

Note importante : les réponses NON justifiées et les résultats NON détaillés ne sont pas considérés comme justes (zéro)!!!

Données :

Masses atomiques : H : 1 ; N : 14 ; O : 16 ; S : 32 ; K : 39,1
Constante des gaz parfaits : $R = 0,0821 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

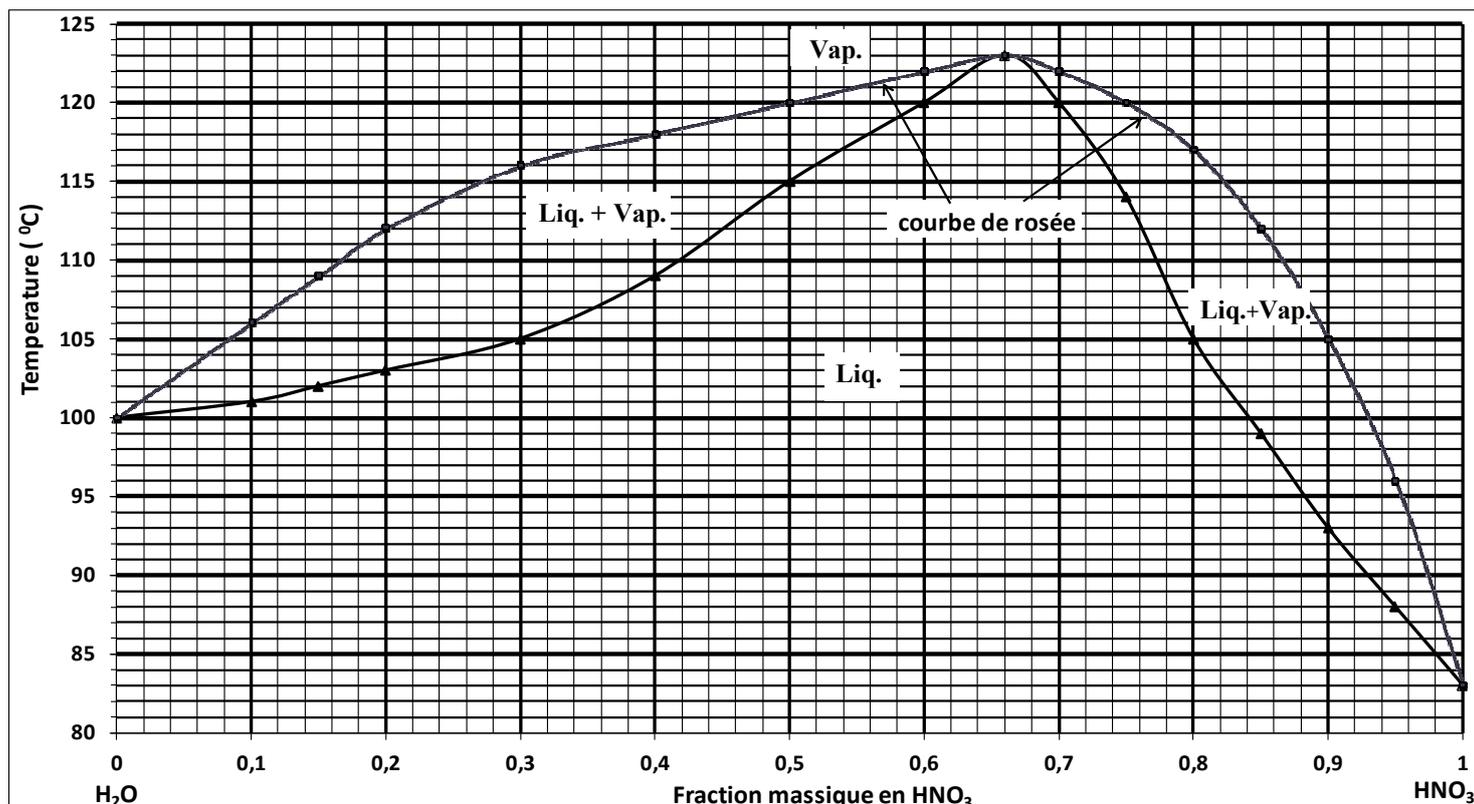
	CO(g)	NiO(s)	Ni(s)	C(s)	O ₂ (g)
$\Delta H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	-110,5	-244,3	0	0	0
$S^\circ(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})$	197,6	38	29,9	5,7	205

