

PHYSIQUE-CHIMIE

Calculatrices autorisées.

Le Seigneur des Anneaux

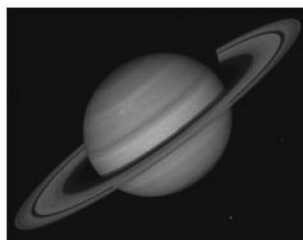
Données :

	Masse	Rayon	Période de rotation autour du Soleil	Distance au Soleil
Soleil	$2,00 \cdot 10^{30}$ kg	$6,96 \cdot 10^8$ m	-	-
Saturne	$5,69 \cdot 10^{26}$ kg	$6,03 \cdot 10^7$ m (rayon équatorial) $5,82 \cdot 10^7$ m (rayon moyen)	29,5 ans	$1,43 \cdot 10^9$ km
Jupiter	$1,90 \cdot 10^{27}$ kg	$7,15 \cdot 10^7$ km	11,9 ans	$7,78 \cdot 10^8$ km

Données thermodynamiques à 298 K :

- $\Delta_f H^0$: enthalpie standard de formation,
- S^0 : entropie molaire standard,
- C_p^0 : capacité thermique molaire standard à pression constante.

Composés	$NH_{3(g)}$	$N_{2(g)}$	$H_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	- 46,1	-	-
S^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	192,5	191,6	130,7
C_p^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	32,8	29,1	28,8



Constante de gravitation : $\mathcal{G} = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2} \text{ kg}^{-1}$

Constante de Stefan : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$

Numéro atomique : $Z(O) = 8$; $Z(H) = 1$; $Z(N) = 7$

Concours Centrale-Supélec 2009

Filière MP

Masse molaire :	$M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_N = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Nombre d'Avogadro :	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante d'équilibre de l'auto-protolyse de l'eau à 298 K :	$K_e = 10^{-14}$

Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations : \vec{u}_{AB} : vecteur unitaire dirigé de A vers B .

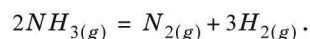
En 2005, la mission Cassini-Huygens a permis d'obtenir de nouvelles connaissances sur le système planétaire de Saturne. La sonde Huygens a traversé l'atmosphère de Titan, un des satellites de Saturne.

Partie II -

Titan, la plus grosse lune de Saturne, est le seul satellite du système solaire à posséder une atmosphère dense. Dans certaines théories sur l'histoire de Titan, son atmosphère primitive, riche en ammoniac (NH_3) et en méthane (CH_4), se trouvait initialement à une température d'environ 250°C , puis a connu un lent refroidissement. L'irradiation de cette atmosphère primitive par les UV solaires et les rayons cosmiques aurait rapidement dissocié l'ammoniac. Dans les basses couches, moins irradiées, l'ammoniac est resté en équilibre chimique avec du dihydrogène et du diazote. On se propose d'étudier quelques aspects de cet équilibre gazeux, en supposant une pression constante $P = 1 \text{ bar}$, sauf en II.A.6.

II.A - Une réaction de dissociation de l'ammoniac

On étudie la réaction de dissociation de l'ammoniac en dihydrogène et diazote :



II.A.1) Déterminer la valeur de l'enthalpie molaire standard de réaction à 298 K : $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

PHYSIQUE-CHIMIE

Filière MP

II.A.2) Lors du refroidissement de l'atmosphère de Titan, dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il ?

II.A.3) Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction 298 K : $\Delta_r S^0(298 \text{ K})$. Justifier simplement son signe.

II.A.4) On définit la température d'inversion T_i par $\Delta_r G^0(T_i) = 0$. Calculer T_i dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Que peut-on dire de l'équilibre pour $T > T_i$ et $T < T_i$?

II.A.5) Au tout début du refroidissement de l'atmosphère de Titan, on suppose que la température vaut 500 K et qu'il n'y a que de l'ammoniac dans la zone d'étude. L'équilibre chimique s'établit à cette température, puis se maintient pendant le refroidissement, supposé très lent.

a) L'équilibre étant atteint, établir une équation liant la constante d'équilibre K^0 de la réaction et le taux de dissociation α de l'ammoniac, défini par :

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'ammoniac dissociée}}{\text{quantité d'ammoniac initiale}}$$

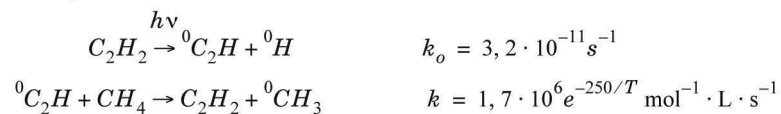
b) Calculer α à 500 K, puis à 298 K. Comparer aux résultats des questions II.A.2 et II.A.4. D'après ce modèle, l'ammoniac est-il préservé au cours du refroidissement dans la zone étudiée ?

