

Devoir surveillé de Sciences Physiques n°6b du 07-02-2025

Sujet commun MP-MP*

— Durée : 1,5 heures – Solutions – Calculatrice interdite —

Problème n° 1 – Azote et phosphore

Banque PT 2024

A. L'ammoniac et la phosphine

1. Avec $Z = 7$, on a une couche de valence à 5 électrons puisque la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^3$. On réalise trois liaisons avec les trois atomes d'hydrogène et il reste un doublet non liant. La structure est représentée à la figure 1. Celle de la phosphine est identique parce que le phosphore possède la même couche de valence que l'azote avec 5 électrons : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.



FIGURE 1 – Schémas de LEWIS

2. La température d'ébullition de l'ammoniac liquide est nettement plus élevée que celle de la phosphine parce que les liaisons hydrogène sont beaucoup plus fortes entre les différentes molécules. Cela est dû au fait que l'atome d'azote est plus électronégatif que l'atome de phosphore.

3. $\Delta_r n_{gaz} = 6 - 4 = 2$. La pression augmente lorsque la réaction s'effectue. Si on augmente la pression, alors par loi de modération, le système évoluera dans un sens qui tend à contrer cette augmentation. C'est le sens indirect qui sera favorisé. On peut aussi prouver ce résultat avec $Q = \frac{n_{H_2}^6}{n_{PH_3}^4 n_{tot,gaz}^2} \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2$ qui augmente lorsque p augmente. Alors $Q > K^\circ(T)$, le système évolue dans le sens indirect pour retrouver l'équilibre.

4. $\Delta_f H_{P_{4s}}^\circ = 0$ signifie que P_{4s} correspond à l'état standard de référence du phosphore.

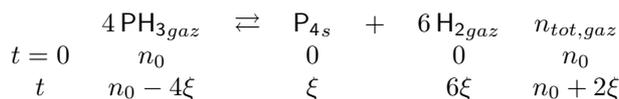
5. En utilisant la loi de HESS, on trouve que $\Delta_r H^\circ = -22,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. Comme le nombre de moles de gaz augmente lorsque la réaction se déroule (dans le sens direct), il y a une situation plus désordonnée après la réaction qu'avant. L'entropie étant une mesure du désordre, on a : $\Delta_r S^\circ > 0$.

7. Nous savons que $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$. On a donc : $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$.

8. Au cours de la transformation, l'opérateur doit refroidir le réacteur afin de maintenir la température constante car la réaction est exothermique puisque $\Delta_r H^\circ < 0$.

9. Le tableau d'avancement pour la réaction (R1) est le suivant :



10. La pression initiale est donnée par la loi des gaz parfaits : $P_0 V = n_0 RT$. La pression totale à l'instant t est $PV = (n_0 + 2\xi)RT$. La pression partielle en phosphine est donnée par $P_{PH_3} V = (n_0 - 4\xi)RT$. On écrit que $P_{PH_3} = P_0 - \frac{4\xi}{n_0} P_0$ ainsi que $P = (1 + \frac{2\xi}{n_0}) P_0$. On en déduit que $P - P_0 = \frac{2\xi}{n_0} P_0$. En remplaçant dans l'expression de P_{PH_3} , on arrive à $P_{PH_3} = P_0 - 2(P - P_0)$ ce qui conduit à la relation voulue $P_{PH_3} = 3P_0 - 2P$.

11. La pression partielle est aussi donnée par $P_{PH_3} = \frac{n_{PH_3}}{V} RT$. On a donc $C_{PH_3} = \frac{1}{RT}(3P_0 - 2P)$.

12. Si on fait l'hypothèse d'un ordre 1, on peut alors écrire que $-\frac{1}{4} \frac{dC_{PH_3}}{dt} = k C_{PH_3}$. En intégrant, on obtient $\ln C_{PH_3} = \ln C_0 - 4kt$. Sur les courbes proposées par l'énoncé, on voit très clairement que c'est cette courbe

qui correspond le mieux aux points expérimentaux. On peut donc valider l'hypothèse de l'ordre 1.

13. La constante de vitesse se détermine par l'équation de la régression linéaire proposée $4k = 5,05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. On peut donc en déduire $k = 1,26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

14. Si 90% de la phosphine est décomposée alors $C_{\text{PH}_3} = C_0/10$ d'où $\tau = \frac{\ln 10}{4k}$.

15. On trouve $\tau = 4,6 \times 10^3 \text{ s}$.

B. Titrage des ions nitrate dans un engrais

16. Le schéma de LEWIS pour l'ion nitrate NO_3^- est donné à la figure 2.

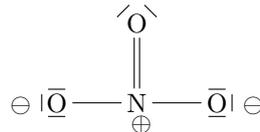
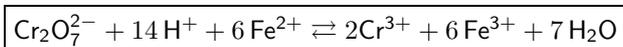


FIGURE 2 – Schéma de LEWIS des ions nitrate NO_3^-

17. On écrit la loi de NERNST pour les deux couples concernés par la réaction. On a $E_1 = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ puisque la demi-équation électronique est $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$. Pour l'autre couple, on a $\text{NO}_3^- + 4 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_{\text{gaz}} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ qui entraîne $E_2 = 0,97 + 0,02 \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{p_{\text{NO}}}$. À l'équilibre, on a $E_1 = E_2$. On peut donc en déduire la constante de la réaction (R2) donnée par $K_2^\circ = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,02}}$. On trouve $K_2^\circ = 10^{10}$. La réaction peut être considérée comme totale car $K_2^\circ \gg 1$.

