

Devoir maison n° 6

Ce devoir est composé :

- D'un problème classique que je recommande à tous
- De deux exercices qui permettent d'aborder des notions complémentaires

Si vous souhaitez comprendre pourquoi la synthèse de l'ammoniac traitée dans le problème est l'une des plus grandes découvertes du siècle dernier (c'est pour cela qu'on interroge si souvent dessus), je vous recommande de regarder la vidéo que j'ai réalisée sur le sujet.

Attendez-vous à découvrir une chimie pour le meilleur et pour le pire ...

[Nitrate d'ammonium : un explosif dans votre assiette ?](#)



Extrait d'épreuve de Chimie PC D'après e3a 2016

L'usage des calculatrices est autorisé.

AUTOUR DE L'AMMONIAC ET DE L'ION AMMONIUM

A / ETUDE DE LA SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'AMMONIAC

La synthèse de l'ammoniac NH_3 , au même titre que la synthèse de l'acide sulfurique, est un des procédés catalytiques les plus importants dans l'industrie chimique. À la base de l'industrie des engrais azotés, elle assure l'autosuffisance en céréales de nombreux pays. En 1909, Haber découvre l'effet catalytique du fer sur la réaction entre le diazote N_2 et le dihydrogène H_2 :



Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé est industrialisé. En 1920, un réacteur produisant 15 mille tonnes d'ammoniac par an est mis en service. Aujourd'hui, 100 millions de tonnes d'ammoniac sont produites par an par ce procédé : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, la température est fixée entre 640 K et 800 K ; la pression est choisie entre $8 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ et $3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$.

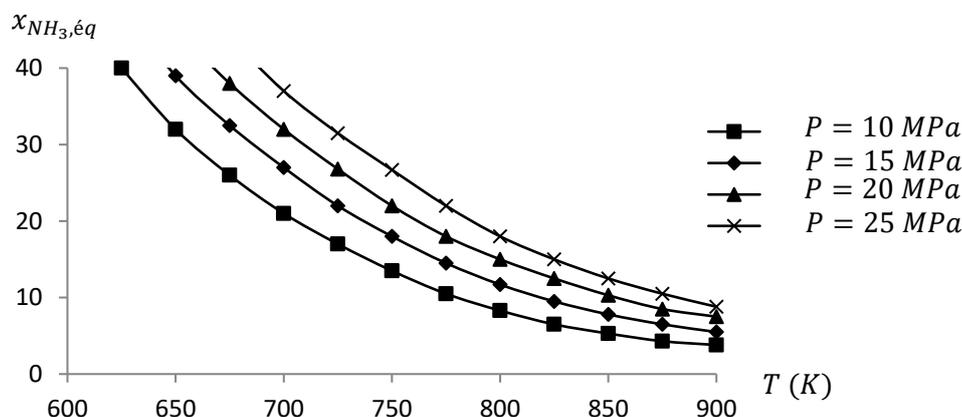
- A1.** En justifiant soigneusement la réponse, déterminer la variance d'un système en phase gaz soumis à l'équilibre (1). On tiendra compte du fait que le diazote et le dihydrogène sont introduits initialement dans des proportions stœchiométriques.

Influence de la température T et de la pression P sur la composition à l'équilibre

L'objectif de la synthèse est d'optimiser la fraction molaire en ammoniac x_{NH_3} à la sortie du réacteur.

On envisage dans un premier temps la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du réacteur. Le milieu réactionnel ne contient initialement que du diazote et du dihydrogène en proportions stœchiométriques.

DOCUMENT 1 – FRACTION MOLAIRES D'AMMONIAC A LA SORTIE DU REACTEUR



- A2.** Indiquer à partir des courbes comment semble évoluer la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ lorsque la température augmente. Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.
- A3.** Indiquer à partir des courbes si une augmentation isotherme de la pression constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

On se propose de justifier ce résultat. Pour cela, on envisage un système initialement à l'équilibre thermodynamique, à la température T , à la pression P , contenant du diazote $N_{2(g)}$, du dihydrogène $H_{2(g)}$ et de l'ammoniac $NH_{3(g)}$. Sans modifier la composition du système, on élève la pression de façon isotherme.