II.A.6) Actuellement on pense que l'ammoniac s'est dissocié essentiellement dans la zone étudiée ci-dessus. En supposant qu'une évolution de la pression est responsable de cela, dans quel sens s'est-elle produite ?

Décomposition du méthane : la dissociation du méthane est la principale source de radicaux dans l'atmosphère de Titan. Suivant l'altitude considérée, on peut observer différents types de mécanismes.

II.B - Dissociation photocatalysée par l'acétylène

Autour de 250 km d'altitude, les photons sont principalement absorbés par l'acétylène C_2H_2 . Il se produit alors le mécanisme suivant :



où la température T est exprimée en Kelvin.

II.B.1) Calculer l'énergie d'activation E_a de la seconde étape du mécanisme.

II.B.2) Quelle est l'équation-bilan de la réaction correspondant à ce mécanisme ?

PHYSIQUE-CHIMIE

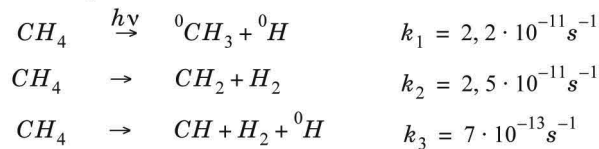
Filière MP

II.B.3) On cherche à exprimer $[CH_4]$ en fonction du temps. Pour cela on part d'une atmosphère principalement composée de diazote (pression totale $P_t = 0,5$ mbar, température $T = 175$ K). L'atmosphère contient 3 % de méthane et $2 \cdot 10^{-4}$ % d'acétylène (en mol). La seconde étape du mécanisme est suffisamment rapide par rapport à la première pour que l'on puisse considérer la concentration en acétylène comme constante.

- a) Montrer que la vitesse de disparition v_{dis} du méthane ne dépend que de k_o et de $[C_2H_2]$.
- b) Calculer le temps t_1 en années qu'il faut pour observer la disparition du méthane.

II.C - Dissociation directe du méthane

À des altitudes supérieures à 350 km, la photolyse du méthane est directe et selon trois voies possibles :



- II.C.1) Déterminer l'expression de la vitesse de disparition du méthane.
- II.C.2) En déduire l'expression de la concentration en méthane en fonction de temps (On notera $[CH_4]_0$ la concentration initiale en méthane).
- II.C.3) Calculer le temps t_2 en années au bout duquel 99,9 % du méthane est dissocié.
- II.C.4) L'âge de Titan est d'environ $4 \cdot 10^9$ ans. Qu'en déduisez-vous quant à la présence de méthane dans l'atmosphère de Titan de son origine à nos jours ?

II.D - Étude de l'eau solide

Une des sources possibles de méthane sur Titan correspondrait à la présence d'un réservoir de clathrates de méthane (structure de molécules d'eau formant des cages dans lesquelles des molécules de méthane sont piégées) dans sa croûte. Il semblerait en effet que Titan possède un épais manteau de glace. Une variété allotropique de la glace est la structure dite « diamant » : les atomes d'oxygène occupent un réseau cubique face centrée d'arête a ainsi que la moitié des sites tétraédriques ; les atomes d'hydrogène pointent vers les sommets des cubes d'arête $a/2$ auxquels ils sont liés. On note d_1 la plus courte distance entre un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène ($d_1 = 100$ pm) et d_2 la plus longue. Le paramètre de la maille a vaut 637 pm.

- II.D.1) Donner le schéma de Lewis d'une molécule d'eau ainsi que sa géométrie (vous préciserez l'angle entre les deux liaisons $O-H$).

PHYSIQUE-CHIMIE

Filière MP

II.D.2) Dans un réseau cubique face centrée, où se situent les sites tétraédriques ?

II.D.3) Représenter un huitième de maille (cube d'arête $a/2$), dans le cas où le site tétraédrique est occupé.

II.D.4) Combien de molécules d'eau comporte une maille ?

II.D.5) Déterminer la valeur de la distance d_2 .

II.D.6) Déterminer la masse volumique de la glace. Commentaire.

