

Appliquez-vous dans la rédaction, justifiez et encadrez vos résultats !!

Problème 1 : Chimie (extrait Banque PT)

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 .

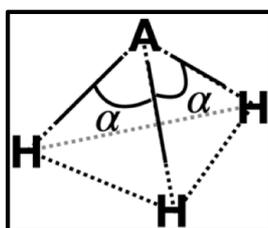


Figure 1 – Les traits pleins symbolisent les liaisons chimiques $A - H$, les traits pointillés symbolisent la pyramide à base triangulaire sur laquelle les atomes sont disposés.

- 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 $-33^\circ C$ et la phosphine bout à $-133^\circ C$.

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

On considère la décomposition thermique de la phosphine PH_3 sur catalyseur de silice $SiO_2(s)$ selon la réaction (R1) :



L'application numérique fournit à 800 K : $K^\circ(800 K) = 5 \times 10^6$.

A.3 Cinétique de décomposition de la phosphine

On étudie maintenant la cinétique de la réaction (R1), 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.

- Q10.** Dresser un tableau d'avancement pour la réaction (R1) en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement ξ quelconque.
- Q11.** 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 :

$$P_{PH_3} = 3P_0 - 2P$$

- Q12.** 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.

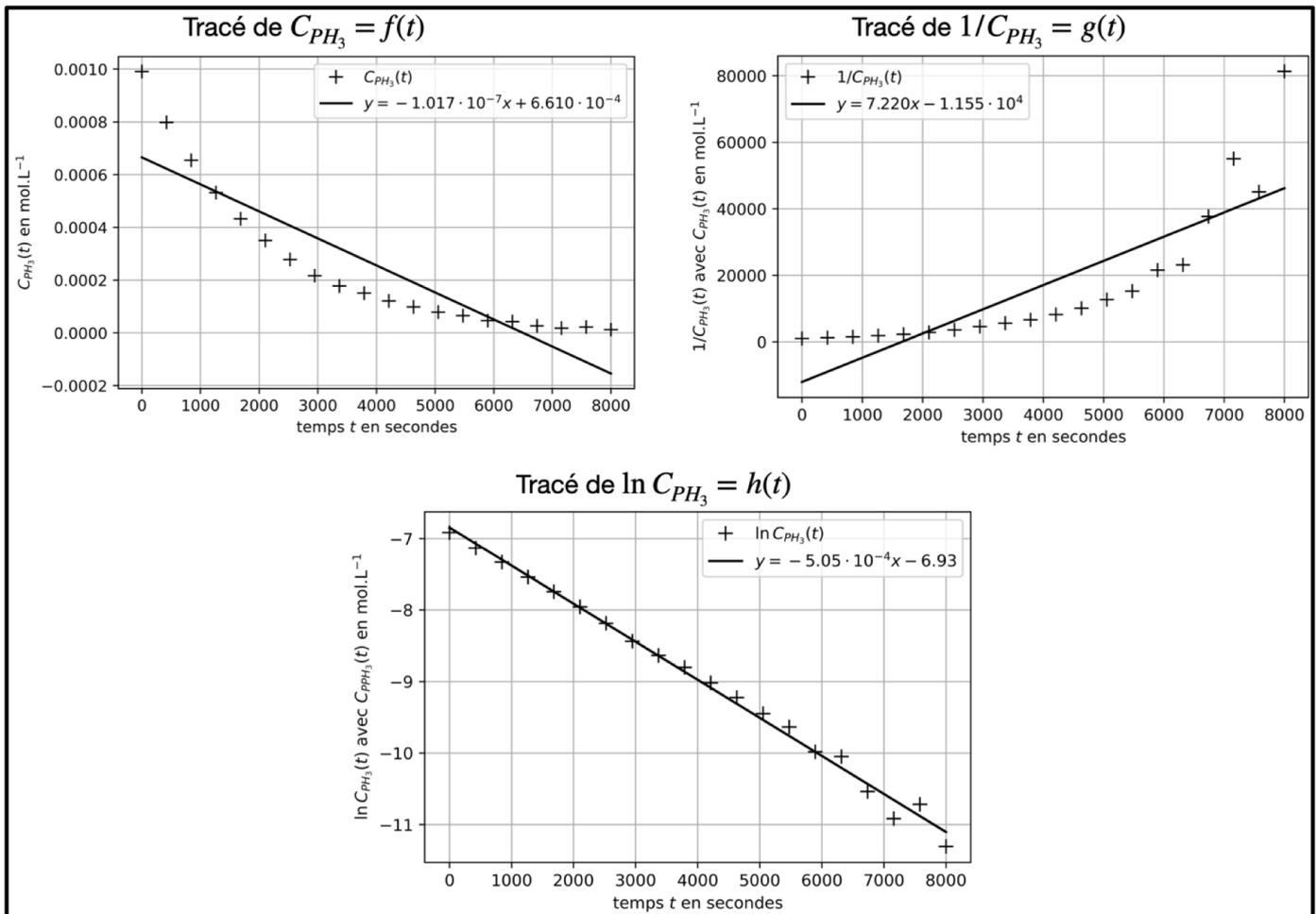
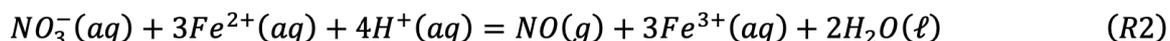


