DEUXIEME PARTIE :
QUELQUES REACTIONS CHIMIQUES DE L'AZOTE

L'azote est un constituant essentiel de la chimie des engrais. Pour cela, il doit être transformé en nitrates, lesquels sont produits par une oxydation de l'ammoniac. Certains aspects du processus industriel qui conduit de l'azote à l'ammoniac puis à l'acide nitrique sont étudiés dans cette partie.

I / SYNTHESE DE L'AMMONIAC

La réaction étudiée se déroule en phase gazeuse et son équation de réaction s'écrit :

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} = 2\ NH_{3(g)}$$

A. Généralités thermodynamiques

A1. Que valent les enthalpies standard de formation de N_2 et H_2 ?

A2. Calculer les grandeurs standard $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ de la réaction proposée, à 298 K.

A3. Comment expliquer le signe de $\Delta_r S°$?

A4. Calculer les grandeurs standard $\Delta_r H°(T)$, $\Delta_r S°(T)$ et $\Delta_r G°(T)$ en fonction de la température.

A5. Définir la température d'inversion T_i. La détermination de T_i conduit à $T_i = 456$ K.

A6. La réaction est-elle favorisée par les hautes ou les basses températures ? Justifier et indiquer un problème que pose cette situation.

A7. La réaction est-elle favorisée par les hautes ou les basses pressions ? Justifier.

B. Étude du rendement

Le mélange initial contient 1 *mole de diazote et* n_0 *moles de dihydrogène.*

L'avancement de la réaction à l'équilibre est noté ξ.

B1. Écrire les fractions molaires x_{NH_3}, x_{N_2} et x_{H_2} à l'équilibre en fonction de n_0 et ξ. Que vaut la somme de ces trois fractions molaires ?

B2. Déterminer la relation qui lie ces trois fractions molaires, la pression totale P, la pression standard P°= 1 bar et la constante d'équilibre K° lorsque le système est à l'équilibre.

B3. La constante K° dépend-elle de la pression ?

Il est souhaitable que le mélange final soit le plus riche possible en ammoniac. Pour cela, il faut maximiser x_{NH_3} *dans ce mélange final.*

B4. La température et la pression sont constantes mais n_0 est variable. En utilisant B1 et B2, montrer que lorsque le mélange possède une fraction molaire maximale en ammoniac, les relations suivantes se trouvent vérifiées :

$$\frac{dx_{H_2}}{dn_0} + \frac{dx_{N_2}}{dn_0} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{3}{x_{H_2}}\frac{dx_{H_2}}{dn_0} + \frac{1}{x_{N_2}}\frac{dx_{N_2}}{dn_0} = 0$$

.

B5. Quelle est la valeur de n_0 qui permet alors de maximiser x_{NH_3} ? Commenter.

Tournez la page S.V.P.

Dans cette situation, la nouvelle relation liant K°, P, P° *et* ⦸ *peut s'écrire sous la forme :*

$$K^\circ(T) = \frac{16\,P^{\circ 2}}{27\,P^2}\left[\frac{1}{(1-\xi)^2} - 1\right]^2 .$$

B6. Comment varie K°(T) lorsque la température augmente, à pression constante ?

B7. Qu'en déduire sur la variation de ⦸ avec la température ? Analyser ce résultat.

B8. Comment varie K°(T) lorsque la pression augmente à température constante ? Qu'en déduire sur la variation de ⦸ avec la pression ? Commenter ces résultats.

II / PASSAGE A L'ACIDE NITRIQUE

La suite de réactions permettant de passer de l'ammoniac à l'acide nitrique est :

$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$ (1)
$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$ (2)
$3\,NO_2 + H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,HNO_{3,aq} + NO$ (3)

A. Cinétique de la réaction (2)

A1. La molécule de NO peut aisément se dimériser en $(NO)_2$. La structure électronique permet-elle d'expliquer ceci ?

L'agitation thermique tend à rompre la liaison entre les deux monomères ON-NO*. Le monomère est donc plus stable à haute température.*

A2. En déduire le signe de l'enthalpie $\Delta_r H_d^\circ(T)$ de la réaction $2\,NO \rightarrow (NO)_2$?

Ceci conduit à une apparente contradiction. Schématiquement, la réaction (2) fait intervenir deux molécules (N_2O_2 *et* O_2*) à basse température et trois molécules (*NO*,* NO *et* O_2*) à haute température. Une réaction bimoléculaire étant plus rapide qu'une réaction trimoléculaire, la vitesse d'oxydation du monoxyde d'azote est donc plus rapide à basse température.*

A3. En quoi ce résultat est-il apparemment contradictoire ?

