



BLAISE PASCAL
PT 2022-2023

DM 7 – à rendre lundi 14 novembre

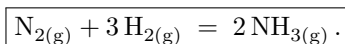
Correction

Synthèse industrielle

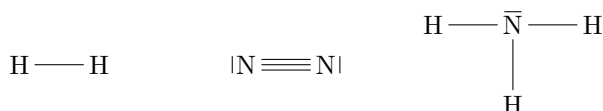
Synthèse industrielle de l'ammoniac

A - Préambule

1 La réaction s'écrit



2 L'hydrogène est situé dans la première colonne du tableau périodique, et compte donc un seul électron de valence. L'azote est situé dans la cinquième colonne, et compte donc cinq électrons de valence. On en déduit les schémas de Lewis ci-dessous :



3 L'enthalpie de formation d'un corps simple dans son état standard est nulle, ce qui explique les cases laissées vides. D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H_{\text{NH}_3}^\circ = -91,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est donc **exothermique**.

4 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r S^\circ = 2S_{\text{m,NH}_3}^\circ - S_{\text{m,N}_2}^\circ - 3S_{\text{m,H}_2}^\circ = -199 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On trouve $\Delta_r S^\circ < 0$, ce qui est cohérent avec le fait que la réaction **consomme globalement du gaz** ($\Delta \nu_{\text{gaz}} = -2$).

5 Toutes les espèces impliquées étant gazeuses, on a

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 (P/p^\circ)^2}{x_{\text{N}_2} (P/p^\circ) \times x_{\text{H}_2}^3 (P/p^\circ)^3} = \frac{(n_{\text{NH}_3}/n_{\text{gaz}})^2}{(n_{\text{N}_2}/n_{\text{gaz}}) \times (n_{\text{H}_2}/n_{\text{gaz}})^3} \times \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2$$

d'où on déduit finalement

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} n_{\text{gaz}}^2 \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2$$

B - Influence de la température et de la pression

6 En suivant les courbes isobares, figure de gauche, on constate qu'il vaut mieux travailler à **basse température** pour maximiser x_{NH_3} . Cela est cohérent avec le principe de modération, qui indique qu'une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, soit ici le sens inverse. Réciproquement, en suivant les courbes isothermes, figure de droite, on constate qu'il vaut mieux travailler à **pression élevée**. Cela est cohérent avec le principe de modération qui indique qu'une élévation de pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue la quantité de matière totale de gaz, soit ici le sens direct.

7 D'après la loi de van't Hoff,

$$\frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

La constante d'équilibre est donc une fonction décroissante de la température. Ainsi, après augmentation de la température et avant toute réponse du système, la constante d'équilibre devient inférieure au quotient de réaction, qui ne dépend pas de T . Par conséquent, **le système évolue en sens inverse** en réponse à la perturbation.

8 On retrouve qu'il est préférable de travailler à basse température. Ce n'est **pas le cas** industriellement, certainement pour des raisons liées à la **cinétique** : travailler à basse température ralentit la réaction.

9 Après augmentation de la pression et avant toute réponse du système, le quotient de réaction devient inférieur à la constante d'équilibre, qui ne dépend pas de P . Par conséquent, **le système évolue en sens direct** en réponse à la perturbation.

10 On retrouve qu'il est préférable de travailler à haute pression, **ce qui est le cas** industriellement.

C - Influence d'un gaz inerte

11 Il s'agit du dioxygène de l'air. L'air étant composé à 80 % de diazote et à 20 % de dioxygène, $n_{\text{N}_2}^0$ mol de diazote s'accompagnent de $n_{\text{O}_2}^0 = n_{\text{N}_2}^0/4$ mol de dioxygène.

12 Après ajout de dioxygène pur et avant toute réponse du système, le quotient de réaction devient supérieur à la constante d'équilibre. Par conséquent, **le système évolue en sens inverse**.

13 Compte tenu de ce qui précède, travailler avec du diazote pur permettrait d'augmenter le rendement de la synthèse. Ce n'est pourtant pas le choix industriel, où l'on préfère travailler avec de l'air pour des raisons économiques, liées au coût différentiel de la purification de l'air.

