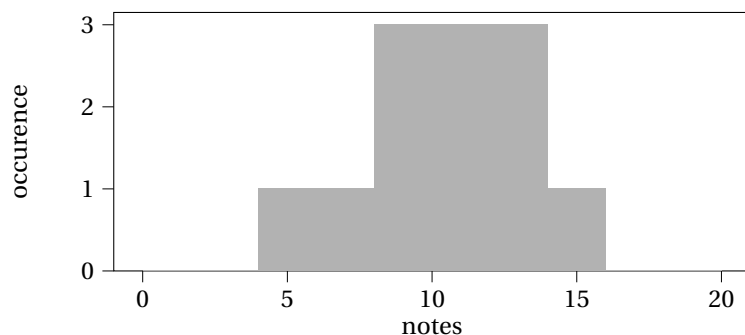


CORRECTION

✍ Remarques générales :

- La rédaction est **correcte voir très bonne** pour l'ensemble de la classe, vous avez donc tenu compte des conseils donnés et je vous en félicite.
- Les orbitales posent des problèmes assez classiques :
 - Lorsqu'une **orbitale de fragment** ne peut se combiner avec aucune autre orbitale (provenant de l'autre fragment), elle est **non-liante**. Cela signifie qu'elle apparaît dans le diagramme d'orbitales moléculaires mais...seule, **à la même énergie que dans le fragment isolé**. Attention à ne pas l'oublier.
 - J'ai vu des orbitales (atomique ou moléculaires) en forme de **lobe qui n'étaient pas colorés**. Cela n'a pas de sens. Était-ce de la flemme ou bien une erreur consciente ?
 - La notion d'**antisymétrie** n'est pas maîtrisée. Il faut revoir ce que cela signifie. En particulier, pour beaucoup d'entre vous cela signifierait « non symétrie ». Non !
- Les **raisonnements thermodynamiques** sont à revoir. Traumatisés par le fait que K° ne dépende que de T , certains.e.s d'entre vous sont tombés dans l'excès inverse comme quoi seule la température aurait une influence sur l'évolution d'une réaction...beaucoup de mélanges. À revoir (cf. chapitre T3 notamment).
- La **cinétique** a effrayé tout le monde. Dommage de perdre la totalité de la classe avec une question qui nécessitait la seule lecture d'un **tableau d'avancement** avec une colonne $n_{\text{tot}}^{(g)}$ nécessaire.



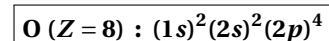
Problème I : l'azote et les composés azotés

d'après concours universitaire ENS 2013

Partie A : représentation et structure

I.A.1. Cas du dioxygène

I.A.1.a. D'après la règle de KLECHKOWSKI et le principe d'exclusion de PAULI, la configuration de l'atome d'oxygène à l'état fondamental est :

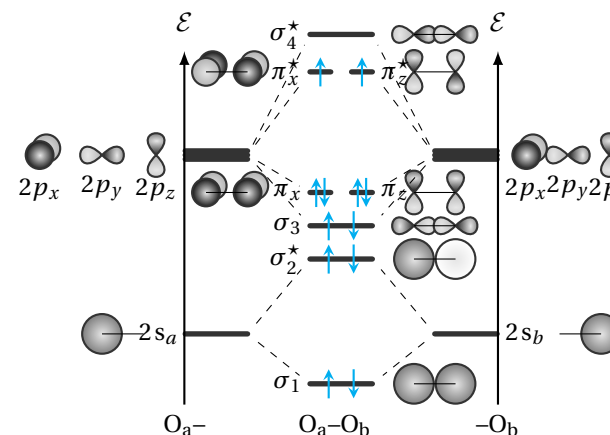


✍ **Rapport** : Cette fois, seuls les noms des règles étaient demandés et vous avez parfois cité ces règles en intégralité. Voilà un exemple de temps de perdu inutilement.

I.A.1.b. Au vu de la configuration électronique établie, l'atome d'oxygène a **6 électrons de valence** donc il y a 12 électrons à placer. Le schéma de LEWIS du dioxygène est donc :



I.A.1.c. Le diagramme d'orbitales moléculaire de O_2 a l'allure suivante :



Rapport : Question globalement bien réussie dans l'ensemble. Une question de cours à savoir repérer dans les sujets.

I.A.1.d. Par définition de l'indice de liaison :

$$i_{\ell} = \frac{n - n^{\star}}{2}$$

Application numérique : $i_{\ell} = \frac{8-4}{2} = 2$

Cet indice de liaison est **cohérent** avec le schéma de LEWIS car au sein de celui-ci, la liaison est double (ie. de multiplicité 2).