II.E - Les océans eau-ammoniac de Titan

Pendant le refroidissement de Titan, des mélanges homogènes eau-ammoniac liquides ont formé de véritables océans, qui sont demeurés au contact de l'atmosphère pendant près de 100 millions d'années, sous une température de 20 à 40°C. Le refroidissement se poursuivant, une épaisse couche de glace de plusieurs kilomètres d'épaisseur a fini par se former. Actuellement, la température à la surface de Titan est de l'ordre de -170°C, mais il est probable que les océans eau-ammoniac perdurent sous la glace, à des températures plus élevées.

Les conditions passées — et même actuelles dans certaines zones — ne seraient pas totalement défavorables à l'apparition ou au maintien de micro-organismes vivants, bien que cette hypothèse n'ait pu être validée ou infirmée pour l'instant. Dans toute cette partie, on considérera que la pression est constante et égale à 1 bar.

II.E.1) Donner le schéma de Lewis de la molécule d'ammoniac, ainsi que sa géométrie.

II.E.2) L'ammoniac est un ampholyte. Rappeler le sens de ce terme et écrire les équations d'échanges de protons de l'ammoniac avec ses espèces conjuguées (ion ammonium NH_4^+ et ion amidure NH_2^-).

II.E.3) En déduire l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'ammoniac.

II.E.4)

a) On donne (figure 2) le diagramme binaire liquide-vapeur tracé sous $P = 1$ bar.

Reproduire grossièrement le graphe sur votre copie et positionner les différents domaines d'existence/coexistence et le nom des courbes séparant ces domaines. Quelles sont les températures normales d'ébullition de NH_3 pur et H_2O pure ?

b) Lors du refroidissement de Titan avant formation de la glace, on considère une zone de l'océan eau-ammoniac à l'équilibre avec sa vapeur, à 0°C. Donner la composition des deux phases dans ces conditions.

c) On désire reconstituer en laboratoire la phase liquide envisagée à la question précédente.

PHYSIQUE-CHIMIE

Filière MP

Pour ce faire, calculer le volume minimum V_S d'ammoniac à mettre au contact d'un litre d'eau liquide, l'ensemble étant maintenu à 0°C . Calculer la masse du mélange liquide ainsi obtenu. Commenter la valeur de V_S et proposer un argument microscopique pour expliquer cette hydrosolubilité de NH_3 . Pour cette question, on prendra la masse volumique de l'eau liquide égale à $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

d) Pour simuler des conditions plus anciennes dans l'histoire de Titan, on porte la phase liquide de l'échantillon précédent à 40°C . Déterminer la masse de liquide et de vapeur obtenues, ainsi que leur composition en eau et en ammoniac. Comparer aux résultats précédents.

e) Sous quelle température verrait-on cet échantillon se vaporiser entièrement ?

II.E.5) On pense que dans certaines zones des océans de Titan, l'eau a pu être majoritaire, induisant des conditions de pH plus modérées qu'ailleurs. Envisageons l'existence d'un tel milieu affichant une concentration c_0 en NH_3 valant $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avant toute évolution chimique, sous une température de 25°C . À cette température, les pK_a des couples $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$ sont respectivement 9,2 et 23.

a) Établir le diagramme de prédominance faisant intervenir NH_3 et ses espèces conjuguées (ou l'une d'elles), dans le domaine de pH allant de 0 à 14.

b) Que peut-on dire de la base conjuguée de NH_3 dans l'eau ?

c) Proposer une réaction prépondérante traduisant le comportement de NH_3 dans la solution. Calculer sa constante d'équilibre.

d) En supposant que la réaction est peu avancée à l'état final, calculer le pH de la solution. L'hypothèse était-elle satisfaisante ? Sachant que sur Terre dans ces conditions de pression et de température, on rencontre des micro-organismes (bactéries) pour $pH < 12$, des formes de vie analogues auraient-elles survécu dans la zone océanique de Titan envisagée ici ?

