

CONSIGNES

- *Cette épreuve comporte 12 pages*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*
- *Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.*
- *En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.*
- *Ne joindre aucun brouillon.*
- *Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.
--

Concours Mathématiques et physique

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .
- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Pression atmosphérique : $p = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : $N = 14,01$; $Fe = 55,85$.
- Le rayon atomique (pm) : $N = 75$.
- Électronégativité dans l'échelle de Pauling : $Na = 0,93$ et $N = 3,04$.
- Masses volumiques de N_2 pur (supposées indépendantes de la température et de la pression) :
 - Solide $\rho_{N_2}^{*,sd} = 1,026 \text{ g.cm}^{-3}$.
 - Liquide $\rho_{N_2}^{*,liq} = 0,808 \text{ g.cm}^{-3}$.

À 298 K,

- Potentiel standard redox à $pH = 0$: $E^\ominus(N_{2(g)}/NH_{4(aq)}^+) = 0,275 \text{ V} / \text{ESH}$
- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- Constante d'acidité : $K_a(NH_{4(aq)}^+/NH_{3(g)}) = 9,55 \times 10^{-12}$
- $Fe(OH)_{2(sd)} + 2H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$ $pK = -13,27$
- La constante de Nernst : $(R \times T/F) \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$

Conversion :

- $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

Equation aux dimensions :

- $[J.C^{-1}] = V$

Tableau périodique- cohésion cristalline

La famille des pnictogènes est constituée des éléments chimiques suivants : l'azote N, le phosphore P, l'arsenic As, l'antimoine Sb et le bismuth Bi.

1) Trouver le numéro de la colonne (groupe) des pnictogènes dans le tableau de la classification périodique des éléments chimiques.

De la structure électronique de l'azote : ${}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$

Le nombre d'électrons de valence = 5

Les pnictogènes constituent le groupe 15.

2) Classer par ordre décroissant l'électronégativité de Pauling des éléments : Bi, N et As de la famille des pnictogènes.

L'électronégativité augmente dans une colonne du bas vers le haut :

$\chi(\text{N}) > \chi(\text{As}) > \chi(\text{Bi})$

3) Qu'est-ce que le caractère métallique ? Comment évolue le caractère métallique pour la famille des pnictogènes ?

Le caractère métallique est la capacité d'un élément à perdre ses électrons de valence.

Ces éléments sont de plus en plus métalliques au fur et à mesure qu'on descend le long de la colonne.

4) Quels sont les corps moléculaires dans la liste suivante : N_2 , Bi et Na_3N ? Justifier la réponse.

Seul N_2 est un corps moléculaire car entre les atomes d'azote les liaisons sont **covalentes**.

Bi est un métal (les atomes de Bi sont liés par la **liaison métallique**).

Na_3N est ionique (**liaison ionique : alcalin et l'azote** → grande différence d'électronégativité ($\Delta\chi^p = 2,11$))

5) Quelle grandeur physique nous donne une mesure indicative de la cohésion dans un cristal ?

La température de fusion.

6) Sous la pression atmosphérique, le diazote bout à la température -196°C alors que le bismuth bout à 1564°C . Expliquer pourquoi ?

N_2 est une molécule apolaire, la cohésion entre les molécules est assurée par les forces de dispersion de London (FDL) qui sont très faibles.

Bi est un métal, les forces de cohésion sont beaucoup plus fortes (liaison métallique).

Z=7	N
	Azote
Z=15	P
	Phosphore
Z=33	As
	Arsenic
Z=51	Sb
	Antimoine
Z=83	Bi
	Bismuth

Cristallographie

Le fer existe à l'état solide sous plusieurs variétés allotropiques, dont le fer γ qui cristallise dans une structure cubique à faces centrées.

1) Etablir l'expression donnant le rayon atomique R_{Fe_γ} du fer γ , en fonction de la masse volumique ρ du fer γ solide.

La masse volumique s'écrit : $\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Fe}) \times M_{\text{Fe}}}{N_A \times a^3}$

Il vient alors, $a = \sqrt[3]{\frac{n_{\text{atom}}(\text{Fe}) \times M_{\text{Fe}}}{N_A \times \rho}}$ (1)

Dans un réseau CFC, les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face : $a \times \sqrt{2} = 4 \times R_{Fe_\gamma}$

D'où, $a = \frac{4 \times R_{Fe_\gamma}}{\sqrt{2}}$ (2)

En remplaçant le paramètre 'a' par son expression (2) dans (1) :

$$\frac{4 \times R_{Fe_\gamma}}{\sqrt{2}} = \sqrt[3]{\frac{n_{\text{atom}}(\text{Fe}) \times M_{\text{Fe}}}{N_A \times \rho}}$$

