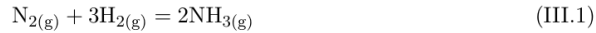


Réaction en phase gazeuse

Nous étudions la réaction de formation (**synthèse**) de la molécule d'ammoniac à partir du dihydrogène et du diazote.

L'équation bilan de la synthèse est :



Les données thermodynamiques utiles sont, à 298 K :

	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{NH}_{3(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	0	0	-46,3
$S_m^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	191,5	130,6	192,3

Dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -92600 + 198,7 \cdot T \text{ en J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ avec } T \text{ en K} \quad (\text{III.2})$$

On effectue une transformation monotherme monobare à $T = 450 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$. La composition initiale du mélange est : 1 mol de N_2 , 1 mol de H_2 et 3 mol de NH_3 . La réaction va-t-elle se produire, et si oui dans quel sens ? Pour répondre à cette question, il faut suivre les étapes ci-dessous.

1.

Équilibre

1. Constante d'équilibre : $K^\circ(T=450\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T=450\text{K})}{RT}\right) = 2,34$

2. Quotient réactionnel initial :

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 \cdot p^2}{p_0^2} \cdot \frac{p_0}{x_{\text{N}_2} p} \cdot \frac{p_0^3}{x_{\text{H}_2}^3 p^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 p_0^2}{x_{\text{H}_2}^3 x_{\text{N}_2} p^3} = 225$$

0,2 0,2

3. Les comparer :

$$Q > K^\circ(T=450\text{K}) \Rightarrow \text{une évolution dans le sens inverse}$$

⚠ C.I. sont importantes !
conditions initiales

2.

État d'équilibre

Partons d'un mélange qui ne contient pas de NH_3 au départ, mais une mole de H_2 et une mole de N_2 . Le quotient réactionnel initial est nul, donc la réaction évolue nécessairement dans le sens de formation de NH_3 . Nous choisissons une pression de travail de 1 bar et une température de 450 K.

Quel est l'état final d'évolution ?

Ⓢ Un état d'équilibre est possible ? $\Leftrightarrow \exists \xi_{\text{eq}} \cdot Q(\xi_{\text{eq}}) = K^\circ$

(1) tableau d'avancement	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{NH}_{3(g)}$	tot	
(2) Vérifier	init	1	1	0	2
	avancement	$1 - \xi$	$1 - 3\xi$	2ξ	$2 - 2\xi$

$$Q_{\text{eq}} = \frac{(2\xi_{\text{eq}})^2 (2 - 2\xi_{\text{eq}})^2}{(1 - \xi_{\text{eq}})(1 - 3\xi_{\text{eq}})^3} = K^\circ \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = 0,158 \text{ mol}$$

Le rendement de l'opération : $\rho = \frac{n_{\text{NH}_3, \text{eq}}}{n_{\text{NH}_3, \text{max}}} = \frac{0,158}{1/3} = 0,48$

3. Influence de la pression

Si on travaille à une pression P , le quotient réactionnel est :

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} \frac{P^{\circ 2}}{P^2} \quad (\text{III.7})$$

La valeur d'équilibre du quotient des fractions molaires :

$$Q_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} = \underbrace{K^\circ(T)}_{\text{supposée et}} \times \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 \quad (\text{III.8})$$

À haute pression, le quotient des fractions molaires sera plus élevé, on formera davantage de NH_3 .

$$P = 50 \text{ bar}, \quad \xi_{\text{eq}} = 0,314, \quad \rho = 0,94 \text{ meilleur!}$$

Généralisation :

Les réactions avec diminution de la quantité de gaz sont favorisées dans le sens direct à haute pression.
Les réactions avec augmentation de la quantité de gaz sont favorisées dans le sens direct à basse pression.

4 Influence de la température

La température influence $K^\circ(T)$, en général :

Les réactions endothermiques sont favorisées dans le sens direct par une élévation de température.
Les réactions exothermiques sont favorisées dans le sens direct par une diminution de température.

Sachant que $\Delta_f H_{\text{NH}_3}^\circ < 0$, c'est une réaction exothermique, elle est favorisée à basse température.

$$T = \cancel{400\text{K}} \quad 300\text{K} \Rightarrow K^\circ(T=300\text{K}) = 5,5 \times 10^5$$

À la pression de 1 bar, avec le même mélange que précédemment, nous obtenons :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{16\xi_{\text{eq}}^2 (1 - \xi_{\text{eq}})^2}{(1 - 3\xi_{\text{eq}})^3} = 5,5 \times 10^5 \quad (\text{III.12})$$

On calcule alors numériquement :

$$\xi_{\text{eq}} = 0,329 \text{ mol}, \quad \rho = \frac{0,329}{1/3} = 0,987 \quad (\text{III.13})$$

5 Influence des quantités

Généralisation :

La quantité du produit obtenu est maximale pour un mélange initial stoechiométrique.

Nous allons chercher, à température et pression données, quelle est la proportion optimale de produits dans l'état initial.

