

Devoir surveillé de Sciences Physiques n°6b du 07-02-2025

Sujet commun MP-MP*

— Durée : 1,5 heures – Calculatrice interdite —

Problème n° 1 – Azote et phosphore

Banque PT 2024

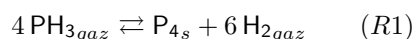
L'azote et le phosphore sont les deux premiers éléments de la famille des pnictogènes, située à la quinzième colonne du tableau périodique. Ce sujet s'intéresse à quelques-uns de leurs composés. Les données sont fournies à la fin de l'énoncé.

A. L'ammoniac et la phosphine

1. Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phosphore, on trouve l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3 . Donner le schéma de LEWIS de NH_3 . Expliquer pourquoi il est identique pour PH_3 .

2. Sous une pression de 1 bar, la température d'ébullition de l'ammoniac liquide est de -33°C alors qu'elle est de -133°C pour la phosphine liquide. Comment cela s'explique-t-il ?

On considère la décomposition thermique de la phosphine PH_3 sur catalyseur de silice (SiO_{2s}) selon la réaction (R1) :



3. Déterminer l'influence d'une élévation de pression à température et composition constantes sur l'équilibre (R1). Justifier.

4. Dans les données fournies, on peut lire $\Delta_f H_{\text{P}_{4s}}^\circ = 0$. En déduire une information sur l'espèce P_{4s} .

5. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (R1).

6. En justifiant, déterminer le signe de l'entropie standard de la réaction (R1).

7. Exprimer littéralement la constante d'équilibre K° de la réaction (R1) en fonction, entre autres, de son enthalpie standard de réaction et de son entropie standard de réaction.

L'application numérique fournit à 800 K : $K^\circ(800 \text{ K}) = 5 \times 10^6$.

On étudie maintenant la cinétique de la réaction (R1) supposée totale. À $t = 0$, on introduit une quantité n_0 de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable, initialement vide, de volume V et maintenu à la température $T = 800 \text{ K}$ pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale P dans le réacteur. Les gaz sont modélisés par des gaz parfaits.

8. En justifiant la réponse, indiquer si au cours de la transformation l'opérateur doit chauffer ou refroidir le réacteur afin de maintenir la température constante.

9. Dresser un tableau d'avancement pour la réaction (R1) en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement ξ quelconque.

10. Établir l'équation ci-dessous liant la pression initiale P_0 dans le réacteur, la pression totale P à l'instant t , et la pression partielle P_{PH_3} à l'instant t :

$$P_{\text{PH}_3} = 3P_0 - 2P$$

11. En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine C_{PH_3} dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale P et de la pression initiale P_0 .

Grâce à la relation précédente, on établit les tracés de la figure 1 et les régressions linéaires associées.

12. En vous basant sur la figure 1, montrer que la décomposition de la phosphine obéit à une loi de vitesse d'ordre 1, et établir une relation entre les concentrations molaires $C_{\text{PH}_3}(t)$ et $C_0 = C_{\text{PH}_3}(t = 0)$, le temps t et la constante de vitesse k associée à (R1).

13. Déterminer la valeur de k .

14. Établir l'expression littérale du temps τ nécessaire à la décomposition de 90% de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de k .

15. Évaluer τ en secondes.

