





# Équilibre chimique

Travailler avec vos cours et TD ouverts est **chaudement recommandé** : un DM est un entraînement, pas une évaluation. Réfléchir ensemble est une bonne idée, mais le travail de rédaction doit être individuel. En cas de besoin, **n'hésitez pas à me poser des questions**, idéalement à la fin d'un cours ou éventuellement par mail.

Ceinture		Travail à réaliser
	Ceinture blanche	Questions 1 à 5
	Ceinture jaune	Questions 1 à 8
	Ceinture rouge	Questions 1 à 10
	Ceinture noire	En entier

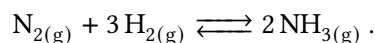


Flasher ou cliquer pour accéder au corrigé

## Synthèse de l'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  est l'un des procédés les plus importants de l'industrie chimique : ce sont près de 200 millions de tonnes d'ammoniac qui sont synthétisées chaque année, dont 80 % servent à la production d'engrais azotés. Cette synthèse consomme à elle seule près de 5 % de la production mondiale de gaz naturel et émet environ 450 millions de tonnes de  $\text{CO}_2$  par an, soit 1 % des émissions mondiales. Plusieurs sites de production sont situés en France, par exemple en Normandie au Grand-Quevilly, près de Rouen, et à Gonfreville l'Orcher, près du Havre.

Le schéma réactionnel suivi est celui de Haber-Bosch, du nom de ses découvreurs dans les années 1910. La réaction modélisant la synthèse s'écrit



Industriellement, le diazote provient de l'air et le dihydrogène est produit sur site par vaporeformage du gaz naturel. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, la température est de l'ordre de  $T = 450^\circ\text{C}$  et la pression aux alentours de  $P = 300 \text{ bar}$ . La première partie de ce sujet propose de déterminer le rendement de la synthèse, avant d'analyser dans les parties suivantes les choix industriels de température et de pression.

### A - Détermination du rendement de la synthèse

À la température de  $450^\circ\text{C}$ , la constante d'équilibre de la réaction vaut  $K^\circ = 3 \cdot 10^{-5}$ . On note  $n$  la quantité de matière apportée en diazote, et on suppose l'équilibre chimique atteint en sortie du réacteur. On définit le rendement  $\rho$  de la synthèse comme le rapport entre la quantité d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la transformation était totale.

1 - Construire le tableau d'avancement de la transformation. Exprimer les quantités de matière finales<sup>1</sup> en fonction de  $\xi$  puis de  $\rho$ .

1. Notez qu'on ne s'intéresse ici qu'à l'état final, qui est forcément un état d'équilibre puisque le réactif limitant est gazeux : la notation  $\xi$  désigne implicitement l'avancement dans cet état. Je ne sais pas si c'est le plus judicieux, mais c'est assurément très courant.

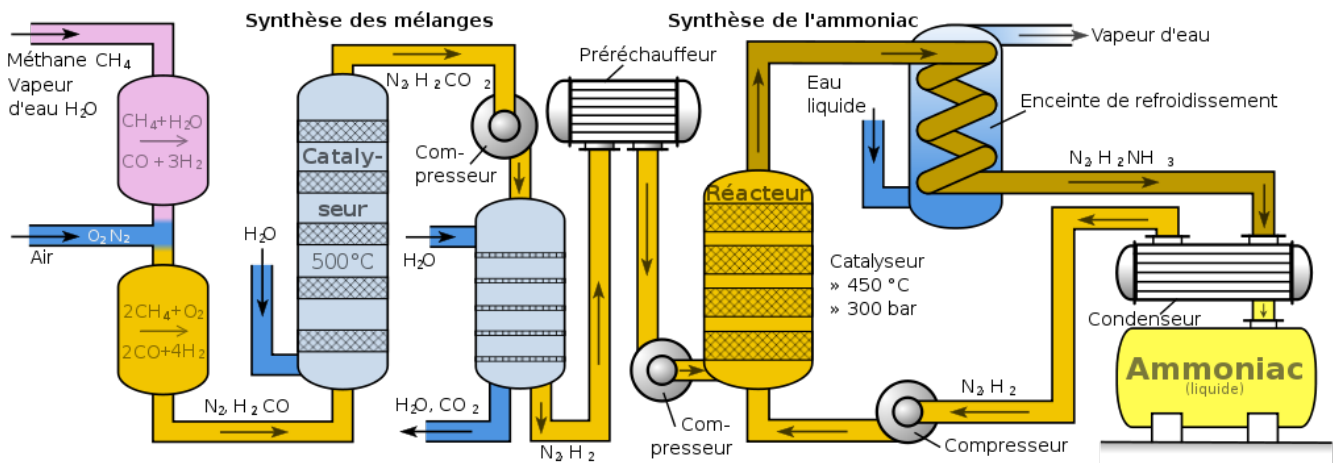


Figure 1 – Schéma de principe d'une unité de synthèse d'ammoniac.

