

Problème IV : Etude thermodynamique de la synthèse de l'ammoniac

Données :

Les différents constituants dont il sera question dans ce problème sont des gaz parfaits.

- L'enthalpie standard de formation de l'ammoniac : $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ est supposée constante dans le domaine de température considéré.

- Pour l'équilibre : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

$K_p = 5,2 \cdot 10^{-5}$ à 450°C , les pressions étant exprimées en atmosphère.

- La constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Le volume molaire d'un gaz parfait aux conditions standards de températures et de pression est de 22,4 litres.
- 1 atmosphère = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

I Généralités :

I-1 Calculer la variance de cet équilibre. Conclure.

I-2 On part d'ammoniac pur ; déterminer les paramètres dont dépend la composition du mélange à l'équilibre.

II Etude de la synthèse de l'ammoniac :

II-1 Influence des proportions.

Soit un mélange contenant un nombre de moles total a d'azote et d'hydrogène avec une fraction molaire x en azote.

Soit $2ay$ le nombre de moles d'ammoniac à l'équilibre ; donner la relation existant entre x et y .

Déterminer les proportions d'azote et d'hydrogène au départ pour que le nombre de moles d'ammoniac soit maximal à l'équilibre. En déduire que, dans ces conditions, la fraction molaire de l'ammoniac est également maximale.

II-2 On se place dans les *proportions stœchiométriques* d'azote et d'hydrogène.

II-2a On mélange 0,1 mole d'azote et 0,3 mole d'hydrogène dans un récipient de volume égal à 0,1 L à une température de 450°C maintenue constante.

Déterminer le nombre de moles et la pression de chacune des espèces chimiques présentes à l'équilibre.

Problème

II-2b On mélange 0,1 mole d'azote et 0,3 mole d'hydrogène à une température de 450°C et à une pression 300 atm maintenues constantes. Déterminer le nombre de moles et la pression partielle de chacune des espèces chimiques présentes à l'équilibre.

II-3 Influence de la pression totale.

La réaction de synthèse est effectuée à 450°C et dans les proportions stœchiométriques ; la pression est maintenue constante.

On définit le rendement de la réaction par le degré d'avancement α de la réaction de synthèse.

Ecrire la relation liant α , K_p et la pression totale P .

Etudier les variations du rendement avec la pression. Commenter.

Application numérique : Calculer α pour $P = 1$ atm et pour $P = 300$ atm.

II-4 Influence de la température.

II-4a Déterminer le sens de variation de K_p avec la température.

II-4b La pression est maintenue constante, le mélange d'azote et d'hydrogène est dans les proportions stœchiométriques.

Déterminer comment varie le rendement avec K_p . Conclure.

III- Déplacement d'équilibre.

III-1 On se place dans le cas décrit en **II-2a** ; l'équilibre étant réalisé, on ajoute de l'argon en maintenant le volume constant. Montrer comment évolue la réaction.

III-2 On se place dans le cas décrit en **II-2b** ; l'équilibre étant réalisé, on ajoute de l'argon en maintenant la pression constante. Déterminer dans quel sens se déplace l'équilibre.

III-3 La température est maintenue constante. L'équilibre est réalisé dans un récipient de volume constant. Dans ces conditions, à l'équilibre, la pression totale du mélange est P_0 et la pression partielle de l'azote P_{0N_2} .

A ce récipient on accole un autre de même volume contenant de l'azote pur à la pression P_0 ; on escamote la cloison existant entre les deux récipients.

III-3a Peut-on dire, a priori, dans quel sens se déplace l'équilibre ?

III-3b Ecrire la relation entre P_0 et P_{0N_2} qui permet d'en décider.

Application numérique : on se place dans le cas de l'équilibre défini en **II-2a** ; que se passe-t-il ?