

ÉNONCÉS DES SUJETS

I	Sujet 2013	2 h
---	------------	-----

AUTOUR DE L'AMMONIAC

Données (à 25 °C) :

Atomistique :

Élément	Numéro atomique Z	Masse molaire M (g.mol ⁻¹)
H	1	1,0
N	7	14,0

Conductivités ioniques molaires :

Ion	H ₃ O ⁺	OH ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺
Conductivité ionique molaire λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)	35,0	19,9	7,34	7,63	5,00

Données thermodynamiques :

Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$

Constante d'acidité du couple NH₄⁺/NH₃ : $pK_a = 9,3$

Produit de solubilité de AgCl(s): $pK_s = 9,8$

Constante de formation globale du complexe [Ag(NH₃)₂]⁺ : $\lg \beta'_2 = 7,2$

Pression standard : $P^\circ = 1$ bar

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31$ J.K⁻¹.mol⁻¹

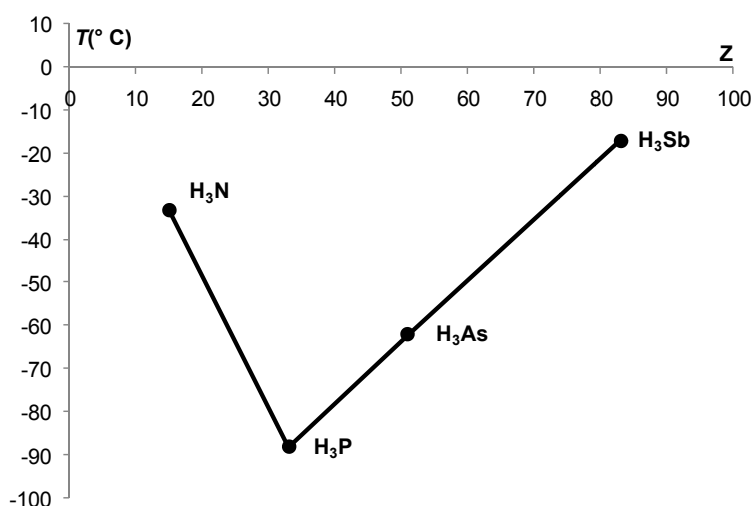
Corps	État	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
N ₂	g	0	191,5
H ₂	g	0	130,6
NH ₃	g	-46,3	192,3

42	Structure de l'ammoniac NH_3	<i>10 – 15 min</i>
-----------	---	--------------------

- 1/ Représenter le schéma de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 .
- 2/ En déduire, grâce au modèle V.S.E.P.R., la géométrie de cette molécule.
- 3/ Indiquer si la molécule est polaire. Justifier grâce à la géométrie de la molécule.

80	Propriétés physiques de l'ammoniac NH_3	<i>10 – 15 min</i>
-----------	--	--------------------

- 1/ La figure ci-après donne l'évolution des températures d'ébullition des composés NH_3 , PH_3 , AsH_3 et SbH_3 . Y-a-t-il une particularité sur ce graphe ? Quelle en est la cause ?



- 2/ La solubilité du gaz ammoniac dans l'eau à 20 °C est de 702 L d'ammoniac par litre d'eau. Commenter cette valeur et donner une interprétation.
- 3/ Les pictogrammes de sécurité d'une solution concentrée d'ammoniac sont donnés ci-après :



Solution d'ammoniac C > 25 %

Un élève est amené à utiliser une telle solution. Quelle(s) précaution(s) doit-il prendre ?

1	Ammoniac et acidobasicité	30 – 40 min
---	---------------------------	-------------

Les solutions aqueuses d'ammoniac ont des propriétés acido-basiques.

1/ Déterminer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration molaire $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en justifiant les approximations faites.

2/ L'ion ammonium est l'acide conjugué de l'ammoniac.

a/ On préfère généralement faire le titrage d'une solution de chlorure d'ammonium par une solution d'hydroxyde de sodium en utilisant la conductimétrie plutôt que la pH -métrie. Justifier ce choix.

b/ En s'aidant des données, prévoir l'allure de la courbe de titrage suivi par conductimétrie obtenue si l'on dose une solution de chlorure d'ammonium de concentration molaire $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (bêcher) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (burette).