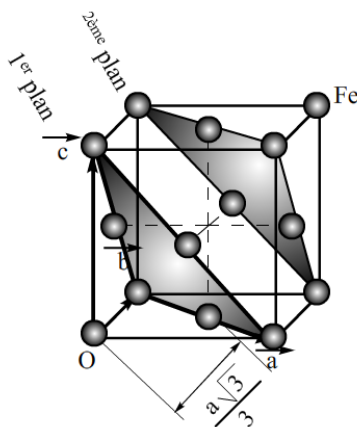
D'où l'expression du rayon :

$$R_{Fe_\gamma} = \frac{\sqrt{2}}{4} \times \left(\sqrt[3]{\frac{n_{\text{atom}}(\text{Fe}) \times M_{\text{Fe}}}{N_A \times \rho}} \right)$$

2) Calculer sa valeur en picomètre sachant que $\rho = 8,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

$$R_{Fe_\gamma} = \left(\sqrt[3]{\frac{4 \times 55,85}{6,02 \times 10^{23} \times 8,2}} \right) \times \frac{\sqrt{2}}{4} = 1,26 \times 10^{-8} \text{ cm} = 126 \text{ pm}$$

3) Compléter la figure ci-dessous par le contenu de la maille du réseau cubique à faces centrées du fer γ .



4) Donner l'expression numérique de la distance entre deux plans réticulaires consécutifs appartenant à la famille de plans (111).

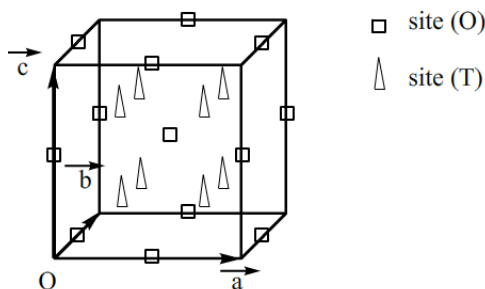
Pour un système cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \rightarrow d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

5) Représenter sur la figure de la question 3), le premier et le deuxième plan réticulaire après celui passant par l'origine de la famille (111). Justifier la réponse.

Représentation : (Cf. figure de la question 3).

Justification : la distance entre le plan passant par l'origine et le premier plan est $(a \times \sqrt{3}/3)$ et entre le premier plan et le deuxième est de : $(a \times \sqrt{3}/3)$

6) En utilisant deux symboles différents, localiser sur la figure ci-dessous les positions des différents sites dans la maille fer γ . Donner leurs nombres.



Nombre de sites (T) = 8

Nombre de sites (O) = 4

7) **Établir** l'expression puis calculer l'habitabilité (la taille maximale) des sites les plus volumineux en fonction du rayon de l'atome de fer γ .

Les sites les **plus volumineux** sont les sites (O) :

Habitabilité des sites (O) :

Suivant une arête du cube on a : $R_{Fe_\gamma} + R_{Oct} = \frac{a}{2}$ (1)

Maille cubique à faces centrées : $a \times \sqrt{2} = 4 \times R_{Fe_\gamma}$ (2)

De (2) $\rightarrow a = \frac{4 \times R_{Fe_\gamma}}{\sqrt{2}}$

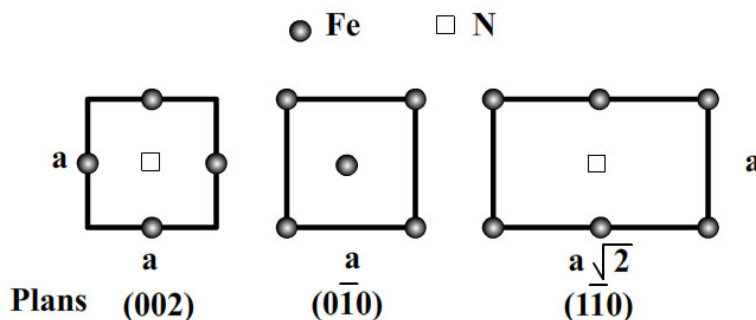
Dans (1) $\rightarrow R_{Fe_\gamma} + R_{Oct} = \sqrt{2} \times R_{Fe_\gamma} \rightarrow$

