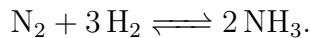


Corrigé 9

Dans cet exercice, on se propose d'étudier une réaction chimique à l'importance industrielle majeure : la formation de l'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène en phase gazeuse.



L'objectif de cet exercice est de déterminer la constante d'équilibre de la réaction à la température $T = 973$ K, à partir des résultats vus en cours.

	NH ₃	N ₂	H ₂
Masse (Da)	17.032	28.016	2.016
Groupe ponctuel de symétrie	C_{3v}	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$
Energie d'atomisation (kJ/mol)	1158.17	941.69	432.03
Températures rotationnelles (cm ⁻¹)	9.944, 9.944, 6.196	1.998	58.73
Températures vibrationnelles (cm ⁻¹) (dégénérescence)	3340 (1), 950 (1), 3440 (2), 1630 (2)	2360 (1)	4400 (1)

On rappelle que la fonction de partition rotationnelle d'une *molécule linéaire* s'exprime comme

$$z_{\text{rot}} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot},B}}. \quad (1)$$

Si la molécule est non-linéaire et possède trois axes de rotation principaux A, B et C, sa fonction de partition rotationnelle s'écrit :

$$z_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sqrt{\frac{T}{\Theta_{\text{rot},A}} \cdot \frac{T}{\Theta_{\text{rot},B}} \cdot \frac{T}{\Theta_{\text{rot},C}}}, \quad (2)$$

où le facteur de symétrie σ dépend du groupe de symétrie ponctuel de la molécule. On se référera au tableau ci-dessous pour la détermination de σ .

TABLE 140. SYMMETRY NUMBERS (σ) FOR VARIOUS POINT GROUPS.

Point group	Symmetry number	Point group	Symmetry number	Point group	Symmetry number
C_1, C_i, C_s	1	$D_2, D_{2d}, D_{2h} \equiv V_h$	4	$C_{\infty v}$	1
C_2, C_{2v}, C_{2h}	2	D_3, D_{3d}, D_{3h}	6	$D_{\infty h}$	2
C_3, C_{3v}, C_{3h}	3	D_4, D_{4d}, D_{4h}	8	T, T_d	12
C_4, C_{4v}, C_{4h}	4	D_6, D_{6d}, D_{6h}	12	O_h	24
C_6, C_{6v}, C_{6h}	6	S_6	3		

Les constantes à utiliser pour les calculs numériques sont :

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s},$$

$$\mathcal{N}_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

1. En tout généralité, exprimer la constante d'équilibre d'une réaction chimique à l'aide des fonctions de partition moléculaires des espèces impliquées dans la réaction.

Solution : On considère une réaction chimique faisant intervenir n espèces chimiques A_i . Formellement, la réaction chimique s'écrit

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0, \quad (3)$$

où les coefficients stoechiométriques ν_i sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. On note μ_i le potentiel chimique de l'espèce A_i . En étudiant le système dans l'ensemble de Gibbs, l'état d'équilibre chimique s'obtient en minimisant l'enthalpie libre G par rapport à l'avancement de la réaction. Cette condition implique

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{à l'équilibre.} \quad (4)$$

On se référera au cours pour plus de détails sur l'établissement de cette relation. Le potentiel chimique μ_i s'exprime à partir du nombre de particules N_i et de la fonction de partition moléculaire z_i de l'espèce A_i comme

$$\mu_i = k_B T \log \left(\frac{N_i}{z_i} \right). \quad (5)$$

On introduit les concentrations $c_i = N_i/V$ en les différentes espèces chimiques à l'équilibre, où V est le volume du système. On obtient alors :

$$0 = \sum_{i=1}^n \nu_i \log \left(\frac{c_i}{z_i/V} \right) = \log \left(\prod_{i=1}^n \left(\frac{c_i}{z_i/V} \right)^{\nu_i} \right), \quad (6)$$

d'où l'on identifie la constante d'équilibre de la réaction chimique :

$$K^\circ(T) = \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{z_i}{V} \right)^{\nu_i}. \quad (7)$$

2. En utilisant la loi des gaz parfaits, exprimer les concentrations des espèces chimiques en fonction de leurs pressions partielles et identifier une constante d'équilibre exprimée en unités de pression.

Solution : Chaque espèce se comportant comme un gaz parfait, la pression partielle p_i de l'espèce A_i est reliée à sa concentration c_i par :

$$p_i = c_i k_B T. \quad (8)$$

On en déduit alors :

$$K^\circ(T) = \prod_{i=1}^n \left(\frac{p_i}{k_B T} \right)^{\nu_i} = K_p^\circ(T) \times (k_B T)^{-\sum \nu_i}, \quad (9)$$

où l'on a identifié

$$K_p^\circ(T) \equiv \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{z_i}{V} k_B T \right)^{\nu_i} \quad (10)$$

la constante d'équilibre de la réaction exprimée en unités de pression (si les pressions sont exprimées en bar, $K_p^\circ(T)$ est exprimée en $\text{bar}^{\sum \nu_i}$).

