

Données pour l'ensemble du sujet

Tableau périodique des éléments et électronégativités sur l'échelle de Pauling :

H 2.1																	He ---
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne ---
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar ---
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn ---
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-No 1.1-1.7															

Les applications numériques seront réalisées avec les valeurs approchées suivantes :

- $\ln 10 \approx 2,3$
- $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 298 K

Masse molaire de l'ion nitrate : $M_{NO_3^-} = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation, supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_f H^\circ(P_4(s)) = 0 \quad \Delta_f H^\circ(PH_3(g)) = 5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à $pH = 0$ et à 298 K :

	$Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$	$H_{2(g)}/H_{(aq)}^+$	$Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$	$NO_3^-_{(aq)}/NO_{(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$
E°/V	-0,76	0	0,77	0,97	1,23

Quelques constantes thermodynamiques d'équilibre en solution aqueuse à 298 K :

Les constantes sont exprimées sous la forme $pK = -\log_{10} K$.

- Produit de solubilité de $Zn(OH)_2(s)$: $pK_s = 17$
- Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$

Azote et phosphore

L'azote et le phosphore sont les deux premiers éléments de la famille des pnictogènes, située à la quinzième colonne du tableau périodique. Ce sujet s'intéresse à quelques-uns de leurs composés.

Partie A – L'ammoniac et la phosphine**A-1 Structures et changements d'état**Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phosphore, on trouve l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3 . Dans leurs géométries d'équilibre, ces deux composés de formule générique AH_3 ont

leurs atomes placés sur les sommets d'une pyramide dont la base est un triangle (Figure 1). L'angle au sommet α vaut 107° pour NH_3 et 94° pour PH_3 .

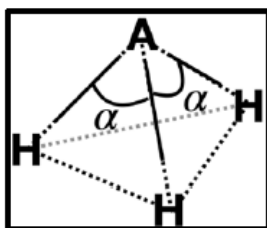


Figure 1 – Les traits pleins symbolisent les liaisons chimiques A – H, les traits pointillés symbolisent la pyramide à base triangulaire sur laquelle les atomes sont disposés.

Q1- Dans le cas de l'ammoniac NH_3 , reproduire le schéma de la Figure 1 en indiquant les polarisations des liaisons. En justifiant, indiquer si l'ammoniac est une molécule polaire ou apolaire. Représenter alors son éventuel moment dipolaire (qu'il n'est alors pas nécessaire de calculer).
 Q2- Lorsqu'on refroidit l'ammoniac gazeux à une température inférieure à sa température d'ébullition, on obtient de l'ammoniac liquide. Nommer la ou les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide et indiquer les ordres de grandeur des énergies associées.

Sous pression de 1 bar, l'ammoniac bout à -33°C et la phosphine bout à -133°C .

Q3- Interpréter la différence de température d'ébullition de l'ammoniac et de la phosphine.

A-2 Thermodynamique de décomposition de la phosphine

On considère la décomposition thermique de la phosphine PH_3 sur catalyseur de silice $\text{SiO}_{2(s)}$ selon la réaction (R_1) :



Q4- Déterminer l'influence d'une élévation pression à température et composition constantes sur l'équilibre (R_1). Justifier.

Q5- Dans les données en début d'énoncé, on peut lire « $\Delta_f H^\circ(P_4(s))=0$ ». En déduire une information sur l'espèce $\text{P}_{4(s)}$.

Q6- Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (R_1).

Q7- En justifiant, déterminer le signe de l'entropie standard de la réaction (R_1).

Q8- Exprimer littéralement la constante d'équilibre $K^\circ(T)$, à la température T , de la réaction (R_1) en fonction, entre autres, de son enthalpie standard de réaction et de son entropie standard de réaction. L'application numérique fournit à 800 K : $K^\circ(T=800\text{ K})=5.10^6$.

Q9- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 300 K. Commentaire.

Q10- On part de la phosphine seule. Le milieu est à une température T et la pression totale P est maintenue constante. Déterminer la relation permettant de calculer le rendement de la réaction.

Q11- On considère connus les potentiels standards à la température T des réactifs et produits intervenant dans la réaction (R_1). On appelle n_0 le nombre de mole de $\text{PH}_{3(g)}$ seul composé présent initialement. La température T et la pression P sont maintenus constants.

On appelle ξ l'avancement de la réaction à l'instant t . Donner l'expression de l'enthalpie libre de réaction à t . Que peut-on dire de l'enthalpie libre de réaction tant que l'équilibre n'est pas atteint ? Que peut-on dire de l'enthalpie libre de réaction à l'équilibre ?

Déterminer l'expression de la variation d'enthalpie du système entre 0 et t .

