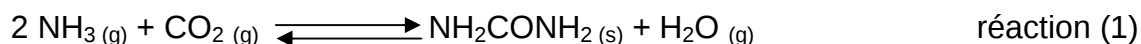


Interrogation écrite Chimie II
(Durée : 1h30)

A. Etude de la réaction de synthèse de l'urée

La synthèse de l'urée (un engrais chimique) a lieu selon la réaction équilibrée suivante :



1/ Quelle est l'influence des paramètres suivants sur l'équilibre :

- augmentation de la température
- augmentation de la pression
- ajout d'un gaz inerte à pression constante
- ajout d'un gaz inerte à volume constant

2/ Quelle est la variance du système si le gaz de synthèse contient uniquement de l'ammoniac et du dioxyde de carbone en proportion stœchiométrique (2 moles de NH_3 pour 1 mole de CO_2).

3/ Calculer la constante d'équilibre relative à la pression, K_{p1} , à 298K.

4/ Exprimer K_{p1} en fonction du rendement r en urée et de la pression totale P , lorsque le gaz de synthèse est constitué uniquement des 2 réactifs en proportion stœchiométrique. Cette expression est-elle en accord avec la valeur trouvée pour la variance ?

5/ A quelle pression doit-on travailler pour que le rendement en urée soit de 90% ?

6/ Le mélange gazeux utilisé pour la synthèse contient, en plus de NH_3 et de CO_2 , de la vapeur d'eau. La composition en nombre de moles en ces constituants NH_3 ; CO_2 ; H_2O est respectivement 2 ; 1 et 0,1. On étudie la possibilité de réaliser la synthèse à des pressions et températures différentes avec ce mélange.

a/ Etablir l'expression de $\Delta_r G^0_{(T)}$ en fonction de la température T . On négligera l'influence des capacités calorifiques.

b/ Quelle est la condition thermodynamique pour que la réaction soit possible dans le sens de synthèse de l'urée ?

c/ Ecrire la relation existant entre $\ln(P)$ (P : pression totale) et la température T pour que la synthèse de l'urée soit possible.

d/ Représenter sur le graphique joint, la courbe $\ln(P)$ en fonction de T (pour la représentation, on ne calculera que les coordonnées de 3 points pour les températures suivantes : 300, 400 et 500K). Indiquer le domaine où la synthèse décrite par la réaction (1) est possible.

B. Etude des conditions optimales de synthèse

En réalité la réaction de synthèse de l'urée est accompagnée d'au moins une réaction secondaire qui celle de l'obtention du carbamate d'ammonium :



Pour cette réaction, l'enthalpie libre standard varie avec la température selon la relation suivante :

$$\Delta_r G_{(T)}^0 = 96,15.T + 50.T.\ln(T) - 145100 \text{ en J.mol}^{-1}$$

Le mélange gazeux utilisé a la composition en nombre de moles indiquée en A/6, c'est-à-dire pour NH_3 ; CO_2 ; H_2O respectivement 2 ; 1 ; 0,1.

1/ Etablir si cette réaction (2) est possible ou non à 298K et 1 bar. Quelle est la conséquence pour la synthèse de l'urée ?

2/ En considérant le mélange gazeux de composition donnée précédemment, on étudie l'influence de la température et de la pression sur la réaction (2) de formation du carbamate d'ammonium.

a/ Etablir la relation entre $\ln(P)$ et la température T pour que cette réaction de formation soit possible et représenter la courbe correspondante sur le graphe (pour la représentation, on ne calculera que les coordonnées de 3 points pour les températures suivantes : 300, 400 et 500K).

b/ On cherche à obtenir de l'urée pure, sans trace de carbamate d'ammonium. Indiquer sur le graphique dans quel domaine de pression et de température il faut travailler ?

3/ Le mélange gazeux est maintenant chauffé à 350K et la synthèse est réalisée sous 1 bar. Les deux réactions sont possibles et on obtient un mélange d'urée et de carbamate d'ammonium.

a/ Montrer que la fraction molaire en CO_2 à l'équilibre est : $x_{\text{CO}_2} = \frac{1}{P} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{4.K_{p2}}}$

b/ Montrer que la fraction molaire en H_2O à l'équilibre est : $x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{P} \cdot \frac{K_{p1}}{K_{p2}}$

c/ Calculer les fractions molaires de tous les gaz à l'équilibre.

d/ Déduire la pureté de l'urée dans le mélange solide obtenu, en % massique.