$R_{Oct} = (\sqrt{2} - 1) \times R_{Fe_\gamma} = 0,414 \times R_{Fe_\gamma}$

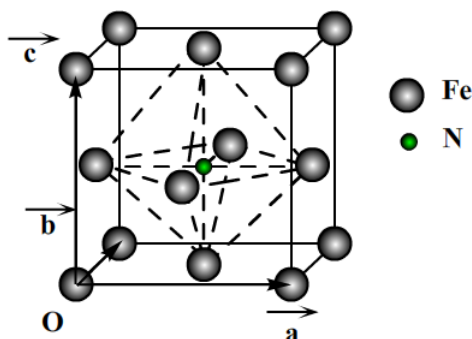
$R_{Oct} = 0,414 \times 126 = 52,16 \text{ pm}$

Alliage Fe-N

Le fer forme avec l'azote un alliage (E) de formule Fe_uN_v qui cristallise dans une structure de symétrie cubique. Les traces des atomes dans les premiers plans après ceux passant par l'origine des différentes familles de plans réticulaires sont données ci-dessous :



8) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



9) Donner la coordinnence de N par rapport à Fe et représenter sur la figure de la question précédente le polyèdre de coordination.

N occupe le site octaédrique, sa coordinnence est 6.
Le polyèdre de coordination est un octaèdre (voir figure question 8).

10) Déterminer la formule du composé (E).

$$n_{\text{atom}}(\text{Fe}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$n_{\text{atom}}(\text{N}) = 1$$

La formule : $\text{Fe}_4\text{N}_{(sd)}$

11) De quel type d'alliage s'agit-il ? Justifier et commenter la réponse.

Il s'agit d'un alliage d'insertion.

Justification :

- Fe est un métal et N est un non métal.
- Les rayons de N (75 pm) et r_{Fe} (126 pm) sont très différents.

$$\frac{r_{\text{N}}}{r_{\text{Fe}}} = \frac{75}{126} = 0,595 : \text{Le rayon des atomes de soluté ne dépasse pas 60\% du rayon des atomes de}$$

solvant → Alliage d'insertion **avec une déformation** de la maille.

12) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du composé (E), sachant que le nouveau paramètre de la maille est égal à 378,9 pm.

$$\text{La masse volumique s'écrit : } \rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Fe}) \times M_{\text{Fe}} + n_{\text{atom}}(\text{N}) \times M_{\text{N}}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times 55,85 + 1 \times 14,01}{6,02 \times 10^{23} \times (378,9 \times 10^{-10})^3} = 7,25 \text{ g.cm}^{-3}$$

Etude thermodynamique du diazote pur

I- On considère l'équilibre de changement d'état liquide-gaz du diazote $\text{N}_2(\text{liq}) = \text{N}_2(\text{g})$

La pression, exprimée en bar est reliée à la température absolue T en K par la relation :

$$\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) = 8,709 - \frac{673,563}{T} \quad (1)$$

1) Montrer que l'expression (1) est une forme de la relation de Van't Hoff appliqué à l'équilibre de changement d'état liquide-gaz du diazote.

$$\text{Loi de van't Hoff : } \frac{d \ln K_T^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R \times T^2}$$

$$\text{N}_2(\text{liq}) = \text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus \quad \text{à l'équilibre, } K_T^\ominus = \left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\ominus}\right)_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}$$

$$\frac{d \ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R \times T^2}$$

Si on intègre cette relation sur un intervalle de température où $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ est considérée comme **constante** :

$$\int_{\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right)}^{\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right)} d \left[\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) \right] = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \int_{T_{\text{eb}}^\ominus}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) - \ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}^\ominus} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R \times T_{\text{eb}}^\ominus} \right) - \frac{\left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \right)}{T}$$

$$\text{De la forme : } \ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) = A - \frac{B}{T}$$

2) Déterminer pour le diazote :

2-a) L'enthalpie molaire standard de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$.

Par identification expression (1) et l'expression de la question 1)

$$B = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \right) = 673,563 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 673,563 \times R = 673,563 \times 8,314 \times 10^{-3} = 5,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2-b) La température d'ébullition $T_{eb}^\ominus$.

