CENTRALE TSI 2001 Luc MARTEL n° 20

I.A1) La variance est le nombre minimal de facteurs d'équilibre nécessaires à la description du système siège de l'équilibre étudié.
La relation de Gibbs donne v = 3 – 1 + 2 – 1 v = 3
L'opérateur est maître de trois paramètres intensifs pour ce type d'équilibre. Par exemple, il peut choisir la pression , la température et une pression partielle d'un constituant.

I.A.2.a) $\Delta_r S^\circ = -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT}$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ d'où $\Delta_r S^\circ = -198\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ $\Delta_r H^\circ = -91{,}88$ kJ.mol^{-1}.

Comme la réaction se produit avec diminution de quantité de matière en phase gazeuse (phase la plus désordonnée), il est logique que $\Delta_r S^\circ$ soit négative.

I.A.2.b) La réaction étant exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$), une élévation de température diminue le rendement de la synthèse car déplace l'équilibre dans le sens de la dissociation de l'ammoniac.

I.A.2.c) En notant μ_i, μ_i° et n_i, respectivement le potentiel chimique, le potentiel chimique standard et la quantité de matière du constituant i, on peut écrire : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{n_i P}{n_T}$ avec $n_T = \sum_{i=1}^{3} n_i$

L'activité chimique $A = -\sum_{i=1}^{3} \upsilon_i . \mu_i = \mu^\circ_{N_2} + 3\mu^\circ_{H_2} - 2\mu^\circ_{NH_3} + RT \ln\left(\frac{n_{N_2}.(n_{H_2})^3}{(n_{NH_3})^2.(n_T)^2} . \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 \right)$

ou encore $A = -\Delta_r G^\circ + RT \ln\left(\frac{n_{N_2}.(n_{H_2})^3}{(n_{NH_3})^2.(n_T)^2} . \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 \right)$ avec P° = 1 bar

I.A.2.d) Partant d'un état d'équilibre (A = 0),on augmente la pression, les autres paramètres restant constants. A étant une fonction croissante de la pression, l'affinité chimique devient positive. Il y a alors, déplacement d'équilibre dans le sens de production d'ammoniac, donc le rendement augmente.

I.A.2.e) $K^\circ = \frac{(x'_{NH_3})^2}{x'_{N_2}.(x'_{H_2})^3} . \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$ où x'_i désigne la fraction molaire du constituant i à l'équilibre.

A température fixée, la constante d'équilibre est constante, la différentielle logarithmique devient, en tenant compte que la pression es fixée :

$$0 = \frac{2dx'_{NH_3}}{x'_{NH_3}} - \frac{dx'_{N_2}}{x'_{N_2}} - \frac{3dx'_{H_2}}{x'_{H_2}} \quad (1)$$

De plus, $x'_{H_2} + x'_{N_2} + x'_{NH_3} = 1 \Rightarrow dx'_{H_2} + dx'_{N_2} + dx'_{NH_3} = 0$

x'_{NH_3} devant être maximale on a : d $x'_{NH_3} = 0$

$$0 = dx'_{N_2}\left(-\frac{1}{x'_{N_2}} + \frac{3}{x'_{H_2}} \right)$$

la relation (1) devient

x'_{N_2} n'étant pas extremum on obtient $x'_{H_2} = 3x'_{N_2}$

ce qui veut dire que, à l'équilibre, les réactifs sont en proportions stoechiométriques ; or, comme ils disparaissent dans ces mêmes proportions, cette condition n'est satisfaite que si les réactifs ont été introduits dans ces <u>proportions stoechiométriques.</u>

$$x_{N_2} = \frac{1}{4}$$

I.B.1.a) Il faut deux électrodes :

une de mesure : électrode verre par exemple,

une de référence : électrode au calomel saturée par exemple.

I.B.1.b) $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

A l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, on peut donc écrire :

$v_{eq}.0,1 = 100.c$ $\quad c = 0,008$ mol.L^{-1}

I.B.1.c) A l'équivalence d'un dosage d'une base faible par un acide fort, le milieu réactionnel est légèrement acide, car équivalent à une solution de l'acide faible conjugué de la base dosée.

