

## 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  $A = 5.54 \times 10^3$  K. C'est donc que  $-\frac{\Delta_r H^0}{R} = A = 5.54 \times 10^3$  K, et on en déduit

$$\Delta_r H^0 = -A \times R = -46.1 \text{ kJ/mol.}$$

- 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 - 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	$4n_0$
$\xi$	$n_0 - \xi = n_0(1 - \alpha)$	$3n_0 - 3\xi = 3n_0(1 - \alpha)$	$2\xi = 2n_0\alpha$	$4n_0 - 2\xi = 2n_0(2 - \alpha)$
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  $\xi = \xi_{\text{éq}}$  et  $\alpha = \alpha_{\text{thermo}}$ , car on est à l'équilibre (pas de phases condensées).

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

Pour calculer  $\alpha_{\text{thermo}}$ , 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 :

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

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

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

Pour une température  $T$  donnée on trouve la valeur de  $K^0(T)$  (dans une table de données ou par un autre calcul), et pour une pression donnée  $p_{\text{tot}}$ , on a une équation en  $\alpha_{\text{thermo}}$  qu'il faut résoudre numériquement. On obtient ainsi, pour chaque couple  $(T, p_{\text{tot}})$ , la valeur de  $\alpha_{\text{thermo}}$ .

- 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  $n_{\text{tot gaz}}$ , 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.