

Banque PT 2024 : physique B Chimie

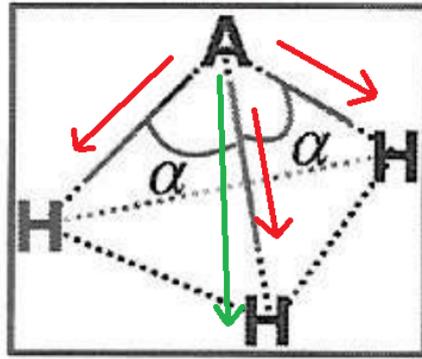
Proposition de corrigé

clementpicard69000@gmail.com

Partie A : L'ammoniac et la phosphine

A.1. Structures et changement d'état

Q1. La différence d'électronégativité de la liaison N-H est de $0,9 > 0,4$, la liaison est donc polarisée. On représente en rouge le moment dipolaire d'une liaison, dirigée de l'atome le plus électronégatif vers l'atome le moins électronégatif.



Etant donné la géométrie pyramidale de la molécule d'ammoniac, le moment dipolaire total ne peut pas être nul, la molécule est donc polaire. On représente le moment dipolaire de la molécule comme la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons, en vert sur la figure.

Q2. Ce sont les liaisons hydrogène qui sont responsables de la cohésion de l'ammoniac liquide. L'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison hydrogène est de 20 kJ/mol.

Q3. L'électronégativité du phosphore étant proche de celle de l'hydrogène, les liaisons sont apolaires, l'énergie de cohésion pour la phosphine liquide est moins importante que pour l'ammoniac liquide. Il faut donc moins d'énergie pour évaporer la phosphine. La température d'ébullition de la phosphine liquide est donc plus faible que celle de l'ammoniac liquide.

A.2. Thermodynamique et décomposition de la phosphine

Q4. D'après la loi de modération de Le Chatelier, une augmentation de pression favorise la réaction dans le sens d'une consommation de gaz, donc ici, le sens indirect.

Q5. Cela montre que l'état standard du phosphore est la forme $P_{4(s)}$.

Q6. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = 6\Delta_f H^0(H_{2(g)}) + \Delta_f H^0(P_{4(s)}) - 4\Delta_f H^0(PH_{3(g)})$$

Or, $H_{2(g)}$ est l'état standard de l'hydrogène donc $\Delta_f H^0(H_{2(g)}) = 0$. Ainsi :

$$\Delta_r H^0 = -4\Delta_f H^0(PH_{3(g)}) = -4 \times 5,6 = -22,4 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Q7. Le sens direct de la réaction R_1 correspond à une augmentation du nombre de moles de gaz. Ainsi, on peut dire que $\Delta_r S^0 > 0$.

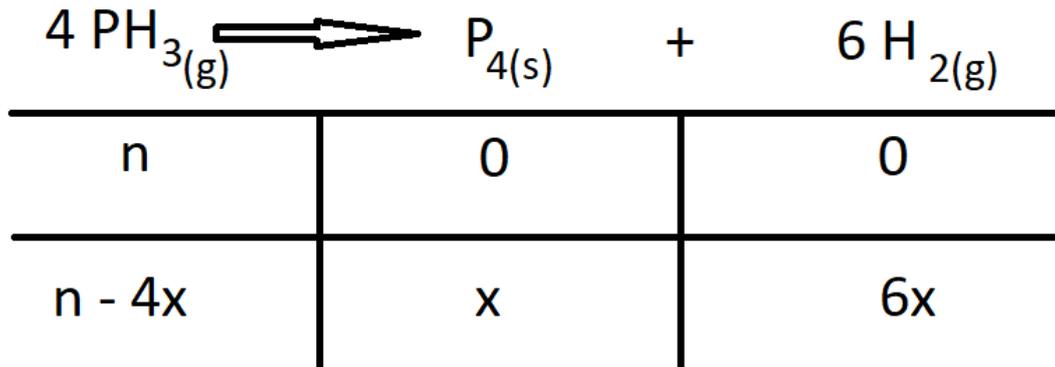
Q8. D'après la loi de Gibbs-Helmholtz :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0}{RT}\right)$$

A.3. Cinétique de décomposition de la phosphine

Q9. On a vu à la question 6 que $\Delta_r H^0 < 0$, la réaction est donc exothermique, elle dégage de la chaleur dans le réacteur. Il faut donc refroidir le réacteur pour le maintenir à température constante.