La réaction prépondérante est :

	NH_4^+	=	NH_3	+	H^+
E.I.	c		0		
E.E.	c-h		h		h

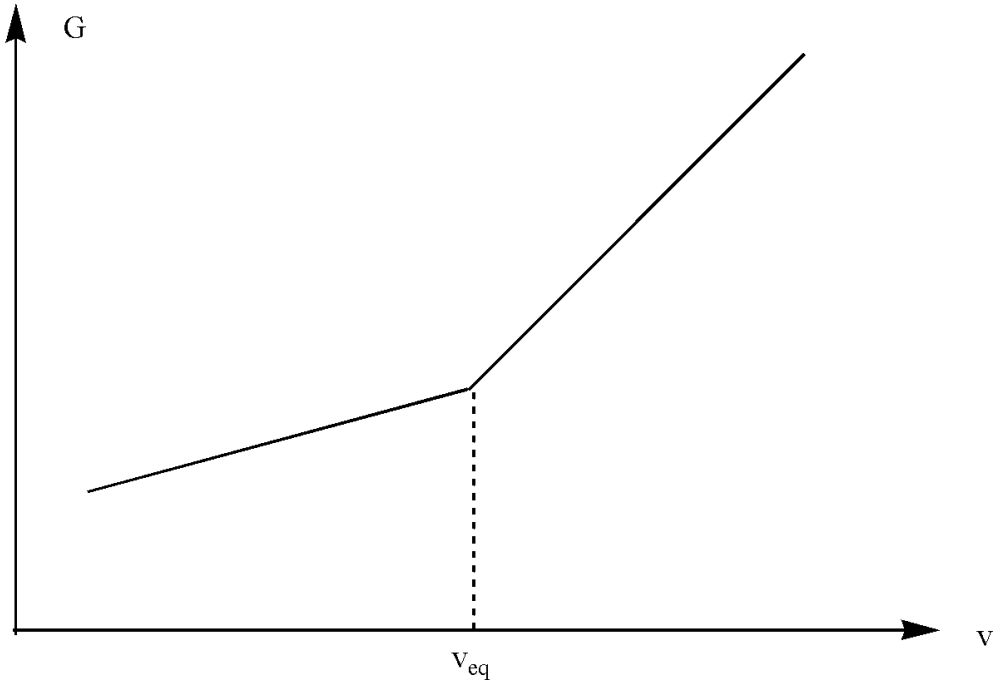
On néglige les H^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau devant ceux issus de la réaction précédente

$10^{-9,2} = \dfrac{h^2}{c-h}$ avec $c = \dfrac{0,008.100}{108}$ On obtient $h = 2,2.10^{-6}$ mol.l^{-1} soit pH = 5,7

On vérifie 5,7 < 6,5 donc pH = 5,7

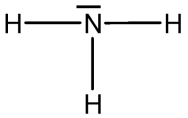
L'indicateur coloré le mieux adapté est celui qui comprend la valeur du pH à l'équivalence dans sa zone de virage. On prendra <u>le rouge de méthyle.</u>

I.B.2) Initialement, la solution est peu conductrice car NH_3 est un espèce neutre très peu dissociée. l'ajout d'acide chlorhydrique provoque l'apparition d'ions ammonium et chlorure, donc la conductivité augmente. Après l'équivalence, l'ion H^+, très mobile, s'accumule donc la conductivité croît plus rapidement qu'avant l'équivalence. C'est cette discontinuité des variations de la conductivité qui permet ce dosage.



I.B.3.a) N : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

L'ammoniac a pour structure de Lewis:



La présence du doublet électronique non liant justifie le caractère de ligand présenté par l'ammoniac.

I.B.3.b) $Ag(NH_3)^+$ est le diammine argent (I)

$Ag^+ + 2\ NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$ $\quad \beta_2 = \dfrac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+].[NH_3]^2}$

En raison de la valeur élevée de β, on peut dire que ce complexe est stable ou que cette réaction de formation est quasi-totale.