Rapport : Idem.

I.A.1.e. Le calcul de l'indice de liaison pour chaque entité donne :

entité	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻
indice de liaison	2,5	2	1,5

Plus l'indice de liaison est élevé, plus la multiplicité de la liaison est élevée, donc plus la liaison est faible donc longue. Ici, cela est cohérent avec les valeurs données car :

$$i_{\ell}(\text{O}_2^+) > i_{\ell}(\text{O}_2) > i_{\ell}(\text{O}_2^-)$$

donc :

$$\ell(\text{O}_2^+) > \ell(\text{O}_2) > \ell(\text{O}_2^-)$$

donc :

$$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{O-O}}^{\circ}(\text{O}_2^+) < \Delta_{\text{diss}} H_{\text{O-O}}^{\circ}(\text{O}_2) < \Delta_{\text{diss}} H_{\text{O-O}}^{\circ}(\text{O}_2^-)$$

Rapport : Cette question a fait paniquer tout le monde. Pour la reprendre, il suffit de reprendre le cours avec l'exemple de H₂ et ses différents ions traité en classe.

I.A.2. Cas du diazote

I.A.2.a. Le schéma de LEWIS du diazote le plus représentatif est le suivant :



I.A.2.b. Cette molécule est **apolaire** : elle ne possède donc **pas de moment dipolaire permanent**. Ainsi, les interactions **de LONDON** (interactions de VAN DER WAALS entre deux dipôles permanents) sont les principales interactions intermoléculaires entre deux molécules de diazote.

Rapport : Quelques réponses décevantes : il s'agit purement et simplement d'une restitution du cours de première année.

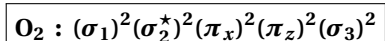
I.A.2.c. L'attribution se fait en premier lieu en dénombrant les plans nodaux sur chaque surface d'isodensité. Ensuite, il faut regarder le caractère π ou σ du recouvrement de chaque orbitale moléculaire. L'attribution est résumée dans le tableau suivant :

surface d'isodensité	orbitale moléculaire
(a)	$\sigma_4^{\star}$
(b)	$\pi_z^{\star}$
(c)	$\pi_x^{\star}$
(d)	$\sigma_2^{\star}$
(e)	σ_1
(f)	σ_3
(g)	π_z
(h)	π_x

Rapport : Étonnamment délaissée dans certaines copies. Le **décompte des plans nodaux** pouvait aider.

I.A.2.d. L'azote possède 5 électrons de valence. Ainsi, il y a 10 électrons de valence à placer dans le diagramme d'orbitales moléculaires de N₂. Cela donne donc la configuration

suivante à l'état fondamental :



Rapport : Très bien réussie.

I.A.2.e. L'indice de liaison s'écrit par définition comme :

$$i_\ell = \frac{n - n^*}{2} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

Cet indice de liaison est cohérent avec le schéma de LEWIS car au sein de celui-ci, la liaison est tripe (*ie.* de multiplicité 3).

Rapport : Très bien réussie.

I.A.2.f. La différence à remarquer est la différence de la **position de l'orbitale moléculaire σ_3** . Pour le diagramme de N_2 elle se situe **plus haut** que les orbitales π_x et π_z : il s'agit d'un diagramme **corrélé**. Cela provient du fait que la différence d'énergie entre l'orbitale atomique 2s et les orbitales atomiques 2p est assez faible pour **ne pas négliger leur interaction**.

Rapport : Très bien réussie.

I.A.2.g. Pour former l'ion N_2^+ , il faut **arracher un électron** à la molécule de diazote N_2 . Pour cela, il faut donc **dépeupler** de moitié l'**orbitale la plus haute en énergie**, ici la σ_3 . Cette orbitale est liante. Le dépeuplement d'une OM liante affaiblit la liaison. Celle-ci est alors **plus longue** et **plus faible en énergie** que celle du diazote.

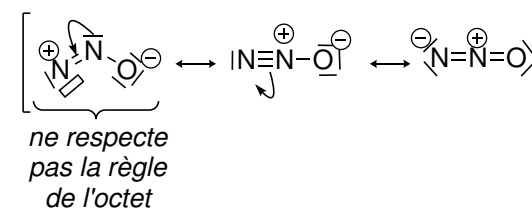
Rapport : Très peu abordée alors qu'il s'agissait du même raisonnement que sur les ions du dioxygène.