- A4.** Exprimer le quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre (1) en fonction des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale n_{tot} , de la pression P et de la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
- A5.** Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à l'équilibre (1) avant perturbation de la pression.
- A6.** Indiquer en justifiant la réponse comment évolue le quotient de réaction Q_r après élévation de la pression. Vérifier alors la réponse donnée à la question **A3.**

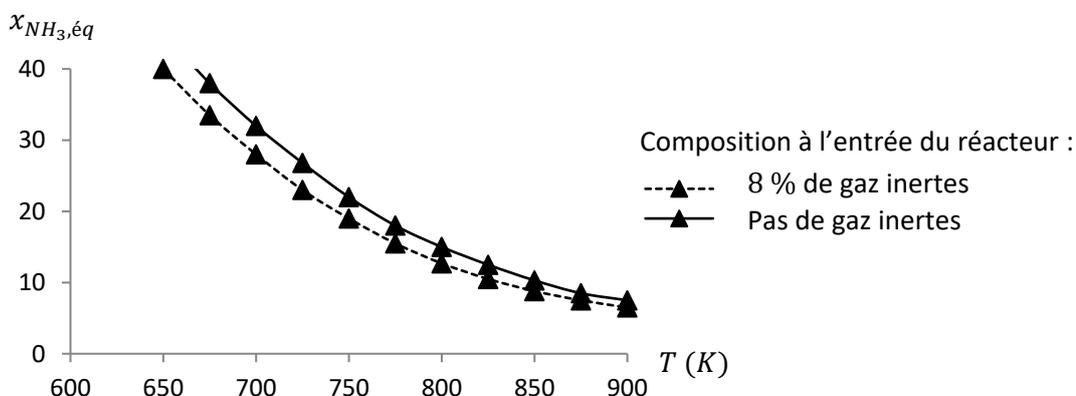
Influence de la présence de gaz inertes

En réalité, d'autres constituants peuvent intervenir dans la composition du mélange réactionnel initialement introduit dans le réacteur. Les traces de méthane viennent du gaz utilisés lors de la production de dihydrogène par reformage. Les traces d'argon sont issues de l'air dont provient le diazote.

DOCUMENT 2 – COMPOSITION TYPIQUE DU GAZ DE SYNTHÈSE A L'ENTRÉE DU REACTEUR

Dihydrogène $H_{2(g)}$	$x_{H_2} = 0,69$
Diazote $N_{2(g)}$	$x_{N_2} = 0,23$
Argon $Ar_{(g)}$	$x_{Ar} = 0,02$
Méthane $CH_{4(g)}$	$x_{CH_4} = 0,06$

DOCUMENT 3 – FRACTION MOLAIRE D'AMMONIAC A LA SORTIE DU REACTEUR A $P = 20 \text{ MPa}$



- A7.** Indiquer à partir des courbes si la présence de gaz inertes constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

- A8.** Par un raisonnement analogue à celui mené sur la pression, étudier l'influence – à température et pression constantes – de l'introduction d'un gaz inerte sur la réaction (1).

Choix de la température T

La synthèse de l'ammoniac est réalisée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent à pression constante $P = 20 \text{ MPa}$. Pour deux valeurs du temps de passage du mélange réactionnel à travers le réacteur, on détermine expérimentalement le taux d'avancement τ de la réaction (1) à différentes valeurs de la température T .

DOCUMENT 4 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

- Temps de passage très grand :

$T(K)$	600	650	700	750	800	850
τ	0,72	0,60	0,48	0,36	0,26	0,19

- Temps de passage court :

$T(K)$	600	650	700	750	800	850
τ	0,21	0,32	0,38	0,31	0,25	0,19

- A9.** Interpréter de façon détaillée ces observations.

Structure du réacteur

DONNEES :

- Enthalpie standard de formation de l'ammoniac gazeux à $T_0 = 640 \text{ K}$:

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_{3(g)}, T_0) = -23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Capacités thermiques molaires standard à pression constante :

$$C_P^\circ(\text{N}_{2(g)}) = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_P^\circ(\text{H}_{2(g)}) = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