Par identification expression (1) et l'expression de la question 1)

$$A = \frac{\Delta_{vap} H_m^\ominus}{R \times T_{eb}^\ominus} = 8,709$$

De la question précédente : $\Delta_{vap} H_m^\ominus = 5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$T_{eb}^\ominus = \frac{\Delta_{vap} H_m^\ominus}{R \times 8,709} = \frac{5,6}{8,314 \times 10^{-3} \times 8,709} = 77,34 \text{ K} = -195,81^\circ \text{C}$$

Où bien : on applique l'équation (1) pour $p_{liq}^\sigma = p^\ominus$

$$0 = 8,709 - \frac{673,563}{T_{eb}^\ominus} \Rightarrow T_{eb}^\ominus = \frac{673,563}{8,709} = 77,34 \text{ K}$$

II- On considère l'équilibre de changement d'état solide-gaz du diazote $\text{N}_2(\text{sd}) = \text{N}_2(\text{g})$

La pression, exprimée en bar est reliée à la température absolue T en K par la relation :

$$\text{Ln} \left(\frac{p_{sd}^\sigma}{p^\ominus} \right) = E - \frac{F}{T} \quad (2)$$

3) Déterminer les valeurs des constantes E et F, sachant que l'enthalpie molaire standard de fusion de $\text{N}_2(\text{sd})$: $\Delta_{fus} H_m^\ominus = 0,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la température de sublimation standard : $T_{sub}^\ominus = 75,43 \text{ K}$.

Puisque la courbe de sublimation a la même forme que la courbe de vaporisation.

De la question 1) :

$$\text{Ln} \left(\frac{p_{sd}^\sigma}{p^\ominus} \right) = \left(\frac{\Delta_{sub} H_m^\ominus}{R \times T_{sub}^\ominus} \right) - \frac{\left(\frac{\Delta_{sub} H_m^\ominus}{R} \right)}{T}$$

De la forme : $\text{Ln} \left(\frac{p_{sd}^\sigma}{p^\ominus} \right) = E - \frac{F}{T}$

Il vient alors : $E = \left(\frac{\Delta_{sub} H_m^\ominus}{R \times T_{sub}^\ominus} \right)$

Autour du point triple : $\Delta_{sub} H_m^\ominus = \Delta_{vap} H_m^\ominus + \Delta_{fus} H_m^\ominus$

Application numérique :

$$\Delta_{sub} H_m^\ominus = 5,6 + 0,71 = 6,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'où

$$E = \left(\frac{6,31}{8,314 \times 10^{-3} \times 75,43} \right) = 10,062$$

$$F = \frac{\Delta_{sub} H_m^\ominus}{R}$$

$$F = \frac{6,31}{8,314 \times 10^{-3}} = 758,961 \text{ K}$$

D'où

$$\text{Ln} \left(\frac{p_{sd}^\sigma}{p^\ominus} \right) = 10,062 - \frac{758,961}{T}$$

4) Déterminer les coordonnées du point triple du diazote.

Au point triple : $p_{sd}^\sigma = p_{liq}^\sigma \rightarrow$

$$10,062 - \frac{758,961}{T_{pt}} = 8,709 - \frac{673,563}{T_{pt}}$$

$$T_{pt} = \frac{(758,961 - 673,563)}{10,062 - 8,709} = 63,12 \text{ K}$$

Dans (1)

$$\text{Ln} \left(\frac{p_{pt}}{p^\ominus} \right) = 8,709 - \frac{673,563}{T_{pt}}$$

$$\text{Ln} \left(\frac{p_{pt}}{p^\ominus} \right) = 8,709 - \frac{673,563}{63,12} = -1,962$$

$$p_{pt} = p^\ominus \times \exp(-1,962) = 0,14 \text{ bar}$$

III- On considère l'équilibre de changement d'état solide-liquide du diazote $N_2(sd) = N_2(liq)$.

5-a) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de N_2 pur en son point de fusion ?

$$\text{Au point de fusion : } \mu_{N_2}^{\ominus, liq} = \mu_{N_2}^{\ominus, sd}$$

5-b) Établir en ce point, l'expression donnant l'entropie molaire de fusion en fonction de la température.

$$\text{À l'équilibre, } \mu_{N_2}^{\ominus, liq} = \mu_{N_2}^{\ominus, sd}$$

$$H_m^{\ominus, liq} - T \times S_m^{\ominus, liq} = H_m^{\ominus, sd} - T \times S_m^{\ominus, sd}$$

$$\Delta_{fus} S_m^{\ominus}(N_2, sd) = \frac{\Delta_{fus} H_m^{\ominus}(N_2, sd)}{T_{fus}^{\ominus}(N_2, sd)}$$

5-c) Calculer sa valeur sachant que la température de fusion standard du diazote $T_{fus}^{\ominus} = 63,3 \text{ K}$.

$$\Delta_{fus} S_m^{\ominus}(N_2, sd) = \frac{0,71}{63,3} = 11,22 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}.K^{-1}$$

6) Donner l'expression puis calculer :

6-a) Le volume molaire de diazote liquide.

$$\rho_{N_2}^{*, liq} = \frac{M_{N_2}}{V_m^*(N_2, liq)} = 0,808 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$V_m^*(N_2, liq) = \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}^{*, liq}} = \frac{28,02}{0,808} = 34,68 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