Partie B : le protoxyde d'azote

d'après écrits CCINP MP 2021

I.B.1. La molécule N_2O

I.B.1.a. Les formes mésomères de N_2O sont :



(★) Rapport : J'ai arrêté de compter les personnes qui ne savent pas compter jusqu'à huit dans cette classe. **Les dépassements d'octet pour les éléments des deux premières périodes ne sont pas admissibles en deuxième année de classes préparatoires. RECOMPTEZ!!!!**

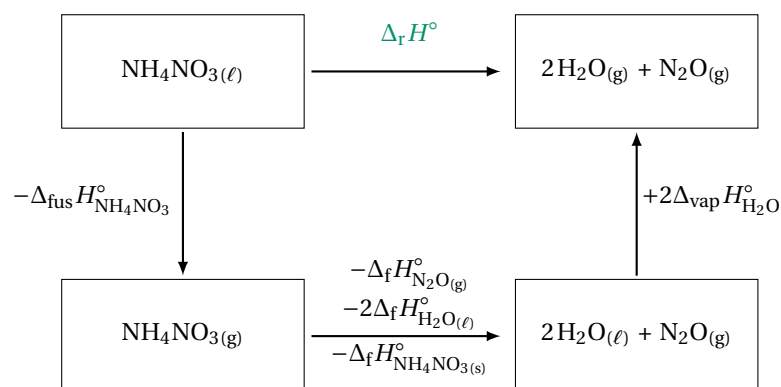
I.B.1.b. Une forme mésomère est d'autant plus représentative que les **charges formelles sont cohérentes avec l'électronégativité** des atomes. Ainsi, **celle du milieu** est plus représentative car l'oxygène, plus électronégatif que l'azote, porte la charge négative.

La molécule est polaire : les deux moments dipolaires de liaison n'ayant pas la même norme, ils ne se compensent pas donc $\vec{\mu}_{\text{tot}} \neq \vec{0}$.

Rapport : Cette question n'a donc jamais été réussie. Dommage, avec des bons schémas de LEWIS cela aurait pu faire gagner d'autres points...

I.B.2. Obtention de N₂O

I.B.2.a. Une simple utilisation de la loi de HESS est impossible car les $\Delta_f H^\circ$ ne sont pas tous donnés. Il faut passer par le cycle thermodynamique suivant :



$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} + 2\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{O}(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\ell)} - \Delta_{\text{fus}} H^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-285,1) + 2 \times (40,8) + 82,05 - (-365,6) - 5,86 = -46,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$ donc la réaction est **exothermique**.

(*) Rapport : Un changement d'état et toute la classe est déstabilisée. Le changement d'état a été identifié par la plupart d'entre vous. En revanche, l'utilisation des enthalpies de changement d'état pose problème.

I.B.2.b. Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_r = \frac{a(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})^2 a(\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})})}{a(\text{NH}_4\text{NO}_{3(\ell)})}$$

Ainsi, en fonction des pressions partielles des gaz, il vient :

$$Q_r = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{N}_2\text{O}}}{p^\circ{}^3}$$

Remarque : l'espèce $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\ell)}$ étant liquide, ie. seule dans sa phase, son activité vaut 1.

Rapport : Question bien réussie. Il faut tout de même penser à ne laisser qu'un seul trait de fractions pour les quotients réactionnels afin d'en améliorer la lisibilité.

I.B.2.c. L'ajout de vapeur d'eau a pour conséquence d'**augmenter la valeur du quotient de réaction** Q_r . Ainsi, en partant d'un état d'équilibre, cela provoque $Q_r > K^\circ$ donc une évolution du système dans le **sens indirect**.

(*) Rapport : Lu parfois : « la constante thermodynamique d'équilibre ne dépendant QUE de la température, l'ajout de vapeur d'eau n'a aucune conséquence ». C'est faux. La conséquence porte sur le quotient réactionnel (bien entendu pas sur K°) mais l'influence est bien présente !

I.B.2.d. Le quotient de réaction peut s'écrire en fonction des quantités de matières de chaque espèce chimique gazeuse en utilisant la relation $p_i = x_i p = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p$

$$Q_r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{N}_2\text{O}}}{(n_{\text{tot}})^3} \cdot \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^3$$

Ainsi, une augmentation de gaz inerte provoque l'**augmentation** de $n_{\text{tot}}^{(\text{g})}$ donc la **diminu-**

tion de Q_r . En partant d'un état supposé à l'équilibre, cela provoquera $Q_r < K^\circ$ donc une évolution du système dans le sens direct.

✎ (★) Rapport : Idem.