I.B.3.c) $[Ag(NH_3)_2^+] = 0,05/2 = 0,025$ mol.L^{-1}

Puisque la moitié des cations argent a été complexé, il en reste la moitié libre : $[Ag^+] = 0,025$ mol.L^{-1}

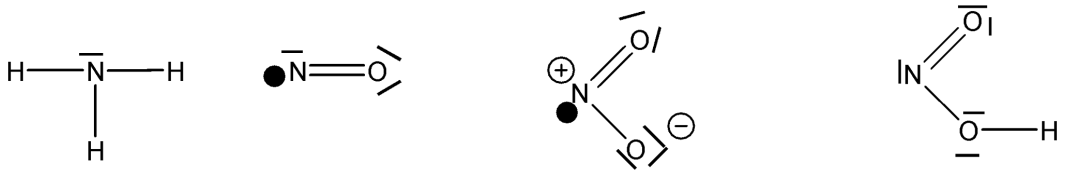
$[NH_3] = \left(\sqrt{\beta}\right)^{-1} = 2,0.10^{-4}$ mol.L^{-1}

Quantité de nitrate d'argent à ajouter $[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = 0,05$ mol.

II.A.2)

Composé	NH_3	NO	HNO_2	NO_2	HNO_3
N.O. de l'azote	- III	+ II	+ III	+ IV	+ V

II.A.1.b)



II.A.3) La présence d'un électron non apparié dans NO et NO_2 est à l'origine de leur possible dimérisation pour conduire à :



II.B. $2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ NO_{2(g)}$

$\Delta_r G° = - 114,2 + 0,1224T$ (en kJ.mol^{-1})

La température d'inversion est celle qui annule $\Delta_r G°$ $T_i = 933$ K ou 660 °C

II.C.1

	$N_2O_{4(g)}$	=	$2\ NO_{2(g)}$	tot. gaz
E.I.	n		0	n
E.E.	n(1-α)		2αn	n(1+α)

Masse molaire moyenne de l'air : 0,8x28 + 0,2x32 = 28,8 g.mol^{-1}

$$d = \frac{(1-\alpha).M_{N_2O_4} + 2\alpha M_{NO_2}}{(1+\alpha).28,8} = \frac{92}{(1+\alpha).28,8}$$

d'où α = 0,293

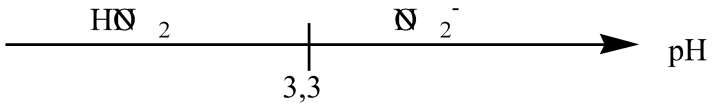
II.C.2. $K° = \dfrac{\left(P_{NO_2}\right)^2}{P_{N_2O_4}.P°} = \dfrac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$ K° = 0,376

III.A.

$NO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e^- = HNO_2 + H_2O$ (1)

$HNO_2 + H^+ + e^- = NO_{(g)°} + H_2O$ (2)

III.B.1.



Les trois espèces à considérer sont NOI_3^- ; NO_2^- et $NO_{(g)}$.

$NO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e^- = NO_2^- + H_2O$ (1')

$NO_2^- + 2\ H^+ + e^- = NO_{(g)°} + H_2O$ (2)

HNO_2 = H^+ + NO_2^- $K_A = \frac{h.[NO_2^-]}{[HNO_2}$

$E_1 = E_{1'} = E_1° + 0{,}03 \log \frac{h^3.[NO_3^-]}{[HNO_2]} = E_1^0 + 0{,}03 \log \frac{K_A.h^2.[NO_3^-]}{[HNO_2]} = E_{1'}^0 + 0{,}06 \log \frac{h^2.[NO_3^-]}{[NO_2^-]}$

d'où $E_{1'}° = E_1° - 0{,}03\ pK_A$ $E_1 = 0{,}84\ 0{,}06\ pH$

de la même façon : $E_{2'} = E_2 = E_{2'}° + 0{,}06 \log \frac{h^2.[NO_2^-]}{P_{NO}} = 1{,}19 - 0{,}12\ pH$

III.B.2. Dans les domaines de plus forts potentiels prédominent les espèces aux plus hauts degrés d'oxydation donc I : NO_3^- ; II : $NO_{(g)}$; III : NO_2^-

Dans les conventions du tracé, le point triple correspond à la coexistence des trois espèces considérées.

