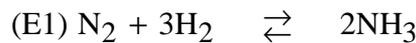


## Problème V : Synthèse de l'ammoniac et des oxydes d'azote

### 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  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$ .

**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  $K_T^\circ$  en fonction de  $P$  et de  $\beta$ .

**I-4** Dans un intervalle de température  $[T_1, T_2]$ ,  $K_T^\circ$  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.

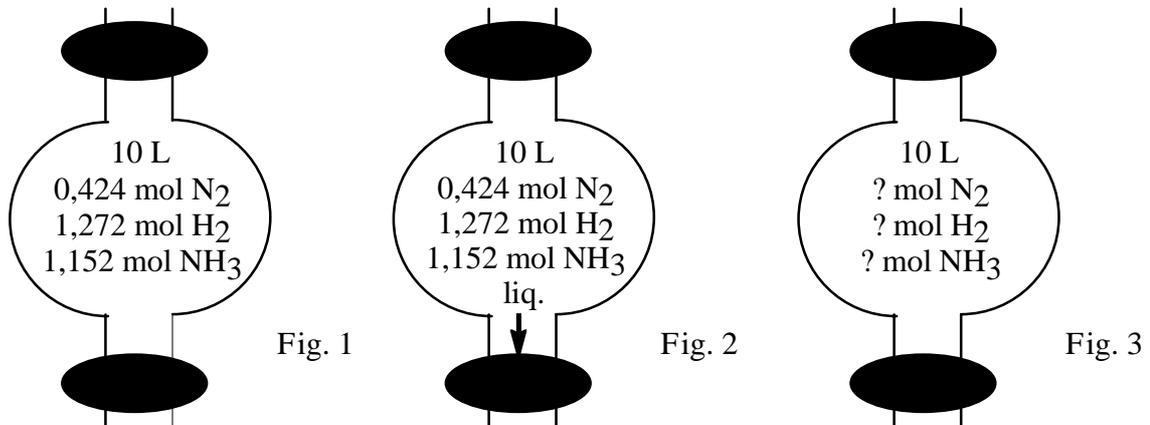
### II- Amélioration du rendement de la synthèse de l'ammoniac :

On considère désormais la synthèse de l'ammoniac à **500 K** et à **partir de mélanges stœchiométriques en  $\text{N}_2$  et en  $\text{H}_2$** . 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 NH<sub>3</sub> ; on élimine alors l'ammoniac liquide (fig.2). Enfin, on ramène le mélange de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> 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 NH<sub>3</sub>.

### III- Oxydation de NH<sub>3</sub>

#### III-1 Dimérisation de NO<sub>2</sub>

NH<sub>3</sub> s'oxyde en présence de O<sub>2</sub> en NO, monoxyde d'azote. Ecrire la réaction correspondante, soit (E2). Puis NO s'oxyde en NO<sub>2</sub> selon :



et NO<sub>2</sub> se dimérise en N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



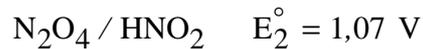
traduit la dimérisation de NO<sub>2</sub>.

On introduit  $a = 0,05$  mol de NO<sub>2</sub> dans un récipient de volume  $V = 10\text{ L}$  à  $T = 298\text{ K}$ .

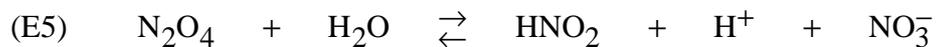
Sachant que le  $\Delta_r G^\circ$  de (E4) à 298 K vaut  $-5466\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculer la valeur en bar de la pression qui règne dans le récipient quand l'équilibre (E4) est atteint ( $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$ ).

### III-2 Obtention de l'acide nitrique $\text{HNO}_3$

Enfin,  $\text{N}_2\text{O}_4$  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  $K^\circ_5$  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 ?