I.B.3. Décomposition de N_2O

I.B.3.a. Le tableau d'avancement suivant peut être dressé :

mol	$N_2O_{(g)}$	=	$N_{2(g)}$	+	$\frac{1}{2} O_{2(g)}$	$n_{tot}^{(g)}$
$t = 0$	n_1		0		0	n_1
t	$n_1 - \xi(t)$		$\xi(t)$		$\frac{1}{2}\xi(t)$	$n_1 + \frac{1}{2}\xi(t)$
$t \rightarrow \infty$	≈ 0		n_1		$\frac{1}{2}n_1$	$\frac{3}{2}n_1$

À l'instant $t = 0$, l'équation d'état du gaz parfait donne :

$$p_1 = n_1 \frac{RT}{V}$$

À l'instant t quelconque, l'équation d'état du gaz parfait donne :

$$\begin{aligned}
 p(t) &= n_{tot}^{(g)}(t) \frac{RT}{V} \\
 &= \left(n_1 + \frac{1}{2}\xi(t) \right) \frac{RT}{V} \\
 &= \left(n_1 + \frac{1}{2}[n_1 - n(t)] \right) \frac{RT}{V} \\
 &= \left(\frac{3}{2}n_1 - \frac{1}{2}n(t) \right) \frac{RT}{V} \\
 &= \underbrace{\frac{3}{2}n_1 \frac{RT}{V}}_{p_1} - \frac{1}{2}n(t) \frac{RT}{V}
 \end{aligned}$$

Soit finalement :

$$p(t) - \frac{3}{2}p_1 = -\frac{1}{2}n(t) \frac{RT}{V}$$

✎ **Rapport** : Question rarement abordée, jamais réussie. La partie cinétique n'est donc traitée par ...personne puisque cette question était discriminante pour la suite.

I.B.3.b. Par définition, la vitesse volumique de réaction s'écrit :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}(t)$$

Ici, puisque $\xi(t) = n_1 - n(t)$, il vient :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d(n_1 - n(t))}{dt}(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}(t)$$

D'après la question précédente :

$$v(t) = -\frac{1}{V} \frac{d}{dt} \left(-\frac{2V}{RT} \left(p(t) - \frac{3}{2}p_1 \right) \right)$$

$$v(t) = \frac{2}{RT} \frac{dp}{dt}(t)$$

I.B.3.c. Si la réaction est d'ordre 1, la loi de vitesse s'écrit :

$$v(t) = k [N_2O](t) = k \frac{n(t)}{V} = -\frac{2k}{RT} \left(p(t) - \frac{3}{2}p_1 \right)$$

En reprenant l'expression de la vitesse établit précédemment, il vient :

$$\frac{2}{RT} \frac{dp}{dt}(t) = -\frac{2k}{RT} \left(p(t) - \frac{3}{2}p_1 \right)$$

Ce qui peut donc se mettre sous la forme :

$$\frac{dp}{dt}(t) + kp(t) = \frac{3}{2}kp_1$$

I.B.3.d. Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre dont le second membre

est constant. Elle se résout à l'aide de la méthode habituelle :

$$p(t) = p_h(t) + p_{\text{part}}$$

- *Solution de l'équation homogène* : $p_h(t)$ est solution de l'équation sans second membre suivante.

$$\frac{dp_h}{dt}(t) + kp_h(t) = 0$$

Donc la solution est de la forme :

$$p_h(t) = A \exp(-kt)$$

où A est une constante d'intégration déterminée par la suite.

- *Solution particulière* : p_{part} , elle est constante car le second membre est constant. Lorsqu'elle est injectée dans l'équation différentielle, il vient :

$$\cancel{\frac{dp_{\text{part}}}{dt}}(t) + kp_{\text{part}} = \frac{3}{2}kp_1 \quad \text{d'où} \quad p_{\text{part}} = \frac{3}{2}p_1$$