$3\ NO_2^- + 2\ H^+ = 2\ NO_{(g)} + NO_3^- + H_2O$

Rq. Le tracé du graphe de l'énoncé est un peu surprenant car on n'y retrouve pas les pentes correctes, mais cela ne nuit pas à la compréhension de l'énoncé.

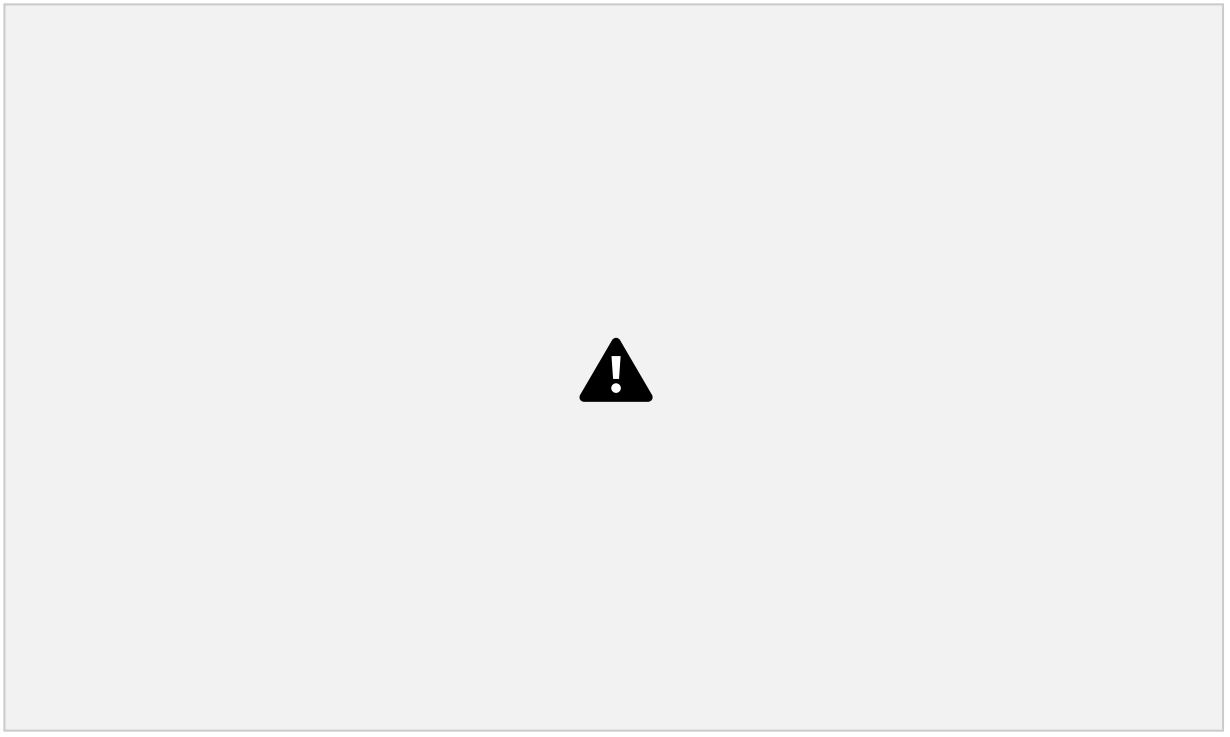
III.B.3. Le couple à considérer est ($NO_3^-/NO_{(g)}$)

$NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- = NO(g) + 2\ H_2O$ (4)

(4) = (1) + (2) donc $3\ E_4° = 2\ E_1° + E_2°$ soit $E_4° = 0{,}96$ V ce qui correspond à la valeur proposée par l'énoncé

$E_4 = 0{,}96 - 0{,}08\ pH$

III.B.4



HNO_2 est thermodynamiquement instable

III.C. $Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu_{(s)}$ $E_3 = 0{,}34$ V

Comme le graphe ci-dessus le montre, Cu et NO_3^- ont des D.P. disjoints, il se produit

$3\ Cu_{(s)} + 2\ NO_3^- + 8\ H^+ \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 2\ NO(g) + 4\ H_2O$

A l'équilibre $E_3 = E_4$

$$K^\circ = \frac{[Cu^{2+}].(P_{NO})^2.(c^\circ)^7}{h^8.[NO_3^-]^2.(P^\circ)^2} = 10^{61}$$