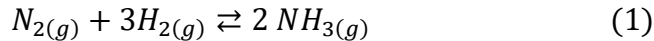


## Correction DM n°1

1) L'équation de la réaction s'écrit :



2)  $\Delta_f H^0(N_{2(g)}) = \Delta_f H^0(H_{2(g)}) = 0$  car ce sont des corps simples pris dans leur état standard de référence.

3) D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^0 = 2\Delta_f H^0(NH_{3(g)}) - \Delta_f H^0(N_{2(g)}) - 3\Delta_f H^0(H_{2(g)}) = 2\Delta_f H^0(NH_{3(g)})$$

$$\text{AN : } \Delta_r H_1^0 = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_1^0 < 0$  donc la réaction est exothermique.

4) De même :

$$\Delta_r S_1^0 = 2S_m^0(NH_{3(g)}) - S_m^0(N_{2(g)}) - 3S_m^0(H_{2(g)})$$

$$\text{AN : } \Delta_r S_1^0 = -196 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'entropie traduisant le désordre, celui des gaz est bien plus important que celui des phases condensées. L'entropie standard de réaction est donc du même signe que  $\Delta v_{gaz} = -2 < 0$  ce qui est bien vérifié.

5) La constante d'équilibre vérifie :

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

Avec  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ . On en conclut que :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0}{RT}\right)$$

6) Le quotient réactionnel vérifie :

$$Q_r = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} (P^0)^2 = \frac{(x_{NH_3})^2}{x_{N_2}(x_{H_2})^3} \left(\frac{P^0}{P}\right)^2$$

Si initialement le système est à l'équilibre, d'après la loi d'action des masses  $Q_r = K^0$ . Une augmentation de pression isotherme entraîne une diminution du quotient réactionnel donc :  $Q_r < K^0$ . Sachant que le système évolue tel que :  $dG = \Delta_r G d\xi < 0$  avec

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^0}\right) < 0 \Rightarrow d\xi > 0$$

On en conclut qu'une augmentation de pression isotherme déplace le système dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la synthèse de l'ammoniac.

7) Si initialement le système est à l'équilibre  $Q_r = K^0$ .

D'après la relation de Van't Hoff :

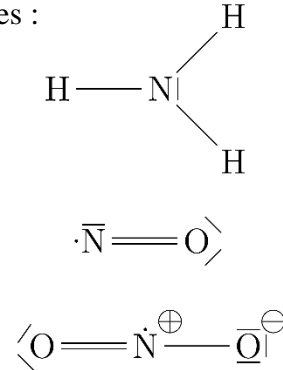
$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$$

Une augmentation de température isobare fait donc diminuer  $K^0$ , ce qui implique que :  $Q_r > K^0$ . De la même manière qu'à la question précédente, on en déduit qu'une augmentation de température isobare déplace l'équilibre dans le sens indirect.

8) Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère la réaction sans intervenir dans l'équation-bilan.

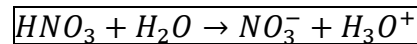
On a vu que dans le cas de cette réaction il fallait travailler à basse température pour avoir un bon rendement. Or la température est un facteur cinétique (qui accélère la réaction), on doit donc utiliser un autre moyen pour accélérer la réaction, d'où l'utilisation d'un catalyseur.

- 9) Sachant que l'hydrogène possède un électron de valence, l'azote cinq et l'oxygène six, on en déduit des représentations de Lewis possibles :

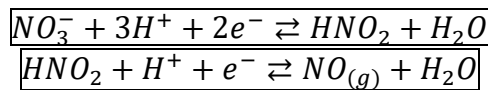


- 10)  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  possèdent tous les deux un électron célibataire, ils peuvent donc se dimériser pour donner respectivement  $\text{N}_2\text{O}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

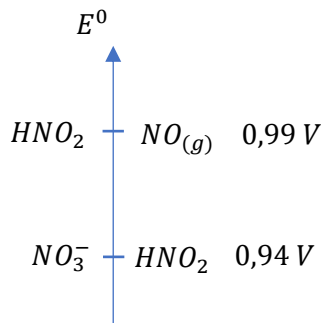
- 11) Le  $pK_a$  de l'acide nitrique est négatif, il ne peut donc pas exister dans l'eau. C'est un acide fort. L'équation de dissolution s'écrit :