3/ On désire fabriquer un "tampon ammoniacal" de $pH = 9,3$.

a/ Rappeler la définition d'une solution tampon.

b/ À partir de $V = 500 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac de concentration molaire $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer le volume V_0 d'acide chlorhydrique de concentration molaire $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ à ajouter à cette solution pour obtenir une solution tampon de $pH = 9,3$.

11	Ammoniac et complexation	20 - 30 min
----	--------------------------	-------------

L'ammoniac NH_3 est un ligand et forme des complexes avec les ions métalliques.

1/ NH_3 est un ligand monodentate. Donner la signification de l'adjectif "monodentate".

2/ Lorsqu'on verse progressivement une solution d'ammoniac dans une solution de sulfate de cuivre(II), il se forme successivement les ions complexes suivant : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

a/ Nommer l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

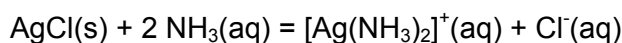
b/ Dédurre, des courbes de distributions données en annexe, les espèces correspondantes à chacune des courbes 1 à 5 en justifiant sommairement.

c/ En utilisant les courbes de distributions de la figure donnée en annexe, déterminer la constante de formation β_1 de l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$.

3/ Le chlorure d'argent, AgCl , est un sel très peu soluble dans l'eau pure.

a/ Calculer la solubilité s du chlorure d'argent (exprimée en mol.L^{-1}) dans l'eau pure à 25°C .

b/ Dans une solution d'ammoniac, la solubilité du chlorure d'argent est beaucoup plus grande car il se produit la réaction suivante :



Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction puis déterminer sa valeur à 25°C .

c/ Proposer une expérience simple qui permettrait d'illustrer cette augmentation de solubilité en utilisant les solutions suivantes : ammoniac concentrée, nitrate d'argent et chlorure de sodium.

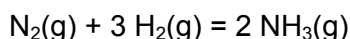
81	Synthèse industrielle de l'ammoniac	30 – 40 min
-----------	--	--------------------

L'ammoniac est, avec l'acide sulfurique et l'éthylène, l'un des plus importants produits chimiques de synthèse, du point de vue des quantités produites.

Il est utilisé à près de 90 % pour la fertilisation des sols.

L'ammoniac constitue également le réactif de base de nombreuses synthèses : acide nitrique, acrylonitrile, acide cyanhydrique, amides et amines. En métallurgie, l'ammoniac permet les traitements de nitruration des aciers. Il est également un agent de réfrigération classique de l'industrie du froid.

La réaction de synthèse de l'ammoniac a pour équation :



1/ Déterminer la valeur de l'enthalpie molaire standard de cette réaction à $T_1 = 298 \text{ K}$.

2/ Déterminer la valeur de l'entropie molaire standard de cette réaction à 298 K .

3/ En déduire alors la valeur de la constante d'équilibre K° à 298 K .

4/ En utilisant l'approximation d'Ellingham, calculer la valeur de K° à $T_2 = 723 \text{ K}$.

5/ Pour favoriser la synthèse de l'ammoniac :

a/ Faut-il plutôt travailler à haute ou basse température ? Justifier.

b/ Faut-il plutôt travailler à haute ou basse pression ? Justifier.

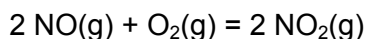
6/ En fait, on effectue industriellement la transformation chimique à une température de 723 K sous une pression de 300 bars avec un catalyseur à base de fer.

a/ Ces conditions sont-elles cohérentes avec les réponses de la question 5/ ? Justifier les conditions choisies industriellement.

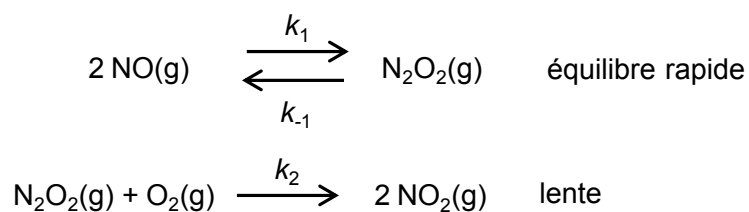
b/ On fait réagir $n = 1,0 \text{ mol}$ de $\text{N}_2(\text{g})$ avec $3,0 \text{ mol}$ de $\text{H}_2(\text{g})$ à la température de 723 K , sous une pression P de 300 bars . L'avancement x de la réaction, lorsque l'équilibre est établi, est $x_{\text{eq}} = 0,53 \text{ mol}$. En déduire le rendement de la synthèse de l'ammoniac et conclure.