Ainsi, la solution s'écrit

$$p(t) = A \exp(-kt) + \frac{3}{2}p_1$$

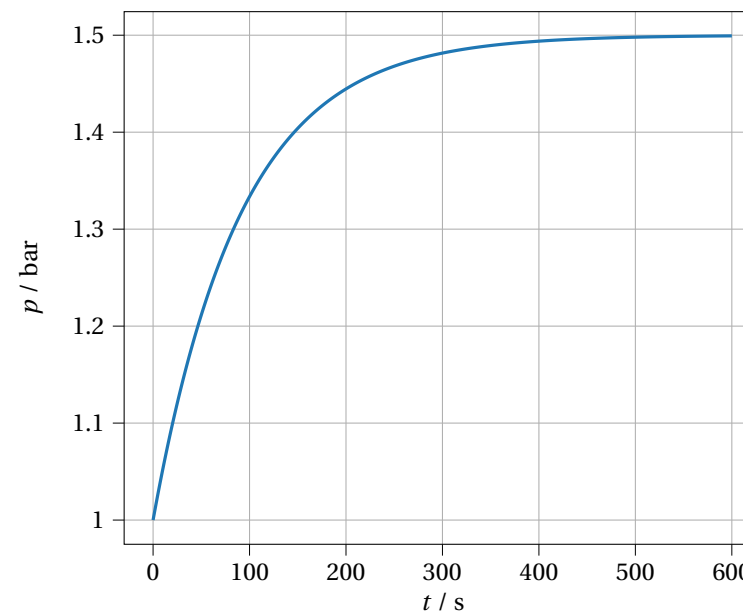
Pour déterminer la valeur de la constante d'intégration A , il faut utiliser les conditions initiales. Lorsque $t = 0$, la pression du système vaut p_1 , donc :

$$\begin{aligned} p(t=0) &= p_1 \\ \underbrace{A \exp(-k \times 0)}_{=0} + \frac{3}{2}p_1 &= p_1 \\ A &= -\frac{1}{2}p_1 \end{aligned}$$

La solution de l'équation différentielle s'écrit donc :

$$p(t) = \frac{1}{2}p_1(3 - e^{-kt})$$

La représentation graphique de la fonction p a l'allure suivante :



I.B.3.e. La résolution de l'équation différentielle a donné une expression de $p(t)$ qui peut aussi se mettre sous la forme suivante :

$$e^{-kt} = 3 - \frac{2p(t)}{p_1}$$

soit encore

$$\ln\left(3 - 2\frac{p(t)}{p_1}\right) = -kt$$

Ainsi, la pente de la droite représentée est de $-k$. Soit :

$$k = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

I.B.3.f. Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle la valeur de l'avancement a atteint la moitié de sa valeur maximale, *ie.* que la moitié du réactif limitant ait été consommé. Soit :

$$\xi(\tau_{1/2}) = \frac{\xi_{\text{max}}}{2}$$

Pour la réaction (2) :

$$n(\tau_{1/2}) = \frac{n_1}{2} \quad \text{donc} \quad p(\tau_{1/2}) = \frac{p_\infty}{2} = \frac{\frac{3}{2}p_1}{2} = \frac{3p_1}{4}$$

$$\frac{3p_1}{4} = \frac{1}{2}p_1(3 - e^{-kt}) \quad \boxed{\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

Application numérique : $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{1,10 \cdot 10^{-2}} \approx 62 \text{ s}$

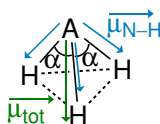
Rapport : La définition du temps de demi-réaction est mal connue. Il s'agit de la durée au bout de laquelle le réactif **limitant** a été consommé de moitié. Pas de n'importe quel réactif !! Il faut reprendre le cours de première année.

Problème II : l'azote et le phosphore

d'après écrits Banque PT 2024

Partie A : structures et changements d'état

II.A.1. L'ammoniac est une molécule polaire, car son moment dipolaire total (qui est la somme vectoriel des moments dipolaires de liaisons) n'est pas nul.



II.A.2. L'ammoniac est une molécule polaire polarisable et protique. Les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide sont :

- les interactions de VAN DER WAALS (KEESOM, DEBYE, LONDON) de l'ordre de quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- les liaisons hydrogène de l'ordre de 10 à 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rapport : Cette question de cours a été massacrée car au moins une interaction est oubliée à chaque fois.

II.A.3. La phosphine PH_3 est une molécule polaire polarisable mais **aprotique**, contrairement à l'ammoniac qui est une molécule polaire polarisable et **protique**. Il n'y a donc pas de liaisons hydrogène à l'état liquide pour la phosphine. La cohésion est donc moins forte à l'état liquide, d'où une énergie moins importante à apporter pour passer à l'état gazeux.

(★) Rapport : Beaucoup d'imagination dans les copies pour cette réponse. Pourtant, il s'agit d'une question vraiment très classique. À revoir.

Partie B : thermodynamique de décomposition de la phosphine

II.B.1. Par application directe de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \cancel{\Delta_f H_{\text{P}_4(\text{s})}^\circ} + \underbrace{6 \Delta_f H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ}_{\text{ESR}} - 4 \Delta_f H_{\text{PH}_3(\text{g})}^\circ$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -22,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Puisque $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est **exothermique**.

