

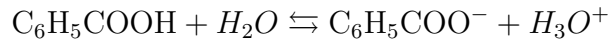
## Proposition de correction CNC CHIMIE TSI 2024

Par AALLATOUN EL MUSTAFA CPGE BENI MELLAL

### Partie 1

Une solution aqueuse d'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$  de concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  a un pH de 3,1. On donne la constante d'acidité du couple  $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$  :  $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$ .

- 1 L'équation bilan de la réaction de mise en solution de l'acide benzoïque dans l'eau.



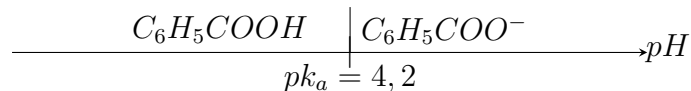
- 2  $pH$  de la solution d'acide benzoïque en fonction de la grandeur  $pK_a$ , et des concentrations  $[C_6H_5COOH]$  et  $[C_6H_5COO^-]$ . On a

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

donc

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}\right)$$

- 3 Représentation des domaines de prédominance de l'acide benzoïque et de sa base conjuguée.



- 4 L'espèce prédomine dans la solution au  $pH = 3,1$  est  $C_6H_5COOH$  car  $pH < pK_a - 1$

### Partie 2

#### Le protoxyde d'azote

## 1. Atomes et molécules

1.1. La configuration électronique de l'azote  $N$

$$Z(N) = 7 : 1s^2 2s^2 2p^3$$

La configuration électronique de l'oxygène  $O$

$$Z(O) = 8 : 1s^2 2s^2 2p^4$$

1.2. Le nombre d'électrons de valence de l'atome d'azote est 5

1.3. Le nombre d'oxydation de l'azote dans les espèces suivantes

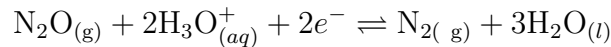
Espèce	$N_2$	$NH_4^+$	$NO_3^-$	$NH_4NO_3$	$N_2O$
no(N)	0	-III	V	-III V	I

Le nitrate d'ammonium  $NH_4NO_3$  est un composé ionique formé des ions ammonium  $NH_4^+$  et nitrate  $NO_3^-$

Dans l'ion  $NH_4^+$  le nombre d'oxydation de l'azote vaut  $no(N) = 1 - 4 \times 1 = -III$

Dans l'ion  $NO_3^-$  le nombre d'oxydation de l'azote vaut  $no(N) = -1 + 3 \times 2 = +V$

1.4. La demi-équation redox du couple  $N_2O/N_2$  en milieu acide s'écrit :



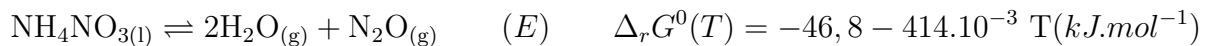
Les entiers,  $\alpha = n = 2$  et  $\beta = 3$ , le potentiel de NERNST du couple  $N_2O/N_2$ .

$$E = E^0_{N_2O/N_2} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{a_{N_2O_{(g)}} \times a_{H_3O^+_{(aq)}}^2}{a_{N_2}} \right)$$

$$E = E^0_{N_2O/N_2} + 0,03 \cdot \log \left( \frac{P_{N_2O_{(g)}} \times [H_3O^+]^2}{P_{N_2} \times C_o^2} \right)$$

## 2. Préparation du protoxyde d'azote

L'équation-bilan de cette réaction est :



2.1. L'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^0$  de la réaction (E).

On sait que

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = -46,8 - 414 \cdot 10^{-3} T$$

donc

$$\Delta_r H^0 = -46,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^0 = 414 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r H^0 = -46,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$  la réaction est exothermique

Le signe de  $\Delta \nu_g = 3 > 0 \Rightarrow \Delta_r S^0 > 0$  Le désordre augmente

2.2. Selon la loi de Van't Hoff, la formation du protoxyde d'azote est favorisée pour les basses température

2.3. Selon la loi de Le chatelier, la formation du protoxyde d'azote est favorisée pour les basses pression

2.4. La valeur numérique de la constante d'équilibre  $K^0(520K)$  de la réaction (E) à la température  $T = 520 K$ .

$$K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{R \cdot T}\right) \Rightarrow K^0(520K) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(520)}{R \cdot 520K}\right) = 10^{26} \gg 10^3$$

donc la réaction est totale

2.5. A partir de l'équation bilan on a :  $n(H_2O_{(g)}) = 2n(N_2O_{(g)})$

2.6. Calcul de la variance, on utilise la **règle des phases de Gibbs**

$$v = N + 2 - \varphi - k - r$$

- $N$  est le nombre de constituants ;
- $\varphi$  est le nombre de phases ;
- $k$  est le nombre d'équilibres chimiques ;
- $r$  est le nombre de contraintes imposées par les conditions de l'expérience.
- le terme +2 correspond à la température  $T$  et la pression  $P$ .

