/31 E1 Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac $NH_3(g)$ est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères.

En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes. La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé HaberBosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :

$$N_{2\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)} = 2\,NH_{3\,(g)} \qquad K°(723\,\mathrm{K}) = 2{,}8 \times 10^{-5}$$

Cette transformation chimique étant lente, on utilise un catalyseur à base de fer pour l'accélérer.

Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale $P = 300P°$ et à une température T de 723 K.

On notera n_0 la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur.

/5 1 Réaliser un tableau d'avancement pour les lignes initiales et intermédiaires. Laissez la ligne équilibre vide pour la compléter après.

Réponse

On dresse le tableau d'avancement :

Équation 1+1		$N_{2(g)}$	+ $3H_{2(g)}$	= $2NH_{3(g)}$	$n_{tot,gaz}$ 1	
Initial	$\xi = 0$	n_0	$3n_0$	0	$4n_0$	1
Interm.	ξ	$n_0 - \xi$	$3n_0 - 3\xi$	2ξ	$4n_0 - 2\xi$	1
Équilib.	ξ	$n_0(1-\rho)$	$3n_0(1-\rho)$	$2\rho n_0$	$2n_0(2-\rho)$	+1 Q2

/4 2 Rappeler la définition du rendement. Exprimer le rendement à l'équilibre ρ de la synthèse en fonction de n_0 et ξ_{eq}. En déduire les expressions des quantités de matière en fonction de n_0 et ρ en complétant le tableau précédent.

Réponse

On cherche ξ_{max} : les réactifs étant introduits dans les proportions stœchiométriques, on trouve ξ_{max} à partir de l'un des deux réactifs :

$$n_0 - \xi_{max} = 0 \Leftrightarrow \boxed{\xi_{max} \overset{1}{=} n_0}$$

Ainsi,

$$\rho \overset{1}{=} \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}} \Leftrightarrow \boxed{\rho \overset{1}{=} \frac{\xi_{eq}}{n_0}}$$

d'où la dernière ligne du tableau précédent.

/5 3 Donner la définition du quotient réactionnel pour cette équation. Relier alors la constante d'équilibre $K°$ aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard $P°$.

Réponse

$$Q_r \overset{1}{=} \frac{a(NH_3)^2}{a(N_2)a(H_2)^3}$$

$$K° \overset{1}{=} Q_{r,eq}$$

$$\Rightarrow K° \overset{1}{=} \frac{a(NH_3)_{eq}^2}{a(N_2)_{eq}a(H_2)_{eq}^3}$$

$$a(X_{(g)}) \overset{1}{=} \frac{P_X}{P°}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K° \overset{1}{=} \frac{P(NH_3)_{eq}^2(P°)^2}{P(N_2)_{eq}P(H_2)_{eq}^3}}$$

/2 4 Relier la constante d'équilibre $K°$ aux quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, à la quantité de matière totale à l'équilibre n_{tot}, à la pression totale P et à la pression standard $P°$.

Réponse

Loi de DALTON :

$$P(\mathrm{NH_3})_{\mathrm{eq}} \overset{1}{=} \frac{n(\mathrm{NH_3})_{\mathrm{eq}}}{n_{\mathrm{tot}}} \times P$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K^\circ \overset{1}{=} \frac{n(\mathrm{NH_3})_{\mathrm{eq}}^2 n_{\mathrm{tot}}^2}{n(\mathrm{N_2})_{\mathrm{eq}} n(\mathrm{H_2})_{\mathrm{eq}}^3} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2}$$

/2 5 En déduire alors la relation entre K°, ρ, P et P°.

Réponse

On injecte les expressions des quantités de matière à l'équilibre :

$$K^\circ \overset{1}{=} \frac{(2n_0\rho)^2\,(2n_0(2-\rho))^2}{n_0(1-\rho)\times(3n_0(1-\rho))^3} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K^\circ \overset{1}{=} \frac{16\rho^2(2-\rho)^2}{27(1-\rho)^4} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2}$$

/10 6 Montrer que ρ est solution d'un polynôme de degré 2, de la forme

$$C\rho^2 - 2C\rho + C - 4 = 0$$

avec C une constante à exprimer en fonction de K° **uniquement**. Donner alors l'expression analytique de ρ en fonction de C. Application numérique.

Réponse

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

$\sqrt{(\cdot)}$

$$\Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} \overset{1}{=} \frac{4\rho(2-\rho)}{3\sqrt{3}(1-\rho)^2}\,\underbrace{\frac{P^\circ}{P}}_{=1/300}$$

On rassemble

$$\Leftrightarrow 300\sqrt{K^\circ}\cdot 3\sqrt{3}(1-\rho)^2 \overset{1}{=} 4\rho(2-\rho)$$

On développe

$$\Leftrightarrow 900\sqrt{3K^\circ}(1-2\rho+\rho^2) \overset{1}{=} 8\rho - 4\rho^2$$

On factorise

$$\Leftrightarrow \rho^2(900\sqrt{3K^\circ}+4) - 2\rho(900\sqrt{3K^\circ}+4) + 900\sqrt{3K^\circ} \overset{1}{=} 0$$

On identifie

$$\Leftrightarrow \boxed{C\rho^2 - 2C\rho + C - 4 = 0} \quad \text{avec} \quad \boxed{C \overset{1}{=} 900\sqrt{3K^\circ}+4}$$

$$\Rightarrow \Delta = 4C^2 - 4C(C-4)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Delta \overset{1}{=} 16C}$$

soit $\rho_\pm \overset{1}{=} \dfrac{2C \pm 4\sqrt{C}}{2C}$

$$\Leftrightarrow \boxed{\rho_\pm \overset{1}{=} 1 \pm \frac{2}{\sqrt{C}}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C = 900\sqrt{3K^\circ}+4 \\ K^\circ = 2{,}8\times 10^{-5} \end{cases}$$

A.N. : $\underline{\rho_+ = 1{,}57}$ ou (1) $\underline{\rho_- = 0{,}43}$

Le rendement ne pouvant être supérieur à 1, on obtient alors $\boxed{\rho = 0{,}43}$ (1)

/3 7 Partant d'un état d'équilibre, on diminue la pression totale P à température constante. Comment évolue le rendement ρ ?

Réponse

En diminuant P, on augmente le quotient réactionnel (1) par rapport à une situation d'équilibre où $Q = K^\circ$. La température étant constante, la constante d'équilibre reste la même (1). Donc $Q > K^\circ$, donc la réaction évolue dans le sens indirect ce qui a pour effet de diminuer le rendement. (1)