18. La demi-équation électronique pour le couple des ions dichromate est $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^- \rightleftharpoons 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$. En équilibrant les électrons transférés avec ceux du couple des ions fer, on peut obtenir :



19. Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction précédente, on a $n_1 = 6C_2V_2$. On a $n_1 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

20. Au départ, on avait mis c_1V_1 moles d'ions Fe^{2+} . Il en est resté n_1 moles. Cela veut dire que le reste a été consommé dans la réaction (R3). Compte tenu de la stœchiométrie de cette réaction, on peut en déduire que $n_{\text{NO}_3^-} = \frac{1}{3}(c_1V_1 - n_1)$. On trouve $n_{\text{NO}_3^-} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

21. La masse des ions nitrate est $m = n_{\text{NO}_3^-} M_{\text{NO}_3^-} \simeq 100 \text{ mg}$. Comme on est parti de 400 mg d'engrais, la fraction massique des ions nitrate est de 25%.

C. Utilisations du chlorure d'ammonium

Mesure de son enthalpie standard de dissolution

22. La réaction de dissolution est : $\text{NH}_4\text{Cl}_s \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$.

23. On écrit que le calorimètre est toujours soumis à la pression atmosphérique constante et qu'il est indéformable et calorifugé. L'opération globale est donc isenthalpique. On a $\Delta H = 0$. L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut imaginer un chemin fictif d'évolution entre l'état initial et l'état final. On commence par dire qu'il y a dissolution du chlorure d'ammonium à la température initiale puis évolution de la température de l'ensemble. On a donc $\Delta H_1 = \frac{m}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \Delta_{\text{diss}} H^\circ$ puis $\Delta H_2 = (m_e c_e + K)(\theta_2 - \theta_1)$ avec $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$. Cela permet d'écrire que $\Delta H_{\text{diss}}^\circ = \frac{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{m} ((m_e c_e + K)(\theta_1 - \theta_2))$.

Utilisation comme sel de fond

24. Le produit de solubilité ne doit pas être atteint, on doit donc avoir $\frac{[Zn^{2+}][HO^-]^2}{c^{\circ 3}} < K_s$. Comme $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on en déduit que $[HO^-] < 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On doit donc avoir $pH < 6$.

25. Sur la partie des courants positifs donc anodiques, on a l'oxydation $Zn_s \rightarrow Zn^{2+}$. Sur la partie des courants cathodiques négatifs, on a le processus inverse à savoir la réduction des ions zinc $Zn^{2+} \rightarrow Zn_s$. Il y a aussi la réduction de l'eau selon $H_2O \rightarrow H_2$. Voir le schéma de la figure 3.

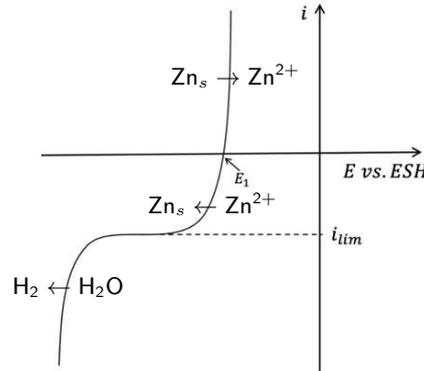


FIGURE 3 – Courbe intensité-potential sur électrode de zinc

26. La valeur de E_1 correspond au potentiel de NERNST du couple du zinc. On a $E_1 = -0,76 + 0,03 \log \frac{[Zn^{2+}]}{c^{\circ}}$ puisque l'équation est $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_s$. On trouve $E_1 = -0,79 \text{ V}$.

27. Le courant i_{lim} est celui du palier de diffusion. Il est proportionnel à la surface immergée de l'électrode et à la concentration en ions Zn^{2+} .

28. Dans le cas de la réduction, il faut que les ions se déplacent dans la solution pour atteindre l'électrode. Ce processus peut être assez difficile dans le milieu où se trouvent bien d'autres entités chargées. Cela limite le courant possible, c'est le palier de diffusion. Dans le cas du courant cathodique, l'électrode étant intégralement l'anode en zinc, il n'y a pas de problème d'apport de zinc !

29. On doit faire $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_s$, c'est une réduction à la cathode.

30. Le schéma du montage d'électrolyse est réalisé à la figure 4.

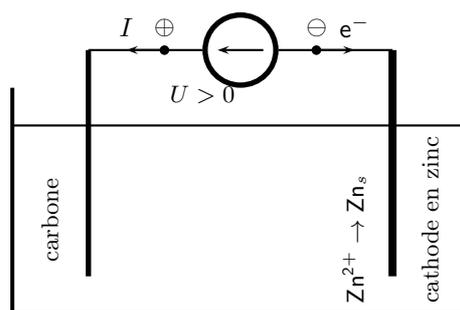


FIGURE 4 – Cellule d'électrolyse

31. Pendant la durée Δt , il a circulé une charge $Q = I\Delta t$. Comme il faut deux moles d'électrons pour une mole de zinc produite et que \mathcal{F} représente la charge d'une mole d'électrons, le nombre de moles de zinc est $n_{Zn} = \frac{1}{2} \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}}$. On a donc $m_{Zn} = \frac{I\Delta t M_{Zn}}{2\mathcal{F}}$.

32. En augmentant la tension d'électrolyse, le rendement faradique diminue parce que l'on risque de provoquer des réactions d'oxydo-réduction d'autres espèces présentes dans le milieu. Le plus probable est de provoquer la réduction de l'eau.

33. Le chlorure d'ammonium est utilisé comme sel de fond lors de cette électrolyse parce qu'il est assez inerte par rapport à l'oxydo-réduction recherchée mais aussi parce que les ions vont contribuer au passages du courant avec une résistance électrique plus faible pour la cellule d'électrolyse.