

1 Le protoxyde d'azote : un gaz prétendument "fun" ?

Le protoxyde d'azote de formule brute N_2O est aussi connu sous le nom de gaz hilarant. C'est un gaz aux nombreux usages : il est utilisé dans les cartouches pour siphon à chantilly, dans certains aérosols, dans les kits NOS qui augmentent la puissance des moteurs à combustion interne, ou encore en chirurgie comme agent antalgique et anesthésique.

Détourné de ces usages courants, il est parfois inhalé comme produit euphorisant, ce qui lui vaut une surveillance accrue par l'observatoire français des drogues et des toxicomanies. Cette pratique dangereuse et addictive, touchant souvent un public jeune et insouciant, est à proscrire absolument.

Cette partie traite de quelques aspects de la chimie de cette molécule.

La molécule N_2O

Données :

- Numéros atomiques : $Z_N = 7$; $Z_O = 8$
- Électronégativités : $\chi_N = 3,0$; $\chi_O = 3,4$

- Q1.** a) Donner la structure de Lewis des trois formes mésomères de la molécule N_2O (l'atome central est un atome d'azote).
- b) Justifier par un argument simple laquelle est la plus probable. Expliquer si on peut conclure à l'existence d'un moment dipolaire pour la molécule N_2O .

Obtention de N_2O

Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

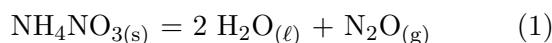
Données thermodynamiques à 298 K

	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	- 365,6	- 285,1	82,05		
Entropie molaire standard S_m° ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	151,1	69,91	219,9	191,3	204,8

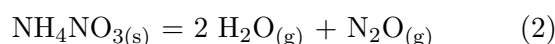
	NH_4NO_3	H_2O
Enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	5,86	
Température de fusion T_{fus} (K)	443	
Enthalpie standard de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (kJ.mol^{-1})		40,8
Température de vaporisation T_{vap} (K)		373

- Q2.** On suppose les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendantes de la température dans tout domaine délimité par deux changements d'états successifs.

Le protoxyde d'azote est préparé par décomposition du nitrate d'ammonium. Pour une température $T < 373 \text{ K}$ l'équation-bilan de la réaction est :

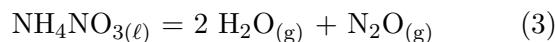


- a) Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction (1)
- b) Pour $373 \text{ K} < T < 443 \text{ K}$ l'équation-bilan de la réaction s'écrit :



Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction (2).

c) Enfin, pour $T > 443$ K, on assiste à :



Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction (3). Cette réaction est-elle thermodynamiquement favorisée à basse ou à haute température ? Justifier votre réponse.

d) Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ pour $T > 443$ K. Calculer la constante d'équilibre de la réaction (3) à 520 K. Commenter.

Q3. Dans cette question, on considère un domaine de température tel que la réaction (3) est un équilibre chimique. Quelle est alors l'influence sur cet équilibre :

- a) de l'ajout de vapeur d'eau à température et volume constants ?
- b) de l'ajout d'un gaz inerte à température et pression constantes ?

On justifiera les réponses à l'aide de la notion de quotient réactionnel.

Aspect cinétique de la décomposition de N_2O

Soit la réaction de décomposition de N_2O suivante, supposée totale dans le domaine de température T considéré :



À l'instant initial $t = 0$, on introduit dans un réacteur thermostaté à la température T , de volume constant V , préalablement vidé, une quantité n_1 de protoxyde d'azote à la pression initiale P_1 . Soit $n(t)$ la quantité de matière en protoxyde d'azote à une date ultérieure t quelconque. On suit l'évolution de la réaction en mesurant la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus à 873 K sont reportés dans le tableau ci-dessous.

$t(\text{s})$	0	25	45	90
$P(t)/P_1$	1,000	1,120	1,196	1,314

TABLE 1 – Valeurs du rapport P/P_1 en fonction du temps

Q4. Établir l'expression de $P(t) - \frac{3}{2}P_1$ en fonction de $n(t)$, R , T et V .

Q5. En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction $v = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$ en fonction de R , T et $\frac{dP}{dt}$.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O avec k la constante de vitesse à la température T .