A-3 Cinétique de décomposition de la phosphine

On étudie maintenant la cinétique de la réaction (R_1), supposée totale. À $t=0$, on introduit une quantité n_0 de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable, initialement vide, de volume V et maintenu à la température $T=800\text{K}$ pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale P dans le réacteur. Les gaz sont modélisés par des gaz parfaits.

Q12- En justifiant la réponse, indiquer si au cours de la transformation l'opérateur doit chauffer ou refroidir le réacteur afin de maintenir la température constante.

Q13- Dresser un tableau d'avancement pour la réaction (R_1) en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement ξ quelconque.

Q14- Établir l'équation ci-dessous liant la pression initiale P_0 dans le réacteur, la pression totale P à l'instant t , et la pression partielle P_{PH_3} en phosphine à l'instant t : $P_{PH_3} = 3P_0 - 2P$

Q13- En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine C_{PH_3} dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale P et de la pression initiale P_0 .

Grâce à la relation précédente, on établit les tracés de la Figure 2 et les régressions linéaires associées.

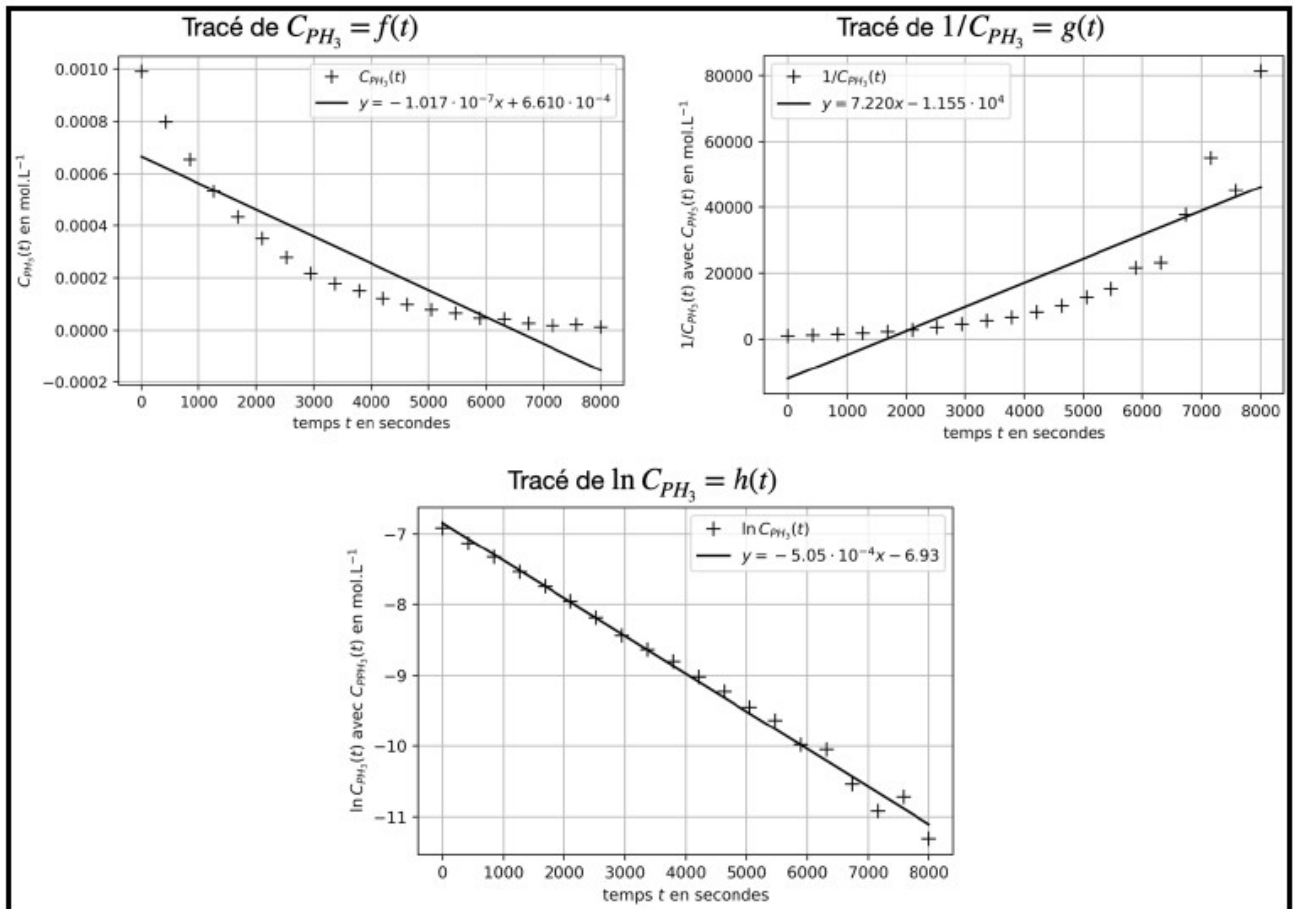


Figure 2

Q14- En vous basant sur la Figure 2, montrer que la décomposition de la phosphine obéit à une loi de vitesse d'ordre 1, et établir une relation entre les concentrations molaires $C_{PH_3}(t)$ et $C_0 = C_{PH_3}(t=0)$, le temps t et la constante de vitesse k associée à (R_1).