6-b) Le volume molaire de diazote solide.

$$\rho_{N_2}^{*, sd} = \frac{M_{N_2}}{V_m^*(N_2, sd)} = 1,026 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$V_m^*(N_2, sd) = \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}^{*, sd}} = \frac{28,02}{1,026} = 27,31 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

7) Quel est le signe de la pente de la courbe d'équilibre $N_2(sd) = N_2(liq)$? Justifier la réponse.

$$\text{La pente de la courbe de fusion : } \left(\frac{dp}{dT} \right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*, liq} - V_m^{*, sd}) \times T}$$

Le signe de la pente dépend du signe de la différence $V_m^{*, liq} - V_m^{*, sd}$, puisque $\Delta_{fus} H_m^* > 0$

De la question 6) $V_m^{*, liq} > V_m^{*, sd}$ donc la pente est **positive**.

Electrochimie

I- Constantes d'équilibres associées aux réactions acido-basique

On donne à 298 K, les potentiels standard redox à pH = 0 :

Couple	$HNO_{3(aq)} / HNO_{2(aq)}$	$NO_{3(aq)}^- / HNO_{2(aq)}$
$E^\ominus (Ox / red) \text{ en } (V / ESH)$	0,98	0,94

1) Écrire l'équation-bilan de la réaction associée à chacun de ces deux couples redox.

$HNO_{3(aq)} / HNO_{2(aq)}$: La demi-équation : $HNO_{3(aq)} + 2H^+ + 2e^- = HNO_{2(aq)} + H_2O$

L'équation-bilan : $HNO_{3(aq)} + 2H_D^+ + H_{2(g)} = HNO_{2(aq)} + H_2O + 2H_G^+ \quad (n = 2)$

$NO_{3(aq)}^- / HNO_{2(aq)}$: La demi-équation : $NO_{3(aq)}^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_{2(aq)} + H_2O$

L'équation-bilan : $NO_{3(aq)}^- + 3H_D^+ + H_{2(g)} = HNO_{2(aq)} + H_2O + 2H_G^+ \quad (n = 2)$

2) Dédurre de la question précédente, l'expression de la constante d'équilibre de la réaction associée au couple $HNO_{3(aq)} / NO_{3(aq)}^-$ puis calculer sa valeur.

$HNO_{3(aq)} = NO_{3(aq)}^- + H_{(aq)}^+ \quad (3)$

$HNO_{3(aq)} + 2H_D^+ + H_{2(g)} = HNO_{2(aq)} + H_2O + 2H_G^+ \quad (1)$

$NO_{3(aq)}^- + 3H_D^+ + H_{2(g)} = HNO_{2(aq)} + H_2O + 2H_G^+ \quad (2)$

Nous constatons que : $(3) = (1) - (2)$

$$\Delta_r G_3^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus - \Delta_r G_2^\ominus$$

$$-R \times T \times \ln(K_a) = -2 \times F \times E_1^\ominus + 2 \times F \times E_2^\ominus$$

$$-\frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln(K_a) = -E_1^\ominus + E_2^\ominus$$

$$-0,03 \times \log_{10}(K_a) = -E_1^\ominus + E_2^\ominus$$

$$\log_{10}(K_a) = \frac{E_1^\ominus - E_2^\ominus}{0,03}$$

Application numérique :

$$\log_{10}(K_a) = \frac{0,98 - 0,94}{0,03} = 1,33 \rightarrow$$

$$K_a = 10^{1,33} = 21,38$$

II- Détermination des potentiels standard d'oxydoréduction :

On donne à 298 K, les potentiels chimiques standard des entités :

Entités « i »	$N_{2(g)}$	$NO_{3(aq)}^-$	$H_{(aq)}^+$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(liq)}$
$\mu_i^\ominus (kJ.mol^{-1})$	0	-110,9	0	0	-237,2

3) Montrer que l'expression du potentiel standard redox du couple $NO_{3(aq)}^- / N_{2(g)}$ s'écrit en fonction des potentiels chimiques standard des différentes entités qui apparaissent dans l'équation-bilan de la réaction associée à ce couple. Calculer sa valeur.

