

Exercice VIII-14 :
Etude thermochimique de la synthèse de l'ammoniac

Industriellement, la synthèse de l'ammoniac se fait selon l'équilibre :



- 1- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K.
- 2- Calculer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 770 K. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?
- 3- Les réactifs sont le dihydrogène et l'air, de composition 80% en diazote et 20% en dioxygène. Les réactifs entrent dans le réacteur à la température de 298 K et la réaction a lieu à 770 K. On pourra considérer que 20% de la quantité de chaleur dégagée à pression constante sert à chauffer uniquement les réactifs entrant. En supposant que la transformation totale est adiabatique, déterminer la température à laquelle sont portés les réactifs. La réaction peut-elle être auto-entretenu ou doit-on apporter de l'énergie pour chauffer les réactifs jusqu'à 770 K ?
- 4- L'ammoniac peut ensuite en présence du dioxygène s'oxyder en monoxyde d'azote NO. Ecrire l'équation bilan.

Données à 298 K :

Corps pur	Etat	$\Delta_r H^\circ$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	C_p° (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
H ₂	Gaz		29
N ₂	Gaz		29
O ₂	Gaz		29
NH ₃	Gaz	-46	28

Correction :

- 1- L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K se calcule à partir des enthalpies standard de formation selon la loi de linéarité de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} - 3\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} + 2\Delta_f H_{\text{NH}_3(\text{g})} = 2\Delta_f H_{\text{NH}_3(\text{g})} = -2 \times 46 = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 2- L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 770 K se calcule en appliquant la loi de Kirchoff, soit :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C^\circ_P = -C^\circ_P(\text{N}_2) - 3C^\circ_P(\text{H}_2(\text{g})) + 2C^\circ_P(\text{NH}_3(\text{g})) = -29 - 3 \times 29 + 2 \times 28 = -60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{d'où } \Delta_r H^\circ(770) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^{770} \Delta_r C^\circ_P \cdot dT = -92 \cdot 10^3 - 60 \cdot (770 - 298) = -120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie de réaction étant de signe négatif, on en déduit que la réaction est exothermique !

- 3- La réaction a lieu à pression constante, on étudie donc les variations d'enthalpie. L'enthalpie est une fonction d'état indépendante du chemin suivi. On imagine donc la transformation suivante :

- la réaction a lieu de façon isotherme ; elle libère alors à 298 K une énergie de $-92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour un avancement chimique de 1, soit pour une mole de diazote consommée ;
- 20% de cette chaleur est alors récupérée par les réactifs, soit une mole de diazote, $\frac{1}{4}$ de mole de dioxygène et 3 mole de dihydrogène qui sont alors chauffés de 298 K à T_f ;
- la transformation est adiabatique et donc la variation totale d'enthalpie est nulle :

$$0,20 \times \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^{T_f} \left[C^\circ_P(\text{N}_2) + \frac{1}{4} \times C^\circ_P(\text{O}_2) + 3 \times C^\circ_P(\text{H}_2) \right] \cdot dT = 0$$

$$\text{soit } 0,20 \times (-92 \cdot 10^3) + 123,25 \times (T_f - 298) = 0$$

$$\text{On en déduit donc : } T_f = \frac{0,20 \times 92 \cdot 10^3 + 123,25 \times 298}{123,25} = 447 \text{ K}$$

La réaction n'est donc pas auto-entretenu !

- 4- L'équation bilan de l'oxydation de l'ammoniac par dioxygène en monoxyde d'azote NO est :

