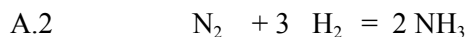


I. Synthèse de NH₃

A.1. $\Delta_f H^\circ(N_2) = \Delta_f H^\circ(H_2) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ par définition car ce sont des corps simples dans leur état standard de référence.



A 298 : $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(NH_3) = -92,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S_m^\circ(NH_3) - S_m^\circ(N_2) - 3 S_m^\circ(H_2) = -197,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

A.3 $\sum \nu_i(\text{gaz}) = -2$; diminution du «désordre», l'entropie diminue et $\Delta_r S^\circ < 0$

A.4 $\Delta_r C_p^\circ = \sum \nu_i \cdot C_{p,i}^\circ = -60,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

En appliquant les relations de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^\circ(T) = -92,4 - 0,0601(T-298) = -74,5 - 0,0601.T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = -197,9 - 60,1 \ln(T/298) = 144,5 - 60,1 \ln T \text{ en J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

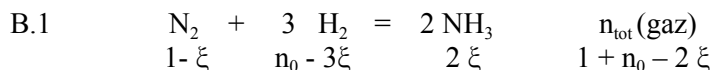
$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T) = -74,5 - 0,2046.T + 0,0601.T \ln T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

A.5 Température d'inversion T_i , température telle que $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.

On vérifie que $\Delta_r G^\circ(456 \text{ K}) \approx 0$ avec l'expression du A.4

A.6 La réaction étant exothermique, elle est favorisée à basse température ce qui pose un problème cinétique.

A.7 $\sum \nu_i(\text{gaz}) < 0$, d'après Le Chatelier la réaction est favorisée aux hautes pressions.



$$x_{H_2} = (n_0 - 3\xi) / (1 + n_0 - 2\xi) ; x_{N_2} = (1 - \xi) / (1 + n_0 - 2\xi) ; x_{NH_3} = 2\xi / (1 + n_0 - 2\xi)$$

A tout instant $\sum x_i = 1$.

B.2
$$K = [(x_{NH_3})^2 \cdot P^\circ]^2 / [(x_{N_2}) \cdot (x_{H_2})^3 \cdot P^2]$$

B.3 $K^\circ(T)$ ne dépend que de la température ; elle ne dépend pas de la pression.

B.4 Si la fraction molaire en ammoniac est maximum $dx_{NH_3}/dn_0 = 0$

En dérivant, dans ces conditions, la relation $x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$, on obtient :

$$dx_{N_2}/dn_0 + dx_{H_2}/dn_0 = 0 \quad (a)$$

En dérivant logarithmiquement l'expression de $K^\circ(T)$, il vient :

$$(2/x_{NH_3}) \cdot (dx_{NH_3}/dn_0) - (1/x_{N_2}) \cdot (dx_{N_2}/dn_0) - (3/x_{H_2}) \cdot (dx_{H_2}/dn_0) = 0$$

soit vu la condition sur (dx_{NH_3}/dn_0) ,

$$(1/x_{N_2}) \cdot (dx_{N_2}/dn_0) + (3/x_{H_2}) \cdot (dx_{H_2}/dn_0) = 0 \quad (b)$$

B.5 A l'aide des relations (a) et (b) il vient $x_{H_2} = 3 \cdot x_{N_2}$ soit $n_0 = 3,0 \text{ mol}$.

x_{NH_3} est maximum si les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

B.6 La réaction étant exothermique, d'après la relation de van't Hoff, $K^\circ(T)$ diminue lorsque la température augmente à pression constante.

B.7 Si $K^\circ(T)$ décroît, $[1/(1-\xi)^2 - 1]^2$ diminue, il en est de même de $1/(1-\xi)^2$ et de $1/(1-\xi)$; alors $(1-\xi)$ augmente et donc ξ diminue. Ce résultat est en accord avec celui de la question A.6.

B.8 $K^\circ(T)$ qui ne dépend que de T , reste constant si la pression augmente. Si la pression P augmente, $1/P^2$ diminue et alors $[1/(1-\xi)^2 - 1]^2$ augmente, il en est de même de $1/(1-\xi)^2$ et de $1/(1-\xi)$; alors $(1-\xi)$ diminue et donc ξ augmente. Ce résultat est en accord avec celui de la question A.7.

II. Passage à l'acide nitrique

A.1. ${}^7\text{N}$: $[\text{He}] 2s^2 2p^3$; ${}^8\text{O}$: $[\text{He}] 2s^2 2p^4$; NO possède 11 électrons de valence c'est une molécule-radical, l'atome d'azote porte un électron célibataire ; deux molécules de monoxyde d'azote se lient par liaison de covalence grâce aux deux électrons célibataires disponibles.

A.2 Si NO est plus stable à haute température que $(\text{NO})_2$, la réaction $2 \text{NO} = (\text{NO})_2$ est favorisée à basse température ; cette réaction est donc exothermique et $\Delta_r H_d^\circ$ est négatif.

A.3 Généralement la vitesse d'une réaction augmente avec la température, la synthèse de NO_2 apparaît comme une exception.

$$\text{A.4 } d[(\text{NO})_2]/dt = k [\text{NO}]^2 - k_- [(\text{NO})_2] - k' [(\text{NO})_2] \cdot [\text{O}_2]$$

A.5 Si on admet que les deux premières étapes sont rapides alors l'équilibre est quasiment toujours réalisé et

$$k [\text{NO}]^2 - k_- [(\text{NO})_2] = 0$$
alors
$$K_2 = [(\text{NO})_2] / [\text{NO}]^2 = k / k_- \quad (\text{c})$$

$$\text{A.6 } v = d[\text{NO}_2]/dt = k' [(\text{NO})_2] \cdot [\text{O}_2] \quad \text{soit avec la relation (c) : } v = k' \cdot K_2 [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

A.7 soit k° la constante de vitesse de la formation de NO_2 , $k^\circ = k' \cdot K_2 = k' \cdot k / k_-$
L'énergie d'activation E_a de cette réaction vaut alors , comme le permet de le retrouver la relation d'Arrhénius , $E_a = E' + E_- - E_-$
Pour justifier la contradiction signalée à la question A.3, il suffit que $E_- > E' + E_-$ et alors E_a est négatif.

B.1 A « haute » température : vapeur ; à « basse » température : liquide ; dans les deux fuseaux : équilibre liquide – vapeur.

B.2 A : point azéotrope

B.3 Sur le graphe on lit $T = 113^\circ\text{C}$

B.4 Sur la courbe de rosée , on lit $x_{\text{HNO}_3}(\text{v}) = 0,08$

B.5 La température la plus haute est celle du bouilleur soit T_b , la plus basse est celle de la tête de colonne soit T_h .

B.6 Comme $x_{\text{HNO}_3}(\text{l}) = 0,40$, $T_h = 100^\circ\text{C}$ et $T_b = 122^\circ\text{C}$.

B. 7 En tête de colonne on obtient de l'eau pure et dans le bouilleur , il reste le mélange azéotrope de composition $x_{\text{HNO}_3}(\text{l}) = x_A = 0,684$

B.8 Le mélange initial contient 400g d'acide nitrique que l'on retrouve entièrement en A, d'où :

$$x_A = m_{\text{HNO}_3} / m_{\text{solution}} \quad \text{d'où } m_{\text{solution}} = m_{\text{HNO}_3} / x_A \quad \text{soit } m_{\text{solution}} = 585 \text{ g}$$

B.9 On peut utiliser de l'acide sulfurique H_2SO_4 .