3. Pour chacune des espèces de la réaction, développer la fonction de partition moléculaire en produit des différentes contributions (i.e. (a) translationnelle, (b) vibrationnelle, (c) rotationnelle), et calculer leurs valeurs numériques à l'aide des données de l'énoncé. En déduire la constante d'équilibre de la réaction étudiée, et comparer à la valeur expérimentale $K^\circ(T = 973 \text{ K}) = 4.64 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-2}$.

Solution : On commence par exprimer chaque fonction de partition moléculaire, comme le produit des contributions translationnelles ($z_{\text{trans},i}$) et internes ($z_{\text{int},i}$),

$$z_i = z_{\text{trans},i} \cdot z_{\text{int},i} \quad \text{avec} \quad z_{\text{int},i} = z_{\text{el},i} \cdot z_{\text{vib},i} \cdot z_{\text{rot},i}, \quad (11)$$

où les contributions électronique, vibrationnelle et rotationnelle à $z_{\text{int},i}$ sont considérées indépendantes. Comme les différentes espèces se trouvent dans leur état fondamental, non dégénéré, la fonction de partition électronique de l'espèce i s'écrit en fonction de l'énergie du niveau électronique fondamental ϵ_i comme

$$z_{\text{el},i} = \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right). \quad (12)$$

(a) Contribution translationnelle

On exprime la fonction de partition translationnelle à partir du résultat mono-atomique et en utilisant les masses respectives de chaque espèce :

$$z_{\text{trans},i}^{(p)} \equiv z_{\text{trans},i} \cdot \frac{k_B T}{V} = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{k_B T}{V} = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot k_B T \quad [\text{pression}]. \quad (13)$$

Par exemple, pour la molécule de H_2 , on obtient à $T = 973 \text{ K}$:

$$m_{H_2} = \frac{2.016 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3.35 \times 10^{-24} \text{ g} = 3.35 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad (14)$$

$$z_{\text{trans},H_2}^{(p)} = \frac{(2\pi m_{H_2})^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{h^3} = 2.19 \times 10^{11} \text{ Pa} = 2.19 \times 10^6 \text{ bar}. \quad (15)$$

De manière similaire, on obtient pour l'azote et l'ammoniac :

$$z_{\text{trans},N_2}^{(p)} = 1.13 \times 10^8 \text{ bar}, \quad z_{\text{trans},NH_3}^{(p)} = 5.38 \times 10^7 \text{ bar}. \quad (16)$$

(b) Contribution vibrationnelle

On exprime la fonction d'onde vibrationnelle, en utilisant l'approximation de l'oscillateur harmonique. Pour rappel, les états propres de l'oscillateur harmonique $|n\rangle$ possèdent une énergie associée donnée par $\hat{H}|n\rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega|n\rangle$, avec n le nombre quantique principal et ω la pulsation angulaire caractéristique de la vibration. La fonction de partition vibrationnelle moléculaire de l'espèce A_i , dont les M_i modes de vibration (comptés avec leur dégénérescence) sont indexés par $j = 1, \dots, M_i$, s'exprime par :

$$z_{\text{vib},i} = \prod_{j=1}^{M_i} \frac{e^{-\Theta_{j,\text{vib}}/(2T)}}{1 - e^{-\Theta_{j,\text{vib}}/T}} \quad (17)$$

où le coefficient au numérateur $e^{-\Theta_{j,\text{vib}}/(2T)} = e^{-\hbar\omega_j/(2k_B T)}$ vient de l'énergie de point zéro de l'oscillateur harmonique associé au mode de vibration j . On définit l'énergie de point zéro vibrationnelle totale de l'espèce i comme

$$\epsilon_{pz,i} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{M_i} \hbar\omega_j, \quad (18)$$

de sorte que :

$$z_{\text{vib},i} = e^{-\frac{\epsilon_{pz,i}}{k_B T}} \prod_j \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_{\text{vib},j}/T)}. \quad (19)$$

Cette expression contient la contribution vibrationnelle réduite à la fonction de partition moléculaire :

$$\tilde{z}_{\text{vib},i} = \prod_j \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_{\text{vib},j}/T)}. \quad (20)$$

On évalue cette dernière quantité à partir des données fournies par l'énoncé, en effectuant la conversion $\Theta(\text{cm}^{-1}) = \Theta(\text{K}) \times k_B(\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$:

$$\tilde{z}_{\text{vib,H}_2} = 1.0015, \quad \tilde{z}_{\text{vib,N}_2} = 1.0314, \quad \tilde{z}_{\text{vib,NH}_3} = 1.6312. \quad (21)$$

Attention à bien prendre en compte les dégénérescences des modes vibrationnels pour chacune des espèces. Pour rappel, une molécule avec N atomes possède $3N - 6$ modes vibrationnels si elle est non-linéaire, et $3N - 5$ modes si elle est linéaire. Ainsi NH_3 possède bien $3 \cdot 4 - 6 = 6$ modes de vibration, mais seulement 3 températures vibrationnelles (deux des modes étant dégénérés).

