

### **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  $450^\circ\text{C}$ , 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  $450^\circ\text{C}$  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  $\alpha$  de la réaction de synthèse.

Ecrire la relation liant  $\alpha$ ,  $K_p$  et la pression totale  $P$ .

Etudier les variations du rendement avec la pression. Commenter.

**Application numérique** : Calculer  $\alpha$  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 ?