$T_{\text{fus}}(\text{Ni})$	$\Delta H_{\text{fus}}(\text{Ni})$
1455°C	17,47 kJ·mol ⁻¹

I- ETUDE DU DIAGRAMME BINAIRE LIQUIDE-VAPEUR DU SYSTEME H₂O-HNO₃ (10 points):

On se propose de tracer le diagramme liquide-vapeur du système H₂O-HNO₃ sous une pression de 1 atm. Pour cela on dispose des données expérimentales groupées dans le tableau suivant :

Fraction massique en HNO ₃	0	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,66	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1
1 ^{er} accident (T°C)		101	102	103	105	109	115	120		120	114	105	99	93	88	
2 ^{ème} accident (T°C)		106	109	112	116	118	120	122		122	120	117	112	105	96	
Palier (T°C)	100								123							83



1°/ Tracer le diagramme de phases du système binaire H₂O-HNO₃. **4 * 0.5 pts**

2°/ Indiquer pour chaque domaine les phases en présence. **4 * 0,25 pt**

3°/ Indiquer sur la figure la courbe de rosée.

0,25 pt

4°/ Comment s'appelle le mélange dont la composition correspond à la température maximale ?

Mélange azéotropique (*maximum ou négatif*)

0,25 pt

5°/ Quelle est la valeur de la variance de ce mélange à température constante ?

$$V = n + P - \Phi$$

Donc : $V = 0$ (invariant) **0,5 pt**

On considère un nouveau mélange M obtenu lors de la préparation industrielle de l'acide nitrique. Il est constitué au total de 100 moles et sa fraction molaire en HNO_3 est $x_{\text{HNO}_3} = 0,11$.

6°/ Montrer que la masse totale de ce mélange M est égale à 2295 g. **1 pt**

7°/ Calculer la fraction massique en HNO_3 de ce mélange M.

$$X_{\text{HNO}_3} = 0,30 \quad \mathbf{1 \text{ pt}}$$

8°/ A quelle température ce mélange M commence à bouillir ?

$$T = 105 \text{ }^\circ\text{C} \quad \mathbf{0,5 \text{ pt}}$$

Ce mélange M est maintenu en équilibre à 109°C .

9°/ Donner la fraction massique des phases en présence.

Phase liq. : [0,40 en HNO_3 ; 0,60 en H_2O] **0,5 pt**

Phase vap. : [0,15 en HNO_3 ; 0,85 en H_2O] **0,5 pt**

10°/ Calculez alors les masses de chacune des phases.

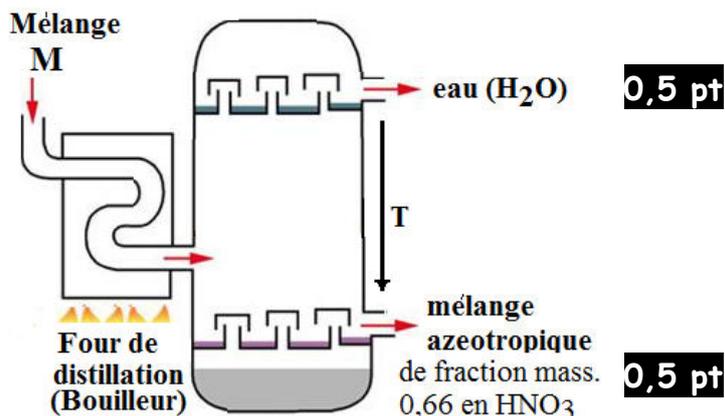
Règle des moments :

Masse de la phase liquide = 1377 g **0,5 pt**

Masse de la phase vapeur : = 918 g **0,5 pt**

On se propose d'effectuer une distillation fractionnée de ce mélange industriel :

11°/ Indiquer sur ce schéma ce qu'on recueillera en haut et en bas de la colonne à distiller ? Justifier votre réponse.