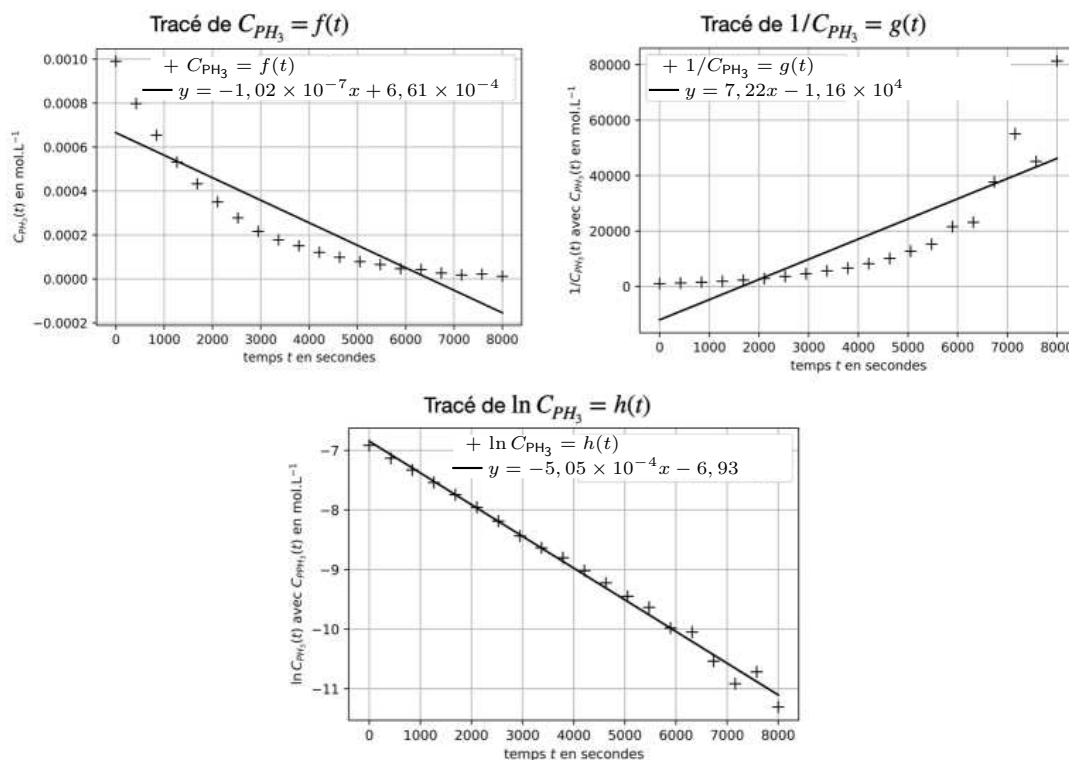
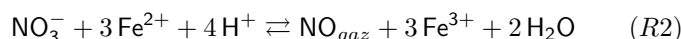


FIGURE 1 – Cinétique de décomposition de la phosphine

B. Titrage des ions nitrate dans un engrais

Tous les ions rencontrés sont des solutés en solution aqueuse.

La teneur en éléments nutritifs des engrais chimiques est quantifiée par le symbole NPK, où N représente des composés de l'azote, P des composés du phosphore et K des composés du potassium. On trouve dans ces engrais des ions nitrate NO_3^- , qu'on cherche à titrer. Pour ce faire, sous une hotte bien ventilée, on mélange une masse $m = 400$ mg d'engrais liquide, 5 mL d'acide sulfurique concentré et $V_1 = 30,0$ mL d'une solution de sel de MOHR contenant des ions Fe^{2+} à la concentration $c_1 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (R2). Les ions Fe^{2+} sont introduits en excès.



Les ions Fe^{2+} restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium ($2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de concentration $c_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée pour un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution titrante. Les couples en jeu pour ce titrage sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

16. Proposer un schéma de LEWIS pour l'ion nitrate NO_3^- (l'azote est l'atome central et il n'y a aucune liaison entre atomes d'oxygène).

17. Déterminer, à 298 K , la constante d'équilibre de la réaction (R2) et commenter la valeur obtenue.

18. Établir l'équation de la réaction (R3) support du titrage des ions Fe^{2+} restants.

19. En déduire l'expression de la quantité n_1 d'ions Fe^{2+} restant dans le mélange à l'issue de la réaction (R2) en fonction de c_2 , V_2 , puis calculer n_1 .

20. Exprimer littéralement la quantité de matière d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction de n_1 , c_1 et V_1 , puis réaliser l'application numérique.

21. En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais analysé.

C. Utilisations du chlorure d'ammonium

Le chlorure d'ammonium, de formule NH_4Cl , est un solide constitué d'ions NH_4^+ et Cl^- .

Mesure de son enthalpie standard de dissolution

Dans un premier temps, on cherche à évaluer l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau. On place $m_e = 200$ g d'eau distillée dans un calorimètre de capacité thermique $K = 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. À l'équilibre thermique, on mesure $\theta_1 = 21,0^\circ\text{C}$. On ajoute alors une masse $m = 20$ g de chlorure d'ammonium de masse molaire $M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$. Après dissolution totale, la température d'équilibre du mélange est $\theta_2 = 15,0^\circ\text{C}$. La capacité thermique de la solution peut être assimilée à celle de l'eau pure, dont la capacité thermique massique isobare est $c_e = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

22. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau distillée en précisant les états physiques des constituants.

