

Concours Commun Marocain	Session : 1994
Option : MM'	Epreuve de chimie
	Durée : 2 h

L'épreuve, constituée de trois parties totalement indépendantes, envisage l'étude de quelques aspects de la chimie de l'azote et de l'ammoniac.

Il est demandé aux candidats de rappeler avec précision les références des questions abordées (ex. : III.A.1.a) et de soigner la présentation des copies.

Données numériques

Donnée générale :

$$R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) :

Elément	H	C	N	O
Masse molaire	1	12	14	16

I. Première partie

Quelques propriétés structurales

A. L'atome d'azote

I.A.1. Quel est le numéro atomique de l'azote ?

I.A.2. Indiquer les structures électroniques des atomes d'azote et d'oxygène dans leur état fondamental. A quelle ligne de la classification périodique appartiennent-ils ?

I.A.3. Définir l'énergie de première ionisation $E_{i,1,N}$ de l'azote.

I.A.4 On donne les énergies de première ionisation de quatre éléments de la période de l'azote :

Elément	C	N	O	F	Ne
$E_{i,1}(\text{eV})$	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

I.A.4.a. Commenter l'évolution générale de l'énergie de première ionisation dans cette période.

I.A.4.b. Il existe une anomalie ; laquelle ? En proposer une explication.

B. La molécule de diazote

On considère la molécule de diazote N_2 .

I.B.1. Donner le schéma de Lewis de la molécule N_2 en représentant les doublets liants et non liants.

I.B.2. La molécule N_2 est-elle polaire ? Qu'en déduit-on quant à la solubilité du gaz diazote dans l'eau ?

C. La molécule d'ammoniac

On considère la molécule d'ammoniac NH_3 .

I.C.1. Donner le schéma de Lewis de la molécule NH_3 .

I.C.2. Déterminer, en utilisant la méthode V.S.E.P.R., la géométrie de cette molécule.

I.C.3. En déduire l'état d'hybridation de l'atome d'azote dans cette molécule ainsi qu'une valeur approchée des angles valentiels.

I.C.4. Sous pression atmosphérique, la solubilité du gaz ammoniac dans l'eau peut atteindre jusqu'à 1200 litres d'ammoniac par litre d'eau à 0 °C.

I.C.4.a. Comment appelle-t-on la solution aqueuse de NH_3 ?

I.C.4.b. Justifier la grande solubilité de NH_3 dans l'eau.

II. Deuxième partie

Diagramme isobare d'ébullition du système binaire {diazote,dioxygène}

Le diagramme d'ébullition du système binaire {diazote,dioxygène} sous pression atmosphérique ($p=1,013$ bar) est représenté figure 1 sur laquelle on a porté en abscisse, de gauche à droite, la fraction molaire globale X_{O_2} du mélange en dioxygène.

II.A. Indiquer les phases présentes dans les domaines D_1 , D_2 et D_3 et donner le nom de la courbe C_1 et celui de la courbe C_2 .

II.B. Quelles sont les températures d'ébullition $T_{eb}(O_2)$ du dioxygène et $T_{eb}(N_2)$ du diazote ?

II.C. On considère un échantillon d'air liquide de masse $m=3$ kg.

On rappelle que l'air peut être considéré, en première approximation, composé de 1/5 de dioxygène et de 4/5 de diazote en quantité de matière.

Toutes les opérations étudiées dans la suite de la partie II du problème seront supposées effectuées sous pression atmosphérique $p=1,013$ bar.

II.C.1. Calculer, dans l'échantillon de masse m , la quantité de matière $n(O_2)$ de dioxygène, la quantité de matière $n(N_2)$ de diazote et la quantité de matière totale n_t . Faire les applications numériques.

II.C.2. A quelle température T_1 faut-il porter cet échantillon pour qu'il commence à bouillir ?

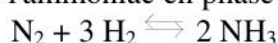
II.C.3. En opérant en système fermé, on chauffe cet échantillon jusqu'à une température $T_2=81\text{ K}$.

II.C.3.a. Quelles sont les phases en présence ? Donner leur composition.

II.C.3.b. Calculer la quantité de matière totale n_L de la phase liquide, puis la masse m_L de la phase liquide ainsi que les masses du diazote et du dioxygène dans cette phase. Faire les applications numériques et commenter.

III. Troisième partie Synthèse de l'ammoniac

On considère l'équilibre de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse supposée parfaite



L'enthalpie libre standard de cette réaction est donnée, en J.mol^{-1} , par :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -79000 - 96 T + 44 T \ln T$$

où $\ln$ désigne le logarithme népérien et T la température absolue exprimée en kelvin (K).

III.A. Calculer la variance du système général obtenu par mélange de N_2 , H_2 et NH_3 dans des proportions quelconques puis de celui obtenu par décomposition de NH_3 ; donner dans chaque cas la signification de la valeur obtenue.

III.B. Exprimer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ(T)$ et la capacité calorifique standard de réaction $\Delta_r C_p^\circ(T)$. La réaction de synthèse de l'ammoniac est-elle exothermique ou endothermique ? Effectuer les applications numériques à $T=723\text{ K}$.

III.C. Calculer la constante de cet équilibre à 300 K et à 723 K . Commenter.

III.D. Bien que la valeur de la constante d'équilibre soit plus élevée à 300 K , la synthèse industrielle de l'ammoniac est réalisée à 723 K .

III.D.1. Pour quelle raison ?

III.D.2. A-t-on intérêt à effectuer cette synthèse sous basse ou haute pression ? Justifier.

III.D.3. Pourquoi utilise-t-on un catalyseur ? Sur quel paramètre agit-il ? Modifie-t-il la valeur de la constante K à l'équilibre ?

III.E. A $T=723\text{ K}$, sous $p=1\text{ bar}$ maintenues constantes, on mélange les quantités de matière n_1 de diazote, n_2 de dihydrogène et n_3 d'ammoniac, et on considère les deux cas :

$$1^{\text{er}} \text{ cas : } n_1=1/4 \text{ mol ; } n_2=3/4 \text{ mol ; } n_3=0$$

$$2^{\text{e}} \text{ cas : } n_1=n_2=n_3=1/3 \text{ mol}$$

Pour chacun des mélanges considérés ci-dessus :

III.E.1. Calculer l'affinité chimique initiale et en déduire le sens de l'évolution du mélange initial.

III.E.2. Déterminer la composition (n_{1e}, n_{2e}, n_{3e}) du système à l'équilibre.