
DM N°4

Diagramme E-pH & Thermochimie

Lycée LANGEVIN - WALLON

19 septembre 2020

À lire attentivement...

Les candidats devront vérifier que le sujet comporte bien 3 pages numérotées 1/3, 2/3, ... 3/3.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.
Les résultats numériques devront être donnés sous la forme appropriée.

Le sujet comporte :

- 1 exercice d'annale de chimie.

Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numérotter les questions.



Fig. 1 – Carte mémoire de thermochimie : premier principe



Fig. 2 – Carte mémoire d'équilibres chimiques d'oxydo-réduction

L'EMPLOI DE LA CALCULATRICE OU DE TOUTE AUTRE AIDE ÉLECTRONIQUE,
NOTAMMENT PYTHON, EST AUTORISÉ.

LE TRAVAIL AVEC SON COURS SOUS LES YEUX EST RECOMMANDÉ.
LE PHOTO-COPILLAGE DU TRAVAIL D'UN CAMARADE SERA SANCTIONNÉ.
UN RÉSULTAT NON ENCADRÉ NE SERA PAS PRIS EN COMPTE.

Si au cours de la rédaction, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et poursuivra sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

2020 Banque PT B Chimie – La chimie de l'azote : quelques applications industrielles

Données à 25 °C

- $\text{HNO}_{3(\text{aq})} / \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ $\text{p}K_a = -1,37$
- $\text{HNO}_{2(\text{aq})} / \text{NO}_{2(\text{aq})}^-$ $\text{p}K_a = 3,3$
- $\text{NH}_{4(\text{aq})}^+ / \text{NH}_{3(\text{aq})}$ $\text{p}K_a = 9,2$

Espèces	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{NH}_{3(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$?	?	-46
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	190	130	192

- $E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^- / \text{HNO}_{2(\text{aq})}) = 0,94 \text{ V} ;$
- $E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^- / \text{NO}_{(\text{g})}) = 0,96 \text{ V} ;$
- $E^\circ(\text{HNO}_{2(\text{aq})} / \text{NO}_{(\text{g})}) = 0,99 \text{ V} ;$
- $E^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V} ;$
- $E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V} ;$
- $E^\circ(\text{MnO}_{4(\text{aq})}^- / \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}) = 1,5 \text{ V} .$
- $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \simeq 0,06 \text{ V} ;$
- Volume molaire d'un gaz $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} ;$
- FARADAY : 1 $\mathcal{F} \simeq 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} ;$
- $R \simeq 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} .$
- Masse molaire du cuivre : $M_{\text{Cu}} \simeq 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$
- Masse molaire du titane : $M_{\text{Ti}} \simeq 48,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$
- Masse molaire de l'azote : $M_{\text{N}} \simeq 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$
- Masse molaire de $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$: $M_{\text{NO}_3^-} \simeq 62,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} .$

1.1 Synthèse de l'ammoniac (env. 20 %)

Le procédé *Haber* est un procédé chimique en phase gazeuse servant à la synthèse du l'ammoniac $\text{NH}_{3(\text{g})}$ par hydrogénéation du diazote $\text{N}_{2(\text{g})}$ atmosphérique par le dihydrogène $\text{H}_{2(\text{g})}$ en présence d'un catalyseur.

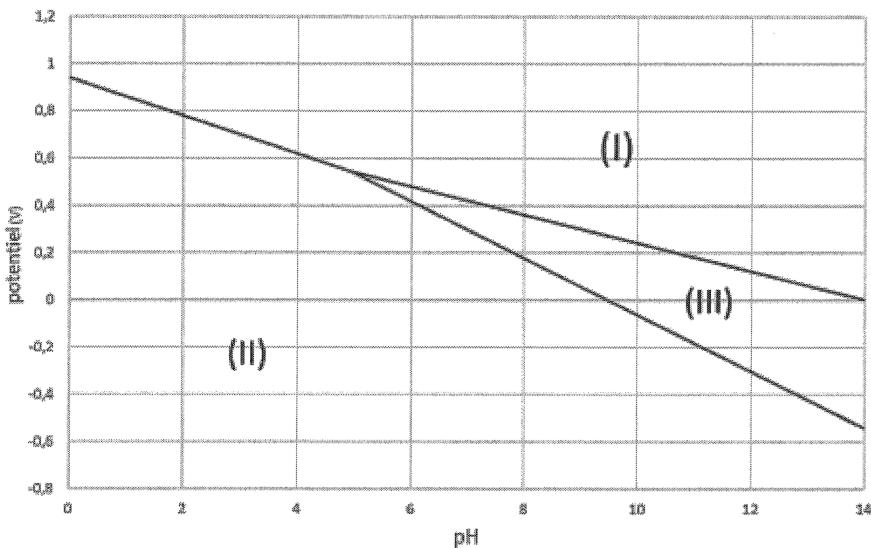
1. Écrire l'équation de la réaction, notée (1) pour une mole de diazote.
2. Que valent les enthalpies standard de formation de $\text{N}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{2(\text{g})}$? Justifier.
3. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1) ? Que peut-on en déduire ?
4. Calculer l'entropie standard de la réaction (1). Justifier son signe.
5. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction à 300 K en fonction des grandeurs thermodynamiques calculées dans les questions précédentes. On obtient $K^\circ = 5,03 \times 10^5$.
6. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.

7. Quelle est l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.
8. Indiquer la définition d'un catalyseur. Expliquer pourquoi on utilise un catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac.

1.2 Diagramme potentiel-pH (env. 20 %)

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux substances ions nitrates $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$, acide nitreux $\text{HNO}_2_{(\text{aq})}$, ions nitrites $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$ et monoxyde d'azote $\text{NO}_{(\text{g})}$. La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour chaque espèce en solution, et pour les gaz, à la pression standard de référence $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

9. En vous aidant de la valeur de pK_a de l'acide nitrique HNO_3 , expliquer pourquoi cette espèce n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH. Écrire l'équation de dissolution de cet acide en solution aqueuse ?
10. Écrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{HNO}_2_{(\text{aq})}$ et $\text{HNO}_2_{(\text{aq})} / \text{NO}_{(\text{g})}$.
11. Que peut-on dire de la stabilité de $\text{HNO}_2_{(\text{aq})}$? Écrire l'équation correspondante et nommer la réaction.
12. Donner les degrés d'oxydatin de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. À l'aide d'un schéma présentant en ordonnée le degré d'oxydation et en abscisse les valeurs de pH, indiquer les domaines de prédominance ou de stabilité des différentes espèces de l'azote.
13. On fournit ci-dessous un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Reporter le diagramme sur votre copie en indiquant la correspondance entre les espèces chimiques $\text{NO}_{(\text{g})}$, $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ et $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$ et les zones I, II et III.



14. Quel couple redox faut-il prendre en compte pour tracer la ligne frontière séparant les domaines de I et III ? Donner l'équation de la ligne frontière en fonction des valeurs de pH et du potentiel standard du couple rédox considéré.
15. Prévoir le comportement d'une lame de cuivre de 12,7 g plongée dans 300 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration $c = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: écrire une équation pour la réaction qui a lieu. Quelle est la quantité de matière initiale de chaque réactif ? En déduire le réactif limitant.
16. Calculer l'avancement de la réaction ainsi que les quantités de matière des espèces à l'issue de la réaction.
17. Quelle est la formule du gaz formé ? Indiquer la relation entre la quantité de matière de gaz formé et le volume de gaz produit.