Données :

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$$

Composé	$\Delta_f H_{298}^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S_{298}^0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46	192
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393	213
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242	189
Urée (s)	-316	199

Correction J.E.2. du 15/12/04 (6,5/34)



(1) $\uparrow T$, on favorise la réaction endothermique.

$\Delta H_r^\ominus = -73 \text{ kJ/mol}$ $\Rightarrow$ (1) exothermique $\Rightarrow$ le vers (2) est favorisé

(2) $\uparrow P$, on tend à dév. le n. gaz $\Rightarrow$ vers (1) favorisé

(3) Ajout d'un gaz inerte à $P = \text{cte}$

$$P = \text{cte} = p_{\text{mél}} + \sum_i p_i$$

$$\Rightarrow \sum_i p_i \downarrow$$

$\Rightarrow$ vers (2) est favorisé pour $\uparrow$ le n. gaz

(4) Gaz inerte à $V = \text{cte}$

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

Les p_i ne sont pas modifiés, on $\uparrow P = \sum_i p_i$

$\Rightarrow$ aucun effet

(2) $n = N - n' - n'' + m - \phi$

$$= 4 - 1 - 1 + 2 - 2 = 2$$

$$r' = 1 \text{ car } n_{\text{NH}_3} = 2 \text{ n. CO}_2$$

En fixant p , pour v_r , $\uparrow$ et $\uparrow T$, le système est parfaitement défini.

(3) A l'équilibre $\Delta_r G_{298}^\ominus = -RT \ln(K^\ominus(T)) \quad T = 298 \text{ K}$

$$K^\ominus(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_r^\ominus - T \Delta_r S_r^\ominus}{RT}\right)$$

$$= \exp\left[-\frac{(-316 - 242 - 2(-46) - (-393)) \times 10^3 - 298 \times (155 + 189 - 2 \times 162 - 213)}{8,31 \times 298}\right]$$

$$K^\ominus(298) = 75,80 \quad \text{et} \quad K_p = 75,80 \text{ bar}^{-2}$$

$$\text{car } K^\ominus(298) = K_p \times (p^\ominus)^2$$



EI 2 1

EE 2-2n 1-n

EE $\frac{2(1-r)}{3-2r} p_r$ $\frac{1-r}{3-2r} p_r$ $\frac{1}{3-2r} p_r$

$$K^\ominus(T) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{O}_2}} \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^2 \quad \text{et} \quad K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{O}_2}}$$

$$K_p = \frac{n(3-2r)^2}{4(1-r)^3} \frac{p_r^2}{p_r}$$

d'où

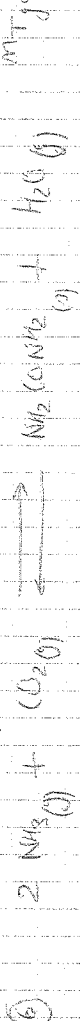
$$\text{avec } p_r = \sum_i p_i \text{ en bar}$$

Rem. si il y avait un gaz inerte, il ne complèterait PAS dans p_r .
Si on fixe T (c'est à dire K_p) et p_r , on connaît tout le système $\Rightarrow$ on accorde avec le calcul de (5).

(5) On veut $r = 0,9$ à 298 K , cela impose p_r telle que

$$p_r = \sqrt{\frac{0,9(3-2 \times 0,9)^2}{4(1-0,9)^3} \times 75,80}$$

$$p_r = 2,07 \text{ bar}$$



EI 2 1

EE 2(1-r) 1-r

a) $\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T) - T \Delta_r S^\ominus = -73000 + 209T \text{ en J/mol}$

