

**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 :  $R = 0,0821 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

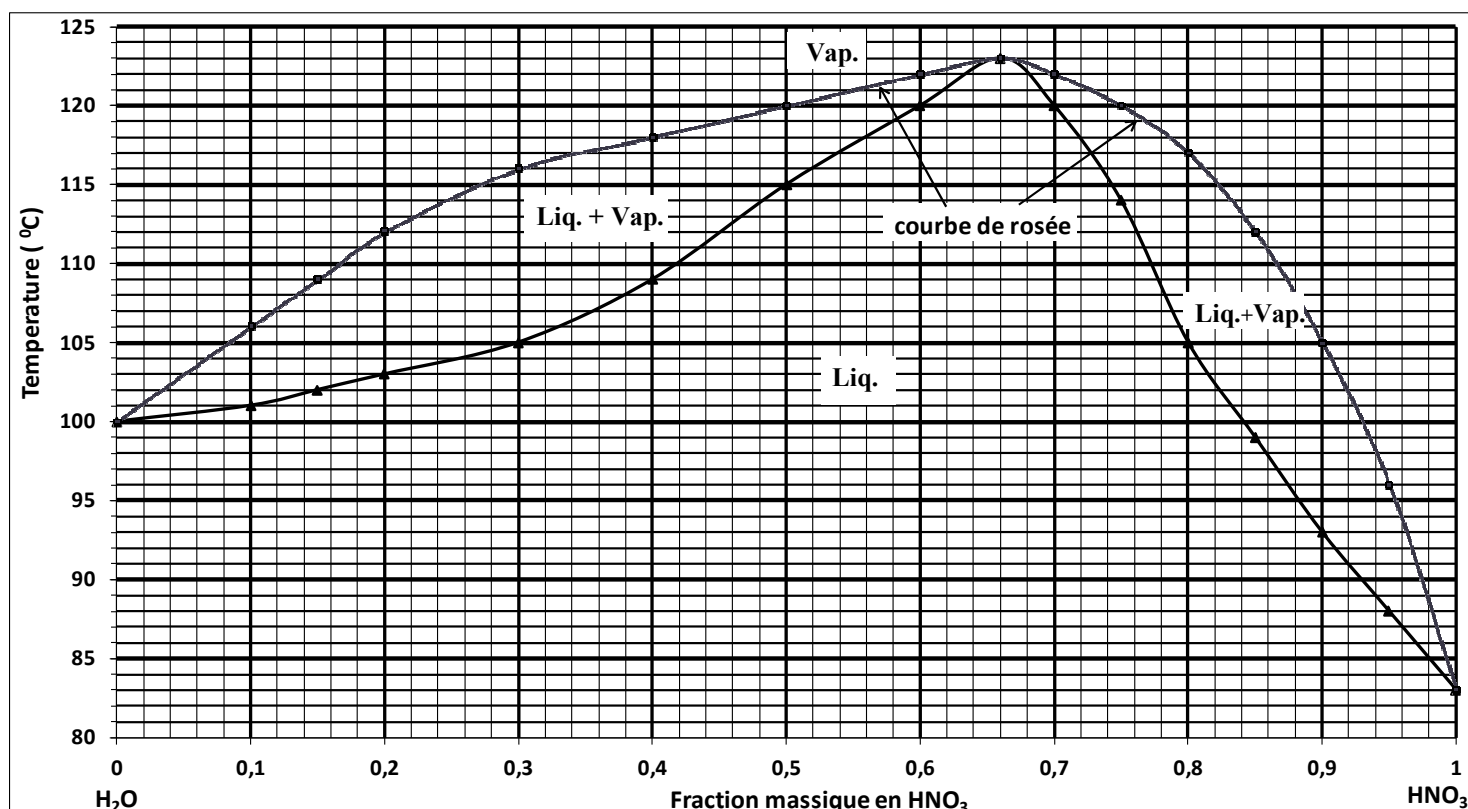
	CO(g)	NiO(s)	Ni(s)	C(s)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	-110,5	-244,3	0	0	0
$S^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	197,6	38	29,9	5,7	205

$T_{\text{fus}}(\text{Ni})$	$\Delta H_{\text{fus}}(\text{Ni})$
1455°C	17,47 kJ·mol <sup>-1</sup>

**I- ETUDE DU DIAGRAMME BINAIRE LIQUIDE-VAPEUR DU SYSTEME H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub> (10 points):**

On se propose de tracer le diagramme liquide-vapeur du système H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub> sous une pression de 1 atm. Pour cela on dispose des données expérimentales groupées dans le tableau suivant :

Fraction massique en HNO <sub>3</sub>	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 <sup>er</sup> accident (T°C)		101	102	103	105	109	115	120		120	114	105	99	93	88	
2 <sup>ème</sup> 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 H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>. **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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$  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  $109^\circ\text{C}$ .