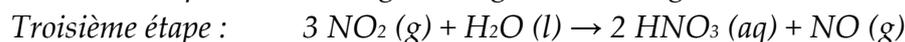
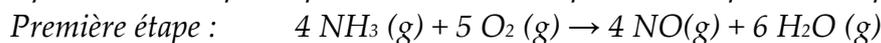
Au cours de la distillation fractionnée : **0,5 pt**

* La vapeur de ce mélange s'enrichit en composé le plus volatil (ici H_2O en tête de la colonne)

* Le liquide devient de plus en plus riche en composé le moins volatil (ici l'azéotrope en bas de la colonne)

II- CHIMIE DESCRIPTIVE (10 points):

A- L'acide nitrique est utilisé principalement dans la fabrication des engrais azotés. La production industrielle de l'acide nitrique est réalisée par le procédé Ostwald. Ce procédé comprend 3 étapes :



1- Dans un cycle de production, les gaz formés dans la première étape occupent un volume total de $4,31 \text{ m}^3$ à 25°C et sous 1 atm. Calculer la quantité, en moles, de NO produit.

$$n_t = 176,164278 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}) = 70,47 \text{ mol} \quad \mathbf{0,5 \text{ pt}}$$

2- Dans un autre cycle de production, on a utilisé 3,00 kg de gaz ammoniac et tout le gaz NO produit a été utilisé pour produire le gaz NO_2 dans la

deuxième étape. Calculer la masse de NO_2 formée à partir de 3,00 kg d'ammoniac en supposant un rendement de 96% au cours de la première étape.

$$m(\text{NO}) = 5,29 \text{ kg} \quad \mathbf{0,5 \text{ pt}}$$

Le rendement est de 96% donc

$$m'(\text{NO}) = 5,08 \text{ kg} \quad \mathbf{0,5 \text{ pt}}$$

$$\text{Et } m(\text{NO}_2) = 7,79 \text{ kg} \quad \mathbf{0,5 \text{ pt}}$$

3-Calculer la masse d'acide nitrique produite, dans les mêmes conditions, à partir de 3,00 kg d'ammoniac.

$m(\text{HNO}_3) = 7,12 \text{ kg}$ **0,5 pt**

4-Calculer la concentration molaire de l'acide nitrique produit lorsque 0,6 mol de NO_2 réagissent, sans variation de volume, avec 250 cm^3 d'eau.

$n(\text{HNO}_3) = 0,4 \text{ mol}$ **0,5 pt**

* concentration de l'acide nitrique

$C = 1,6 \text{ mol/l}$ **0,5 pt**

B- Un sac d'engrais est composé d'un mélange de 48 kg de sulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ et de 52 kg de sulfate de potassium (K_2SO_4) .

1-Donner la définition d'un engrais composé ?

Un engrais composé contient 2 ou 3 éléments nutritifs. **0,5 pt**

2-Quels sont les éléments fertilisants contenus dans cet engrais ?

Les éléments fertilisants de cet engrais sont l'azote(N) et le potassium(K) **0,5 pt**

3-Déterminer la formule de cet engrais.

* élément azote(N)

$m(\text{N}) = 10,18 \text{ kg}$ **0,5 pt**

* élément potassium(K)

$m(\text{K}) = 23,34 \text{ kg}$ **0,5 pt**

$m(\text{K}_2\text{O}) = 28,12 \text{ kg}$ **0,5 pt**

la masse totale du sac est de 100kg d'où : la formule est : **10-0-28** **0,5 pt**

C- On étudie les réactions suivantes dans le domaine de température [300K , 1500K] :



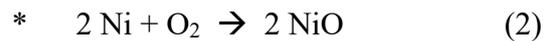
1-Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant.