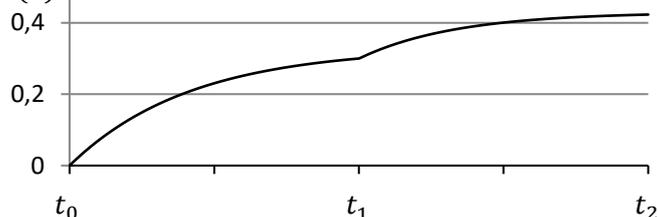
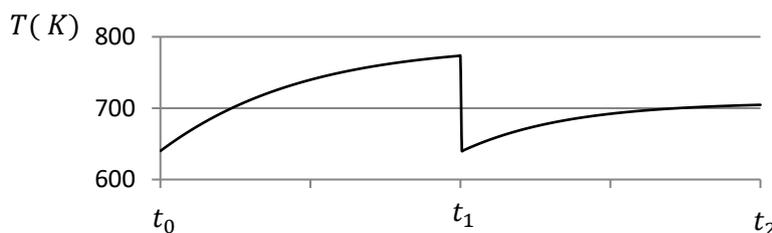
$$C_P^\circ(\text{NH}_{3(g)}) = 37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Dans la synthèse industrielle de l'ammoniac, la réaction entre le dihydrogène et le diazote a lieu au sein de compartiments du réacteur appelés lits fluidisés. On cherche à comprendre l'intérêt d'utiliser un réacteur constitué de deux lits fluidisés séparés par un échangeur froid (c'est-à-dire un système de refroidissement) plutôt qu'un réacteur constitué d'un unique lit fluidisé. Les transformations sont supposées isobares et adiabatiques dans chacun des deux lits fluidisés.

On ne prendra pas en compte dans la suite la présence de gaz inertes dans le milieu réactionnel : le mélange initial ne contient initialement que du diazote $\text{N}_{2(g)}$ et du dihydrogène $\text{H}_{2(g)}$ en proportions stœchiométriques à la pression $P = 20 \text{ MPa}$, à la température $T_0 = 640 \text{ K}$. Le milieu réactionnel – qui constitue un système supposé fermé – est introduit à l'instant t_0 dans le premier lit fluidisé où la température T s'élève au fur et à mesure que la réaction a lieu ; à un instant t_1 , le mélange obtenu après réaction est brutalement refroidi dans l'échangeur froid jusqu'à la température $T'_1 = 640 \text{ K}$ et aussitôt transféré dans le second lit fluidisé dont il est extrait à l'instant t_2 .

DOCUMENT 5 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT τ DE LA REACTION ET DE LA TEMPERATURE T Taux d'avancement τ

de la réaction (1)

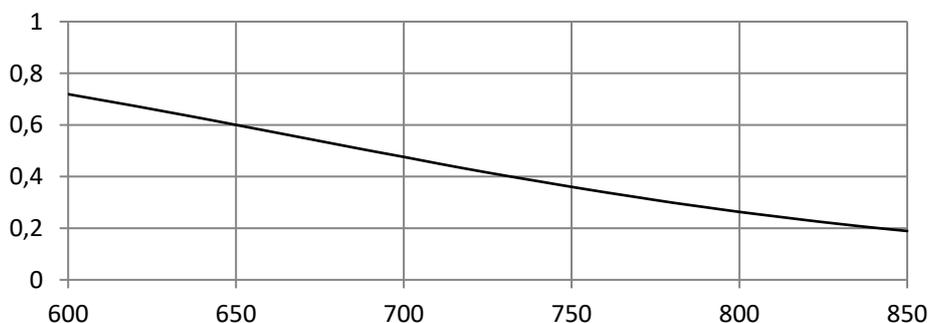
Temps écoulé
depuis l'introduction
des réactifsTemps écoulé
depuis l'introduction
des réactifs

A10. Indiquer – en justifiant la réponse – quelles sont les valeurs des enthalpies standard de formation du diazote gazeux et du dihydrogène gazeux à la température T_0 . En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température T_0 .

On laisse la réaction se produire dans le premier lit fluidisé jusqu'à l'instant t_1 pour lequel le taux d'avancement de la réaction est égal à $\tau = 0,30$.

A11. Déterminer – en justifiant soigneusement le calcul – la température finale T_1 atteinte par le milieu réactionnel à la sortie du premier lit fluidisé, avant refroidissement (on décomposera la transformation réelle en une évolution de la composition à température constante suivie d'une évolution de la température à composition constante). Comparer à la valeur lue sur la courbe.

Connaissant l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température, on détermine l'évolution du taux d'avancement maximal τ_{max} de la réaction (1) en fonction de la température.

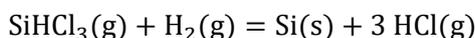
DOCUMENT 6 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT MAXIMAL τ_{max} EN FONCTION DE LA TEMPERATURE τ_{max}  $T(K)$

A12. Indiquer si la réaction dans le premier lit fluidisé est terminée à l'instant t_1 . En déduire l'intérêt de refroidir le milieu réactionnel avant de l'introduire dans le second lit fluidisé.