Rapport : Question très bien réussie. À noter tout de même, quelques personnes oublient de commenter le résultat. C'est vraiment dommage car cela rapporte autant de point que le calcul...

II.B.2. Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_r = \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})}^6 a_{\text{P}_4(\text{s})}}{a_{\text{PH}_3(\text{g})}^4} = \frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)^6}{\left(\frac{p_{\text{PH}_3}}{p^\circ}\right)^4} = \frac{n_{\text{H}_2}^6}{n_{\text{PH}_3}^4 n_{\text{tot}}^2} \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2$$

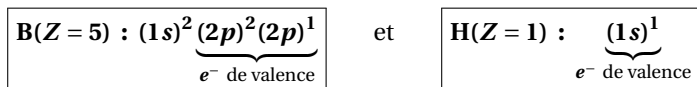
Ainsi, une augmentation de la pression totale p à composition et température constantes provoque une **augmentation** du quotient réactionnel. En supposant l'état initial à l'équilibre ($Q_r = K^\circ$), cela implique $Q_r > K^\circ$ d'où une **évolution dans le sens indirect**.

II.B.3. Puisque $\Delta_f H_{\text{P}_4(\text{s})}^\circ = 0$, il s'en déduit que l'état standard de référence de l'élément phosphore à 298 K est $\text{P}_{4(\text{s})}$.

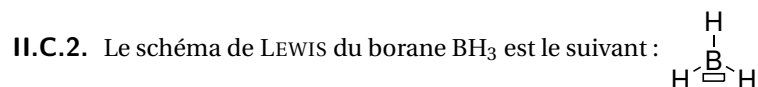
✍ **Rapport** : Excellent taux de bonne réponse. Bravo.

Partie C : diagramme d'OM du type AH_3

II.C.1. D'après la règle de KLECHKOWSKI et le principe d'exclusion de PAULI, la configuration électronique du bore et du dihydrogène sont :



✍ **Rapport** : Excellent taux de réussite.



✍ **Rapport** : La lacune électronique du bore est rarement oubliée. C'est encourageant.

II.C.3.

II.C.3.a. L'analyse des symétrie est résumée dans le tableau suivant :

	orbitales du fragment B				orbitales du fragment H_3		
élément de symétrie	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	φ_1	φ_2	φ_3
plan Oxy	S	S	S	A	S	S	S
plan Oxz	S	S	A	S	S	A	S
rotation $\frac{2\pi}{3}$	S	-	-	-	S	-	-
bilan	SSS	SS-	SA-	AS-	SSS	SA-	SS-

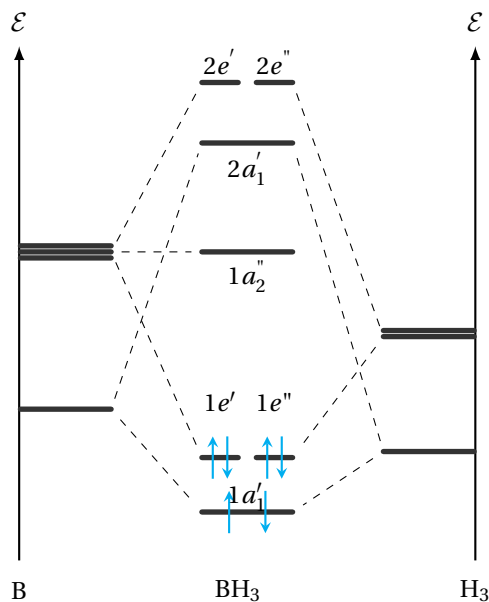
✍ **Rapport** : Antisymétrique ne signifie pas « non symétrique ». Cela signifie que l'opération de symétrie inverse tous les signes.

II.C.3.b. Après vérification de la non-nullité des recouvrements, les interactions suivantes peuvent alors être prises en compte :

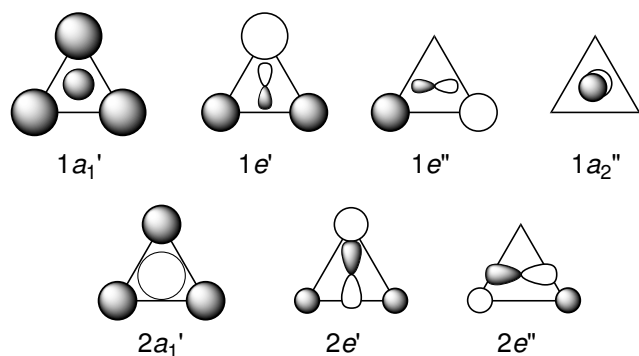
- SSS : φ_1 et $2s$;
- SA- : φ_2 et $2p_y$;
- SS- : φ_3 et $2p_x$;

✍ **Rapport** : Malgré les erreurs récurrentes du tableau précédent, les interactions sont quasiment systématiquement bien déterminées.