Q15- Déterminer la valeur de k .

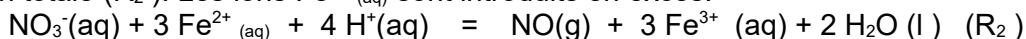
Q16- Établir l'expression littérale du temps τ nécessaire à la décomposition de 90% de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de k .

Q17- Évaluer τ en secondes.

Partie B – Titration des ions nitrate dans un engrais

La teneur en éléments nutritifs des engrais chimiques est quantifiée par le symbole NPK, où N représente des composés de l'azote, P des composés du phosphore et K des composés du potassium. On trouve dans ces engrais des ions nitrate NO_3^- , qu'on cherche à titrer. Pour ce faire, sous une hotte bien ventilée, on mélange une masse $m = 400$ mg d'engrais liquide, 5 mL d'acide sulfurique concentré et $V_1 = 30$ mL d'une solution de sel de Mohr contenant des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ à la concentration

$c_1 = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (R_2). Les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ sont introduits en excès.



Les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium ($2K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$) de concentration $c_2 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. L'équivalence est repérée pour un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution titrante. Les couples en jeu pour ce titrage sont $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et Fe^{3+} / Fe^{2+} .

- Q18- Déterminer, à 298 K, la constante d'équilibre de la réaction (R_2) et commenter la valeur obtenue.
 Q19- Établir l'équation de la réaction (R_3) support du titrage des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ restants.
 Q20- En déduire l'expression de la quantité n_1 d'ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ restant dans le mélange à l'issue de la réaction (R_2) en fonction de c_2 et V_2 , puis calculer n_1 .
 Q21- Exprimer littéralement la quantité de matière d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction n_1 , c_1 et V_1 puis réaliser l'application numérique.
 Q22- En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais analysé.

Partie C – Utilisations du chlorure d'ammonium

Le chlorure d'ammonium, de formule NH_4Cl , est un solide constitué d'ions NH_4^+ et Cl^-

C-1 Mesure de son enthalpie standard de dissolution

Dans un premier temps, on cherche à évaluer l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau. On place $m_e = 200g$ d'eau distillée dans un calorimètre de capacité thermique $K = 80 J.K^{-1}$. À l'équilibre thermique, on mesure $\theta_1 = 21^\circ C$. On ajoute alors une masse $m = 20g$ de chlorure d'ammonium de masse molaire M_{NH_4Cl} . Après dissolution totale, la température d'équilibre du mélange est $\theta_2 = 15^\circ C$. La capacité thermique de la solution peut être assimilée à celle de l'eau pure, dont la capacité thermique massique isobare est $c_e = 4,2 J.K^{-1}.g^{-1}$.

Q23- Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau distillée en précisant les états physiques des constituants.

Q24- En exposant clairement les étapes du raisonnement, exprimer littéralement l'enthalpie standard de la réaction de dissolution ΔH_{diss}° en fonction des paramètres du problème.

L'application numérique n'est pas demandée.

C-2 Utilisation comme « sel de fond »

Le chlorure d'ammonium peut être utilisé comme « sel de fond » en électrochimie. Jusqu'à la fin du sujet, la température de travail est de 298 K.

On note (S) une solution de sulfate de zinc (II) (Zn^{2+} , SO_4^{2-}), et de chlorure d'ammonium, acidifiée par de l'acide sulfurique.

La Figure 3 représente la courbe courant-potentiel enregistrée pour la solution (S) sur une électrode de zinc. Les ions SO_4^{2-} , NH_4^+ et Cl^- sont électro-inactifs.

