

CHIMIE

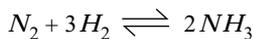
L'Azote

L'azote est un élément très abondant à la surface de la terre. Sous la forme N_2 , il constitue près de 80 % de l'air que nous respirons. Il intervient fréquemment dans l'industrie chimique minérale de base (dite lourde) qui fabrique divers composés azotés tels que l'ammoniac, l'acide nitrique ou les engrais azotés. On se propose de passer en revue certaines propriétés de ces composés.

Partie I - L'ammoniac

I.A - Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de H_2 et de N_2 , selon la réaction en phase gazeuse :



- I.A.1) Définir et calculer la variance de cet équilibre. Commenter le résultat.
- I.A.2) On donne l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction pour la transformation précédente, exprimée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\Delta_r G^\circ(T) = -91,88 + 0,198 T$.
- a) Quelles sont les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, supposées indépendantes de la température ? Justifier qualitativement le signe de $\Delta_r S^\circ$.
- b) Expliquer par un raisonnement qualitatif l'influence d'une élévation isobare de la température sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.
- c) Donner l'expression de l'affinité chimique \mathcal{A} de la réaction précédente, pour un système contenant du dihydrogène, du diazote et de l'ammoniac à la température T , en fonction de $\Delta_r G^\circ(T)$ de la pression totale P , et de la quantité de matière de chacun des constituants.
- d) Utiliser cette expression pour prévoir l'influence d'une augmentation isotherme de pression sur le rendement de la synthèse de l'ammoniac.
- e) On réalise la synthèse à température T et à pression P fixées, à partir d'un mélange de N_2 et de H_2 . On notera x_{N_2} la fraction molaire initiale en diazote du mélange. Déterminer la valeur de x_{N_2} qui permet d'atteindre la plus grande

Filière TSI

fraction molaire en ammoniac à l'équilibre. À quel mélange initial correspond cette fraction molaire ?

I.B - L'ammoniac en solution aqueuse

I.B.1) Dosage pH -métrique.

On se propose de réaliser le dosage de 100 mL d'une solution aqueuse de NH_3 de concentration c par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent, noté v_{eq} , est de 8 mL.

- Quelles sont les électrodes nécessaires à ce dosage ?
- Écrire le bilan de la réaction qui a lieu avant l'équivalence. Calculer la concentration c de la solution utilisée.
- Quel indicateur coloré peut-on utiliser pour suivre le dosage par colorimétrie ? Justifier la réponse en calculant le pH de la solution obtenue à l'équivalence.

Données :

$$pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$$

Zones de virages des quelques indicateurs colorés :

- phénolphtaléine : 8,3–10,0,
- bleu de bromothymol, 6,0–7,3,
- rouge de méthyle 4,2–6,3,
- hélianthine : 3,4–4,4.

I.B.2) Dosage conductimétrique.

Justifier qualitativement la possibilité de réaliser le dosage précédent par conductimétrie. Donner l'allure de la courbe obtenue en traçant la conductance G en fonction du volume v d'acide versé. On supposera que la dilution est négligeable.

I.B.3) Le ligand NH_3 .

- Donner la structure électronique de l'atome d'azote dans son état fondamental. Justifier que l'ammoniac est un ligand.
- Les ions argent forment en présence d'ammoniac le complexe $Ag(NH_3)_2^+$. Donner le nom de ce complexe. Écrire l'équation-bilan de sa réaction de forma-

tion et donner l'expression de la constante de formation β associée. Commenter la valeur numérique de β .

c) Partant d'un litre de solution à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ammoniac, on ajoute sans variation de volume une solution concentrée de nitrate d'argent. On désire transformer en complexe la moitié des ions Ag^+ en solution. Quelle est la concentration en NH_3 à l'équilibre ? Quelle quantité de nitrate d'argent a-t-il fallu ajouter ?

Données	
numéro atomique de N :	$Z = 7$
constante de formation globale de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:	$\beta = 2,5 \times 10^7$

Partie II - Passage de l'ammoniac à l'acide nitrique

II.A - Les composés intermédiaires

La synthèse de l'acide nitrique HNO_3 à partir de NH_3 passe par les intermédiaires NO , NO_2 et HNO_2 .

