

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.

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

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 $n_T = \sum_{i=1}^3 n_i$

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

la relation (1) devient

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

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

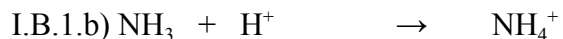
introduits dans ces proportions stoechiométriques.

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

I.B.1.a) Il faut deux électrodes :

une de mesure : électrode verre par exemple,

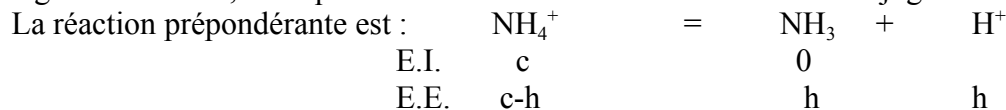
une de référence : électrode au calomel saturée par exemple.



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

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

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.



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

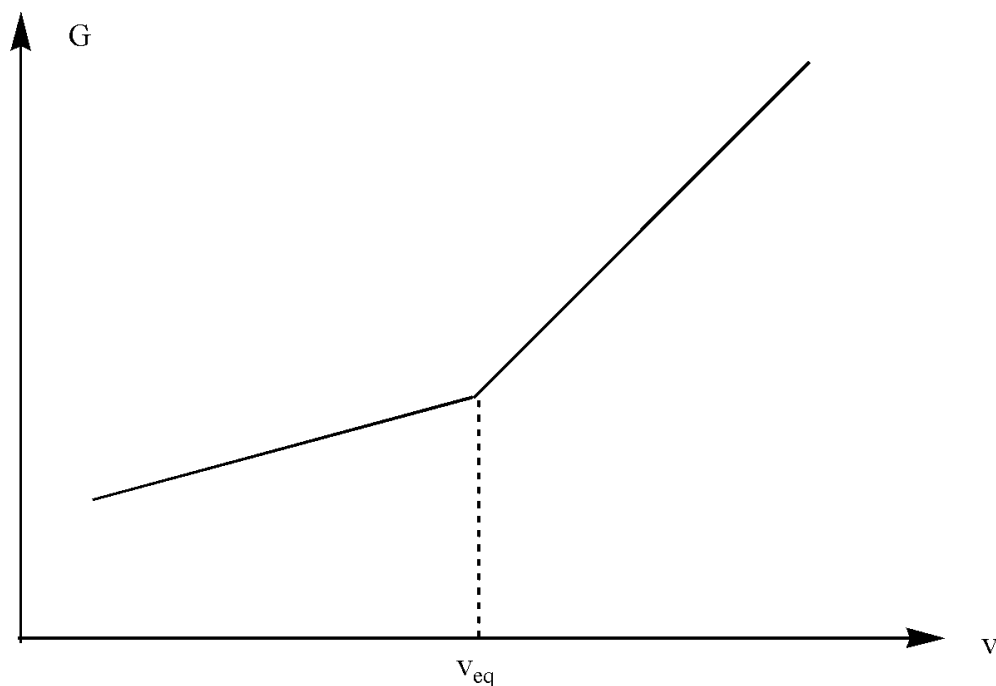
$$10^{-9,2} = \frac{h^2}{c-h} \quad \text{avec } c = \frac{0,008 \cdot 100}{108}$$

On obtient $h = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $\text{pH} = 5,7$

On vérifie $5,7 < 6,5$ donc

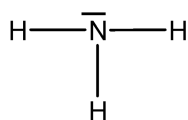
L'indicateur coloré le mieux adapté est celui qui comprend la valeur du pH à l'équivalence dans sa zone de virage. On prendra le rouge de méthyle.

I.B.2) Initialement, la solution est peu conductrice car NH_3 est une 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.