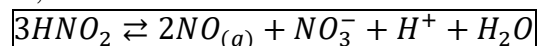
- 12) Les demi-équations redox des couples  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_2/\text{NO}_{(g)}$  s'écrivent respectivement :



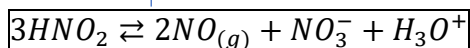
- 13)



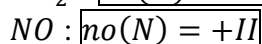
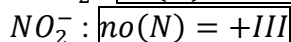
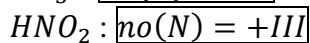
Le couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}_{(g)}$  a un potentiel standard plus élevé que celui de  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ , donc l'oxydant  $\text{HNO}_2$  du couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}_{(g)}$  va oxyder  $\text{HNO}_2$  réducteur du couple  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ .  $\text{HNO}_2$  est instable, il se dismute selon la réaction :



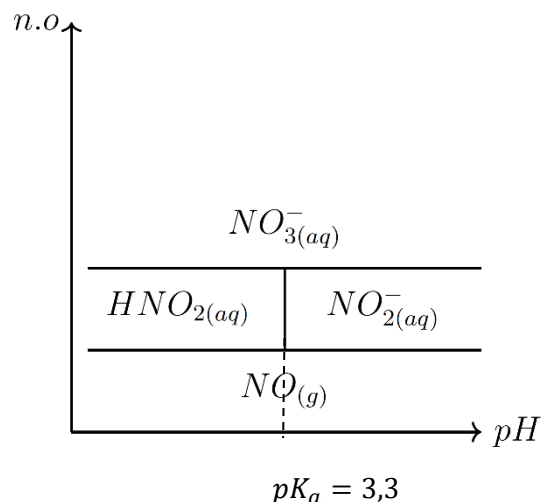
Ou encore :



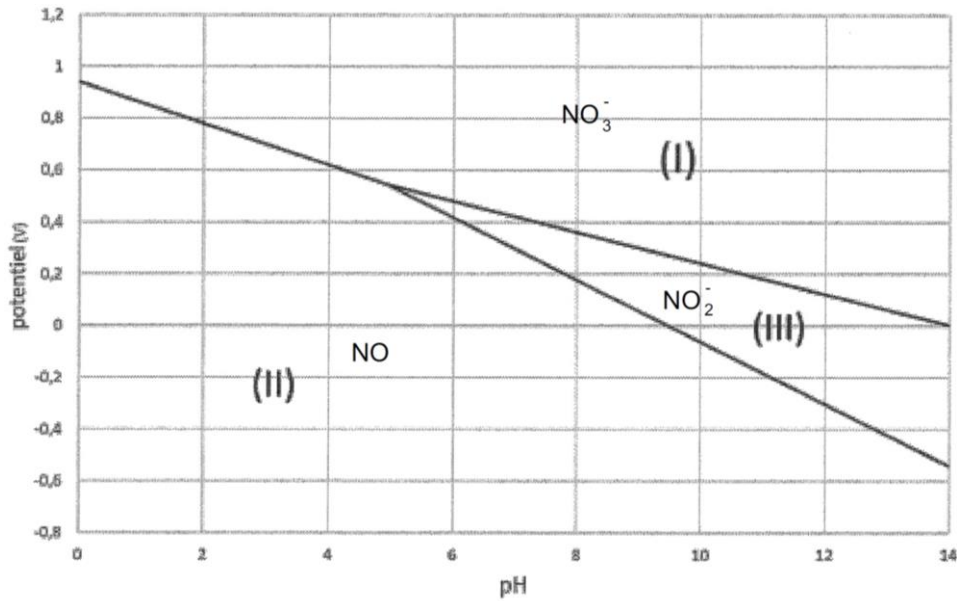
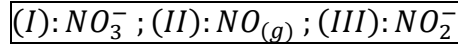
- 14)  $\text{NO}_3^-$  :  $\boxed{\text{no}(\text{N}) = +\text{V}}$



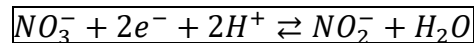
Sachant que pour un le même nombre d'oxydation on un couple acido-basique où l'acide se trouve à gauche de la frontière verticale et la base à droite, la frontière verticale étant le  $pK_a$  du couple, à savoir pour  $pH = 3,3$ .