La demi-équation : $2NO_{3(aq)}^- + 12H_D^+ + 10e^- = N_{2(g)} + 6H_2O$

L'équation bilan : $2NO_{3(aq)}^- + 12H_D^+ + 5H_{2(g)} = N_{2(g)} + 10H_G^+ + 6H_2O \quad (n=10)$

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus = -10 \times F \times E^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -10 \times \left\{ E^\ominus (NO_{3(aq)}^- / N_{2(g)}) - E^\ominus (H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}) \right\} = -10 \times E^\ominus (NO_{3(aq)}^- / N_{2(g)})$$

$$E^\ominus (NO_{3(aq)}^- / N_{2(g)}) = -\frac{\sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus}{10 \times F} = -\frac{\mu_{N_{2(g)}}^\ominus + 10 \times \mu_{H_{(aq)}^+}^\ominus + 6 \times \mu_{H_2O}^\ominus - 2 \times \mu_{NO_{3(aq)}^-}^\ominus - 12 \times \mu_{H_{2(g)}}^\ominus - 5 \times \mu_{H_{2(g)}}^\ominus}{10 \times F}$$

$$E^\ominus (NO_{3(aq)}^- / N_{2(g)}) = \frac{-6 \times \mu_{H_2O}^\ominus + 2 \times \mu_{NO_{3(aq)}^-}^\ominus}{10 \times F}$$

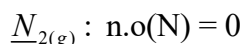
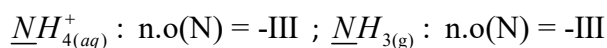
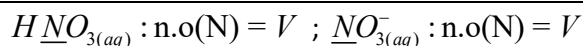
Application numérique :

$$E^\ominus (NO_{3(aq)}^- / N_{2(g)}) = \frac{-6 \times (-237,2) + 2 \times (-110,9)}{10 \times 96500} = 1,24 \times 10^{-3} \text{ kJ.C}^{-1} = 1,24 \text{ V}$$

III- Étude des diagrammes de Pourbaix

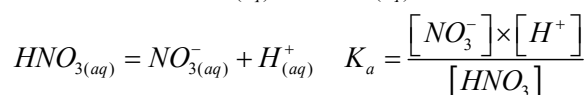
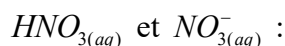
On se propose d'étudier dans un domaine de pH compris entre -2 et 16, le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote à 298 K, pour une concentration totale en atomes d'azote dissous $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et des pressions partielles égales à 1 bar pour les espèces gazeuses. Tous les gaz seront supposés avoir le comportement des gaz parfaits.

4) Déterminer le nombre (degré) d'oxydation de l'atome d'azote dans chacune des entités suivantes :



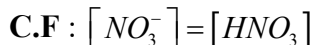
5) Classer ces entités par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et déterminer les valeurs de pH limitant les frontières verticales.

La frontière verticale entre :



$$pK_a = \text{pH} - \log_{10} \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]}$$

$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]}$$



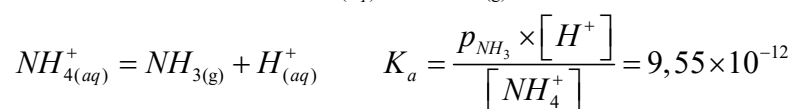
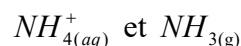
$$\Rightarrow \text{pH} = pK_a$$

De la question 2) partie I. $pK_a = -1,33$

D'où,

$$\text{pH} = -1,33$$

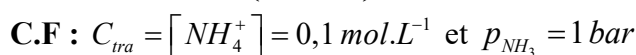
La frontière verticale entre :



$$pK_a = -\log_{10} \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_4^+]}\right) - \log_{10} ([\text{H}^+])$$

$$pK_a = -\log_{10} \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_4^+]}\right) + \text{pH}$$

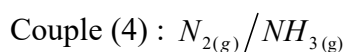
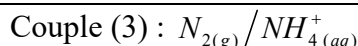
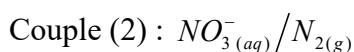
$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_4^+]}\right)$$