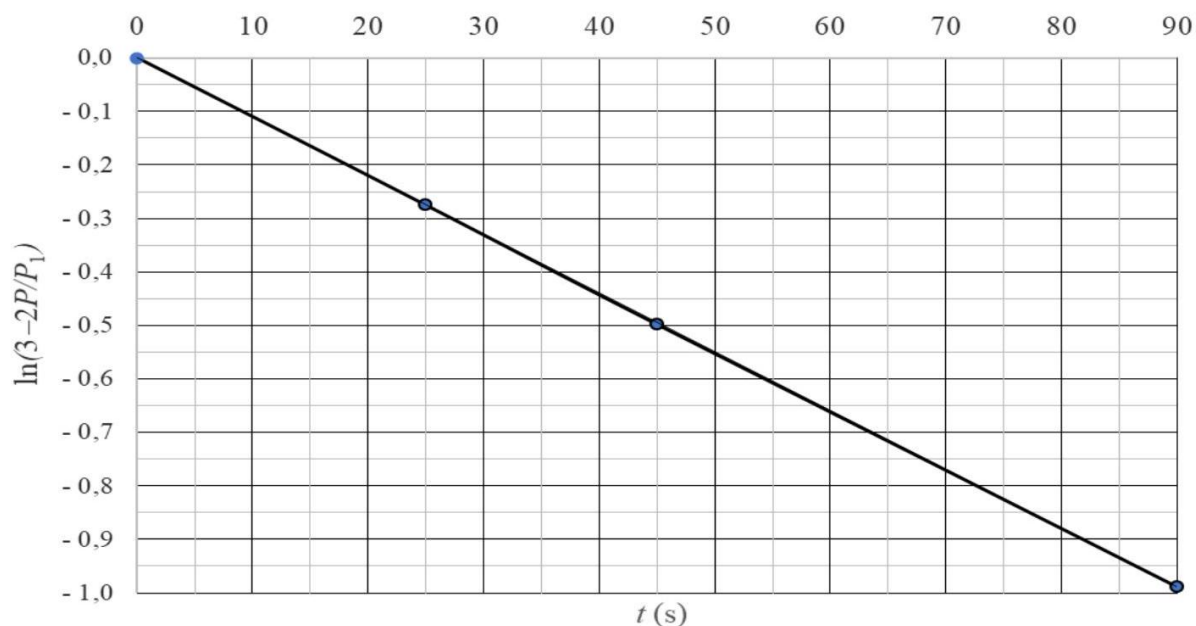
Q6. Établir l'équation différentielle vérifiée par $P(t)$. On la mettra sous la forme :

$$\frac{dP}{dt} + kP = \frac{3}{2}kP_1$$

Q7. Donner l'expression de $P(t)$ et l'allure du graphe correspondant.

Q8. La figure 1 est la représentation graphique de $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_1}\right)$ en fonction du temps, tracée à l'aide des données du tableau ci-dessus.

En tirer la valeur de k .

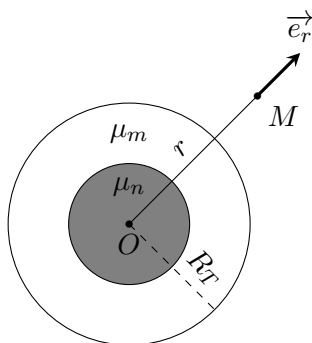
FIGURE 1 – Graphe $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_1}\right) = f(t)$ avec t en seconde

Formulaire pour les deux exercices suivants :

$$\operatorname{div}(a(r) \vec{e}_r) = \frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 a(r))}{dr}$$

2 Champ de gravitation créé par la Terre

Assimilons la Terre à une planète sphérique de rayon $R_T = 6378$ km, de centre O et de masse totale $m_T = 5,97 \cdot 10^{24}$ kg. On modélise la structure interne de la Terre par deux couches concentriques : un noyau de rayon R_n , de masse volumique uniforme μ_n recouvert d'un manteau de masse volumique uniforme $\mu_m = 4361$ kg.m⁻³.



