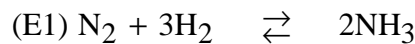


## Problème V : Synthèse de l'ammoniac et des oxydes d'azote

### 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.

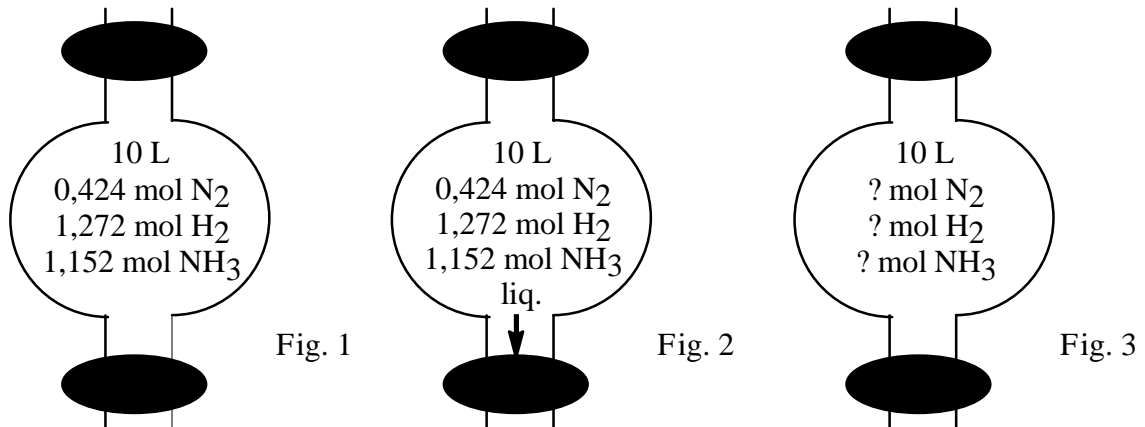
### II- Amélioration du rendement de la synthèse de l'ammoniac :

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:



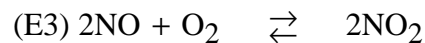
Une fois l'équilibre atteint à volume constant  $V=10\text{ L}$  (fig.1), on refroidit brusquement le mélange afin de liquéfier  $\text{NH}_3$  ; on élimine alors l'ammoniac liquide (fig.2). Enfin, on ramène le mélange de  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  à  $500\text{ K}$  et un nouvel équilibre s'installe 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  $\text{NH}_3$ .

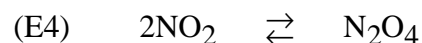
### III- Oxydation de $\text{NH}_3$

#### III-1 Dimérisation de $\text{NO}_2$

$\text{NH}_3$  s'oxyde en présence de  $\text{O}_2$  en  $\text{NO}$ , monoxyde d'azote. Ecrire la réaction correspondante, soit (E2). Puis  $\text{NO}$  s'oxyde en  $\text{NO}_2$  selon :



et  $\text{NO}_2$  se dimérise en  $\text{N}_2\text{O}_4$ .



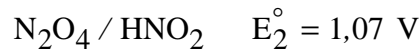
traduit la dimérisation de  $\text{NO}_2$ .

On introduit  $a = 0,05$  mol de  $\text{NO}_2$  dans un récipient de volume  $V = 10\text{ L}$  à  $T = 298\text{ K}$ .

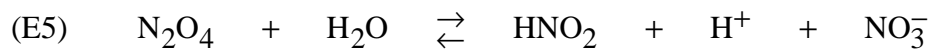
Sachant que le  $\Delta_r G^\circ$  de (E4) à  $298\text{ K}$  vaut  $-5466\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculer la valeur en bar de la pression qui règne dans le récipient quand l'équilibre (E4) est atteint ( $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$ ).

### III-2 Obtention de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>

Enfin, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> réagit sur l'eau. Connaissant les couples rédox suivants :



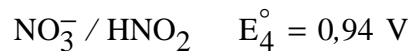
Ecrire les demi-équations rédox correspondantes et en déduire que l'équilibre (E5) s'établit au sein de la solution.



Calculer la valeur de K<sup>°</sup><sub>5</sub> 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 :



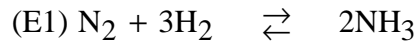
Quelles sont les espèces chimiques contenant l'élément azote qui seront majoritaires au voisinage de pH = 0 ?

