

DS7 - Chimie (2 heures)

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront dans une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. Les candidats soigneront leur copie en conséquence. En particulier, les expressions littérales et les résultats des applications numériques seront **encadrés**. On changera de page pour un nouveau problème et on respectera les notations de l'énoncé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Sujet à rendre, calculatrice interdite.

Nom :

I Cours

1. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ dont le produit de solubilité est défini via $pK_s = 32$, dans une solution contenant initialement des ions aluminium Al^{3+} à la concentration $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle on verse progressivement de la soude.
2. Dresser l'ébauche du diagramme potentiel pH simplifié du chlore, qui tient compte des espèces Cl^- , Cl_2 , HClO et ClO^- .
3. Définir puis établir l'expression du temps de demi-réaction dans le cas d'un ordre 1.
4. Soit la réaction $A \rightarrow B$, établir l'expression de la concentration de A dans le cas d'un ordre 2.
5. Établir la structure de Lewis des ions sulfites SO_3^{2-} .

II Diagramme potentiel-pH de l'azote

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux substances ions nitrates $\text{NO}_3^-(aq)$, acide nitreux $\text{HNO}_2(aq)$, ions nitrites $\text{NO}_2^-(aq)$ et monoxyde d'azote $\text{NO}(g)$. La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration de 1 mol.L^{-1} pour chaque espèce en solution, et pour les gaz, à la pression standard de référence $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

6. En vous aidant de la valeur de pK_A de l'acide nitrique HNO_3 , expliquer pourquoi cette espèce n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH. Ecrire l'équation de dissolution de cet acide en solution aqueuse.
7. Ecrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples $\text{NO}_3^-(aq)/\text{HNO}_2(aq)$ et $\text{HNO}_2(aq)/\text{NO}(g)$.
8. Que peut-on dire de la stabilité de HNO_2 ? Ecrire l'équation correspondante et nommer la réaction.
9. Donner les degrés d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. A l'aide d'un schéma présentant en ordonnée le degré d'oxydation et en abscisse les valeurs de pH , indiquer les domaines de prédominance ou de stabilité des différentes espèces de l'azote.
10. On fournit ci-dessous un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Reporter le diagramme sur votre copie en indiquant la correspondance entre les espèces chimiques $\text{NO}(g)$, $\text{NO}_3^-(aq)$ et $\text{NO}_2^-(aq)$ et les zones *I*, *II* et *III*.
11. Quel couple redox faut-il prendre en compte pour tracer la ligne frontière séparant les domaines de *I* et *III* ? Donner l'équation de la ligne frontière en fonction des valeurs de pH et du potentiel standard du couple redox considéré.
12. Prévoir le comportement d'une lame de cuivre de 12,7 g plongée dans 300 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration $c = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$: écrire une équation pour la réaction qui a lieu. Quelle est la quantité de matière initiale de chaque réactif ? En déduire le réactif limitant.
13. Calculer l'avancement de la réaction ainsi que les quantités de matière des espèces à l'issue de la réaction.
14. Quelle est la formule du gaz formé ? Indiquer la relation entre la quantité de matière de gaz formé et le volume de gaz produit.
15. Calculer la charge transférée lors de la réaction.

III Teneur en élément azote d'un engrais

L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(s)$. Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse de l'élément azote N est de 34,4 %.

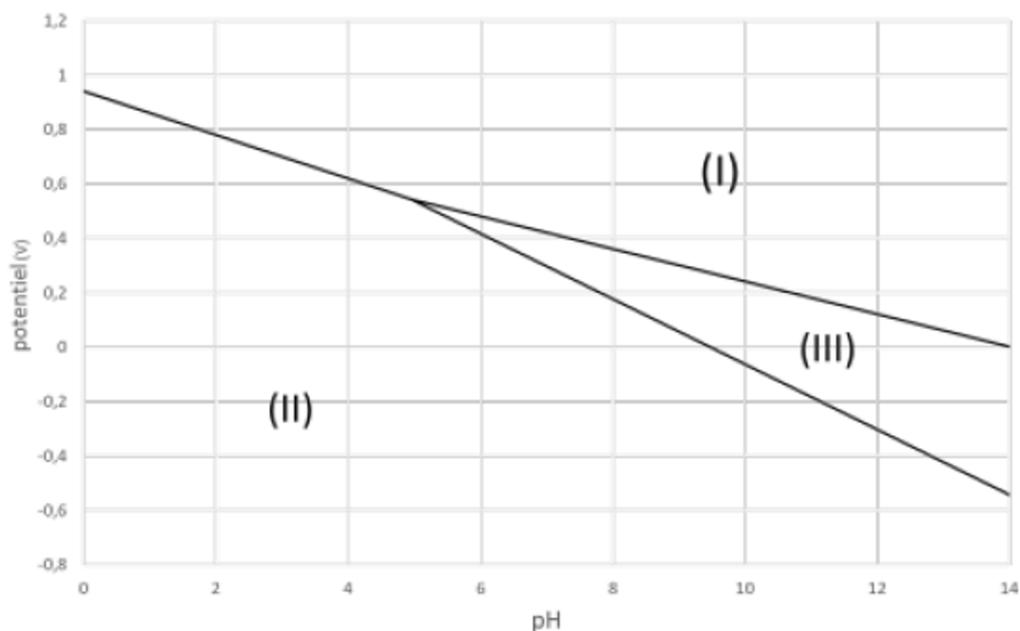


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH

Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium $NH_4^+(aq)$ présents dans l'engrais en introduisant dans un bécher $V_1 = 10,0$ mL d'une solution préparée en dissolvant 6,00 g d'engrais dans une fiole jaugée de $V_0 = 250$ mL. Cette solution est dosée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de concentration $c = 0,200$ mol.L⁻¹. A l'équivalence, le volume de soude ajouté V_E est de 14,0 mL.

16. Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Ecrire la réaction de dissolution correspondante.
17. L'ion ammonium $NH_4^+(aq)$ est-il un acide ou une base selon Brønsted ? Justifier la réponse.
18. Ecrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.
19. La figure ci-après représente la courbe $pH = f(V_{NaOH})$. Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées de ce point.

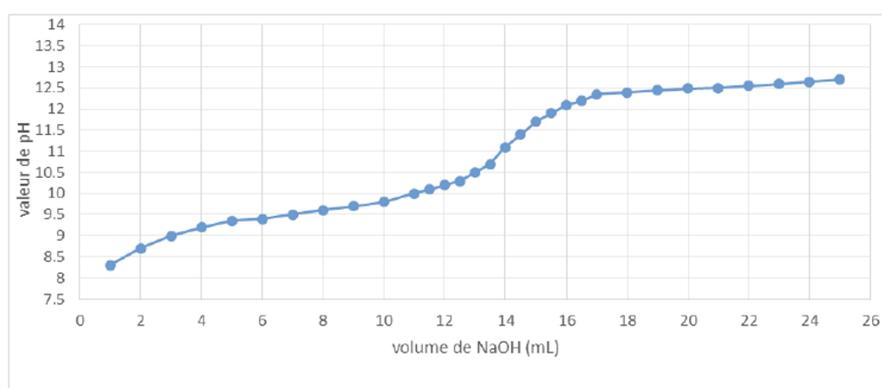


FIGURE 2 – Courbe du titrage

20. Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
21. Donner la formule littérale permettant de calculer la quantité de matière d'ions $NH_4^+(aq)$ dans la fiole jaugée en fonction des données. L'application numérique donne $7,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions $NH_4^+(aq)$. En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.

22. Calculer la masse d'azote (arrondie au gramme près) présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes ?

IV Pollution par les nitrates : dosage indirect des nitrates contenus dans une eau

Les nitrates ne sont dangereux pour la santé que s'ils sont en trop grande concentration dans l'eau. L'Organisation Mondiale de la Santé préconise, pour une personne, de ne pas consommer plus de 3,65 mg d'ions nitrate par kilogramme de masse corporelle et par jour. La législation française impose donc une teneur inférieure à 50 mg.L⁻¹ dans les eaux de consommation. Des analyses sont effectuées régulièrement pour vérifier la potabilité de l'eau, en particulier la teneur en ions nitrate.

Principe du dosage :

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès de sel de Mohr, de formule $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O(s)$, à un volume connu d'eau. Dans le sel de Mohr, le fer est à l'état d'oxydation +II. Les ions $Fe^{2+}(aq)$ en excès sont ensuite dosés par des ions permanganate $MnO_4^-(aq)$. La concentration en nitrate dans l'eau s'en déduit.

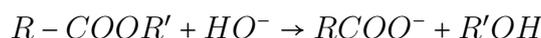
Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage, on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer, $V_0 = 50,0$ mL d'eau, puis 10 mL de solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 5 mol.L⁻¹ et $V_1 = 100,0$ mL d'une solution aqueuse de sel de Mohr de concentration molaire $c_1 = 1,00$ mmol.L⁻¹. Après 45 min de chauffage au bain-marie, on dose ensuite les ions $Fe^{2+}(aq)$ en excès à l'aide d'une solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration $c_2 = 3,00 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. On repère l'équivalence grâce au changement de couleur du mélange réactionnel, et on trouve un volume équivalent $V = 11,0$ mL pour l'eau analysée.

23. Ecrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction des couples $NO_3^-(aq)/NO(g)$ et $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.
24. En déduire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu dans l'erlenmeyer avant le dosage. Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale.
25. En déduire une relation entre la quantité de matière de Fe^{2+} restants présente dans l'erlenmeyer et les quantités de matière initiales des réactifs.
26. Ecrire la réaction du dosage des ions $Fe^{2+}(aq)$ par les ions permanganate.
27. Donner l'expression littérale permettant de calculer la quantité d'ions $NO_3^-(aq)$ présents dans l'échantillon d'eau. Le calcul donne $2,78 \cdot 10^{-5}$ moles d'ions $NO_3^-(aq)$.
28. Peut-on considérer que l'eau dosée soit considérée comme potable ?
29. Quel volume de cette eau un enfant de 35 kg peut-il boire par jour sans préjudices pour sa santé ?

V Cinétique d'une saponification

On étudie la saponification d'un ester $R - COOR'$:



Dans un litre d'eau thermostatée à 27 °C, on introduit sans variation de volume 10^{-2} mol d'hydroxyde de sodium et 10^{-2} mol d'ester. Au bout de 2 h, on constate qu'il ne reste que 25% des ions HO^- .

30. Établir la loi $x = [R'OH] = f(t)$ dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre deux (à ordres partiels entier).
31. Déduire la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Bon courage et bon travail ! ☺