Pour expliciter ce résultat, le mécanisme réactionnel suivant a été proposé pour (2) :

étape rapide $2\,NO \xrightarrow{k} (NO)_2$ } *équilibre de constante* K_2

étape rapide $(NO)_2 \xrightarrow{k_-} 2\,NO$ }

étape lente $(NO)_2 + O_2 \xrightarrow{k'} 2\,NO_2$

A4. Écrire l'expression de la vitesse v d'apparition du dimère $(NO)_2$.

A5. Montrer, à partir des hypothèses, que l'un des termes de l'expression précédente est négligeable devant les deux autres et en déduire l'expression de K_2 (constante relative aux concentrations) en fonction de k et k_- .

A6. Établir l'expression de la vitesse d'apparition de NO_2 : $v = k'\,K_2\,[O_2][NO]^2$.

A7. Quelle condition doit relier les énergies d'activation E, E_- et E' des trois étapes élémentaires pour que le modèle réactionnel adopté puisse lever la contradiction évoquée à la question A3 ?

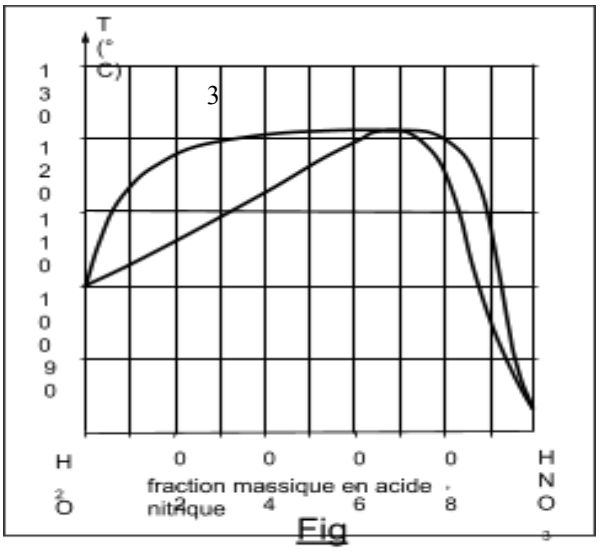


Figure 13

B. Purification de l'acide nitrique

La solution d'acide nitrique est alors refroidie. Elle contient $x_0 = 40$ *% d'acide nitrique en masse. La courbe d'ébullition isobare (sous 1 bar) du mélange acide nitrique-eau est indiquée ci-contre (figure 13).*

B1. Indiquer à quels états du mélange correspondent les quatre domaines du diagramme. *(le reproduire rapidement sur la copie)*

B2. Comment s'appelle le point A situé à l'intersection de ces quatre domaines ?

Ses coordonnées sont $x_A = 68,4$ % *et* $T_A = 122$ °C.

B3. Le mélange obtenu précédemment et contenant 40 % d'acide nitrique en masse est chauffé lentement. Quelle est sa température d'ébullition ?

B4. Quelle est la fraction massique d'acide nitrique de la première bulle de vapeur ?

Le mélange est introduit dans une colonne à distiller. Le gaz s'élève lentement dans cette colonne et le liquide y descend, le mélange restant constamment à l'équilibre thermique dans la zone de colonne où il se trouve. La température est inhomogène dans cette colonne ; la température au sommet est T_h *et la température à la base,* T_b.

B5. Où se trouvent la température la plus haute et la température la plus basse ? (*détailler les explications)*

B6. Que valent ces températures T_h et T_b ?

B7. Quelles sont les compositions des deux phases obtenues aux extrémités de la colonne ?

B8. Une masse de mélange égale à 1 kg est introduite dans la colonne. Quelle est la masse de solution acide récupérée, une fois que le mélange est entièrement séparé ?

B9. Pour obtenir de l'acide nitrique pur, il faut utiliser un corps susceptible d'absorber l'eau de la solution. Quel composé connaissez-vous, qui soit apte, de par son caractère hydrophile, à remplir ce rôle ?

Données thermodynamiques :

Enthalpies de formations et entropies molaires standard à 298 K :

	N_2	H_2	NH_3
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	?	?	- 46,2
S° (J.mol^{-1}.K^{-1})	191,5	130,6	192,7
$C_p°$ (J.mol^{-1}.K^{-1})	29,6	28,9	28,1

FIN DE L'EPREUVE