

Équilibre chimique

Synthèse de l'ammoniac

inspiré E3a PC 2016 et CCINP TSI 2013

A - Détermination du rendement de la synthèse

1 Les réactifs étant en proportions stoéchiométriques, la quantité de matière initiale de H_2 est égale à $3n$. Par ailleurs, la quantité maximale d'ammoniac qui puisse être obtenue dans ces conditions est égale à $2n$, donc

$$\rho = \frac{2\xi}{2n} = \frac{\xi}{n}.$$

	N_2	+	3 H_2	=	2 NH_3	total gaz n_{tot}
initial	n		$3n$		0	$4n$
final	$n - \xi = n(1 - \rho)$		$3n - 3\xi = 3n(1 - \rho)$		$2\xi = 2\rho n$	$4n - 2\xi = 2n(2 - \rho)$

2 L'activité du gaz i s'écrit

$$a_i = x_i \frac{P}{p^\circ} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

d'où on déduit

$$Q_r = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{p^\circ} \right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{p^\circ} \right) \times \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{p^\circ} \right)^3} \quad \text{soit} \quad Q_r = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} n_{\text{tot}}^2 \left(\frac{P}{p^\circ} \right)^2.$$

3 Puisque $K^\circ \ll 1$, on peut considérer la transformation peu déplacée, c'est-à-dire $\xi \ll n$ donc $\rho \ll 1$. D'après la loi d'action des masses appliquée dans cette approximation,

$$\frac{4\rho^2 n^2}{n \times 27n^2} \times 16n^2 \times \left(\frac{P}{p^\circ} \right)^2 = K^\circ$$

ce qui donne

$$\rho = \frac{P}{p^\circ} \sqrt{\frac{27}{64} K^\circ} = 1,07$$

ce qui n'est clairement pas très inférieur à 1 ... et même absurde puisqu'on produirait *davantage* d'ammoniac que dans le cas d'une transformation totale. L'approximation n'est donc **pas valable**.

4 Repartir du quotient réactionnel et des quantités de matière conduit directement au résultat,

$$\frac{16}{27} \frac{\rho^2 (2 - \rho)^2}{(1 - \rho)^4} \left(\frac{P}{p^\circ} \right)^2 = K^\circ.$$

5 Définissons a tel que l'équation d'inconnue ρ s'écrive

$$\frac{\rho(2-\rho)}{(1-\rho)^2} = \frac{P}{p^\circ} \sqrt{\frac{27}{16} K^\circ} = a$$

qui devient

$$a(\rho^2 - 2\rho + 1) + \rho^2 - 2\rho = 0 \quad \text{soit} \quad (1+a)\rho^2 - 2(1+a)\rho + a = 0.$$

Le discriminant de ce polynôme vaut

$$\Delta = 4(1+a)^2 - 4a(1+a) = 4(1+a)(1+a-a) = 4(1+a),$$

d'où on déduit les racines

$$\rho_{\pm} = \frac{2(1+a) \pm 2\sqrt{1+a}}{2(1+a)}.$$

Le rendement étant nécessairement inférieur à 1, seule la racine avec le signe \ominus est physiquement pertinente d'où on conclut

$$\rho = 1 - \frac{1}{\sqrt{1+a}} = 0,43.$$

De façon plus élégante, on peut aussi remarquer que

$$\frac{\rho(2-\rho)}{(1-\rho)^2} = \frac{2\rho - \rho^2 - 1 + 1}{(1-\rho^2)} = \frac{-(1-\rho)^2 + 1}{((1-\rho)^2)} = \frac{1}{(1-\rho)^2} - 1$$

ce qui permet de déterminer ρ sans même avoir à résoudre un polynôme.

B - Influence de la pression sur la composition à l'équilibre

En préambule, remarquons que tout le raisonnement demandé dans cette partie peut être contourné dans notre situation : comme la constante a introduite à la partie précédente est proportionnelle à P , il est immédiat de déduire de l'expression du rendement que celui-ci augmente lorsque la pression augmente. Toutefois, la méthode présentée ici est plus générale, d'une part car elle ne nécessite pas un calcul explicite du rendement et d'autre part car elle s'applique y compris pour identifier l'influence de paramètres qui n'interviennent pas de façon aussi directe dans le rendement, en l'occurrence la présence de gaz inertes.

6 On raisonne à température fixée, donc sur une verticale. On constate que la fraction molaire x_{NH_3} en sortie de réacteur augmente si l'on augmente la pression, il faut donc **opérer à haute pression** pour optimiser le rendement de la synthèse.

7 Avant la perturbation, le système est à l'équilibre donc

$$Q_r(t=0^-) = K^\circ(T).$$

Juste après l'élévation de pression, d'après l'expression établie question 2, le quotient réactionnel diminue.

8 $Q_r(t=0^+)$ se retrouve inférieur à K° , qui n'a pas changé puisque la température est constante. **Le système évolue donc dans le sens direct** pour retrouver l'équilibre. Ceci a pour effet d'augmenter la fraction molaire d'ammoniac dans le système, et donc d'augmenter le rendement de la synthèse, comme prévu question 6.

C - Influence de la présence de gaz inertes

9 On raisonne à température fixée, donc sur une verticale. On constate que la fraction molaire x_{NH_3} en sortie de réacteur est plus faible en présence des gaz inertes. Ces gaz sont donc **un inconvénient** pour la synthèse de l'ammoniac.

10 Considérons un système initialement à l'équilibre : on a $Q_r(t=0^-) = K^\circ$. À l'instant $t = 0^+$, c'est-à-dire juste après l'ajout de gaz inertes et avant toute évolution du système, seul n_{tot} a augmenté, si bien que le quotient réactionnel $Q_r(t=0^+)$ augmente aussi et devient supérieur à K° , qui n'a pas varié. **Le système évolue donc en sens inverse** pour retrouver l'équilibre, ce qui diminue la fraction molaire en ammoniac, conformément au constat de la question précédente.

D - Choix de la température de travail

11 En raisonnant p.ex. sur une courbe à pression constante du document 1, on constate que $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$ diminue lorsque la température augmente. L'ammoniac étant un produit, cela laisse entendre que K° est une fonction décroissante de la température.

12 Optimiser le rendement demande donc de travailler à basse température ... ce qui n'est pas le choix industriel. Cependant, la température est un facteur cinétique : travailler à haute température permet donc d'accélérer la réaction.

13 Lorsque le temps de passage dans le réacteur est très grand, alors quelle que soit la température l'équilibre chimique est atteint. On retrouve alors que le taux d'avancement diminue lorsque la température augmente, ce qui est cohérent avec le document 1.

Au contraire, lorsque le temps de passage dans le réacteur est court, l'équilibre n'est pas forcément atteint. Pour les températures inférieures à 700 K, le taux d'avancement augmente avec la température car la réaction est de plus en plus rapide et donc de plus en plus avancée en sortie de réacteur. Pour les températures supérieures à 700 K, c'est l'effet de l'équilibre chimique moins déplacé qui l'emporte, mais la différence valeurs entre les deux tableaux montre que l'équilibre n'est pas atteint en sortie de réacteur, hormis pour la température la plus élevée (850 K), où la réaction est la plus rapide.

Enfin, on peut noter que la température choisie industriellement correspond au maximum de taux d'avancement pour un temps de passage court : même si l'énoncé ne définit pas clairement les termes « court » et « long », ce n'est sûrement pas un hasard.