Q10.



Q11. On exprime la pression totale en fonction de la pression partielle des gazs : $P = P_{PH_3} + P_{H_2}$

De plus, d'après la loi de Dalton : $P_{H_2} = \frac{n(H_2)}{n_{gaz}} P = \frac{6\xi}{n+2\xi} P$

Ensuite, on réexprime ξ , à l'aide de la loi des gazs parfaits. En effet, on écrit la loi des gazs parfaits à l'instant initial et un instant quelconque, le volume et la température restant constant :

$$P_0 V = nRT \text{ et } PV = (n + 2\xi)RT \Rightarrow \frac{n+2\xi}{P} = \frac{n}{P_0}$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{n(P-P_0)}{2P_0}$$

On réinjecte les expressions de P_{H_2} et ξ dans la première expression de P :

$$P = P_{PH_3} + P_{H_2} = P_{PH_3} + \frac{6\xi}{n+2\xi} P$$

$$\Rightarrow P = P_{PH_3} + \frac{6 \frac{n(P-P_0)}{2P_0}}{n+2 \frac{n(P-P_0)}{2P_0}} P$$

$$\Rightarrow P = P_{PH_3} + 3(P - P_0)$$

$$\Rightarrow P_{PH_3} = 3P_0 - 2P$$

Q12. D'après la loi des gaz parfaits : $C_{PH_3} = \frac{P_{PH_3}}{RT} = \frac{3P_0 - 2P}{RT}$

Q13. On suppose la réaction d'ordre 1. Ainsi, la vitesse de disparition $v = -\frac{1}{4} \frac{dC_{PH_3}}{dt}$ est proportionnelle à C_{PH_3} . Donc :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{4} \frac{dC_{PH_3}}{dt} &= kC_{PH_3} \\ \Rightarrow \frac{dC_{PH_3}}{dt} + 4kC_{PH_3} &= 0 \end{aligned}$$

En résolvant cette équation différentielle, on a :

$$C_{PH_3} = C_0 e^{-4kt} \Rightarrow \ln(C_{PH_3}) = \ln(C_0) - 4kt$$

Or la figure 2 confirme bien expérimentalement, une relation affine entre $\ln(C_{PH_3})$ et t .

La réaction est donc bien d'ordre 1 et $C_{PH_3} = C_0 e^{-4kt}$

Q14. A l'aide de la relation $\ln(C_{PH_3}) = \ln(C_0) - 4kt$ et la figure 2, on identifie :

$$4k = 5,05 \times 10^{-4} \Rightarrow k \simeq 1,26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

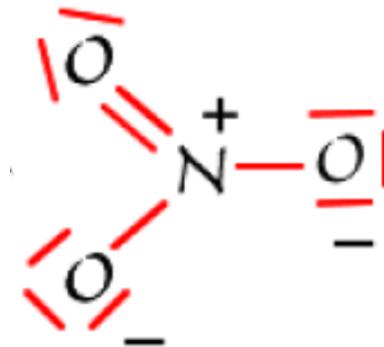
Q15. On cherche τ tel que $C_{PH_3} = 0,90C_0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_0 e^{-4k\tau} &= 0,90C_0 \\ \Rightarrow \tau &= \frac{\ln(0,90)}{4k} \end{aligned}$$

Q16. $\tau \simeq 200 \text{ s}$

Partie B : Titrage des ions nitrate dans un engrais

Q17. L'azote a 5 électrons de valence et chaque oxygène en a 6. Ainsi, il y a $5 + 3 \times 6 + 1 = 24$ électrons de Valence, soit 12 doublets.



Q18. La réaction R_2 est une réaction d'oxydo-réduction entre l'oxydant NO_3^- et le réducteur Fe^{2+} .