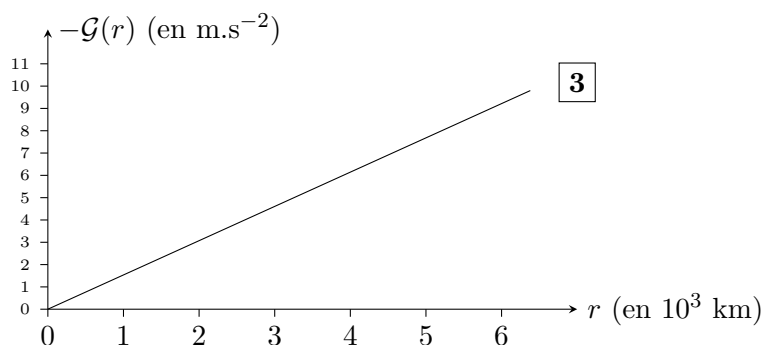
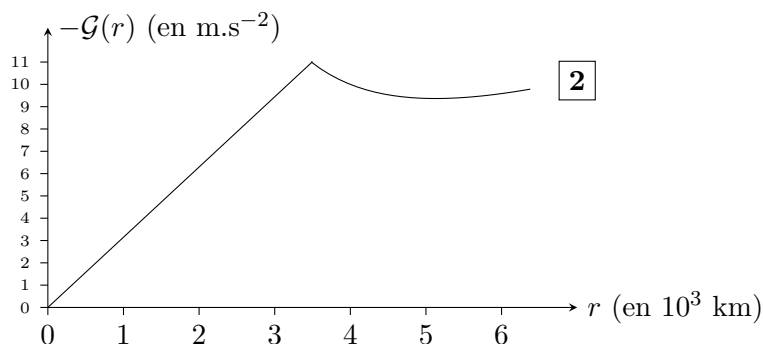
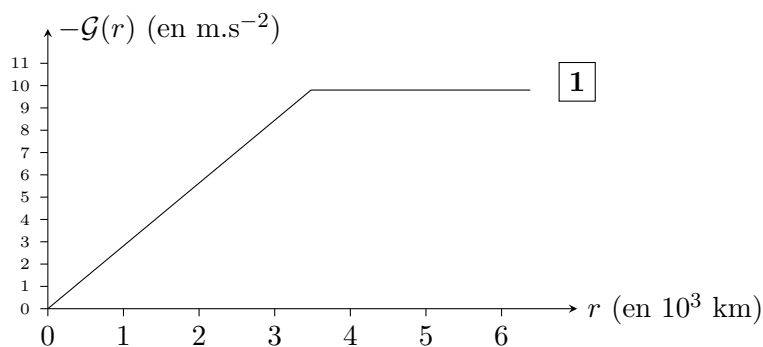
Donnée numérique :

Constante universelle de la gravitation : $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ u.S.I.

1. Énoncer le théorème de Gauss gravitationnel en définissant tous les termes utilisés.

Un point M sera repéré par ses coordonnées sphériques (r, θ, φ) et on introduira la base sphérique locale $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi)$. On note $\vec{\mathcal{G}}(M)$ le champ de gravitation créé par la Terre en M et $m(r)$ la masse contenue à l'intérieur de la sphère de centre O et de rayon r .

2. Montrer que $\vec{\mathcal{G}}(M) = \mathcal{G}(r) \vec{e}_r$.
3. Donner l'expression de $\mathcal{G}(r)$ en fonction de G , r et $m(r)$.
4. Expliciter $m(r)$ en fonction de r . En déduire le champ de gravitation $\vec{\mathcal{G}}(M)$ à l'extérieur de la Terre ($r > R_T$).
5. Le noyau terrestre a un rayon $R_n = 3\,480$ km et une masse de $m_n = 2,0 \cdot 10^{24}$ kg.
- a) Quelle est la masse volumique μ_n du noyau ?
- b) Déterminer l'expression et la valeur numérique du champ de gravitation à la frontière noyau-manteau.
- c) Des trois représentations de $\mathcal{G}(r)$ ci-dessous, identifier celle qui correspond au modèle développé dans cet exercice. À quel type de modèle peuvent correspondre les deux autres courbes ? On donnera les expressions des masses volumiques correspondantes.



3 Champ électrostatique créé une distribution non uniforme

L'espace est ramené au repère $(Oxyz)$. Une distribution de charges statique est caractérisée par une densité volumique de charge $\rho(M)$ en un point M situé à une distance r de l'origine O donnée par :

$$\rho(M) = \rho_0 \frac{a}{r} \quad \text{si } r \leq a \quad \text{et} \quad \rho(M) = 0 \quad \text{si } r > a$$

où ρ_0 est une constante positive.

1. Exprimer la charge totale Q de cette distribution en fonction de ρ_0 et a .
2.
 - a) Étudier les symétries du champ électrostatique créé au point M de coordonnées sphériques (r, θ, φ) .
 - b) Montrer que $\vec{E}(O) = \vec{0}$
3. Déterminer $\vec{E}(M)$ en tout point M :
 - a) En utilisant le théorème de Gauss.
 - b) En utilisant l'équation de Maxwell-Gauss.