Thermodynamique : exercices complémentaires

Exercice n° 1 : Réduction du trichlorosilane en présence de dihydrogène

À 1000 °C, le trichlorosilane ultra-pur est réduit par l'hydrogène suivant la réaction :



Le silicium ultra-pur, produit par cette réaction, est déposé sur un barreau de silicium.

1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à 298 K.
2. Donner l'expression numérique de la capacité calorifique standard de réaction à pression constante $\Delta_r C_p^0(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{p,i}^0$ (Les ν_i désignent les coefficients stœchiométriques algébriques) en fonction de la température T en Kelvin. Indiquer les unités de a, b et c.
3. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à 1000 °C. On fournit les relations suivantes :

$$\frac{d \Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0 \quad \text{et} \quad \frac{d \Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$$

4. Calculer l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre de la réaction à 1000 °C.
5. Établir l'expression du quotient réactionnel en fonction des pressions partielles des différents gaz présents.
6. Établir l'expression de la constante d'équilibre en fonction du coefficient de dissociation α de $\text{SiHCl}_3(\text{g})$ à l'équilibre, de β (rapport du nombre de mole initial de dihydrogène H_2 sur le nombre initial de SiHCl_3 , $\beta \gg 1$) et de la pression totale P.
7. Estimer la valeur du coefficient de dissociation α à l'équilibre pour :
 - a. $P = 1$ bar et $\beta = 1$;
 - b. $P = 1$ bar et $\beta = 10$;
 - c. $P = 0,1$ bar et $\beta = 1$.
8. Commenter ces résultats.

Données :

Composés	$\Delta_f H^0$ (kJ. mol ⁻¹)	S° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	a	b. 10 ³	c. 10 ⁵
HCl _(g)	- 92,0	186,6	26,2	5,2	1,3
H _{2(g)}		130,5	27,3	3,3	0,5
SiHCl _{3(g)}	-488,6	312,9	95,3	6,0	- 19,9
Si _(s)		18,8	24,0	2,6	- 4,2

Capacités thermiques molaires standard à pression constante :

$$C_{p,m}^0 \text{ (J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = a + bT + cT^{-2}$$

La température T est exprimée en Kelvin.

Exercice n° 2 : Solution réelle d'acide chlorhydrique

1. Dans une solution ionique concentrée, on observe de forts écarts à l'idéalité, pourquoi ?
2. À l'aide du document ci-dessous, calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol. L^{-1} .

Document : Prise en compte de la non idéalité

Dans le cas non idéal, l'activité d'un soluté s'écrit en tenant compte d'un coefficient d'activité γ : $a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$

Le coefficient d'activité d'un ion est alors donné par la relation de Debye et Hückel :

$$\log(\gamma) = -0,509 \sqrt{I} \quad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{\text{ion}} z_i^2 C_i$$

Où I est la force ionique du milieu, z_i la charge formelle de l'ion i et C_i sa concentration molaire.

Correction DM n° 6

Problème

La correction de ce problème de concours est détaillée dans la vidéo ci-dessous. Il va de soi que la correction ne doit être utilisée qu'une fois que vous avez cherché le problème.

[Correction du problème](#)



Exercice n° 1 : Réduction du trichlorosilane en présence de dihydrogène

1. La loi de Hess donne $\Delta_r H^\circ(298) = 212,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ(298) = 135,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

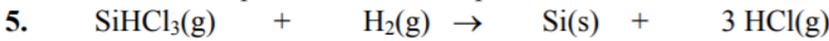
2. Les lois de Kirchhoff donnent $d(\Delta_r H^\circ)/dT = \Delta_r C_p^\circ$ et $d(\Delta_r S^\circ)/dT = \Delta_r C_p^\circ/T$. On obtient

$$\Delta_r C_p^\circ = -20,0 + 8,9 \cdot 10^{-3} T + 19,1 \cdot 10^{-5} T^2$$

et en intégrant $\Delta_r H^\circ(1273) = 199,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ(1273) = 125,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

3. $\Delta_r G^\circ(1273) = \Delta_r H^\circ(1273) - 1273 \cdot \Delta_r S^\circ(1273) = 40,79 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} = -R \cdot T \cdot \ln K^\circ(1273)$, ce qui donne $K^\circ = 21,19 \cdot 10^{-3}$, valeur faible rendant la réaction limitée.