II.A.1) Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chaque composé.

II.A.2) Donner les schémas de Lewis de NH_3 , NO , NO_2 et HNO_2 (il n'y a pas de liaison $\text{O}-\text{O}$ dans NO_2 et HNO_2 , et pas de liaison $\text{N}-\text{H}$ dans HNO_2). Préciser les charges formelles nécessaires.

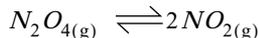
II.A.3) Justifier la possibilité de dimérisation de NO et NO_2 .

II.B - Oxydation de NO en NO_2

Écrire le bilan de l'oxydation en phase gazeuse de NO en NO_2 par une mole de O_2 . Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à la température T . Calculer la température d'inversion de l'équilibre.

II.C - Dimérisation de NO_2 en N_2O_4

On étudie à 298K et sous une pression de 1 bar l'équilibre en phase gazeuse :



La transformation est réalisée à partir de N_2O_4 pur et, à l'équilibre, la densité du mélange gazeux par rapport à l'air, notée d , est égale à $2,47$.

II.C.1) En déduire la valeur du coefficient de dissociation α de N_2O_4 .

II.C.2) Donner l'expression de la constante K° de l'équilibre et calculer sa valeur numérique.

Données	
numéro atomique de	$N : Z = 7 ; O : Z = 8$
masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$O = 16,0 ; N = 14,0$
composition de l'air	80 % de N_2 et 20 % de O_2

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$NO(g)$	90,3	198,7
$O_2(g)$		205,0
$NO_2(g)$	33,2	240,0

Partie III - Diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément azote

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en solution aqueuse, en se limitant aux substances : ions nitrates NO_3^- acide nitreux HNO_2 , et ions nitrites NO_2^- , monoxyde d'azote NO_g . (L'acide nitrique, fort en solution aqueuse, est totalement dissocié en ions nitrates et hydroniums). On prendra aussi en compte les anions NO_3^- et NO_2^- . La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance 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 $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

III.A -

Écrire les demi-équations rédox associées aux couples NO_3^-/HNO_2 et HNO_2/NO_g .

III.B -

III.B.1) Tracer sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance de HNO_2 et NO_2^- . On s'intéresse à la zone $pH \geq 3,3$. Quelles sont les différentes formes possibles de l'azote dans cette zone ? Donner l'expression des deux lignes frontières séparant les domaines de prédominance de ces formes.

III.B.2) On fournit ci-contre un diagramme $E-pH$ muet de l'élément azote. Donner la correspondance entre les espèces chimiques et les zones I, II et III. Comment interpréter l'existence du point d'intersection des trois lignes frontières ? Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu avant le point d'intersection.

III.B.3) Quel couple rédox faut-il prendre en compte pour tracer une ligne frontière à la gauche du point d'intersection (ligne frontière séparant les domaines de I et II) ? Calculer le potentiel standard de ce couple. En déduire l'expression $E = f(pH)$ de la ligne frontière.

III.B.4) Tracer, sur votre copie, le diagramme potentiel- pH simplifié de l'élément N . Placer les différentes formes envisagées dans leur domaine de prédominance. Que peut-on dire de la stabilité thermodynamique de HNO_2 ?

III.C -

Prévoir le comportement d'une lame de cuivre plongée dans une solution molai-re d'acide nitrique. Écrire le bilan de la réaction qui a lieu. Donner l'expression de la constante associée et en calculer la valeur numérique.

Données	
$E_1^\circ(NO_3^-/HNO_2) = 0,94 \text{ V}$	$E_2^\circ(HNO_2/NO) = 0,99 \text{ V}$
$pK_A(HNO_2/NO_2^-) = 3,3$	$E_3^\circ(NO_3^-/NO) = 0,96 \text{ V}$
À 25°C $2,3 RT/F = 0,06 \text{ V}$	$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$

••• FIN •••

Diagramme