(voir détail du calcul A(3))

b) $\Delta_r G^\ominus(T) < 0$

III faut

(3)

$$c) \quad T \text{ finit } \Delta G_{(T)} = \Delta G_{(T)}^0 + RT \ln Q < 0$$

$$G_r \quad Q = \frac{p_{H_2O}}{p_{NH_3}^2 \cdot p_{CO_2}}$$

$$= \frac{x_{H_2O}}{x_{NH_3}^2 \cdot x_{CO_2} \cdot p_T^2} \quad \text{avec} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Valeurs} \\ \text{présentes} \end{array} \right)$$

$$x_{H_2O} = \frac{0,1}{3,1}$$

$$x_{NH_3}^2 = \left(\frac{2}{3,1} \right)^2$$

$$x_{CO_2} = \frac{1}{3,1}$$

$$Q = 0,24 \cdot p_T^{-2}$$

d'où la condition

$$-73000 + 205T + RT \ln(0,24 \cdot p_T^{-2}) < 0$$

ce qui donne

$$\ln(p_T) > 11,85 - \frac{4391}{T}$$

T (K)	300	400	500
$\ln p_T$	-2,79	0,24	3,04

(B) ① On calcule $\Delta G_{(298)} = \Delta G_{(298)}^0 + RT \ln Q_2$
pour la réaction : $2 NH_{3(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons NH_2COONH_4(s)$

$$\Delta G_{(298)} = \left(96,15T + 50T \ln(T) - 165100 \right) + RT \ln \left(\frac{1}{p_{NH_3}^2 \cdot p_{CO_2}} \cdot \left(\frac{p}{p^0} \right)^3 \right) + RT \ln \left(\frac{1}{x_{NH_3}^2 \cdot x_{CO_2} \cdot p_T^2} \cdot \left(\frac{p}{p^0} \right)^3 \right)$$

$$= \left(96,15 \times 298 + 50 \times 298 \ln(298) - 165100 \right) + 8,31 \times 298 \ln \left(\frac{\left(\frac{2}{3,1} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3,1} \right) \times 1^3}{\left(\frac{p}{p^0} \right)^3} \right)$$

$$\Delta G_{(298)} = -26588 \text{ J/mol}^{-1} \approx 298 \text{ K} \text{ max } 1 \text{ bar}$$

$$\Delta G_{(298)} < 0 \Rightarrow (2) \text{ est vraie dans le cas (1)}$$

Le rendement en eau de la réaction (1) est diminué

(4)

$$(2) a) \quad \Delta G_{(T)} = \Delta G_{(T)}^0 + RT \ln Q < 0 \Leftrightarrow \text{réaction (2) dans le sens (1)}$$

$$\Leftrightarrow 96,15T + 50T \ln(T) - 165100 + 8,31 \times T \times \ln(7,15 \cdot p^3 \cdot \left(\frac{p}{p^0} \right)^3) < 0$$

$$\Leftrightarrow \ln p > 4,5 + 2 \ln T - \frac{5814}{T}$$



(1) possible et (2) impossible
 $\Rightarrow$ données faussées

$$(3) a) \quad k_{p_2} = \frac{1}{x_{NH_3}^2 \cdot x_{CO_2} \cdot p_T^2} \quad \text{or} \quad x_{NH_3} = 2x_{CO_2}$$

$$x_{CO_2} = \frac{1}{p} \sqrt[3]{\frac{1}{4k_{p_2}}}$$

$$k_{p_1} = \frac{x_{H_2O}}{x_{NH_3}^2 \cdot x_{CO_2} \cdot p_T^2} \Rightarrow \text{et } k_{p_2} \text{ est donnée}$$

$$x_{H_2O} = \frac{1}{p} \cdot \frac{k_{p_1}}{k_{p_2}}$$

$$c) \quad \text{On calcule } k_{p_1} \text{ et } k_{p_2} \text{ à } 350 \text{ K}$$

$$\text{de } G_a \text{ on a } \Delta G_{(350)}^0 = -73000 + 205 \times 350 = -156 \text{ J/mol}$$

$$\text{et } k_{p_1}^0 = \exp \left(- \frac{\Delta G_{(350)}^0}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{-156}{8,31 \times 350} \right) = 0,95$$

$$\text{d'où } k_{p_1} = 0,95 \cdot \text{bar}^{-2}$$

$$\text{de même, on a } \Delta G_{(350)}^0 = 96,15 \times 350 + 50 \times 350 \ln(350) - 165100 = -85337 \text{ J/mol}$$

$$\text{et } k_{p_2} = \exp \left(- \frac{-85337}{8,31 \times 350} \right) = 24,54$$

$$k_{p_2} = 24,54 \cdot \text{bar}^{-3}$$