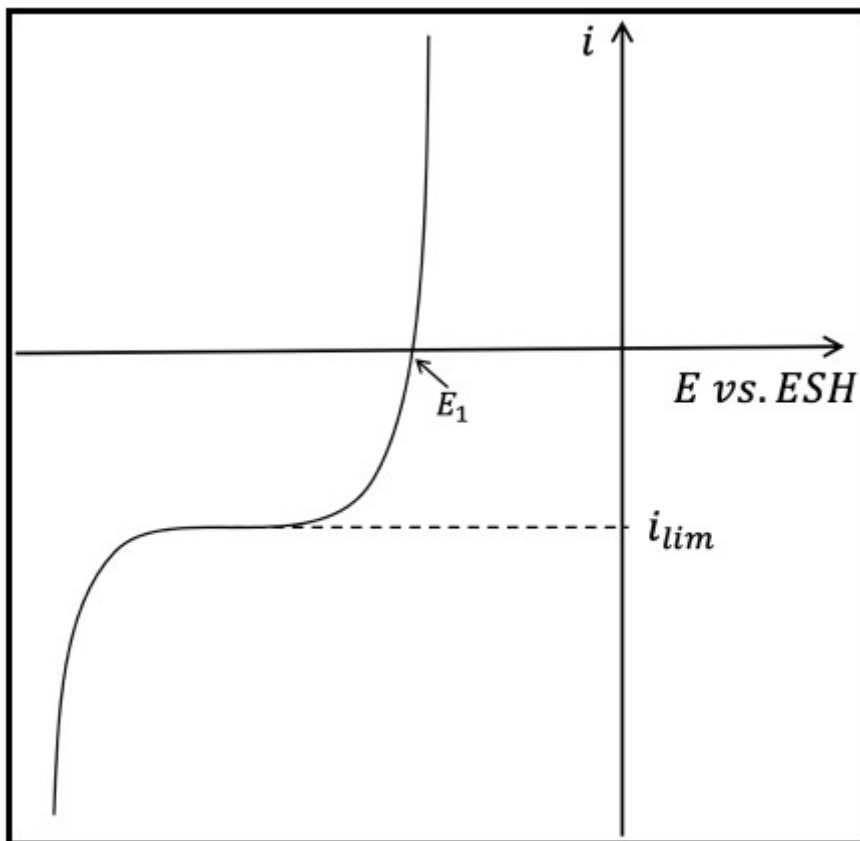


Figure 3

- Q25 -Écrire l'inégalité impliquant les concentrations $[Zn^{2+}]$ et $[SO_4^{2-}]$ dans la solution (S) pour que le précipité $Zn(OH)_{2(s)}$ ne se forme pas. En déduire que le pH de la solution (S) doit alors être inférieur à une valeur qu'on calculera. On supposera cette condition sur le pH vérifiée pour le reste du sujet.
- Q26- Reproduire la courbe de la Figure 3 sur la copie et indiquer les processus se déroulant sur chaque section.
- Q27- Calculer la valeur attendue pour le potentiel E_1 , défini sur la Figure 3.
- Q28- Indiquer deux grandeurs auxquelles i_{lim} , défini sur la Figure 3, est proportionnel.
- Q29- Indiquer pourquoi la courbe n'admet pas de palier de courant pour $i > 0$.
- On souhaite utiliser la solution (S) pour déposer du zinc ultra-pur sur l'électrode de zinc par électrolyse en utilisant également une électrode de carbone graphite.
- Q30- Écrire la réaction électrochimique se déroulant sur l'électrode de zinc et indiquer, en justifiant, si cette dernière joue le rôle d'anode ou de cathode.
- Q31- Schématiser le montage d'électrolyse en indiquant sans ambiguïté les branchements du générateur et le déplacement des électrons.
- Q32- Établir l'expression de la masse m_{Zn} de zinc théoriquement déposée sur l'électrode en fonction de la masse molaire du zinc M_{Zn} , de l'intensité I du courant constant utilisé, de la durée de l'électrolyse Δt et de la constante de Faraday \mathcal{F} .
- Q33- En réalité, la masse obtenue expérimentalement est inférieure à celle précédemment calculée car le rendement faradique est strictement inférieur à 1. En augmentant la tension d'électrolyse, le rendement faradique diminue. Expliquer.
- Q34- Indiquer l'intérêt d'utiliser du chlorure d'ammonium comme « sel de fond » lors de cette électrolyse.

C-3 Structure cristalline du chlorure d'ammonium

Pour finir, on s'intéresse à la structure cristalline du chlorure d'ammonium. La maille cristallographique est un cube dont les sommets sont occupés par des ions chlorure et dont le centre est occupé par un ion ammonium.

- Q35- Réaliser un schéma légendé de la maille. On représentera l'ion ammonium par l'atome d'azote uniquement.
- Q36- Déterminer la coordinence de chaque ion.
- Q37- Établir une relation entre le paramètre de maille a et les rayons ioniques $R_{NH_4^+}$ et R_{Cl^-} .
- Q38- On suppose que le cristal est stable si les anions ne sont pas tangents. En déduire que le rapport $R_{NH_4^+} / R_{Cl^-}$ doit être supérieur à une valeur qu'on déterminera pour que le cristal de chlorure d'ammonium soit stable.