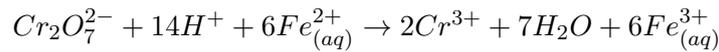
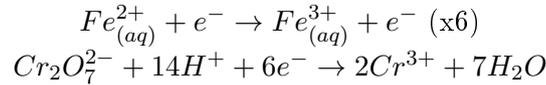
De plus, le coefficient stoechiométrique de Fe^{2+} et Fe^{3+} étant de 3, il y a 3 électrons échangés au cours de la réaction. On en déduit alors que :

$$K^0 = 10^{\frac{3(E^0(NO_3^-/NO) - E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}))}{0,06}}$$

$$K^0 = 10^{\frac{3(0,97 - 0,77)}{0,06}} = 10^{10}$$

La réaction peut donc être considérée comme totale.

Q19.



Q20. A l'équivalence, on peut écrire :

$$\frac{n_1}{6} = C_2V_2$$

$$\Rightarrow n_1 = 6C_2V_2 = 6 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Q21. A la fin de la réaction R_2 considérée totale, étant donné qu'il reste des ions $Fe_{(aq)}^{2+}$, les ions NO_3^- sont limitants et leur quantité initiale est donc égal à l'avancement maximal ξ_{max} .

De plus, à l'aide d'un tableau d'avancement de la réaction R_2 , on peut écrire :

$$n_1 = C_1V_1 - 3\xi_{max} \Rightarrow \xi_{max} = \frac{C_1V_1 - n_1}{3}$$

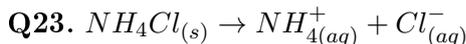
$$\Rightarrow \xi_{max} = \frac{2,00 \times 10^{-1} \times 30,0 \times 10^{-3} - 1,20 \times 10^{-3}}{3} = 2,00 \times 10^{-3} - 4,0 \times 10^{-4} = 1,60 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Q22. On note p le pourcentage massique :

$$p = 100 \frac{m(NO_3^-)}{m} = 100 \frac{1,60 \times 10^{-3} \times 62}{400} = 0,8 \times 10^{-3} \times 31 = 25\%$$

Partie C : Utilisation du chlorure d'ammonium

C.1. Mesure de son enthalpie standard de dissolution



Q24. On considère le système calorifugé ($Q = 0$) composé du calorimètre, de l'eau et du chlorure d'ammonium. Comme son volume est constant, $W = 0$, et on a donc d'après le premier principe appliqué à ce système $\Delta H = 0$. Par extensivité de l'enthalpie :

$$\Delta H_{calo} + \Delta H_{eau} + \Delta H_{sel} = 0$$

$$\Rightarrow (m_e c_e + K)(\theta_2 - \theta_1) + n(NH_4Cl)\Delta_{diss}H^0 = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_{diss}H^0 = \frac{M_{NH_4Cl}(m_e c_e + K)(\theta_1 - \theta_2)}{m}$$

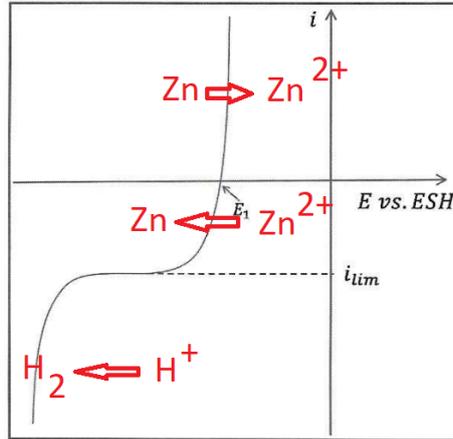
C.2. Utilisation comme sel de fond

Q25. Pour éviter la précipitation, il faut que $[Zn^{2+}][OH^-] < K_s$.

Or, $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$, la condition devient : $[H_3O^+] > \frac{[Zn^{2+}]K_e}{K_s} = \frac{10^{-1}10^{-14}}{10^{-17}} = 10^2$

Ainsi, il faut que $pH < -2$.

Q26.



Q27. Le potentiel E_1 est celui du couple Zn^{2+}/Zn . D'après la loi de Nernst :

$$E_1 = E^0(Zn^{2+}/Zn) + 0,06 \log([Zn^{2+}]) = -0,76 + 0,06 \log(10^{-1}) = -0,82 \text{ V}$$

Q28. i_{lim} dépend de $[Zn^{2+}]$ et du nombre d'électrons échangés.

Q29. Il n'y a pas de palier de diffusion car pour $i > 0$, c'est l'électrode de zinc $Zn_{(s)}$ qui est consommé.