Supposons que l'on ait initialement des quantités $n_0 \gamma$ de N_2 et $n_0(1 - \gamma)$ de H_2 . L'avancement d'équilibre sera donné par la relation :

$$\frac{(2\xi_{\text{eq}})^2 (n_0 - 2\xi_{\text{eq}})^2}{(n_0 \gamma - \xi_{\text{eq}}) ((1 - \gamma) n_0 - 3\xi_{\text{eq}})^3} = K^\circ(T) \times \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 \quad (\text{III.14})$$

On peut introduire l'avancement normalisé :

$$\alpha_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0} \quad (\text{III.15})$$

Celui-ci vérifie :

$$\frac{(2\alpha_{\text{éq}})^2 (1 - 2\alpha_{\text{éq}})^2}{(\gamma - \alpha_{\text{éq}}) (1 - \gamma - 3\alpha_{\text{éq}})^3} = K^\circ(T) \times \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 \quad (\text{III.16})$$

On a donc une relation implicite entre $\alpha_{\text{éq}}$ et γ de la forme $f(\gamma, \alpha_{\text{éq}}) = \text{cte}$, qui entraîne :

$$\frac{d\alpha_{\text{éq}}}{d\gamma} = - \frac{\partial f / \partial \gamma}{\partial f / \partial \alpha_{\text{éq}}} \quad (\text{III.17})$$

On aura un extremum de $\alpha_{\text{éq}}$ lorsque $\frac{\partial f}{\partial \gamma} = 0$. S'il n'y en a qu'un, cet extremum est nécessairement un maximum car $\alpha_{\text{éq}}(0) = \alpha_{\text{éq}}(1) = 0$ et $\alpha_{\text{éq}} > 0$.

Il est plus simple de travailler avec le logarithme du quotient réactionnel :

$$\ln \frac{(2\alpha_{\text{éq}})^2 (1 - 2\alpha_{\text{éq}})^2}{(\gamma - \alpha_{\text{éq}}) (1 - \gamma - 3\alpha_{\text{éq}})^3} = \text{cte} \quad (\text{III.18})$$

On aura donc un extremum si :

$$-\frac{1}{(\gamma - \alpha_{\text{éq}})} + \frac{3}{(1 - \gamma - 3\alpha_{\text{éq}})} = 0 \quad (\text{III.19})$$

Donc, à l'optimum :

$$\gamma_{\text{opt}} = \frac{1}{4} \quad (\text{III.20})$$

La quantité de NH_3 produite par rapport à la quantité de matière totale initiale sera donc maximale lorsque :

$$\frac{n_{\text{H}_2, \text{ini}}}{n_{\text{N}_2, \text{ini}}} = \frac{3}{1} \quad (\text{III.21})$$

La quantité totale est influencée par la présence d'un gaz supplémentaire, même si il ne participe dans la réaction.

Par exemple, supposons que, pour une quantité initiale n_1 en N_2 , n_2 en H_2 , on ait en plus une quantité n_3 de gaz inerte. À l'équilibre :

$$\frac{(2\xi_{\text{éq}})^2 (n_1 + n_2 + n_3 - \xi_{\text{éq}})}{(n_1 - \xi_{\text{éq}}) (n_2 - \gamma - 3\xi_{\text{éq}})^3} = K^\circ(T) \times \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 \quad (\text{III.22})$$

La quantité de NH_3 produite sera-t-elle plus grande ou plus petite que celle que l'on obtiendrait avec $n_3 = 0$?

L'avancement sera-t-il plus grand que celui que l'on aurait avec de l'azote pur, soit $\xi_{\text{éq},0}$ vérifiant :

$$\frac{(2\xi_{\text{éq},0})^2 (n_1 + n_2 - \xi_{\text{éq},0})}{(n_1 - \xi_{\text{éq},0}) (n_2 - \gamma - 3\xi_{\text{éq},0})^3} = K^\circ(T) \times \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 \quad (\text{III.23})$$

Plutôt que de nous livrer à un calcul compliqué, faisons le raisonnement suivant. Supposons que l'on parte d'un mélange initial d'équilibre sans gaz inerte et rajoutons la quantité n_3 de gaz inerte en gardant la pression constante. Le système n'est plus à l'équilibre, et le quotient réactionnel est alors :

$$\frac{(2\xi_{\text{éq},0})^2 (n_1 + n_2 - \xi_{\text{éq},0})}{(n_1 - \xi_{\text{éq},0}) (n_2 - \gamma - 3\xi_{\text{éq},0})^3} \quad (\text{III.24})$$

Ce quotient est clairement plus grand que $K^\circ(T) \times \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2$: la réaction va évoluer dans le sens

indirect, qui diminue la quantité de NH_3 . L'ajout de gaz inerte (à pression constante) est donc défavorable.

6
influence d'un
gaz inerte

$Q > K^\circ(T)$, sens indirect

En général :

On a intérêt à travailler avec un mélange de gaz stoechiométrique, sans gaz inerte.