Concours Centrale-Supélec 2009

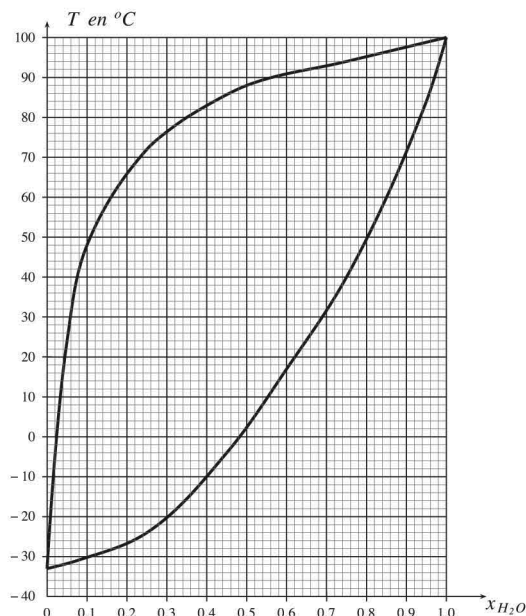


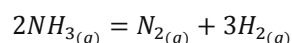
Figure 2 : Diagramme binaire isobare liquide-vapeur eau-ammoniac

Corrigé de l'épreuve Centrale MP 2009

Partie II

II.A - Une réaction de dissociation de l'ammoniac

II.A.1) On considère la réaction de dissociation de l'ammoniac en dihydrogène et diazote :



On applique la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) &= \sum_i v_i \Delta_f H_i^\circ \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{N}_{2(g)}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(g)}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_{3(g)}) \\ &= -2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_{3(g)}) \\ &= 92,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

La réaction est donc endothermique.

II.A.2) On applique la loi de Van't Hoff qui indique l'évolution de la constante d'équilibre de la réaction en fonction de la température :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Or comme la réaction est endothermique, une diminution de température provoquera une évolution dans le sens exothermique, donc dans le sens indirect, celui de la formation de l'ammoniac.

II.A.3) On applique la loi de Hess pour déterminer la valeur de l'entropie standard de formation de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) &= \sum_i v_i S_m^\circ \\ &= S_m^\circ(\text{N}_{2(g)}) + 3S_m^\circ(\text{H}_{2(g)}) - 2S_m^\circ(\text{NH}_{3(g)}) \\ &= 198,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

La réaction de dissociation de 2 moles d'ammoniac conduit à la formation d'une mole de diazote et de 3 moles de dihydrogène soit au total 4 moles de gaz formées. Il y a augmentation du nombre de moles gazeuses donc augmentation du désordre, ce qui coïncide avec le signe positif de l'entropie standard de formation de la réaction.

II.A.4) Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on considère que l'entropie molaire standard de formation et l'enthalpie molaire standard de formation ne varient pas avec la température sur l'intervalle de température considéré. De plus,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T_i) &= \Delta_r H^\circ - T_i \times \Delta_r S^\circ = 0 \\ \Rightarrow T_i &= \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{92,2}{198,7 \times 10^{-3}} = 464 \text{ K}\end{aligned}$$

Pour $T < T_i$, $\Delta_r G^\circ > 0$: l'équilibre est déplacé dans le sens exothermique, vers la formation de l'ammoniac.

Pour $T > T_i$, $\Delta_r G^\circ < 0$: l'équilibre est déplacé dans le sens endothermique, celui de la dissociation de l'ammoniac.

II.A.5)

II.A.5.a) On écrit un tableau d'avancement relatif à l'équation-bilan :

	2NH_3	N_2	H_2	$n_{\text{total,gaz}}$
Etat initial	n_o			n_o
Etat d'équilibre	$(1 - \alpha)n_o$	$\frac{\alpha}{2}n_o$	$\frac{3\alpha}{2}n_o$	$(1 + \alpha)n_o$

La constante d'équilibre s'exprime ainsi :

$$\begin{aligned}K^\circ &= \frac{\left(\frac{3\alpha}{2}n_o\right)^3 \times \left(\frac{\alpha}{2}n_o\right)}{\left(\frac{(1-\alpha)n_o}{(1+\alpha)n_o}\right)^2} \\ &= \frac{27 \times \alpha^3}{16 \times (1 - \alpha^2)^2}\end{aligned}$$

II.A.5.b) On applique la loi d'action des masses :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) &= -RT \ln K^\circ(298 \text{ K}) \\ \Rightarrow K^\circ(298 \text{ K}) &= 1,6 \times 10^{-6} \\ \Rightarrow \alpha(298 \text{ K}) &= 3,1 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

On établit de la même façon la valeur de α pour une température de 500 K :

$$\Rightarrow \alpha(500 \text{ K}) = 0,80$$

On constate donc que plus la température augmente, plus le coefficient de dissociation augmente également, ce qui est encore avec le caractère endothermique de la réaction :