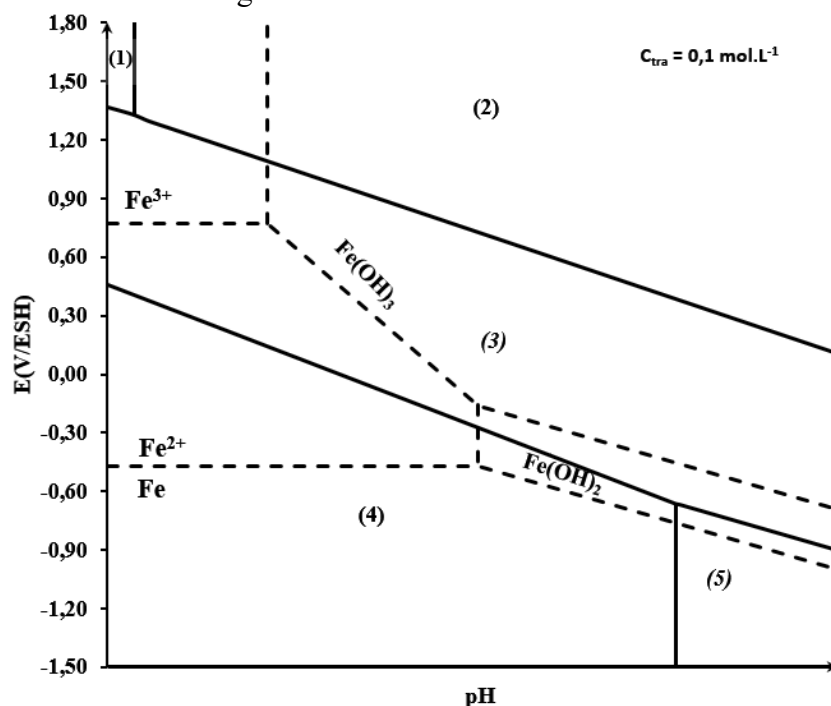
$$\Rightarrow \text{pH} = 11,02 + \log_{10} \left(\frac{1}{10^{-1}} \right) = 12,02$$

V	$\text{HNO}_{3(aq)}$	$\text{NO}_{3(aq)}^-$	
0	-1,33	12,02	$\text{N}_{2(g)}$
-III	$\text{NH}_{4(aq)}^+$	$\text{NH}_{3(g)}$	

6) Identifier les différents couples redox mis en jeu.



Sur le diagramme ci-dessous, on a superposé le diagramme de Pourbaix du fer ($C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) en traits discontinus sur celui de l'azote en traits gras.



7) Indexer le diagramme de l'azote en affectant les entités dans les domaines correspondants.

Domaine (1) : $\text{HNO}_{3(aq)}$

Domaine (2) : $\text{NO}_3^-(aq)$

Domaine (3) : $\text{N}_{2(g)}$

Domaine (4) : $\text{NH}_4^+(aq)$

Domaine (5) : $\text{NH}_{3(g)}$

8) Déterminer l'expression numérique de la frontière séparant les domaines (3) et (4) en fonction du pH.

Couple (3) : $\text{N}_{2(g)} / \text{NH}_4^+(aq)$:

La demi-équation : $\text{N}_{2(g)} + 8\text{H}_D^+ + 6e^- = 2\text{NH}_4^+(aq)$

L'équation bilan : $\text{N}_{2(g)} + 8\text{H}_D^+ + 3\text{H}_{2(g)} = 2\text{NH}_4^+(aq) + 6\text{H}_G^+$

Le potentiel redox s'écrit :

$$E\left(\text{N}_{2(g)} / \text{NH}_4^+(aq)\right) = E^\ominus\left(\text{N}_{2(g)} / \text{NH}_4^+(aq)\right) + \frac{0,06}{6} \times \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{[\text{H}_D^+]}{C^\ominus} \right)^8 \times \frac{p_{\text{N}_2}}{p^\ominus}}{\left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{C^\ominus} \right)^2} \right)$$

$$E\left(\text{N}_{2(g)} / \text{NH}_4^+(aq)\right) = E^\ominus\left(\text{N}_{2(g)} / \text{NH}_4^+(aq)\right) + \frac{0,06}{6} \times \log_{10} \left(\frac{\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\ominus}}{\left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{C^\ominus} \right)^2} \right) + \frac{0,06}{6} \times \log_{10} \left(\left(\frac{[\text{H}_D^+]}{C^\ominus} \right)^8 \right)$$

$$E\left(\text{N}_{2(g)} / \text{NH}_4^+(aq)\right) = E^\ominus\left(\text{N}_{2(g)} / \text{NH}_4^+(aq)\right) + 0,01 \times \log_{10} \left(\frac{\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\ominus}}{\left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{C^\ominus} \right)^2} \right) - 0,08 \times \text{pH}$$

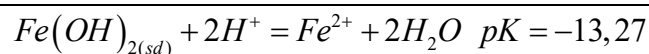
Concentration de tracé : $C_{tra} = [NH_4^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Convention de frontière : $p_{N_2} = 1 \text{ bar}$

$$E(N_{2(g)}/NH_{4(aq)}^+) = 0,275 - 0,01 \times \log_{10}(10^{-2}) - 0,08 \times pH$$

$$E(N_{2(g)}/NH_{4(aq)}^+) = 0,295 - 0,08 \times pH$$

9) Établir l'expression du pH de la frontière verticale entre les entités Fe^{2+} et $Fe(OH)_{2(sd)}$ puis calculer sa valeur.