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

## Correction : 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** Le bilan de matière en fonction de  $x$ , moles d'ammoniac formées est :

	$N_2$	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$	$N_{\text{total}}$
état initial	$n$		$N_0 - n$		$0$	$N_0$
état final	$n - \frac{x}{2}$		$N_0 - n - \frac{3x}{2}$		$x$	$N_0 - x$

En appliquant la loi de Dalton, on exprime alors les pressions partielles en fonction de la pression totale  $P$  :

$$P_1 = P_{N_2} = \frac{n - \frac{x}{2}}{N_0 - x} \cdot P$$

$$P_2 = P_{H_2} = \frac{N_0 - n - \frac{3x}{2}}{N_0 - x} \cdot P$$

$$P_3 = P_{NH_3} = \frac{x}{N_0 - x} \cdot P$$

**I-2** Ces expressions deviennent, dans le cas d'un mélange initial stœchiométrique,  $N_0 = 4n$ , et en

posant  $\beta = \frac{x}{n}$  :

$$P_1 = \frac{n - \frac{x}{2}}{4n - x} \cdot P = \frac{1 - \frac{\beta}{2}}{4 - \beta} \cdot P$$

$$P_2 = 3 \cdot \frac{n - \frac{x}{2}}{4n - x} \cdot P = 3 \cdot P_1$$

$$P_3 = \frac{x}{4n - x} \cdot P$$

Un calcul de variance conduit à  $V = 3$  (3 constituants + T,P – 1 équilibre – 1 phase). La condition opératoire (mélange stœchiométrique), impose une relation supplémentaire ( $P_2 = 3 \cdot P_1$ ), d'où une variance réduite de 2. Il suffit donc de fixer deux paramètres intensifs pour que l'état physico-chimique de l'équilibre soit fixé.

**I-3** D'après la loi d'action de masse :

$$K^\circ(T) = \prod_i a_i^{v_i}$$

avec  $v_i$  coefficient stœchiométrique algébrique

et  $a_i$  activité du constituant  $i$

On en déduit donc :

$$K^\circ(T) = \frac{P_3^2 \cdot P^{\circ 2}}{P_1 \cdot P_2^3} = \frac{\beta^2 \cdot (4 - \beta)^2}{3^3 \cdot \left(1 - \frac{\beta}{2}\right)^4} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

**I-4** De  $\ln K_T^\circ = \frac{11050}{T} - 23,8$ , on en déduit :

$$\Delta_r G^\circ = -91870 + 197,9 \cdot T \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

De la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = -\frac{11050}{T^2}, \text{ soit } \Delta_r H^\circ = -91,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta_r S^\circ = \frac{1}{T} \cdot (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) = -197,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**II-1** Sous une pression constante de 1 bar, avec  $K^\circ(500) = 9,06 \cdot 10^{-2}$ , on en déduit l'équation suivante :

$$K^\circ(500) = 2^4 \cdot \frac{\alpha^2 \cdot (4 - \alpha)^2}{3^3 \cdot (2 - \alpha)^4},$$

$$\text{soit } 1,391 \cdot \alpha^2 - 5,564 \cdot \alpha + 1,564 = 0$$

$$\text{soit } \alpha = 0,304$$

Le pourcentage de formation d'ammoniac est de :

$$\% \text{NH}_3 = \frac{\alpha}{4 - \alpha} \times 100 = 8,1\% \text{ (rendement très faible)}$$

**II-2** Il est nécessaire de déplacer l'équilibre :

- par élimination d'ammoniac (ou excès de réactifs tels que  $\text{N}_2$ ) ;
- augmentation de pression afin de provoquer un déplacement dans le sens dans le diminution du nombre de moles de constituants gazeux, soit de la formation de l'ammoniac ;
- diminution de la température pour provoquer un déplacement dans le sens exothermique (mais compromis à trouver avec la cinétique) ;