2 - Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  en fonction des quantités de matière de chaque constituant intervenant dans la réaction, de la quantité de matière totale  $n_{\text{tot}}$  présente dans le réacteur, de la pression  $P$  et de la pression standard  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

3 - Quelle approximation peut-on proposer pour étudier l'état d'équilibre ? Déterminer  $\rho$  dans cette hypothèse, littéralement puis numériquement. Commenter.

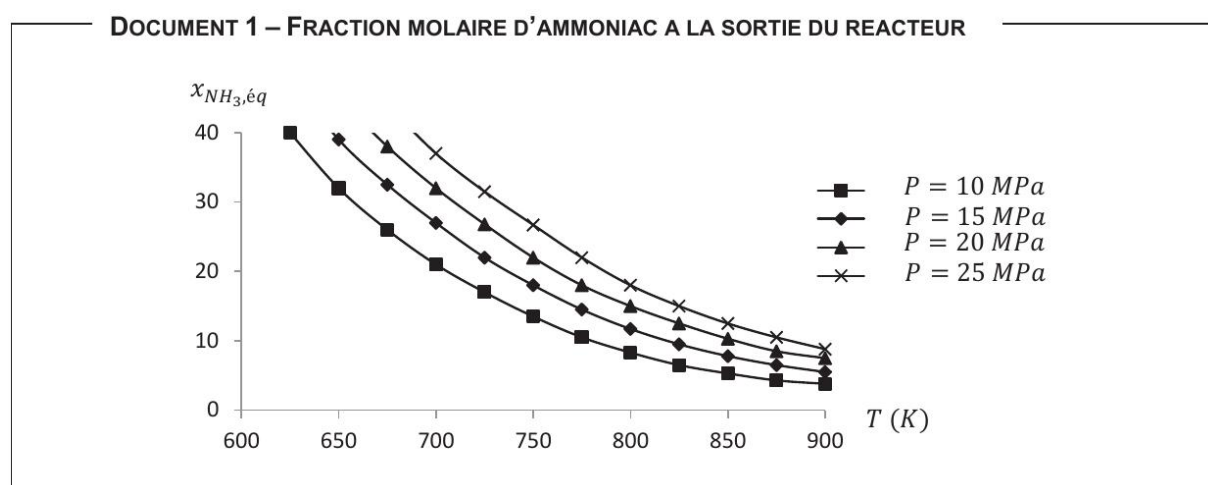
4 - Montrer sans faire d'approximation que la loi d'action des masses s'écrit

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

5 - En déduire la valeur du rendement dans les conditions de synthèse.

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

On cherche désormais à comprendre les choix industriels, en étudiant par des simulations numériques la fraction molaire en ammoniac  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$  dans le mélange à l'équilibre chimique dans différentes conditions. On s'intéresse dans cette partie à la pression.



6 - Indiquer à partir du document 1 s'il semble préférable d'opérer à haute ou basse pression pour optimiser le rendement de la synthèse.

Expliquons ce constat. Pour cela, on envisage un système initialement à l'équilibre à la température  $T$  et à la pression  $P$ , contenant du diazote  $\text{N}_{2(\text{g})}$ , du dihydrogène  $\text{H}_{2(\text{g})}$  et de l'ammoniac  $\text{NH}_{3(\text{g})}$ . On impose alors une brusque élévation de pression à l'instant  $t = 0$ .

7 - À quoi le quotient de réaction  $Q_r(t=0^-)$  est-il égal avant perturbation de la pression ? Comment est-il modifié à  $t = 0^+$ , c'est-à-dire juste après l'élévation de pression mais avant toute variation des quantités de matière au sein du système ?

8 - En déduire le sens d'évolution du système en réponse à la modification de pression. Cela semble-t-il cohérent avec la réponse donnée question 6 ?

