

Correction – DM 11 – Approche documentaire – Synthèse industrielle de l'ammoniac

Questions

1 - On voit sur le graphique que $\ln K^0(T)$ est une fonction décroissante de T .

$$\text{Donc } \frac{d \ln K^0}{dT} < 0.$$

$$\text{Or d'après la loi de Van't Hoff : } \frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}.$$

Donc ici on a $\frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$, donc $\Delta_r H^0 < 0$, donc la réaction est exothermique.

Justifions que l'on s'attend bien à une relation du type $\ln(K^0) = \frac{A}{T} + B$.

Il faut intégrer la relation de Van't Hoff. Pour l'intégrer facilement, il faut supposer que $\Delta_r H^0$ ne dépend pas de T . On le traite alors comme une constante. Intégrons entre T_1 (quelconque) et T_2 (quelconque) :

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} \frac{d \ln K^0}{dT} dT &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT \\ [\ln K^0]_{T_1}^{T_2} &= \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left[\frac{-1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \\ \ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) &= \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \\ \ln K^0(T_2) &= \left(\ln K^0(T_1) + \frac{\Delta_r H^0}{R} \frac{1}{T_1} \right) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \frac{1}{T_2} \end{aligned}$$

Les notations T_1 et T_2 désignent n'importe quelle température. On peut changer T_2 pour T . On a donc bien une relation

$$\ln K^0(T) = \left(\ln K^0(T_1) + \frac{\Delta_r H^0}{RT_1} \frac{1}{T_1} \right) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \frac{1}{T},$$

qui est bien du type $\ln K^0(T) = B + \frac{A}{T}$, avec B le terme entre parenthèses à gauche (T_1 est une température qui est indépendante de T , donc c'est bien une constante), et $A = -\frac{\Delta_r H^0}{R}$.

Dans l'énoncé, le graphique de droite indique qu'à l'aide d'une régression linéaire on trouve $A = 11.08 \times 10^3 \text{ K}$. C'est donc que $-\frac{\Delta_r H^0}{R} = A = 11.08 \times 10^3 \text{ K}$, et on en déduit

$$\Delta_r H^0 = -A \times R = -92.1 \text{ kJ/mol.}$$

- 2 -
- Principe de Le Châtelier pour la pression : à température constante, une augmentation de la pression permet de déplacer l'équilibre dans le sens qui diminue la quantité de matière de gaz.
 - Pour la réaction étudiée, il s'agit du sens direct (pour lequel $3 + 1 = 4$ molécules de gaz sont transformées en deux molécules de gaz).

- L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct, ce qui améliore le rendement.

$$3 - \text{ On a } Q_r = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^0}\right)\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^3} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot gaz}}}\frac{p_{\text{tot}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot gaz}}}\frac{p_{\text{tot}}}{p^0}\right)\left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot gaz}}}\frac{p_{\text{tot}}}{p^0}\right)^3}$$

Pour aller plus loin, il faut écrire un tableau d'avancement pour la réaction.

	$\text{N}_2(\text{g}) +$	$3 \text{H}_2(\text{g}) =$	$2 \text{NH}_3(\text{g})$	$n_{\text{tot gaz}}$
E.I.	n_0	$3n_0$	0	$4n_0$
ξ	$n_0 - \xi = n_0(1 - \alpha)$	$3n_0 - 3\xi = 3n_0(1 - \alpha)$	$2\xi = 2n_0\alpha$	$4n_0 - 2\xi = 2n_0(2 - \alpha)$
E.F.	$n_0(1 - \alpha_{\text{thermo}})$	$3n_0(1 - \alpha_{\text{thermo}})$	$2n_0\alpha_{\text{thermo}}$	$2n_0(2 - \alpha_{\text{thermo}})$

On a pris les réactifs introduits en proportions stœchiométriques, avec une quantité notée n_0 pour $\text{N}_2(\text{g})$. Dans l'état final on a simplement $\xi = \xi_{\text{eq}}$ et $\alpha = \alpha_{\text{thermo}}$, car on est à l'équilibre (pas de phases condensées).

On voit que la valeur maximale que peut prendre α est $\alpha = 1$, ce qui correspond à consommer entièrement chacun des réactifs.

Pour calculer α_{thermo} , on écrit que l'équilibre est atteint dans l'état final (pas de rupture d'équilibre possible car pas de phase condensée), donc d'après la loi d'action des masses on a $K^0 = Q_r$. On a donc la relation :

$$K^0(T) = Q_r = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot gaz}}}\frac{p_{\text{tot}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot gaz}}}\frac{p_{\text{tot}}}{p^0}\right)\left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot gaz}}}\frac{p_{\text{tot}}}{p^0}\right)^3}$$

$$K^0(T) = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \times n_{\text{tot gaz}}^2 \left(\frac{p^0}{p_{\text{tot}}}\right)^2 \quad (1)$$

$$K^0(T) = \frac{(2\alpha_{\text{thermo}})^2}{(1 - \alpha_{\text{thermo}})^3(1 - \alpha_{\text{thermo}})^3} \times 2^2(2 - \alpha_{\text{thermo}})^2 \left(\frac{p^0}{p_{\text{tot}}}\right)^2$$

$$K^0(T) = \frac{16 \alpha_{\text{thermo}}^2 (2 - \alpha_{\text{thermo}})^2}{27(1 - \alpha_{\text{thermo}})^4} \times \left(\frac{p^0}{p_{\text{tot}}}\right)^2$$

Pour une température T donnée on trouve la valeur de $K^0(T)$ (dans une table de données ou par un autre calcul, dans le cas présent on a K^0 pour certaines températures dans l'énoncé), et pour une pression donnée p_{tot} , on a une équation en α_{thermo} qu'il faut résoudre. On obtient ainsi, pour chaque couple (T, p_{tot}) , la valeur de α_{thermo} .

- 4 - On doit étudier la variation de Q_r suite à l'ajout d'un gaz inerte. Un tel ajout a pour effet d'augmenter $n_{\text{tot gaz}}$. On regarde donc l'expression $Q_r = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \times n_{\text{tot gaz}}^2 \left(\frac{p^0}{p_{\text{tot}}}\right)^2$.

On constate que si $n_{\text{tot gaz}}$ augmente, alors Q_r augmente, ce qui déplace donc l'équilibre dans le sens indirect.

Il faut donc éviter de travailler en présence de gaz inerte.

- 5 - Sur la figure 3 on lit $\alpha_{\text{thermo}} \simeq 0.6$.

C'est plus que le rendement accompli en pratique. La raison est que la réaction n'est pas très rapide, et que les réactifs quittent le réacteur avant que l'équilibre ne soit atteint.

En pratique, on les récupère pour les réinjecter ensuite.

6 - Pour résoudre l'équation de la question 3, on effectue quelques manipulations pour se ramener à un trinôme. Il y a donc deux racines pour α_{thermo} dont une seule est entre 0 et 1.

On trouve alors $\alpha_{\text{thermo}} = 1 - \frac{1}{\sqrt{A+1}}$ avec $A = \frac{3\sqrt{3}}{4} \sqrt{K^0(T)} \frac{p_{\text{tot}}}{p^0}$.

A.N. : on retrouve $\alpha_{\text{thermo}} = 0.6$.