II.C.3.c. Le diagramme complété est représenté ci-après :

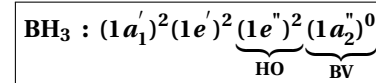


Chaque niveau d'énergie est associé aux orbitales moléculaires suivantes :



Rapport : Si le diagramme est quasi toujours bien rempli, l'allure des orbitales moléculaires est toujours manquante. Quel dommage. Il faudrait retravailler ce diagramme pendant les prochaines vacances.

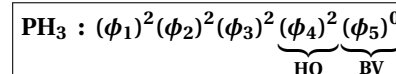
II.C.3.d. La configuration électronique de BH_3 à l'état fondamentale est :



II.C.3.e. Le diagramme présente une certaine cohérence avec le schéma de LEWIS :

- **trois** OM liantes sont pleines, rappelant les trois liaisons simples du modèle de LEWIS ;
- **une** OM non liante est vide, rappelant la lacune électronique de BH_3 .

II.C.3.f. Le phosphore possède 5 électrons de valence donc la molécule de phosphine PH_3 possède 8 électrons de valence, d'où la configuration suivante à l'état fondamentale :

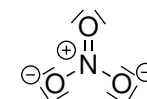


II.C.3.g. S'il agit comme un ligand, PH_3 fournit des électrons. Il se comporte donc comme un nucléophile, il faut observer son orbitale moléculaire HO (la plus haute occupée). Sa HO est développée essentiellement sur l'atome de phosphore : c'est donc bien cet atome qui est le plus réactif en terme de nucléophilie.

Rapport : Quasiment jamais abordée, cette question portait pourtant sur le chapitre de réactivité et semblait proche du cours...

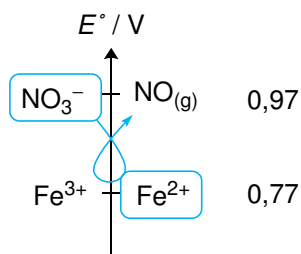
Partie D : titrage des ions nitrate dans un engrais

II.D.1. L'ion nitrate NO_3^- a pour schéma de LEWIS :



Rapport : Seule une copie n'obtient pas les points pour ce schéma de LEWIS ultra-classique. Encourageant.

II.D.2. L'axe en potentiel rédox standard montre une réaction thermodynamiquement favorable.



La constante thermodynamique d'équilibre de la réaction s'écrit donc :

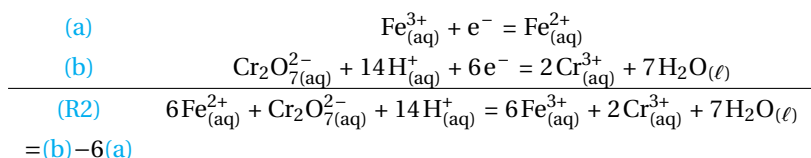
$$K^\circ = 10^{-\frac{n}{0,06} |E_{\text{NO}_3^-/\text{NO(g)}}^\circ - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ|}$$

Application numérique : $K^\circ = 10^{-\frac{3}{0,06} |0,97 - 0,77|} = 10^{10} \gg 10^4$

La réaction est quantitative.

Rapport : Il faut retravailler ces notions. Elles ont été vues rapidement en TP. Nous reviendrons dessus. Question très mal réussie.

II.D.3. La réaction met en jeu les couples de demi-équations rédox suivantes :



II.D.4. À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Il vient donc :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{restantes}}}{6} = \frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{0 \rightarrow V_2}}{1} \quad \text{donc} \quad \boxed{n_1 = 6c_2V_2}$$

Application numérique : $n_1 = 6 \times 2,00 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Rapport : Quel dommage d'oublier les nombres stœchiométriques lors de l'écriture de la relation à l'équivalence.

