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.

$$(E1)\ N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

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 $K_{500}^\circ = 9{,}06.10^{-2}$.

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 ?

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

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

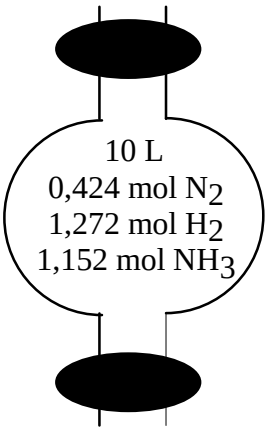


Fig. 1

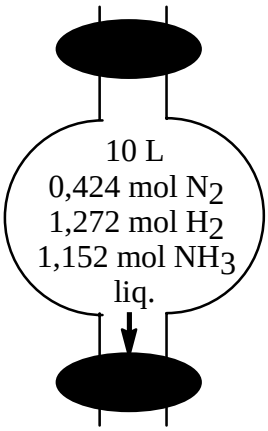


Fig. 2

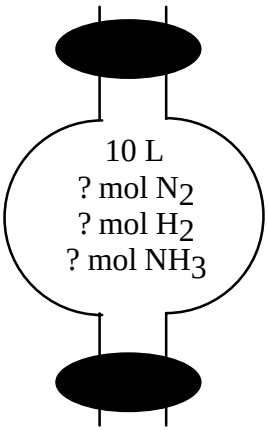


Fig. 3

Une fois l'équilibre atteint à volume constant V=10 L (fig.1), on refroidit brusquement le mélange afin de liquéfier NH_3 ; on élimine alors l'ammoniac liquide (fig.2). Enfin, on ramène le mélange de N_2 et H_2 à 500 K et un nouvel équilibre s'installe alors, dans le récipient de volume V=10L (fig.3).

II-3 Calculer le nombre de moles de chaque gaz présentes dans le milieu lorsque le nouvel équilibre s'est établit. Commenter cette méthode à propos du rendement de la synthèse de NH_3.

III- Oxydation de NH_3

III-1 Dimérisation de NO_2

NH_3 s'oxyde en présence de O_2 en NO, monoxyde d'azote. Ecrire la réaction correspondante, soit (E2). Puis NO s'oxyde en NO_2 selon :

$$(E3)\quad 2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

et NO_2 se dimérise en N_2O_4.

$$(E4)\quad 2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

traduit la dimérisation de NO_2.

On introduit a = 0,05 mol de NO_2 dans un récipient de volume V = 10 L à T = 298 K. Sachant que le $\Delta_r G^\circ$ de (E4)à 298 K vaut -5466 $J.mol^{-1}$, calculer la valeur en bar de la pression qui règne dans le récipient quand l'équilibre (E4) est atteint (1bar = 10^5 Pa).

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

III-2 Obtention de l'acide nitrique HNO_3

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

$$NO_3^- / N_2O_4 \quad E_1^\circ = 0{,}80 \text{ V}$$

$$N_2O_4 / HNO_2 \quad E_2^\circ = 1{,}07 \text{ V}$$

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

$$\text{(E5)} \qquad N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + H^+ + NO_3^-$$

Calculer la valeur de $K°_5$ la constante thermodynamique de (E5) à 298 K à 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 :

$$HNO_2 / NO \quad E_3^\circ = 0{,}99 \text{ V}$$

$$NO_3^- / HNO_2 \quad E_4^\circ = 0{,}94 \text{ V}$$

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

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

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.