D - Influence des proportions initiales en dihydrogène et diazote

14 On constate que la fraction molaire en ammoniac à l'équilibre est maximale pour $k = 3$, ce qui correspond **aux proportions stœchiométriques**.

15 En prenant le logarithme de la loi d'action des masses, on obtient que, à l'équilibre,

$$2 \ln x_{\text{NH}_3} - \ln x_{\text{N}_2} - 3 \ln x_{\text{H}_2} - 2 \ln \frac{P}{p^\circ} = \ln K^\circ.$$

En différenciant cette relation à pression et température constantes, donc également à K° constante, au voisinage du maximum cherché, on trouve

$$2 \underbrace{\frac{dx_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}}}_{\text{maximum}} - \frac{dx_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 3 \frac{dx_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} - 2 \frac{dP}{P} = \frac{dK^\circ}{K^\circ}$$

ce qui donne bien la relation cherchée,

$$\frac{dx_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} + 3 \frac{dx_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} = 0.$$

16 La somme des fractions molaires étant toujours égale à 1,

$$x_{\text{NH}_3} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} = 1,$$

on obtient toujours en différenciant

$$\cancel{dx_{\text{NH}_3}} + dx_{\text{H}_2} + dx_{\text{N}_2} + \underbrace{dx_{\text{O}_2}}_{\text{inerte}} = 0,$$

soit

$$dx_{\text{H}_2} = -dx_{\text{N}_2}.$$

17 En combinant ces deux relations, on a directement

$$\frac{dx_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 3 \frac{dx_{\text{N}_2}}{x_{\text{H}_2}} = 0$$

et comme $dx_{N_2} \neq 0$, on en déduit que la fraction molaire en ammoniac à l'équilibre est maximale si

$$\boxed{\frac{1}{x_{N_2}} - \frac{3}{x_{H_2}} = 0.}$$

18 Cette relation se réécrit

$$x_{H_2} = 3x_{N_2} \quad \text{soit} \quad n_{H_2} = 3n_{N_2}.$$

Le bilan de matière permet alors d'écrire

$$n_{H_2}^0 - 3\xi_{\text{éq}} = 3(n_{N_2}^0 - \xi_{\text{éq}})$$

d'où on déduit directement que la fraction molaire en ammoniac est maximale si

$$\boxed{n_{H_2}^0 = 3n_{N_2}^0 \quad \text{donc} \quad k = \frac{n_{H_2}^0}{n_{N_2}^0} = 3.}$$

E - Composition du mélange à l'équilibre

Le tableau d'avancement de la réaction et donné ci-dessous :

	N_2	+	$3 H_2$	=	$2 NH_3$
initial	$n_{N_2}^0 = n$		$n_{H_2}^0 = 3n$		0
équilibre	$n - \xi_{\text{éq}}$		$3n - 3\xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$

19 À partir d'un bilan de matière, on constate que la quantité de matière de dihydrogène ayant réagi est égale à 3ξ , et compte tenu de l'hypothèse de proportions stœchiométriques on a $n_{H_2}^0 = 3n$. Ainsi,

$$\tau = \frac{3\xi}{3n} \quad \text{soit} \quad \boxed{\tau = \frac{\xi}{n}.}$$

20 Compte tenu de la valeur de K° , on peut supposer la transformation peu déplacée : $\xi_{\text{éq}} \ll \xi_{\text{max}} = n$ ou encore $\tau \ll 1$. Le tableau d'avancement prend alors la forme simplifiée ci-dessous, dans laquelle seule la quantité de matière finale en ammoniac ne se simplifie pas par approximation.

