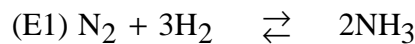


Problème V : Synthèse de l'ammoniac et des oxydes d'azote

I- Synthèse de l'ammoniac :

On considère un mélange initial de N_0 moles de gaz contenant n moles de diazote et du dihydrogène ; il s'établit alors l'équilibre (E1) en phase gazeuse ; les gaz sont supposés parfaits et leur mélange idéal.



On appelle P la pression totale à l'équilibre, P_1 , P_2 et P_3 les pressions partielles en N_2 , H_2 et NH_3 .

I-1 Sachant qu'à l'équilibre, il s'est formé x moles d'ammoniac, exprimer les pressions partielles en fonction de P , N_0 , n et x . Que deviennent ces expressions dans le cas d'un mélange initial stœchiométrique ? Désormais on supposera que $N_0 = 4n$ et on pose $\beta = \frac{x}{n}$

I-2 Exprimer en fonction de P et de $\beta = \frac{x}{n}$, les pressions partielles P_1 , P_2 et P_3 .

I-3 Donner l'expression de la constante de l'équilibre (E1), soit K_T° en fonction de P et de β .

I-4 Dans un intervalle de température $[T_1, T_2]$, K_T° vérifie : $\ln K_T^\circ = \frac{11050}{T} - 23,8$

Donner l'expression des grandeurs $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ relatives à (E1) dans cet intervalle de température.

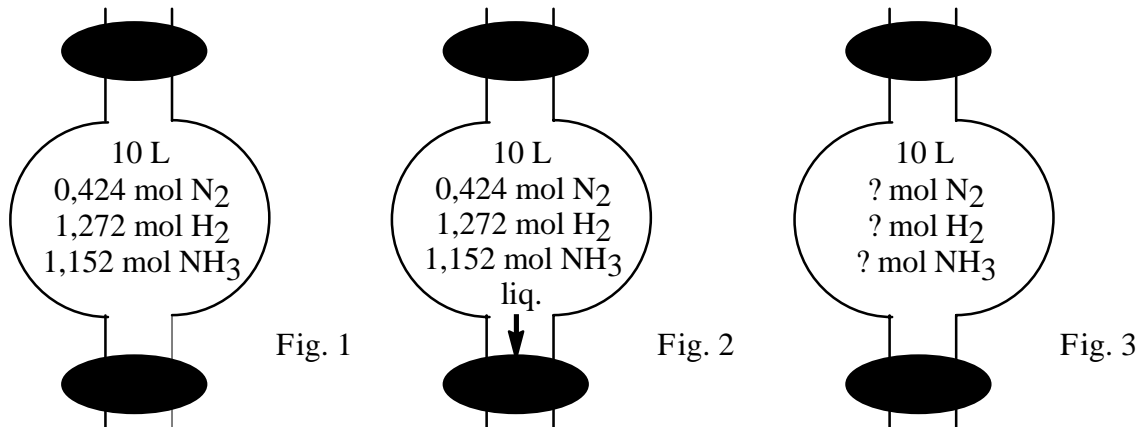
II- Amélioration du rendement de la synthèse de l'ammoniac :

On considère désormais la synthèse de l'ammoniac à **500 K et à partir de mélanges stœchiométriques en N_2 et en H_2** . A cette température $K_{500}^\circ = 9,06 \cdot 10^{-2}$.

II-1 Calculer le pourcentage en nombre de moles d'ammoniac contenu dans le mélange à l'équilibre, si on travaille sous une pression constante de 1 bar.

II-2 Quelle(s) solution(s) proposez-vous pour augmenter la proportion d'ammoniac dans le mélange à la même température ?

L'une des solutions envisagées dans l'industrie consiste à extraire l'ammoniac liquide comme le suggère les schémas qui suivent:



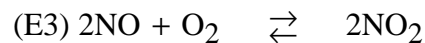
Une fois l'équilibre atteint à volume constant $V=10\text{ L}$ (fig.1), on refroidit brusquement le mélange afin de liquéfier NH₃ ; on élimine alors l'ammoniac liquide (fig.2). Enfin, on ramène le mélange de N₂ et H₂ à 500 K et un nouvel équilibre s'installe alors, dans le récipient de volume $V=10\text{ L}$ (fig.3).

II-3 Calculer le nombre de moles de chaque gaz présentes dans le milieu lorsque le nouvel équilibre s'est établi. Commenter cette méthode à propos du rendement de la synthèse de NH₃.

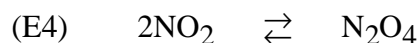
III- Oxydation de NH₃

III-1 Dimérisation de NO₂

NH₃ s'oxyde en présence de O₂ en NO, monoxyde d'azote. Ecrire la réaction correspondante, soit (E2). Puis NO s'oxyde en NO₂ selon :



et NO₂ se dimérise en N₂O₄.



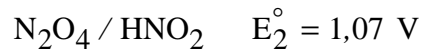
traduit la dimérisation de NO₂.

On introduit $a = 0,05$ mol de NO₂ dans un récipient de volume $V = 10\text{ L}$ à $T = 298\text{ K}$.

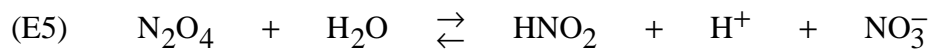
Sachant que le $\Delta_r G^\circ$ de (E4) à 298 K vaut $-5466\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculer la valeur en bar de la pression qui règne dans le récipient quand l'équilibre (E4) est atteint ($1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$).

III-2 Obtention de l'acide nitrique HNO_3

Enfin, N_2O_4 réagit sur l'eau. Connaissant les couples rédox suivants :



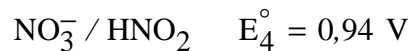
Ecrire les demi-équations rédox correspondantes et en déduire que l'équilibre (E5) s'établit au sein de la solution.



Calculer la valeur de K°_5 la constante thermodynamique de (E5) à 298 K à $\text{pH} = 0$.

Commenter cette valeur. (On prendra $\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln x = 0,06 \times \log_{10} x$ à 298 K).

On connaît également les couples rédox :



Quelles sont les espèces chimiques contenant l'élément azote qui seront majoritaires au voisinage de $\text{pH} = 0$?

Quelles utilisations de l'acide nitrique et de ses dérivés connaissez-vous ?