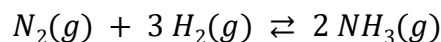


DEVOIR DE MAISON DE CHIMIE

Synthèse de l'ammoniac



Ces gaz seront supposés parfaits. On prendra la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

I Grandeurs standards

1°) On donne à $25 \text{ °C} = 298,15 \text{ K}$:

	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$
Entropie molaire en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	191.3	130.4	92.2

Déterminer les entropies standards de formation $\Delta_f S^\circ$ de N_2 , H_2 et NH_3 à $298,15 \text{ K}$.

2°) Préfère-t-on utiliser en général les $\Delta_f S^\circ$ ou les S_m° , pourquoi ?

3°) On donne à $25 \text{ °C} = 298,15 \text{ K}$:

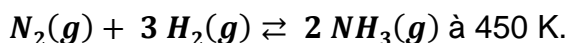
	N_2	H_2	NH_3
Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ$ en kJ.mol^{-1}	0	0	-16,47

Déterminer les enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ de N_2 , H_2 et NH_3 à $298,15 \text{ K}$.

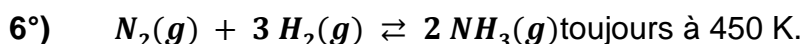
4°) On admet que, dans le domaine de température que l'on aura à considérer, on a, à peu près :

	N_2	H_2	NH_3
Capacité thermique molaire standard, à pression constante, $C_{p,m}^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	29,4	29,1	38,9

Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de l'équilibre



5°) Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ de l'équilibre



7°) En déduire la constante $K^\circ(T)$ de l'équilibre $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$:

a) à $298,15 \text{ K}$;

b) à 450 K .

8°) Conclure quant au déplacement de l'équilibre chimique par augmentation de la température de $298,15 \text{ K}$ à 450 K .

9°) Aurait-on pu le prédire à partir des résultats du I 3°) uniquement ? Discuter.

10°) Un industriel souhaitant synthétiser l'ammoniac peut-il en déduire la température qu'il aurait intérêt à choisir ?

II Affinité chimique

1°) Calculer numériquement la variance v dans le cas le plus général de l'existence de l'équilibre $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ Interpréter.

2°) Dans quel sens l'équilibre $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ se déplace-t-il si on augmente la pression ?

3°) Exprimer l'affinité chimique A de la réaction $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ en fonction de son $K^\circ(T)$, de la température T , de la pression P et des fractions molaires des gaz : x_{N_2} , x_{H_2} et x_{NH_3} .

4°) Que signifie un signe positif pour l'affinité chimique A ?

5°) Combien vaut A à l'équilibre ?

III Rendement de la synthèse

On part d'un mélange contenant initialement 1 mole de dihydrogène et a moles de diazote, donc sans ammoniac au début.

On maintient définitivement la température T à 450 K et la pression P à 2 bars.

1°) Par un calcul différentiel sur les fractions molaires, trouver a pour que la fraction molaire d'ammoniac x_{NH_3} soit maximale. On ne demande pas de calculer x_{NH_3} .

2°) Le diazote étant moins onéreux que le dihydrogène, on peut préférer s'intéresser au maximum de moles d'ammoniac que l'on peut espérer à partir d'une mole de dihydrogène. Il faut donc calculer a pour que n_{NH_3} soit maximal. Un calcul littéral étant délicat, on se limitera à une recherche purement numérique.

a) Par une résolution numérique, calculer n_{NH_3} (3 chiffres significatifs exacts suffiront) pour a variant de 0 à 2 de 0,2 en 0,2. Il est fortement conseillé de vérifier à chaque fois la vraisemblance de la valeur numérique trouvée.

b) En déduire l'ordre de grandeur de a rendant n_{NH_3} maximal.

Remarque : une autre méthode (calcul différentiel) permet de déterminer exactement cette valeur de a .

3°) Déduire du III 2°) le sens de déplacement de l'équilibre

$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ lors d'un ajout d'une petite quantité de diazote. Discuter : peut-il y avoir exaltation aussi bien que modération ?