \cdot P \cdot \sqrt{\frac{27}{16} \cdot K_p} = 0 ;$$

on trouve $y = 0,0488$

Soit le bilan :



Lorsque la pression augmente, il y a augmentation du nombre de mole d'ammoniac (déplacement de l'équilibre dans le sens direct, c'est-à-dire le sens de la diminution du nombre de moles de constituants gazeux ; la loi de modération de Le Chatelier est donc vérifiée).

II-3 Influence de la pression totale.

La constante d'équilibre s'exprime en fonction du degré d'avancement, α , selon :

$$K_p \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 = \frac{16}{27} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot (2-\alpha)}{(1-\alpha)^4}$$

Les variations de la pression avec le degré d'avancement s'obtiennent en effectuant la dérivée logarithmique :

$$2 \cdot \frac{dP}{P} = d\alpha \cdot \left(\frac{2}{\alpha} + \frac{2}{2-\alpha} + \frac{4}{1-\alpha} \right)$$

avec $\left(\frac{2}{\alpha} + \frac{2}{2-\alpha} + \frac{4}{1-\alpha} \right) \geq 0$ pour $0 \leq \alpha \leq 1$

Donc, lorsque la pression augmente, α augmente ; ceci est en accord avec la loi de modération de Le Chatelier.

Application numérique :

pour $P = 1$ atm, $\alpha = 0,0047$ et pour $P = 300$ atm, $\alpha = 0,488$ (voir ci-dessus).

II-4 Influence de la température.

II-4a Il s'agit d'une réaction exothermique ; lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens indirect (sens endothermique).

II-4b D'après l'expression de la constante, $d \ln K_p$ varie comme :

$$d\alpha \cdot \left(\frac{2}{\alpha} + \frac{2}{2-\alpha} + \frac{4}{1-\alpha} \right)$$

$$\text{avec } \left(\frac{2}{\alpha} + \frac{2}{2-\alpha} + \frac{4}{1-\alpha} \right) \geq 0 \text{ pour } 0 \leq \alpha \leq 1 ;$$

Comme la constante diminue lorsque la température augmente, il en va de même du rendement.

Il faut donc un bon compromis entre le choix de la température, pas trop élevée pour avoir un bon rendement thermodynamique et pas trop basse pour avoir une vitesse de réaction conséquente ; le compromis est trouvée pour une température de 450°C et une pression élevée.

III- Déplacement d'équilibre.

III-1 Le volume et la température sont maintenus constants. L'addition d'un constituant inerte (argon) est sans influence sur le déplacement de l'équilibre.

En effet, la constante s'exprime :

$$K_p = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{V}{R \cdot T} \right)^2$$

Elle n'évolue pas lorsque le volume et la température sont maintenues constants lors de l'addition d'un constituant inerte.

III-2 La pression et la température sont maintenues constantes. L'addition d'un constituant inerte (argon) provoque un déplacement d'équilibre comme s'il y avait diminution de la pression totale à température, c'est-à-dire dans le sens de dissociation de l'ammoniac.

En effet, le quotient de réaction s'exprime en fonction du nombre de mole de constituants gazeux

:

$$Q_p = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2 \cdot n_{\text{total}}^2$$

Il est supérieur à la constante d'équilibre, lorsque le nombre total de constituants gazeux augmente, l'affinité, A , s'exprimant comme :

$$A = R \cdot T \cdot \ln \frac{K_p}{Q_p}$$

Problème

est donc négative (déplacement de l'équilibre dans le sens indirect).

III-3a Il y a addition d'un constituant actif, à pression et température constantes. A priori, il n'est pas aisé de conclure sur le sens de déplacement de l'équilibre sans effectuer un calcul d'affinité.

$$A = A^\circ - R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{V}{R \cdot T} \right)^2 \right] \quad \text{d'où } dA = -R \cdot T \cdot \left[\frac{dn_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} + 2 \cdot \frac{dV}{V} \right];$$

Donc si $\frac{dn_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} \leq 2 \cdot \frac{dV}{V}$ alors $dA \leq 0$, il y a déplacement de l'équilibre dans le sens indirect ;

et si $\frac{dn_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} \geq 2 \cdot \frac{dV}{V}$ alors $dA \geq 0$, il y a déplacement de l'équilibre dans le sens direct ;

III-3b Pour qu'il y ait déplacement dans le sens direct, il faut donc :

$$\frac{dn_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} \geq 2 \cdot \frac{dV}{V} \quad \text{soit par intégration :} \quad \int_{n_1}^{n_1+n_2} \frac{dn}{n} \geq \int \frac{2 \cdot dV}{V}$$

$$\text{soit } n_2 \geq 3 \cdot n_1 \text{ c'est-à-dire : } P_0 \geq 3 \cdot P_{0\text{N}_2}$$

Application numérique :

On se place dans le cas de l'équilibre défini en **II-2a** ; $P = 189,7 \text{ atm}$

et $P_{\text{N}_2}^\circ = 37,6 \leq \frac{P}{3}$ il y a donc déplacement dans le sens direct.