* calcul des ΔG^0 :



En appliquant la loi de Hess : (donner les détails)

$\Delta G^0_1 = -221 - 0,1788 \text{ T}$ **0,75 pt**

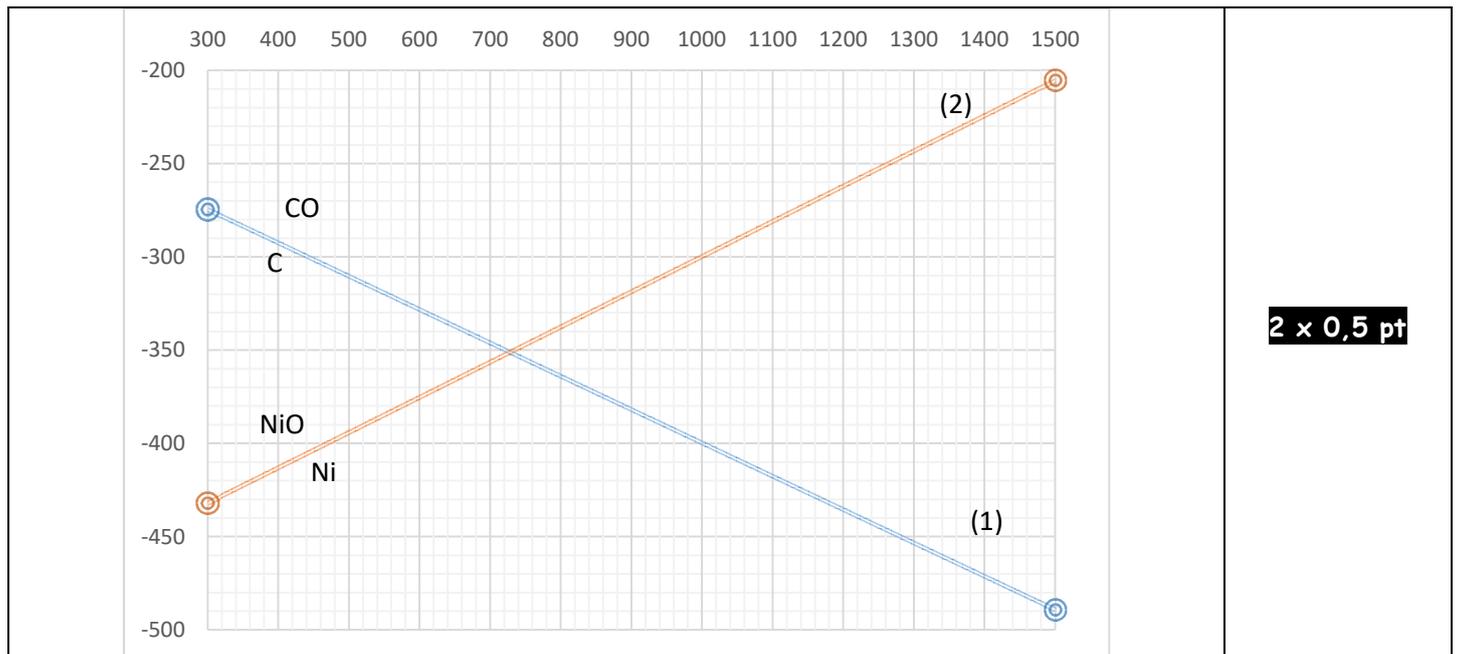


$T_{\text{fus}}(\text{Ni}) = 1455^\circ\text{C} = 1728\text{K}$

dans le domaine [300K , 1500K] le nickel est solide donc pas de changement de phases

$\Delta G^0_2 = -488,6 + 0,1888 \text{ T}$ **0,75 pt**

T(K)	$\Delta G^0_1 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta G^0_2 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
300	-274,64	-431,96
1500	-489,2	-205,4



2 x 0,5 pt

2-A partir de quelle température, la préparation du nickel est-elle- possible. Donner la réaction globale.

$\Delta G^0_1 = \Delta G^0_2 \implies T = 728^\circ\text{C}$ Donc la préparation du nickel est possible à partir de $T = 728^\circ\text{C}$. **0,5 pt**