(c) Contribution rotationnelle

Les molécules N_2 et H_2 sont linéaires, et leur fonction de partition rotationnelle s'écrit donc sous la forme

$$z_{\text{rot},i} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}}, \quad (22)$$

où le facteur de symétrie est donné par $\sigma = 2$ pour les molécules N_2 et H_2 , d'après le tableau de l'énoncé. Ainsi :

$$z_{\text{rot,H}_2} = 5.757, \quad z_{\text{rot,N}_2} = 169.2. \quad (23)$$

La molécule de NH_3 est non-linéaire et sa fonction de partition rotationnelle s'écrit

$$z_{\text{rot,NH}_3} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sqrt{\frac{T}{\Theta_{\text{rot,A}}} \cdot \frac{T}{\Theta_{\text{rot,B}}} \cdot \frac{T}{\Theta_{\text{rot,C}}}}, \quad (24)$$

où le facteur de symétrie de NH_3 est $\sigma = 3$. On trouve ainsi :

$$z_{\text{rot,NH}_3} = \frac{\sqrt{\pi}}{3} \sqrt{\frac{973^3}{(9.944/0.695)^2 \cdot (6.196/0.695)}} = 419.7. \quad (25)$$

(d) Contribution électronique

Comme les différentes espèces se trouvent dans leur état fondamental, non dégénéré, la fonction de partition électronique de l'espèce i s'écrit en fonction de l'énergie du niveau électronique fondamental ϵ_i comme

$$z_{\text{el},i} = \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right). \quad (26)$$

L'énergie d'atomisation \mathcal{E}_{is} de l'espèce A_i donnée dans l'énoncé correspond à l'énergie nécessaire pour séparer la molécule en ses atomes. Elle correspond à l'opposé de l'énergie de l'état fondamental d'une molécule, i.e.

$$\mathcal{E}_i = -\epsilon_i - \epsilon_{pz,i}, \quad (27)$$

et ainsi :

$$z_{\text{el},i} \times e^{-\frac{\epsilon_{pz,i}}{k_B T}} = e^{\mathcal{E}_i/(k_B T)}. \quad (28)$$

(e) Calcul de la constante d'équilibre de la réaction

Finalement, pour chaque espèce, la fonction de partition moléculaire s'écrit (en unités de pression)

$$z_i^{(p)} = \frac{z_i}{V} k_B T \quad (29)$$

$$= z_{\text{trans},i}^{(p)} \times e^{-\mathcal{E}_i/(k_B T)} \times \tilde{z}_{\text{vib},i} \times z_{\text{rot},i}. \quad (30)$$

On en déduit directement la constante d'équilibre de la réaction, exprimée aussi en unités de pression :

$$K_p^\circ(T) = \frac{(z_{\text{NH}_3}^{(p)})^2}{z_{\text{N}_2}^{(p)} \times (z_{\text{H}_2}^{(p)})^3} \quad (31)$$

$$K_p^\circ(T) = \frac{(z_{\text{trans,NH}_3}^{(p)})^2}{z_{\text{trans,N}_2}^{(p)} \times (z_{\text{trans,H}_2}^{(p)})^3} \times \exp\left(\frac{2\mathcal{E}(\text{NH}_3) - \mathcal{E}(\text{N}_2) - 3\mathcal{E}(\text{H}_2)}{k_B T}\right) \dots \quad (32)$$

$$\dots \times \frac{(\tilde{z}_{\text{vib,NH}_3})^2}{\tilde{z}_{\text{vib,N}_2} \times (\tilde{z}_{\text{vib,H}_2})^3} \times \frac{(z_{\text{rot,NH}_3})^2}{z_{\text{rot,N}_2} \times (z_{\text{rot,H}_2})^3} \quad (33)$$

où $(2\mathcal{E}(\text{NH}_3) - \mathcal{E}(\text{N}_2) - 3\mathcal{E}(\text{H}_2))/(k_B T) = 9.711$ est positif. Compte tenu des applications numériques déjà effectuées, on obtient finalement :

$$K_p^\circ(T = 973 \text{ K}) = 5.64 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-2}, \quad (34)$$

et on retrouve bien la valeur expérimentale.

4. Parmi les degrés de liberté internes, lesquels contribuent le plus à déterminer la constante d'équilibre ?

Solution : On calcule séparément :

$$\frac{(\tilde{z}_{\text{vib},\text{NH}_3})^2}{\tilde{z}_{\text{vib},\text{N}_2} \times (\tilde{z}_{\text{vib},\text{H}_2})^3} = 2.568, \quad (35)$$

et

$$\frac{(z_{\text{rot},\text{NH}_3})^2}{z_{\text{rot},\text{N}_2} \times (z_{\text{rot},\text{H}_2})^3} = 5.456. \quad (36)$$

On en déduit que c'est la partie rotationnelle qui contribue le plus à la constante d'équilibre.