	N_2	+	$3 H_2$	=	$2 NH_3$
initial	$n_{N_2}^0 = n$		$n_{H_2}^0 = 3n$		0
équilibre approximé	$n - \xi_{\text{éq}} \simeq n$		$3n - 3\xi_{\text{éq}} \simeq 3n$		$2\xi_{\text{éq}} = 2\tau n$

21 La quantité de matière totale de gaz vaut

$$n_{\text{gaz}} = n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3} + n_{O_2} = (n - \xi) + (3n - 3\xi) + 2\xi + \frac{1}{4}n \simeq \left(4 + \frac{1}{4}\right)n \quad \text{soit} \quad n_{\text{gaz}} \simeq \frac{17}{4}n.$$

Avec ces hypothèses et notations, le quotient de réaction s'écrit

$$Q = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} n_{\text{gaz}}^2 \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2 = \frac{4\tau^2 n^2}{n \times 27n^3} \times \left(\frac{17}{4}\right)^2 n^2 \times \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2 = \frac{289}{108} \tau^2 \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.$$

Enfin, la loi d'action des masses donne, lorsque l'équilibre est atteint,

$$\boxed{\tau = \sqrt{\frac{108}{289} \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^2 K^\circ} = 0,96.}$$

On est très loin de trouver $\tau \ll 1$ comme l'approximation faite le supposait ! Cette approximation n'est donc **clairement pas valable**, il faut revenir à un calcul plus précis.

Dans le cas présent, la mise en défaut de l'approximation de transformation peu déplacée en dépit d'une constante d'équilibre très faible vient des conditions initiales stoéchiométriques.

22 Pour pouvoir procéder à une résolution numérique, il faut exprimer toutes les quantités de matière en fonction de τ :

	N_2	+	3H_2	=	2NH_3
initial	$n_{\text{N}_2}^0 = n$		$n_{\text{H}_2}^0 = 3n$		0
équilibre approximé	$n - \xi_{\text{éq}} = (1 - \tau)n$		$3n - 3\xi_{\text{éq}} = 3(1 - \tau)n$		$2\xi_{\text{éq}} = 2\tau n$

La quantité de matière totale de gaz vaut alors

$$n_{\text{gaz}} = (1 - \tau)n + 3(1 - \tau)n + 2\tau n + \frac{1}{4}n = \frac{17}{4}n - 2\tau n$$

Le quotient de réaction s'écrit alors

$$Q = \frac{4\tau^2 n^2}{(1 - \tau)n \times 27(1 - \tau)^3 n^3} \times \left(\frac{17}{4} - 2\tau\right)^2 n^2 \times \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2 = \frac{4\tau^2}{27(1 - \tau)^4} \left(\frac{17}{4} - 2\tau\right) \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2$$

La loi d'action des masses impose qu'à l'équilibre on ait

$$Q(\tau) = K^\circ$$

ce qui se réécrit sous la forme

$$f(\tau) = Q(\tau) - K^\circ = 0.$$

23 Le taux d'avancement τ est nécessairement compris entre 0 et 1, mais la fonction f n'est pas définie pour $\tau = 1$. On cherchera donc τ dans l'intervalle $[0; 0,999]$, conformément à la précision souhaitée. Le code ci-dessous réalise les calculs voulus :

```

1 P = 300 # sans unité en supposant la division par p0
2 K = 2.76e-5
3
4 def f(tau):
5     return 4 * tau**2 / (27*(1-tau)**4) * (17/4 - 2*tau)**2 / P**2 - K
6
7 tau_min = 0
8 tau_max = .999
9
10 while np.abs(tau_max - tau_min) > .001:
11     tau_med = .5*(tau_max + tau_min) # milieu de l'intervalle
12     if f(tau_med) == 0:
13         break # on sort de la boucle car on a trouvé la racine
14     elif f(tau_min)*f(tau_med) < 0: # f s'annule entre tau_min et
15         tau_max = tau_med # on restreint donc l'intervalle sur la
16         droite
17     else:
18         tau_min = tau_med # sinon, on restreint l'intervalle sur la
19         gauche

```

24 Le code ci-dessus renvoie $\tau = 0,413$, ce qui confirme que l'approximation peu déplacée n'était pas valable ... et cette a le bon goût d'être cohérente avec les courbes données par l'énoncé !