II.D.5. Par stœchiométrie de la réaction R1, il vient :

$$n_{\text{NO}_3^-}^{\text{réagi}} = \frac{1}{3} n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{réagi}}$$

Or, la conservation de la matière pour l'ion fer (II) implique :

$$n_{\text{NO}_3^-}^{\text{réagi}} = \frac{1}{3} (n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiales}} - n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{restantes}})$$

Cela donne donc, en fonction des données du problème :

$$\boxed{n_{\text{NO}_3^-}^{\text{réagi}} = \frac{1}{3} (c_1V_1 - n_1)}$$

Application numérique :

$$n_{\text{NO}_3^-}^{\text{réagi}} = \frac{1}{3} (2,00 \cdot 10^{-1} \times 30,0 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-3}) = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

II.D.6. Le pourcentage massique, noté ici p_m , s'exprime comme :

$$p_m = \frac{m_{\text{NO}_3^-}}{m_{\text{tot}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{p_m = \frac{n_{\text{NO}_3^-} M_{\text{NO}_3^-}}{m_{\text{tot}}}}$$

Application numérique : $p_m = \frac{1,60 \cdot 10^{-3} \times 62}{400 \cdot 10^{-3}} = 24,8 \%$

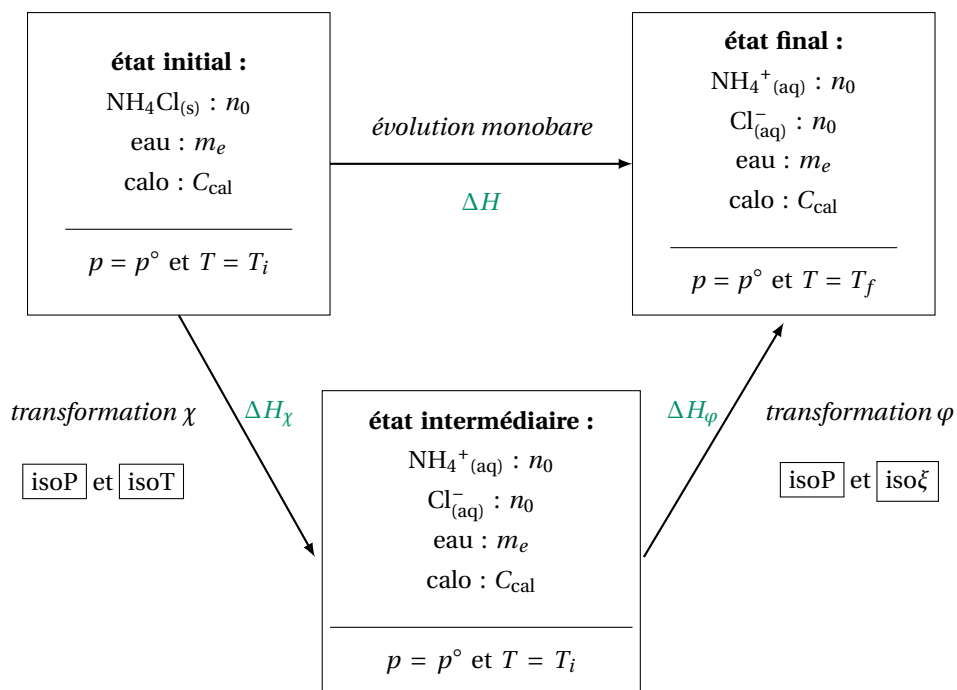
Partie E : cas du chlorure d'ammonium

II.E.1. La réaction de dissolution s'écrit :



📌 **Rapport** : Tout le monde a réussi cette question.

II.E.2. L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Cela se traduit par la possible décomposition de la transformation selon le cycle thermodynamique suivant :



Il vient donc :

$$\Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0 \Rightarrow \int_{T_i}^{T_f} C_p \Delta T + \Delta_{\text{diss}} H^\circ \xi_f = 0$$

Par ailleurs, d'après le premier principe de la thermodynamique en évolution monobare, en évolution adiabatique et sans travaux autres que ceux des forces de pression :

$$\Delta H = \cancel{Q} + \cancel{W_{\text{autres}}} = 0$$

La réaction de dissolution est supposée totale (autrement dit, l'état final est supposé être atteint du fait de la disparition du solide $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$) d'où $\xi_f = \xi_{\text{max}} = n_0 = \frac{m}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$:

$$(C_{\text{cal}} + m_e c_e) (\theta_f - \theta_i) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ \frac{m}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = 0$$

Finalement :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = \frac{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{m} (C_{\text{cal}} + m_e c_e) (\theta_f - \theta_i)$$

Application numérique :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = \frac{53,5}{20} (80 + 200 \times 4,2) (15 - 21) = -14,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

📌 **Rapport** : Question très peu abordée, jamais réussie. cf. prochain TP.

Fin du corrigé