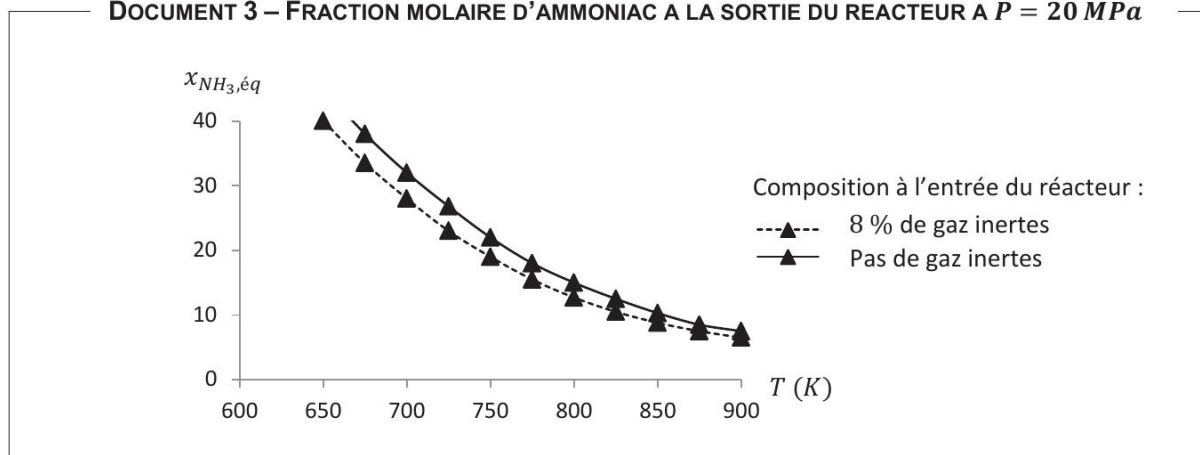
### C - Influence de la présence de gaz inertes

En réalité, d'autres constituants peuvent intervenir dans la composition du mélange réactionnel initialement introduit dans le réacteur. Les traces de méthane viennent des gaz utilisés lors de la production de dihydrogène par reformage. Les traces d'argon sont issues de l'air dont provient le diazote.

#### DOCUMENT 2 – COMPOSITION TYPIQUE DU GAZ DE SYNTHÈSE A L'ENTRÉE DU REACTEUR

Dihydrogène $H_{2(g)}$	$x_{H_2} = 0,69$
Diazote $N_{2(g)}$	$x_{N_2} = 0,23$
Argon $Ar_{(g)}$	$x_{Ar} = 0,02$
Méthane $CH_{4(g)}$	$x_{CH_4} = 0,06$

#### DOCUMENT 3 – FRACTION MOLAIRE D'AMMONIAC A LA SORTIE DU REACTEUR A $P = 20 \text{ MPa}$



9 - Indiquer à partir du document 3 si la présence de gaz inertes est un avantage ou un inconvénient pour la synthèse de l'ammoniac.

10 - Par un raisonnement analogue à celui mené sur la pression, étudier l'influence sur la transformation de l'introduction d'un gaz inerte à température et pression constantes. On identifiera clairement le paramètre modifié par l'ajout de gaz inertes à l'instant  $t = 0$ .

### D - Choix de la température de travail

11 - Indiquer à partir d'un des documents comment semble varier la constante d'équilibre  $K^\circ$  avec la température. Justifier précisément la réponse.

12 - Est-il préférable de travailler à haute ou basse température pour optimiser la synthèse ? La température utilisée industriellement semble-t-elle en accord avec ce constat ? Proposer une explication reposant sur un autre effet de la température sur une transformation chimique.

La synthèse de l'ammoniac est réalisée dans un réacteur *ouvert*, dans lequel les réactifs sont apportés et le produit extrait en continu. Un paramètre important est alors le temps de passage du mélange réactionnel dans le réacteur. Pour deux valeurs du temps de passage, on détermine le taux d'avancement  $\tau = \xi/\xi_{\max}$  de la réaction pour différentes valeurs de la température  $T$ .

13 - Interpréter de façon détaillée les résultats du document 4. Je rappelle qu'interpréter ne signifie pas décrire, mais proposer une explication argumentée aux tendances observées.

**DOCUMENT 4 – ÉVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE**

- Temps de passage très grand :

$T(K)$	600	650	700	750	800	850
$\tau$	0,72	0,60	0,48	0,36	0,26	0,19

- Temps de passage court :

$T(K)$	600	650	700	750	800	850
$\tau$	0,21	0,32	0,38	0,31	0,25	0,19