15) Sachant que  $HNO_2$  est instable et se dismute (cf. question 13), on en déduit que :



16) Pour la frontière (I)/(III) il faut prendre en compte le couple  $NO_3^-/NO_2^-$  de demi-équation redox :



En appliquant la relation de Nernst, on obtient :

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[NO_3^-][H^+]^2}{[NO_2^-]}$$

Sur la frontière la concentration des espèces dissoutes vaut  $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , donc le potentiel de la frontière vérifie :

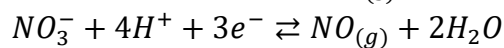
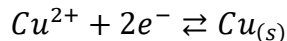
$$\boxed{E_f = E^0 - 0,06 \text{ pH}}$$

17) La frontière du couple  $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$  a une équation vérifiant (même démarche qu'à la question précédente) :

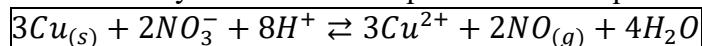
$$E_f = 0,34 + 0,03 \log[Cu^{2+}] = 0,34 \text{ V}$$

$NO_3^-$  et  $Cu_{(s)}$  sont dans des domaines disjoints, il vont donc réagir ensemble.

Les deux demi-équations redox intervenant s'écrivent :



D'où l'équation-bilan de l'oxydation du cuivre par l'acide nitrique :



Un tableau d'avancement donne :

	$3Cu_{(s)}$	$+ 2NO_3^-$	$+ 8H^+$	$\rightleftharpoons$	$3Cu^{2+}$	$+ 2NO_{(g)}$	$+ 4H_2O$	
EI	$n_{Cu,i}$	$n_{an,i}$	$n_{an,i}$		0	0	excès	
EF	$n_{Cu,i} - 3\xi$	$n_{an,i} - 2\xi$	$n_{an,i} - 8\xi$		$3\xi$	$2\xi$	excès	

Remarque : les quantités de matière initiales de  $H^+$  et  $NO_3^-$  sont égales puisque ces deux espèces proviennent de l'acide nitrique selon l'équation :  $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

Les quantités de matière initiales vérifient :

$$n_{Cu,i} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = 0,2 \text{ mol}$$

$$n_{an,i} = C_{HNO_3} V_i = 0,6 \text{ mol}$$

Pour déterminer le réactif limitant, on peut calculer l'avancement maximal dans le cas où la quantité de matière finale du réactif limitant est nulle.

Pour le cuivre :

$$\xi_{max} = \frac{0,2}{3} = 0,067 \text{ mol}$$

Pour le nitrate :

$$\xi_{max} = \frac{0,6}{2} = 0,3 \text{ mol}$$

Pour l'ion oxonium :

$$\xi_{max} = \frac{0,6}{8} = 0,075 \text{ mol}$$

Le cuivre est donc le réactif limitant.

18) En supposant que la réaction est totale, et sachant que le réactif limitant est le cuivre, on aura à l'état final un avancement :  $\xi_f = 0,067 \text{ mol}$ .

Ce qui implique qu'à l'état final :

$$n_{Cu} = 0 ; n_{NO_3^-} = 0,47 \text{ mol} ; n_{H^+} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} ; n_{Cu^{2+}} = 0,2 \text{ mol} ; n_{NO} = 0,13 \text{ mol}$$

19) Le gaz formé est le monoxyde d'azote  $NO$ . La relation entre la quantité de matière et le volume de gaz formé est donnée par :

$$V = nV_m$$

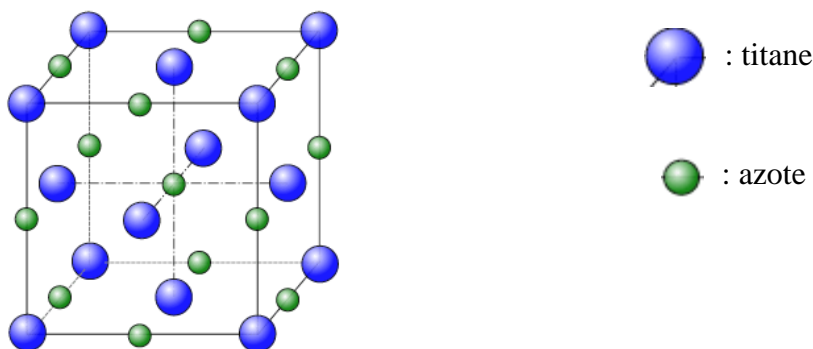
Où  $V_m$  est le volume molaire du gaz.