Q30. On souhaite déposer du zinc pur sur l'électrode donc on crée le zinc : $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$
C'est une réduction, l'électrode de zinc joue le rôle de cathode.

Q31. On veut réduire Zn^{2+} à l'électrode de zinc, les électrons doivent alors se diriger vers le zinc.
Le courant circule dans le sens inverse de celui des électrons.

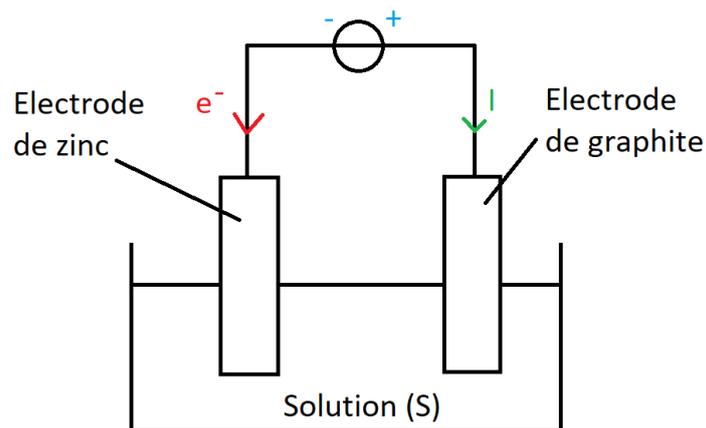
Q32. La réaction précédente montre que l'on consomme deux fois plus d'électrons que l'on ne crée de zinc solide : $n(Zn) = \frac{n(e^-)}{2}$

Or la charge $Q = n(e^-)F = I\Delta t$

$$\text{Ainsi } m_{Zn} = \frac{n(Zn)}{M_{Zn}} = \frac{M_{Zn}I\Delta t}{2F}$$

Q33. Si la tension augmente, on voit que sur la courbe intensité potentiel, on peut aussi électrolyser H^+ .

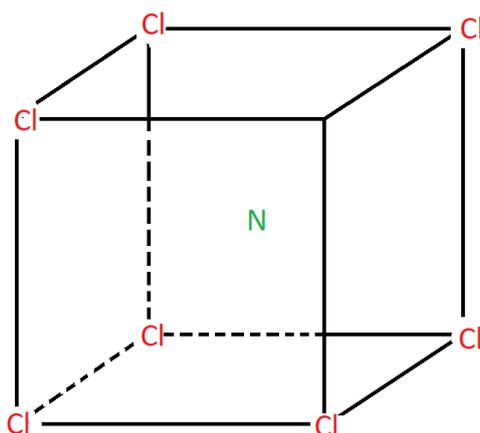
Ainsi, l'énergie électrique utilisée l'est aussi pour électrolyser H^+ , le rendement faradique diminue donc.



Q34. Cela permet de rendre l'électrolyte plus conducteur que l'eau seule.

C.3. Structure cristalline du chlorure d'ammonium

Q35.



Q36. Les ions Cl^- sont situés à chaque sommet du cube, il y'en a donc 8. De plus, chaque ion Cl^- est commun à 8 mailles, on pondère donc les 8 ions de la maille par $\frac{1}{8}$, donc la coordinaence des ions Cl^- est de 1.

De même, il y a un ion NH_4^+ dans la maille. Etant donné qu'il est au centre de la maille, il n'appartient pas à une autre maille. Sa coordinaence est donc de 1.

Q37. Il y a tangence sur la grande diagonale du cube, on peut donc écrire :

$$2(R_{NH_4} + R_{Cl}) = a\sqrt{3} \Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}}(R_{NH_4} + R_{Cl})$$

Q38. Il faut éviter la tangence entre anions sur les arêtes du cube. Ainsi, il faut que :

$$a > 2R_{Cl}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \frac{2}{\sqrt{3}}(R_{NH_4} + R_{Cl}) &> 2R_{Cl} \\ \Rightarrow R_{NH_4} + R_{Cl} &> \sqrt{3}R_{Cl} \\ \Rightarrow \frac{R_{NH_4}}{R_{Cl}} &> \sqrt{3} - 1\end{aligned}$$

FIN DU CORRIGÉ