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

Phase liq. : [0,40 en  $\text{HNO}_3$  ; 0,60 en  $\text{H}_2\text{O}$ ] **0,5 pt**

Phase vap. : [0,15 en  $\text{HNO}_3$  ; 0,85 en  $\text{H}_2\text{O}$ ] **0,5 pt**

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

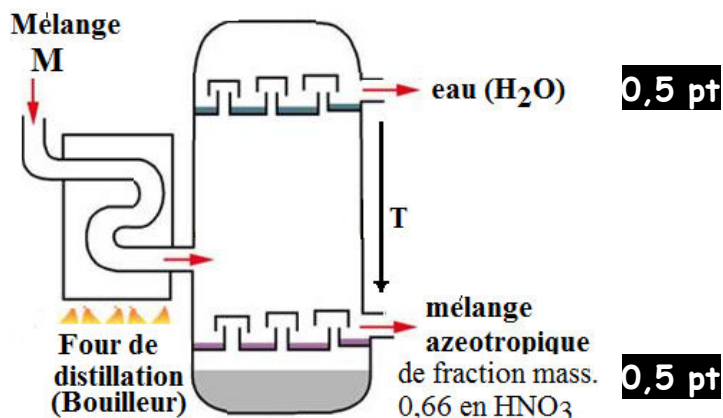
Règle des moments :

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.



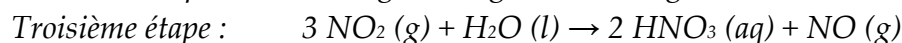
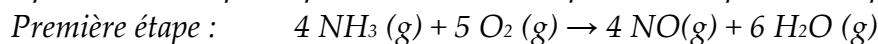
Au cours de la distillation fractionnée : **0,5 pt**

\* La vapeur de ce mélange s'enrichit en composé le plus volatile (ici  $\text{H}_2\text{O}$  en tête de la colonne)

\* Le liquide devient de plus en plus riche en composé le moins volatile (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  $25^\circ\text{C}$  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  $\text{NO}_2$  dans la

deuxième étape. Calculer la masse de  $\text{NO}_2$  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  $\text{NO}_2$  réagissent, sans variation de volume, avec  $250 \text{ cm}^3$  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  $(\text{K}_2\text{SO}_4)$ .

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**

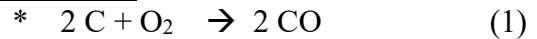
\*\*\*\*\*

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



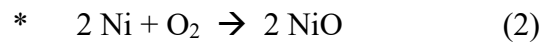
1-Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant.

\* calcul des  $\Delta G^0$  :



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

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

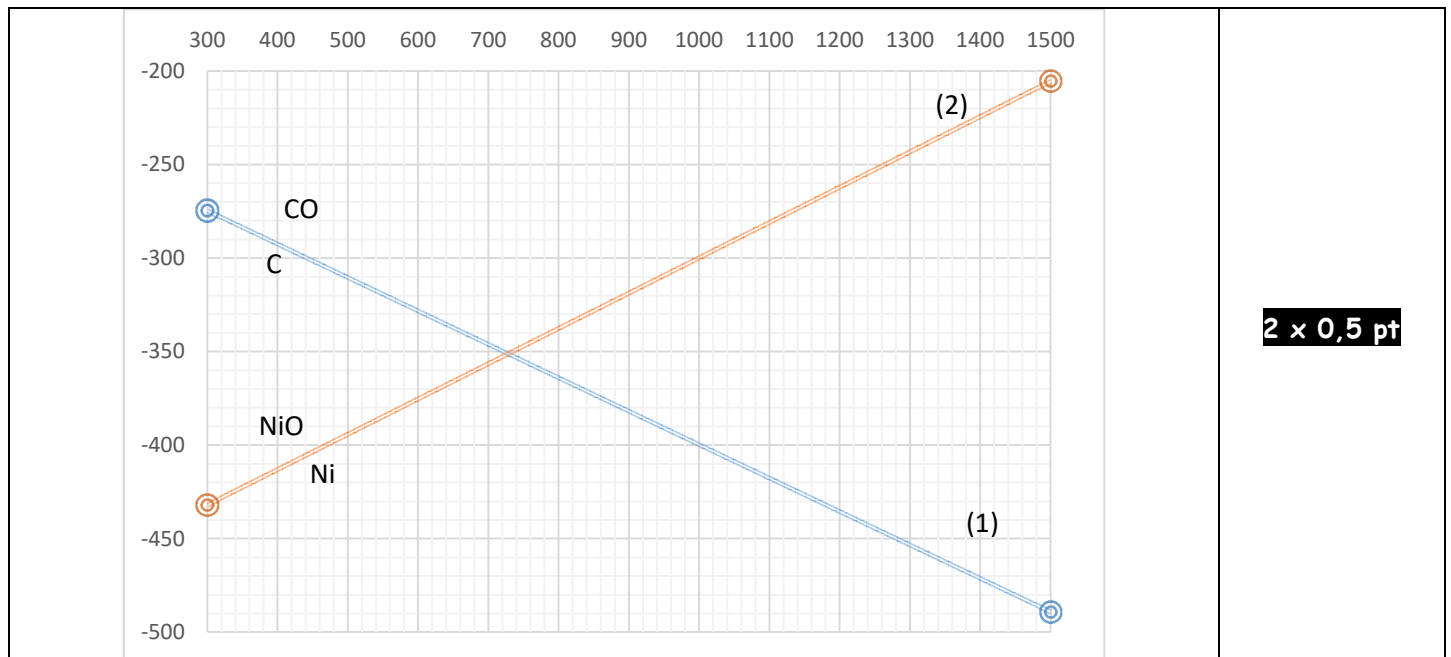


$T_{\text{fus}}(\text{Ni}) = 1455^\circ\text{C} = 1728\text{K}$

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-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**