7/ La première étape de la synthèse de l'acide nitrique est l'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène de l'air. Sachant qu'il se forme du monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ et de la vapeur d'eau, écrire l'équation de cette réaction d'oxydation.

8/ Le monoxyde d'azote obtenu s'oxyde ensuite selon la réaction :



Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



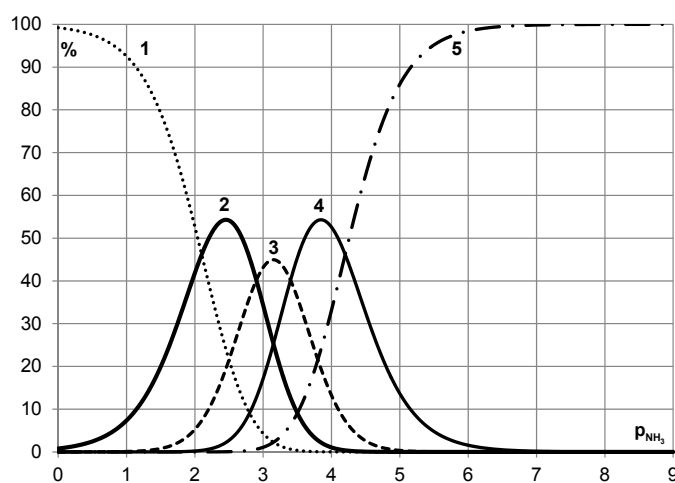
a/ Établir la relation entre k_1 , k_{-1} , $[\text{NO}]$ et $[\text{N}_2\text{O}_2]$, sachant qu'il s'établit un équilibre rapide entre NO et N_2O_2 .

b/ Exprimer la vitesse v de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote NO en fonction de k_1 , k_{-1} , k_2 , $[\text{NO}]$ et $[\text{O}_2]$.

c/ En déduire l'ordre global de cette réaction.

Annexe :

Diagramme de distribution des différents complexes successifs du cuivre avec l'ammoniac



II

Sujet 2012

2 h

Calculatrice non autorisée.

AUTOUR DU NICKEL

Données (à 25 °C) :

Constantes :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\frac{\sqrt{2}}{4} \approx \frac{1}{3} \quad \pi \approx 3$$

Atomistique :

Élément	C	N	O	Ni
Numéro atomique Z	6	7	8	28

Masse molaire atomique du nickel : $M \approx 60 \text{ g.mol}^{-1}$

Arête de la maille élémentaire du nickel : $a = 360 \text{ pm}$

On prendra $\frac{1}{a^3} \approx 2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$

Potentiels standard :

$E^\circ \text{ (V)}$		
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) / \text{Al}(\text{s})$	E°_1	-1,66
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$	E°_2	-0,26
$\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$	E°_3	0,00
$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	E°_4	1,23

$$\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \lg(x) \text{ exprimé en V, à } 298 \text{ K}$$

Données thermodynamiques :

Pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Constante des gaz parfaits $R \approx 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$

$$K_s = 1 \times 10^{-32}$$

Constante de formation globale du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

$$\beta_4 = 1 \times 10^{33}$$

Produit ionique de l'eau

$$K_e = 1 \times 10^{-14}$$

53	Le nickel	20 – 30 min
-----------	------------------	--------------------

1/ L'élément nickel.

a/ Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de nickel.

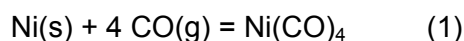
b/ Le nickel est un élément de transition. Justifier cette désignation.

2/ Structure du métal nickel.

- a/ Le nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (c.f.c). Compléter le schéma de la maille élémentaire figurant en annexe.
- b/ Établir la relation littérale liant l'arête a de la maille et le rayon métallique R du nickel. Calculer la valeur de R .
- c/ Établir l'expression littérale de la masse volumique du nickel (ρ) et calculer sa valeur.