4. Par définition, $\Pi = P(\text{HCl})^3 / (P(\text{H}_2) \cdot P(\text{SiHCl}_3) \cdot P^\circ)$. Au départ, $P(\text{HCl}) = 0$ donc Π est nul au départ. On a donc $\Pi < K^\circ$, ce qui rend la réaction possible.



$$\text{E.I.} \quad 1 \quad \quad \beta \quad \quad 0 \quad \quad 0 \quad \quad n_{\text{gaz}} = 1 + \beta$$

$$\text{E.E.} \quad 1 - \alpha \quad \quad \beta - \alpha \quad \quad \alpha \quad \quad 3\alpha \quad \quad n_{\text{gaz}} = 1 + \beta + \alpha.$$

Pour chaque constituant gazeux, $P_i = (n_i/n_{\text{gaz}}) \cdot P_T$, ce qui conduit à $K^\circ = \frac{(3\alpha)^3}{(1-\alpha)(\beta-\alpha)(1+\alpha+\beta)} \frac{P_T}{P^\circ}$

6. Comme $K^\circ \ll 1$, on aura $\alpha \approx 0$, d'où $K^\circ = \frac{(3\alpha)^3}{(1-\alpha)(1-\alpha)(1+1+\alpha)} \frac{P^\circ}{P^\circ} \approx \frac{(3\alpha)^3}{(2+\alpha)} \frac{P^\circ}{P^\circ}$, ce qui donne $\alpha \approx$

0,116, soit $\alpha = 0,12$ (La résolution exacte donne $\alpha = 0,114$).

On obtient $P(\text{HCl}) \approx 0,164 \text{ bar}$ et $P(\text{SiHCl}_3) = P(\text{H}_2) \approx 0,418 \text{ bar}$.

7. Ajouter du dihydrogène conduit, si la loi de LE CHATELIER est satisfaite, à un déplacement dans le sens de la disparition du dihydrogène, déplaçant l'équilibre vers la droite et augmentant donc la valeur de α . Mais cette situation correspond au seul cas où le qualitatif ne peut être certain. D'une façon exacte, si on

ajoute, à T et P fixés, du H_2 , il faut que $-\frac{\sum v_{\text{gaz}}}{n_{\text{Total gaz}}} \ln(H_2) \cdot d\xi > 0$. Ici, $v(\text{H}_2) = -1$ et

$\sum_{\text{gaz}} v_{\text{gaz}} = +1$, ce qui fait que l'addition de H_2 provoque une évolution dans le sens direct entraînant une

augmentation de α . Pour $\beta = 10$, le coefficient de dissociation augmentera.

On obtient, par une résolution graphique ou avec Maple (par exemple) $\alpha = 0,377$, valeur qui a bien augmenté.

8. Si P diminue, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeuses, provoquant un déplacement de l'équilibre dans le sens positif, ce qui aura pour effet d'augmenter α .

Si $P_T = 0,1 \text{ bar}$, pour $\beta = 1$, on obtient, par une résolution graphique ou avec Maple (par exemple) $\alpha = 0,220$, ce qui correspond bien à une valeur de α qui a augmenté par rapport à la première situation.

Exercice n° 2 : Solution réelle d'acide chlorhydrique

1) Une solution peut être considérée comme idéale lorsqu'elle est suffisamment diluée.

Lorsque les solutés sont plus concentrés, ils n'interagissent non plus qu'avec le solvant mais aussi entre eux. Cela se traduit par un écart à l'idéalité dont il faut tenir compte dans l'expression des activités.

2) On a : $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$

$$\text{Cela donne } \text{pH} = -\log\left(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C^\circ}\right) = -\log(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}) - \log\left(\frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C^\circ}\right)$$

On a $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ donc $\log\left(\frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C^\circ}\right) = 0$.

$$\text{Par ailleurs : } \log(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -0,509 \times \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{\text{ion}} z_i^2 C_i} = -0,509 \times \sqrt{\frac{1}{2} \times (C_{\text{H}_3\text{O}^+} + C_{\text{Cl}^-})}$$

Or, on a $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{HCl}}$ donc :

$$\log(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -0,509 \times \sqrt{C_{\text{HCl}}} = -0,509$$

Enfin, nous avons :

$$\text{pH} = 0,509$$