Figure 2

- Q13.** 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 (R1).
- Q14.** Déterminer la valeur de k .
- Q15.** 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 .
- Q16.** 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 $m = 400 \text{ mg}$ d'engrais liquide, 5 mL d'acide sulfurique concentré et $V_1 = 30,0 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr contenant des ions $Fe^{2+}(aq)$ à la concentration $c_1 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (R2). 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 ($2K^+, Cr_2O_7^{2-}$)(aq) de concentration $c_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. L'équivalence est repérée pour un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution titrante. Les couples en jeu pour ce titrage sont $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} .

- Q17.** Proposer un schéma de Lewis pour l'ion nitrate NO_3^- (l'azote est l'atome central et il n'y a aucune liaison entre atomes d'oxygène).
- Q18.** Déterminer, à 298 K, la constante d'équilibre de la réaction (R2) et commenter la valeur obtenue.
- Q19.** Établir l'équation de la réaction (R3) 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 (R2) 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.

Données pour l'ensemble du sujet

Tableau périodique des éléments et électro-négativités 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 :

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

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

	$Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$	$H_{2(g)}/H_{(aq)}^+$	$Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$	$NO_{3(aq)}^-/NO_{(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$
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 : $pK_e = 14$

Problème 2 : Thermodynamique

Un cylindre, de section $A = 100 \text{ cm}^2$, fermé par un piston de masse négligeable, contient n moles d'air à la température $T_1 = 293 \text{ K}$ sous la pression $P_1 = 1 \text{ bar}$, dans un volume $V_1 = 6 \text{ L}$. Les parois du cylindre et le piston sont calorifugées. La transformation est donc **adiabatique**.

L'air est considéré comme un gaz parfait diatomique (GPD) de masse molaire $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de capacité thermique molaire $C_{v,mol} = 5R/2$. On supposera que les échanges thermiques entre le gaz et le cylindre sont négligeables. On prendra $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Pour chaque calcul, on donnera d'abord l'expression littérale puis on fera l'application numérique.

a) On comprime très lentement le gaz en déposant progressivement des masses très faibles de telle sorte que l'on atteigne une masse totale déposée $m = 200 \text{ kg}$. La transformation pourra donc être considérée comme **réversible**.

Le nouvel état du gaz est caractérisé par (P_2, T_2, V_2) .

- Déterminez P_2/P_1 et T_2/T_1 .
- Pour cette transformation, déterminez la variation d'énergie interne $\Delta U_{reversible}$ et la variation d'entropie $\Delta S_{reversible}$ du GPD.

b) A partir du même état initial, on applique brusquement une force de compression constante en déposant sur le piston une masse $m = 200 \text{ kg}$. La transformation est donc **irréversible**. Pendant les oscillations du piston, on considère le gaz comme réel (viscosité non nulle et tourbillons). Le piston se stabilise finalement à une certaine hauteur et l'état final du GPD est donné par (P_3, T_3, V_3) .

- Déterminez $P_3/P_1, T_3/T_1$ et $\Delta U_{irreversible}$.
- Déterminez $\Delta S_{irreversible}$. Conclusion.

Données : variation d'entropie d'un gaz parfait

$$\Delta S \equiv S_f - S_i = nC_{v,mol} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \Rightarrow \text{couple } (T, V)$$

$$\Delta S = nC_{p,mol} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \Rightarrow \text{couple } (T, P)$$

$$\Delta S = nC_{v,mol} \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) + nC_{p,mol} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \Rightarrow \text{couple } (T, V)$$