20) D'après la demi-équation redox du couple  $Cu^{2+}/Cu$ , pour une mole de  $Cu^{2+}$  formée on a 2 moles d'électrons échangés. Sachant que la charge d'une mole d'électron vaut la constante de Faraday  $F$ , on en déduit que la charge échangée vérifie :

$$q = 2Fn_{Cu^{2+}}$$

AN :  $q = 3,8 \cdot 10^4 \text{ C}$

21) La maille élémentaire du nitrure de titane est :



Les sites octaédriques se trouvent au centre de la maille et au milieu de chaque arête.

Ils sont donc au nombre de  $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ .

22) Il y a  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  titanes par maille. Sachant qu'il y a aussi quatre azotes par maille, on en déduit qu'il y a quatre motifs  $TiN$  par maille.

La coordinence est le nombre de plus proches voisins :

- Au voisinage d'un  $Ti$  il y a 6  $N$  : la coordinence ( $Ti/N$ ) = 6
- Au voisinage d'un  $N$  il y a 6  $Ti$  : la coordinence ( $N/Ti$ ) = 6
- Au voisinage d'un  $Ti$  il y a 12  $Ti$  : la coordinence ( $Ti/Ti$ ) = 12
- Idem pour l'azote, donc la coordinence ( $N/N$ ) = 12

23) La masse volumique  $\rho$  vaut :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{4 m_{TiN}}{a^3}$$

Soit :

$$\rho = \frac{4 M_{TiN}}{N_A a^3}$$

A.N. :  $\rho \approx 5.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

24) Le contact entre le titane et l'azote se fait sur l'arête du cube de paramètre  $a$ . On en déduit la relation :

$$r_{Ti} + r_N = \frac{a}{2}$$

25) Le contact éventuel entre deux atomes de titane se fait sur la demi-diagonale d'une face. Pour que deux atomes de titane ne se touchent pas, il faut donc que :

$$r_{Ti} < \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

26) Dans le cas où les atomes de titane sont tangents le long d'une diagonale d'une face du cube, on a la relation :

$$r_{Ti} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Sachant que d'après la question 24, la taille d'un site octaédrique est donnée par :

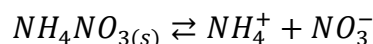
$$r_{Ti} + r_O = \frac{a}{2}$$

En réinjectant l'expression de  $a$ , on obtient la taille d'un site octaédrique :

$$\begin{aligned} r_O &= \sqrt{2}r_{Ti} - r_{Ti} \\ \Rightarrow r_O &= (\sqrt{2} - 1)r_{Ti} \end{aligned}$$

27) AN :  $r_O = 60 \text{ pm} < r_N = 65 \text{ pm}$ . Ce qui implique que les atomes de titane ne sont pas en contact entre eux. Il faut remettre en question le modèle des sphères dures : les liaisons entre le titane et l'azote ne sont pas métalliques mais peuvent être partiellement covalente.

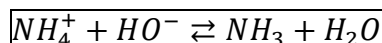
28) La réaction de dissolution du nitrate d'ammonium s'écrit :



29) Dans l'eau on a la réaction :  $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$

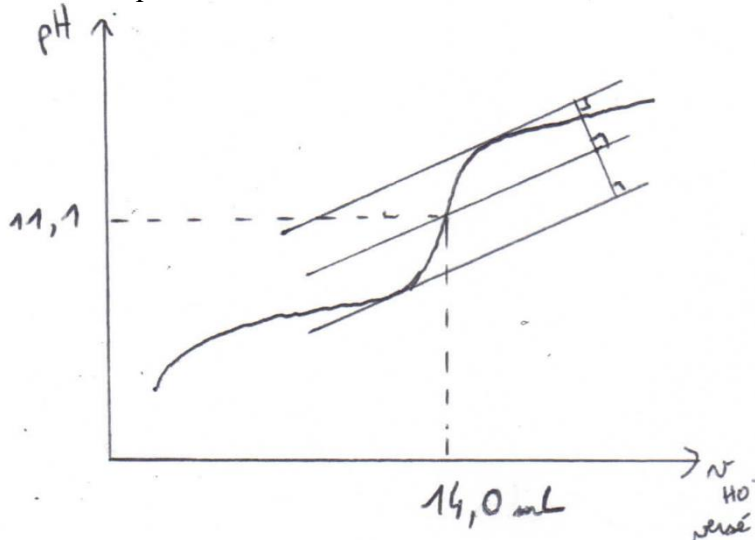
L'ion ammonium est un donneur de proton, c'est donc un acide selon Brønsted.