On a  $\Delta\nu_g \neq 0$  et on a une relation entre  $x(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 2x(\text{N}_2\text{O}_{(g)})$   
la règle des phases de Gibbs est :

$$v = N + 1 - \varphi - k - r = 3 + 2 - 2 - 1 - 1 = 1$$

Le système est invariant, donc l'équilibre a lieu pour une seule valeur de  $T$

Ou bien on a rupture d'équilibre lors de la modification de  $T$  ou  $P$

2.7. Tableau d'avancement pour  $K^\circ \gg 1$  et le réactif est un corps liquide, on suppose la réaction est totale

	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{N}_2\text{O}_{(g)}$
$t_i$	$n_1 = 1,00$	0	0
$t_f$	0	2,00	1,00

Donc  $n_f(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 2.\text{mol}$  et  $n_f(\text{N}_2\text{O}_{(g)}) = 1.\text{mol}$ .

On a une quantité totale  $n_t = 3,00$  mol de gaz, donc la pression dans l'enceinte :

$$PV = n_t RT \implies P = \frac{n_t RT}{V} = 12,96 \text{ bar}$$

2.8. Le quotient de réaction  $Q_f$  à l'état final.

et on a

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_t} \cdot P = \frac{2}{3} P$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}}}{n_t} = \frac{1}{3} P$$

donc

$$Q_f = \frac{4.P^3}{27.(P^\circ)^3} = 322$$

On a  $Q_f < K^\circ$  donc la rupture d'équilibre s'est bien produite avant que l'état d'équilibre n'ait été atteint.

2.9. On fait cette fois l'hypothèse que l'on a apporté une quantité de nitrate d'ammonium  $n_2$  suffisante pour que l'état final soit un état d'équilibre. Le Tableau d'avancement est :

	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{N}_2\text{O}_{(g)}$
apporté	$n_2$	0	0
état final si équilibre	$n_2 - \xi_\epsilon$	$2\xi_\epsilon$	$\xi_\epsilon$

On a :  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\xi_\epsilon RT}{V}$  et  $P_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{\xi_\epsilon RT}{V}$  donc :

$$K^\circ = 4\xi_\epsilon^3 \times \frac{R^3 T^3}{V^3 (P^\circ)^3}$$

On en déduit :

$$K^\circ = 4\xi_\epsilon^3 \left( \frac{RT}{P^\circ V} \right)^3$$

2.10. Calcul  $\xi_\epsilon$  pour  $T = 520$  K et  $V = 10,0$  L.

$$\xi_\epsilon = \sqrt[3]{\frac{K^\circ V^3 (P^\circ)^3}{4R^3 T^3}} = \sqrt[3]{\frac{K^\circ}{4}} \times \frac{VP^\circ}{RT} = 3,1 \cdot 10^{+19} \text{ mol}$$

2.11. La quantité minimale  $n_{2min}$  de nitrate d'ammonium

Pour que cet état d'équilibre soit atteint, il faut donc apporter une quantité de nitrate d'ammonium telle que  $n_2 > \xi_é$  :

$$n_{2min} = 3,1 \cdot 10^{+19} \text{ mol}$$

Ce résultat est irréalisable en pratique car il faut réaliser une enceinte très grande

### 3. Cinétique de la décomposition du protoxyde d'azote

3.1. On réalise le tableau d'avancement :

	$N_2O_{(g)}$	$N_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
apporté à $t = 0$	$n_o$	0	0
à l'instant $t$	$n_o - \xi(t)$	$\xi(t)$	$\frac{1}{2}\xi(t)$

Les quantités de matières  $n(N_2O) = n_o - \xi(t)$ ,  $n(N_2) = \xi(t)$  et  $n(O_2) = \frac{1}{2}\xi(t)$

3.2. On a  $\xi(t) = n_o - n(N_2O)$  donc :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{(N_2O)}}{dt}$$

3.3. D'après la loi des gaz parfaits, la pression dans l'enceinte vaut :

$$P(t) = \frac{n_t RT}{V} = \frac{\left(n_o + \frac{\xi(t)}{2}\right) RT}{V} = \frac{\left(\frac{3}{2}n_o - \frac{1}{2}n(t)\right) RT}{V} = \frac{3}{2} \frac{n_o RT}{V} - \frac{RT}{2V} n(t)$$

Or à l'instant initial, la pression est  $P_o = \frac{n_o RT}{V}$ , donc

$$P(t) - \frac{3}{2}P_o = -\frac{RT}{2V} n(t)_{(N_2O)}$$

Donc :

$$n(t)_{(N_2O)} = -\frac{2V}{RT} \left( P(t) - \frac{3}{2}P_o \right)$$

3.4. On a

$$-\frac{1}{V} \frac{dn_{(N_2O)}}{dt} = \frac{2}{RT} \frac{dP(t)}{dt}$$

donc

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

On suppose que se met sous la forme , où  $k$  est la constante de vitesse.