À l'équilibre, $K = \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^2}$

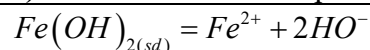
$$pK = -\log_{10}([Fe^{2+}]) + 2 \times \log_{10}([H^+])$$

$$pK = -\log_{10}([Fe^{2+}]) - 2 \times pH$$

$$pH = -\frac{1}{2} \times (\log_{10}([Fe^{2+}]) + pK)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \times (-1 - 13,27) = 7,14$$

10) Dédurre la valeur du produit de solubilité de $Fe(OH)_{2(sd)}$.



À l'équilibre, $K_s = [Fe^{2+}] \times [HO^-]^2$

$$pK_s = -\log_{10}([Fe^{2+}]) + 2 \times pK_e - 2 \times pH$$

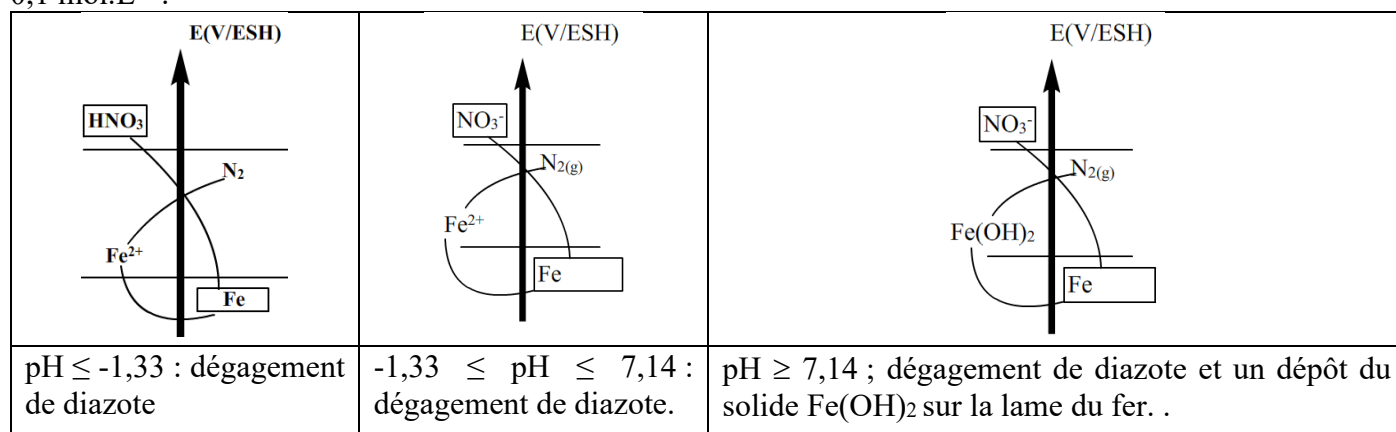
$$pK_s = -\log_{10}(C_{tra}) + 2 \times pK_e - 2 \times pH$$

$$pK_s = -\log_{10}(10^{-1}) + 2 \times 14 - 2 \times 7,14 = 14,72$$

$$K_s = 10^{-14,72}$$

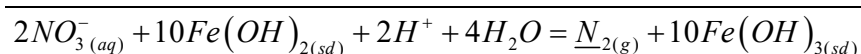
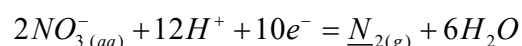
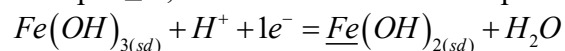
IV- Utilisation des diagrammes de Pourbaix

11) Que se passe-t-il, si on plonge une lame de fer dans une solution d'acide nitrique de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$?

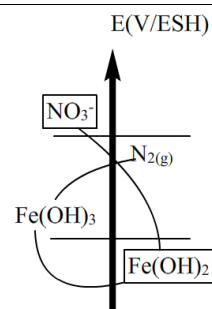
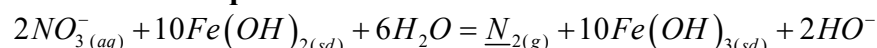


12) Déterminer la ou les entité(s) susceptible(s) d'être réduite(s) par l'hydroxyde ferreux. Écrire la ou les équation(s)-bilan(s) de(s) réaction(s) correspondante(s).

Pour pH ≥ 7,14 → seul NO_3^- est susceptible d'être réduit par $Fe(OH)_2$.



En milieux basique :



FIN DE L'ÉPREUVE