43	Raffinage du nickel par le procédé Mond	30 min
----	--	--------

Du nickel de très haute pureté peut être obtenu par réaction entre le monoxyde de carbone et des pastilles de nickel impur selon la réaction :



Aucun autre métal présent dans les pastilles ne réagit dans les mêmes conditions. Après séparation, Ni(CO)_4 est décomposé selon la réaction inverse pour donner du métal d'une pureté proche de 99,9 %.

1/ Étude du complexe Ni(CO)_4 .

a/ Écrire le schéma de Lewis de la molécule de monoxyde de carbone. De quelle molécule CO est-il isoélectronique ?

b/ Justifier le caractère de ligand du monoxyde de carbone. Quel type de liaison est mis en jeu entre le monoxyde de carbone et l'atome de nickel ?

c/ Donner le nom du complexe Ni(CO)_4 .

2/ Obtention du complexe Ni(CO)_4 .

a/ Le complexe Ni(CO)_4 possède une température d'ébullition de $T_{\text{eb}} = 316 \text{ K}$ sous une pression de 1 bar.

Dans les conditions de l'approximation d'Ellingham, on peut établir les expressions suivantes pour l'enthalpie libre standard de la réaction (1), la température T étant exprimée en Kelvin :

$$\text{Pour } T \leq 316 \text{ K : } \Delta_r G_1^\circ(T) = -188 + 0,502.T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Pour } T \geq 316 \text{ K : } \Delta_r G_2^\circ(T) = -158 + 0,407.T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.
- Déterminer, à partir des expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction (1), l'enthalpie standard $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ de la réaction de vaporisation de Ni(CO)_4 sous une pression de 1 bar à 316 K.

b/ La synthèse est réalisée sous une pression totale de 1 bar à une température supérieure à 316 K.

- Indiquer en justifiant votre réponse, comment choisir la température (basse ou élevée) pour favoriser l'obtention du complexe.
- Comment peut-on séparer le complexe du monoxyde de carbone introduit en excès ?

37	Synthèse du nickel de Raney	30 – 40 min
-----------	------------------------------------	--------------------

Le nickel de Raney est un catalyseur qui est obtenu par réaction d'un alliage aluminium-nickel avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Pour étudier les réactions mises en jeu lors de son obtention, on dispose en annexe sur un même graphe :

- du diagramme potentiel- pH de l'élément aluminium, tracé en traits pleins pour une concentration totale en élément aluminium dissous égale à 1 mol.L^{-1} et mettant en jeu les espèces $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$ et $\text{Al}(\text{s})$.
- du diagramme potentiel- pH de l'élément nickel, tracé en traits pointillés longs pour une concentration totale en élément nickel dissous égale à 1 mol.L^{-1} et mettant en jeu les espèces $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Ni}(\text{s})$.
- du diagramme potentiel- pH de l'eau tracé en traits pointillés courts et mettant en jeu les espèces $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, les pressions des gaz étant prises égales à 1 bar.

Ces diagrammes sont tous tracés à 298 K.

1/ Exploitation du diagramme potentiel- pH de l'élément aluminium.

a/ Placer les domaines d'existence ou de prédominance des espèces $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$ et $\text{Al}(\text{s})$ sur le graphe de l'annexe.

b/ Écrire l'équation de la dissolution en milieu fortement basique de l'hydroxyde d'aluminium. Donner l'expression de sa constante d'équilibre K° et calculer sa valeur à 298 K.

c/ Retrouver par le calcul la valeur de la frontière $pH = 13$.

2/ Exploitation du diagramme potentiel- pH de l'élément nickel.

a/ Placer les domaines d'existence ou de prédominance des espèces $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Ni}(\text{s})$ sur le graphe de l'annexe.

b/ Déterminer, sans utiliser le graphique, la pente de la frontière entre les domaines des espèces $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Ni}(\text{s})$.

3/ Obtention du nickel de Raney.

Un alliage d'aluminium et de nickel est mis en contact avec une solution désaérée d'hydroxyde de sodium concentrée ($pH = 14$).

a/ Compléter le graphe de l'annexe en faisant figurer les domaines des espèces $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

b/ En déduire quelle sera l'action d'une solution d'hydroxyde de sodium à $pH = 14$ sur l'alliage aluminium-nickel. Écrire l'équation de la réaction correspondante.