3.5. La la vitesse de la réaction est

$$v = k [N_2O]$$

L'ordre de la réaction est 1 et l'unité de  $k$  est  $s^{-1}$

3.6. On a :

$$v = k [N_2O] = \frac{2}{RT} \frac{dP(t)}{dt}$$

et on a :

$$[N_2O] = \frac{n_{(N_2O)}}{V} = -\frac{2}{RT} \left( P(t) - \frac{3}{2}P_o \right)$$

donc :

$$-\frac{2k}{RT} \left( P(t) - \frac{3}{2}P_o \right) = \frac{2}{RT} \frac{dP(t)}{dt} \implies \frac{dP}{P(t) - \frac{3}{2}P_o} = -k dt$$

On intègre la relation précédente :

$$\int_{P_o}^P \frac{dP}{P(t) - \frac{3}{2}P_o} = -k \int_0^t dt \implies \ln \left( \frac{P(t) - \frac{3}{2}P_o}{P_o - \frac{3}{2}P_o} \right) = -k.t$$

$$\ln \left( \frac{P(t) - \frac{3}{2}P_o}{P_o - \frac{3}{2}P_o} \right) = -k.t$$

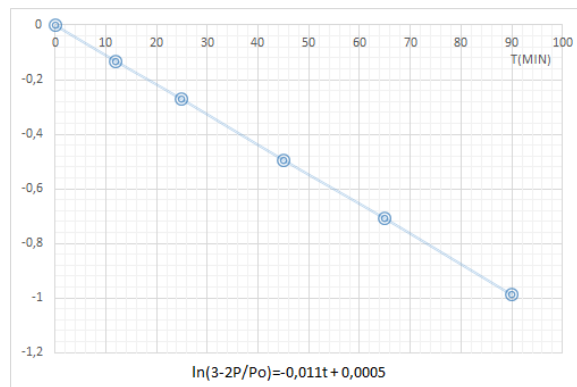
$$\ln \left( \frac{\frac{3}{2}P_o - P(t)}{\frac{1}{2}P_o} \right) = -k.t$$

$$\ln \left( 3 - 2\frac{P}{P_o} \right) = -kt$$

3.7. On a

Temps $t$ (en s)	0	12	25	45	65	90
Pression $P$ (en bar)	1	1,062	1,119	1,195	1,254	1,314
$\ln \left( 3 - 2\frac{P(t)}{P_o} \right)$	0	-0,13238	-0,2718	-0,4942	-0,7092	-0,9888

On trace  $\ln \left( 3 - 2\frac{P(t)}{P_o} \right)$  en fonction de  $t$  :



La grandeur  $\ln \left( 3 - 2\frac{P(t)}{P_o} \right)$  décroît linéairement avec le temps  $t$  avec le coefficient de proportionnalité  $k = 0,011 \text{ s}^{-1}$ .

3.8. Le temps de demi-réaction  $t_{\frac{1}{2}}$  est la durée nécessaire pour que la moitié de la quantité initiale de  $\text{N}_2\text{O}$  soit disparue.

Ainsi, à  $P(t_{\frac{1}{2}})$ , on a :  $n(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{n_o}{2}$ . En injectant dans la relation :

$$P(t_{\frac{1}{2}}) - \frac{3}{2}P_o = -\frac{RT}{4V}n_o = -\frac{P_o}{4} \implies P(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{5}{4}P_o$$

Donc, grâce à la relation  $\ln \left( 3 - 2\frac{P(t_{\frac{1}{2}})}{P_o} \right) = -kt_{\frac{1}{2}}$ , on déduit :

$$-kt_{\frac{1}{2}} = \ln \left( 3 - \frac{5}{2} \right) = -\ln 2$$

D'où :

---

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = 63 \text{ s}$$

L'expression de  $t_{\frac{1}{2}}$  est indépendante de la quantité apporté  $n_o$  propriété de la réaction d'ordre 1, mais  $k$  dépend de la température.

3.9. Calcul de l'énergie d'activation  $E_a$

$$k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
$$k' = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT'}\right)$$

Le rapport des deux expressions :

$$\frac{k}{k'} = \frac{t'_{1/2}}{t_{1/2}} = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{t'_{1/2}}{t_{1/2}}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$

Donc :

$$E_a = \frac{R \ln\left(\frac{t'_{1/2}}{t_{1/2}}\right)}{\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)} = 281,8 \text{ k.J.mol}^{-1} \simeq 282 \text{ k.J.mol}^{-1}$$