**II-3** A volume constant, on peut utiliser  $K_c$ , et raisonner comme précédemment. On trouve alors :

$$\beta = 0,87,$$

$$\text{soit un nombre de moles d'ammoniac } n_{\text{NH}_3}^{\text{formé}} = 0,37 \text{ mol}$$

$$\text{ou } \% \text{NH}_3 = 27,7\%$$

### III- Oxydation de $\text{NH}_3$

#### III- Oxydation de $\text{NH}_3$

##### III-1 Dimérisation de $\text{NO}_2$

$$K_4^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 9,08$$

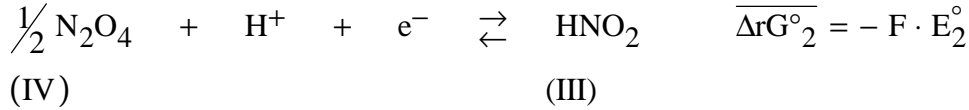
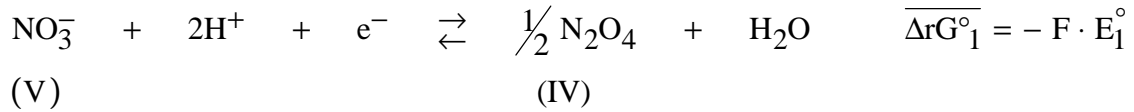
	$2\text{NO}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$N_{\text{total}}$
état initial	a		a	a
état final	$a \cdot (1 - \beta)$		$\beta \cdot a$	$a \cdot (1 - \beta)$

On en déduit de la constante d'équilibre :

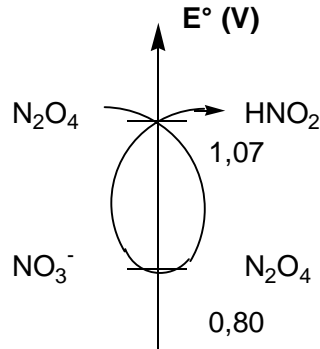
$$\beta = 0,26, \text{ et } P = 0,092 \text{ bar}$$

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

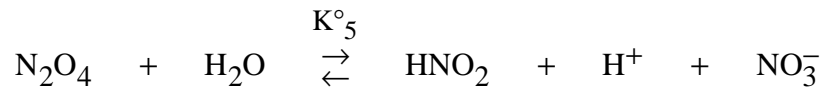
Les demi-équations rédox des couples sont les suivantes :



D'après la règle du gamma :



On en déduit que  $\text{N}_2\text{O}_4$  se dismute selon l'équation-bilan suivante :



La constante se calcule à partir des potentiels standard (à l'équilibre, les potentiels d'oxydoréduction de chacun des couples sont égaux, car les deux couples sont présents en solution et le potentiel de la solution est unique) :

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \times \log_{10} \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}}{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2} = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \times \log_{10} \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2} \cdot [\text{H}^+]}$$

en regroupant les termes logarithmiques, on trouve la constante d'équilibre,  $K_5^\circ$  qui s'exprime en fonction des potentiels standard

ou bien à partir des enthalpies libres électrochimiques (l'équilibre d'oxydoréduction est combinaison des demi-équation rédox (2) – (1) :

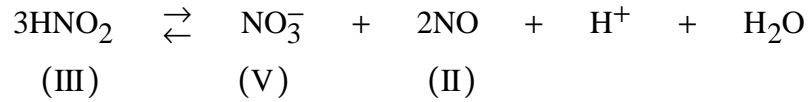
$$\text{soit } \Delta rG_5^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_5^\circ = \overline{\Delta rG}_2^\circ - \overline{\Delta rG}_1^\circ = -F \cdot (E_2^\circ - E_1^\circ)$$

Dans les deux cas, on trouve :

$$K_5^\circ = 10^{\frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06}} = 3,2 \cdot 10$$

La réaction peut être considérée comme totale.

A pH=0,  $E_3^\circ > E_4^\circ$ , l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est donc instable, il se dismute selon l'équation-bilan :



Il est nécessaire de le préparer *in situ* avant utilisation à partir de nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$  et d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  à basse température. L'acide nitreux est utilisé pour effectuer des nitrosation d'amines, conduisant à la formation d'un ion diazonium. L'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  est utilisé dans la synthèse de composés nitrés (nitration du benzène qui après réduction donne l'aniline).

Les ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  interviennent dans la chimie des engrais (le tristement célèbre nitrate d'ammonium...).