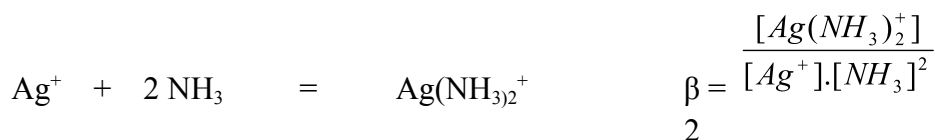
I.B.3.a) N : $1s^2 2s^2 2p^3$

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) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est le diammine argent (I)



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) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,05/2 = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

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

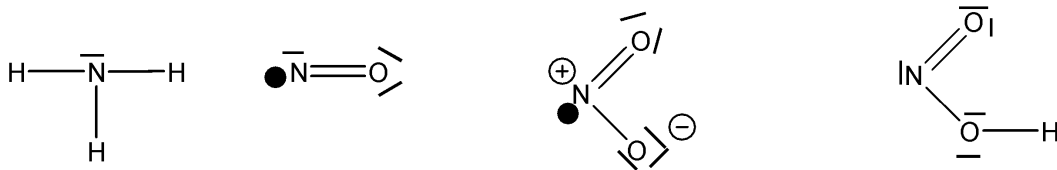
$$[\text{NH}_3] = (\sqrt{\beta})^{-1} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Quantité de nitrate d'argent à ajouter $[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,05 \text{ mol}$.

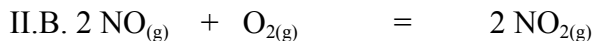
II.A.2)

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 :



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

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

II.C.1

	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$	=	$2 \text{NO}_{2(\text{g})}$	tot. gaz
E.I.	n		0	n
E.E.	$n(1-\alpha)$		$2\alpha n$	$n(1+\alpha)$

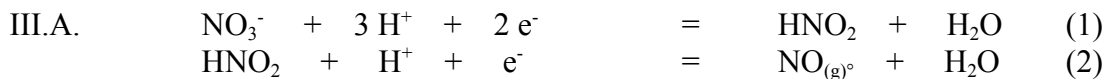
Masse molaire moyenne de l'air : $0,8 \times 28 + 0,2 \times 32 = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}$

$$d = \frac{(1-\alpha) \cdot M_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2\alpha M_{\text{NO}_2}}{(1+\alpha) \cdot 28,8} = \frac{92}{(1+\alpha) \cdot 28,8}$$

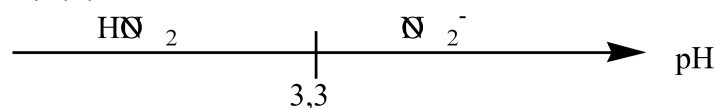
d'où $\alpha = 0,293$

$$\text{II.C.2. } K^\circ = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

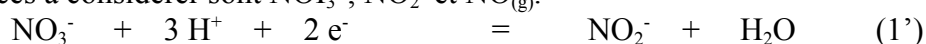
$K^\circ = 0,376$



III.B.1.



Les trois espèces à considérer sont NO_3^- , NO_2^- et $\text{NO}_{(\text{g})}$.



$$\text{HNO}_2 = \text{H}^+ + \text{NO}_2^- \quad K_A = \frac{h \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$E_1 = E_{1'} = E_1^\circ + 0,03 \log \frac{h^3 \cdot [\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]} = E_1^\circ + 0,03 \log \frac{K_A \cdot h^2 \cdot [\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]} = E_{1'}^\circ + 0,06 \log \frac{h^2 \cdot [\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

d'où $E_{1'}^\circ = E_1^\circ - 0,03 \text{ p}K_A$ $E_1 = 0,84 - 0,06 \text{ pH}$

$$\text{de la même façon : } E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{h^2 \cdot [\text{NO}_2^-]}{P_{\text{NO}}} = 1,19 - 0,12 \text{ pH}$$

III.B.2. Dans les domaines de plus forts potentiels prédominent les espèces aux plus hauts degrés d'oxydation donc I : NO_3^- ; II : $\text{NO}_{(\text{g})}$; III : NO_2^-

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



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 ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}$)



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

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

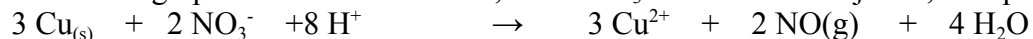
III.B.4



HNO_2 est thermodynamiquement instable



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



A l'équilibre $E_3 = E_4$

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