30) La réaction de dosage s'écrit :



31) Pour déterminer l'équivalence on peut utiliser la méthode des tangentes : on trace deux tangentes à la courbe en bas et en haut du saut de pH, parallèles entre elles, on trace le segment reliant les deux droites et étant perpendiculaire à ces deux droites, puis la

médiatrice de ce segment. L'intersection de la médiatrice avec la courbe  $pH = f(V)$  donne l'équivalence.



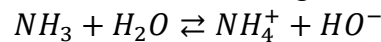
Graphiquement on trouve :

$$V_E = 14,0 \text{ mL}$$

$$pH(V_E) = 11,1$$

32) A l'équivalence, tous les ions ammonium et  $HO^-$  ont réagi, donc il y a en solution les ions spectateurs  $NO_3^-$ ,  $Na^+$  et  $NH_3$  formé par la réaction de dosage et l'eau.

L'ammoniac étant une base faible dans l'eau, il réagit selon l'équation :



Ce qui implique que le milieu est basique ( $pH > 7$ ).

33) A l'équivalence, les ions  $NH_4^+$  et les ions  $HO^-$  ont entièrement réagi, et d'après l'équation-bilan de la question 30, on en déduit que :

$$n_{NH_4^+,ini} = n_{OH^-,versé}$$

Ce qui se traduit par l'équation :

$$\frac{V_1}{V_0} n_{NH_4^+,firole} = cV_E$$

$$\Rightarrow n_{NH_4^+,firole} = \frac{V_E V_0}{V_1} c$$

La quantité de nitrate d'ammonium est identique à celle de l'ammonium dosé, donc dans la fiole :  $n_{NH_4NO_3} = 7,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

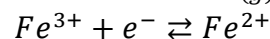
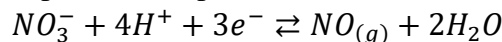
34) La masse d'azote vérifie :

$$m_N = 2n_{NH_4NO_3} M_N$$

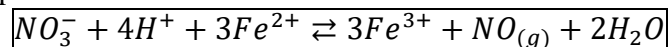
AN :  $m_N = 2 \text{ g}$

Le pourcentage en masse d'azote vaut donc  $\frac{2}{6} = 33\%$ , ce qui est assez proche de 34,4 %. L'écart est peut-être dû aux erreurs ou aux incertitudes de mesure.

35) Les demi-équations redox pour les couples étudiés sont :



36) On en déduit l'équation-bilan de la réaction :



La constante de cet équilibre vaut :

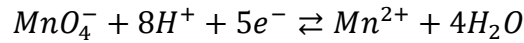
$$K^0 = 10^{\frac{E^0(NO_3^-/NO) - E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})}{0,02}}$$

AN :  $K^0 = 10^{9,5} > 10^4$ , on en déduit que la réaction est quasi-totale.

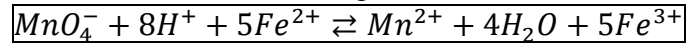
37) Un tableau d'avancement permet d'écrire que :

$$n_{Fe^{2+},restant} = n_{Fe^{2+},ini} - 3n_{NO_3^-,ini}$$
$$\Rightarrow n_{Fe^{2+},restant} = c_1V_1 - 3n_{NO_3^-,ini}$$

38) La demi-équation redox pour le couple  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  s'écrit :



D'où l'équation-bilan de la réaction de dosage :



39) A l'équivalence :

$$\frac{n_{Fe^{2+},restant}}{5} = n_{MnO_4^-} = c_2V_2$$

D'après la question 37, on en déduit que :

$$n_{NO_3^-,ini} = \frac{1}{3}(c_1V_1 - 5c_2V)$$

40) La concentration massique en nitrate vérifie :

$$c_m = \frac{n_{NO_3^-,ini}}{V_0} M_{NO_3}$$

$$AN : c_m = 35 \text{ mg} \cdot L^{-1} < 50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$$

On en déduit que l'on peut considérer l'eau comme potable.

41) Un enfant ne doit pas consommer plus de  $3,65 \times 35 = 128 \text{ mg}$ , d'où le volume d'eau maximal à boire :

$$V_{max} = \frac{128}{c_m} = 3,7 \text{ L}$$

Ce qui est acceptable pour un enfant de cette masse.