Amérique du nord 2008 EXERCICE I : RÉACTIONS TOTALES ? (7 points)

Les trois parties de l'exercice sont indépendantes.

1. L'ammoniac

La synthèse industrielle de l'ammoniac s'effectue en phase gazeuse. Les réactifs dihydrogène et diazote sont introduits dans les proportions stœchiométriques. La réaction a lieu en présence d'un catalyseur qui est du ruthénium sur support de graphite, sous une pression comprise entre 100.10^5 Pa et 200.10^5 Pa et à une température comprise entre 350 °C et 500 °C.

D'après : http://www.iupac.org

L'équation associée à la réaction de synthèse est :

$$N_{2\,(g)} + 3\ H_{2\,(g)} = 2\ NH_{3\,(g)}$$

Dans un réacteur, on mélange $1{,}0.10^2$ mol de diazote et $3{,}0.10^2$ mol de dihydrogène.
Le taux d'avancement final de cette réaction est $\tau = 0{,}70$.

1.1. Donner l'expression du taux d'avancement final et la signification des termes utilisés.

1.2. La réaction de synthèse de l'ammoniac est-elle une réaction totale ?
Justifier la réponse.

1.3. Établir le tableau d'avancement relatif à cette réaction.
En déduire la composition finale en quantité de matière du mélange.

1.4. Quel intérêt a-t-on d'un point de vue microscopique à choisir une température élevée lors d'une transformation chimique ?

1.5. Quel est le rôle du catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac ?

2. La solution aqueuse d'ammoniac

Données : *dans les conditions expérimentales de l'exercice on a :*

- *Volume molaire d'un gaz : $V_m = 24{,}0$ L.mol^{-1} ;*
- *Produit ionique de l'eau : $K_e = 1{,}0.10^{-14}$.*

Un volume gazeux d'ammoniac $v = 2{,}4.10^{-1}$ L est dissous dans de l'eau distillée pour obtenir $V_S = 1{,}0$ L de solution aqueuse d'ammoniac S.

2.1. Donner l'expression, puis calculer la quantité de matière d'ammoniac n_0 contenue dans le volume gazeux v.

2.2. Le pH de la solution S est mesuré et a pour valeur 10,6.

2.2.1. Rappeler la définition d'une base selon Bronsted.

2.2.2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de l'ammoniac avec l'eau.

2.2.3. Calculer la quantité de matière en ions hydroxyde présente dans la solution S.

2.2.4. La transformation chimique associée à la réaction dont l'équation a été écrite en 2.2.2. est-elle totale ? Justifier la réponse.

2.3. Détermination de la constante d'acidité.

2.3.1. Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction 2.2.2. et déterminer sa valeur.

2.3.2. En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a du couple : NH_4^+/NH_3.

3. Étude d'un mélange d'acide éthanoïque et d'une solution aqueuse d'ammoniac.

Données : *dans les conditions expérimentales de l'exercice on a :*

- *Produit ionique de l'eau : $K_e = 1{,}0.10^{-14}$;*
- *pK_a du couple $NH_4^+ / NH_3 = 9{,}2$;*
- *pK_a du couple $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^- = 4{,}8$.*

Expérience :

État initial : dans un bécher on introduit $V_A = 100{,}0$ mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_A = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1} et $V_B = 40{,}0$ mL d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration $c_B = 5{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}. Dans cet état, on néglige la présence d'ions $CH_3CO_2^-$ et NH_4^+. Toutes les grandeurs relatives à cet état seront notées avec i en indice.
État d'équilibre : le pH du mélange est mesuré et a pour valeur 9,2. Toutes les grandeurs dans cet état seront notées avec eq en indice.

Questions :

La transformation chimique qui a lieu est modélisée par la réaction chimique d'équation :

$$CH_3CO_2H_{(aq)} + NH_{3(aq)} = CH_3CO_2^-{}_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)} \quad \text{(équation 1)}$$

3.1. Détermination du quotient de réaction

3.1.1. Donner l'expression littérale puis calculer le quotient de réaction du système dans l'état d'équilibre : $Q_{r,eq}$.

3.1.2. Quelle est la valeur du quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$? Le comparer à $Q_{r,eq}$ et conclure sur l'évolution du système.

3.2. Composition du mélange

3.2.1. Pour le couple NH_4^+/NH_3, tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH.

3.2.2. En déduire la relation entre $[NH_3]_{eq}$ et $[NH_4^+]_{eq}$ dans le mélange étudié.

3.3. Donner, en la justifiant, la relation entre $[NH_4^+]_{eq}$ et $[CH_3CO_2^-]_{eq}$.

3.4. La mesure de la conductivité de la solution S a permis de connaître la concentration en ion ammonium lorsque l'équilibre est atteint. Sa valeur est $[NH_4^+]_{eq} = 7{,}1.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

3.4.1. En déduire la quantité de matière des espèces NH_4^+, $CH_3CO_2^-$, NH_3 et CH_3COOH présentes dans le mélange à l'équilibre. On pourra s'aider éventuellement d'un tableau d'avancement.

3.4.2. La transformation chimique entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac, modélisée par la réaction chimique d'équation 1, est-elle totale ?