23. En exposant clairement les étapes du raisonnement, exprimer littéralement l'enthalpie standard de la réaction de dissolution $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ en fonction des paramètres du problème. L'application numérique n'est pas demandée.

Utilisation comme sel de fond

Le chlorure d'ammonium peut être utilisé comme sel de fond en électrochimie. Jusqu'à la fin du sujet, la température de travail est de 298 K .

On note (*S*) une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de chlorure d'ammonium, acidifiée par de l'acide sulfurique. La figure 2 représente la courbe courant-potentiel enregistrée pour la solution (*S*) sur une électrode de zinc. Les ions SO_4^{2-} , NH_4^+ et Cl^- sont électro-inactifs.

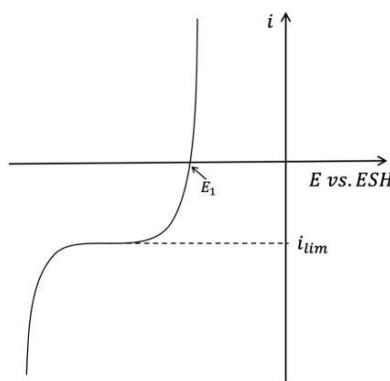


FIGURE 2 – Courbe intensité-potentiel sur électrode de zinc

24. Écrire l'inégalité impliquant les concentrations $[\text{Zn}^{2+}]$ et $[\text{HO}^-]$ dans la solution (*S*) pour que le précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ne se forme pas. En déduire que le *pH* de la solution (*S*) doit alors être inférieur à une valeur qu'on calculera. On supposera cette condition sur le *pH* vérifiée pour le reste du sujet.

25. Reproduire la courbe de la figure 2 sur la copie et indiquer les processus se déroulant sur chaque section.

26. Calculer la valeur attendue pour le potentiel E_1 , défini sur la figure 2.

27. Indiquer deux grandeurs auxquelles i_{lim} , défini sur la figure 2, est proportionnel.

28. Indiquer pourquoi la courbe n'admet pas de palier de courant pour $i > 0$.

On souhaite utiliser la solution (*S*) pour déposer du zinc ultra-pur sur l'électrode de zinc par électrolyse en utilisant également une électrode de carbone graphite.

29. Écrire la réaction électrochimique se déroulant sur l'électrode de zinc et indiquer, en justifiant, si cette dernière joue le rôle d'anode ou de cathode.

30. Schématiser le montage d'électrolyse en indiquant sans ambiguïté les branchements du générateur et le déplacement des électrons.

31. Établir l'expression de la masse m_{Zn} de zinc théoriquement déposée sur l'électrode en fonction de la masse molaire du zinc M_{Zn} , de l'intensité I du courant constant utilisé, de la durée de l'électrolyse Δt et de la constante de FARADAY.

32. En réalité, la masse obtenue expérimentalement est inférieure à celle précédemment calculée car le rendement faradique est strictement inférieur à 1. En augmentant la tension d'électrolyse, le rendement faradique

diminue. Expliquer.

33. Indiquer l'intérêt d'utiliser du chlorure d'ammonium comme sel de fond lors de cette électrolyse.

Données :

Pour les applications numériques, on prendra $\ln 10 \simeq 2,3$ et $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \simeq 0,06 \text{ V}$.

Numéro atomique de l'azote : $Z = 7$, celui du phosphore : $Z = 15$.

La masse molaire des ions nitrate est $M_{\text{NO}_3^-} = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Enthalpies standard de formation, supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_f H_{\text{P}_{4s}}^\circ = 0 \text{ et } \Delta_f H_{\text{PH}_{3gaz}}^\circ = 5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Potentiel rédox standard :

	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s$	$\text{H}^+/\text{H}_{2gaz}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{NO}_3^-/\text{NO}_{gaz}$	$\text{O}_{2gaz}/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ (\text{V})$	-0,76	0,00	0,77	0,97	1,23

Constantes thermodynamiques d'équilibre en solution aqueuse à 298 K :

- Produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_{2s}$: $pK_s = 17$
- Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$.