

DS7C - Chimie (2 heures)

Éléments de correction

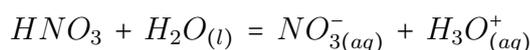
I Cours

1. Voir cours.
2. Voir cours.
3. Voir cours.
4. Voir cours.
5. Voir cours.

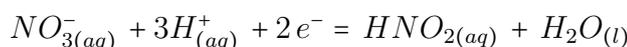
II Diagramme potentiel-pH de l'azote

d'après Banque PT 2020

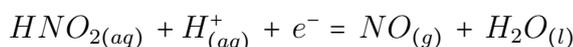
6. Le pK_A de l'acide nitrique est inférieur à 0, ce qui signifie qu'en solution aqueuse, c'est toujours la forme basique qui sera prédominante¹. L'équation de dissolution associée est la suivante



7. Les demi équations sont les suivantes



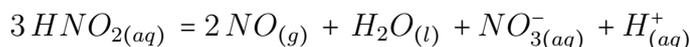
et



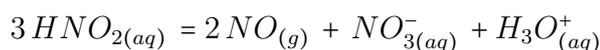
8. Dans les conditions indiquées dans l'énoncé, le potentiel des couples est égal au potentiel standard, donc $E^0(NO_3^-(aq)/HNO_2(aq)) = 0,94V$ et $E^0(HNO_2(aq)/NO(g)) = 0,99V$, ce qui signifie que les domaines de prédominance de $HNO_2(aq)$ sont disjoints. $HNO_2(aq)$ est donc instable en solution aqueuse et se dismute selon la réaction (en combinant les deux équations précédentes de manière à éliminer les électrons)



soit en simplifiant



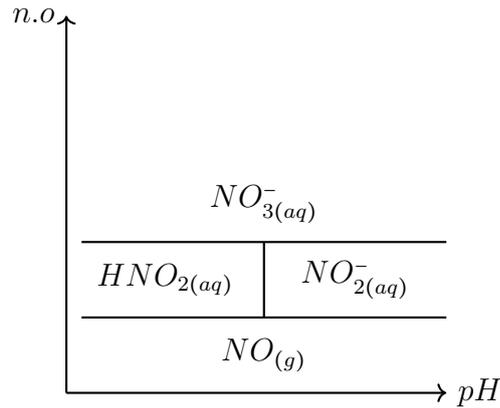
et en regroupant les protons avec l'eau



9. Les nombre d'oxydation de l'azote dans les différents édifices chimiques sont
 - +II dans $NO(g)$,
 - +III dans $HNO_2(aq)$ et $NO_2^-(aq)$,
 - +V dans $NO_3^-(aq)$.

1. On peut préciser que le pK_A est même inférieur à -1, ce qui signifie qu'on est effectivement exclusivement dans le domaine de prédominance de la base associée.

Le diagramme de situation est alors le suivant



en plaçant $HNO_{2(aq)}$ dans la région de pH faible puisque c'est l'acide conjugué de $NO_{2(aq)}^-$.

10. I : NO_3^- , II : NO , III : NO_2^-

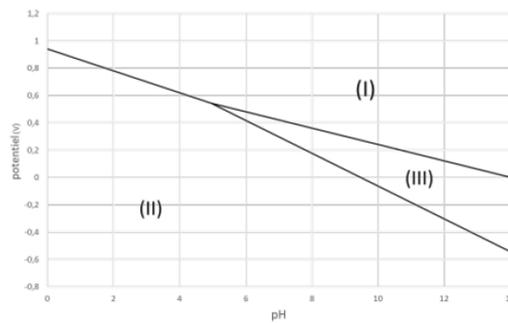
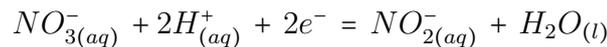


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH

11. D'après la question précédente, le couple à considérer est $NO_{3(aq)}^-/NO_{2(aq)}^-$. La demi équation du couple est la suivante :



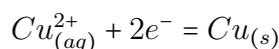
Le potentiel de Nernst de ce couple est

$$E(NO_{3(aq)}^-/NO_{2(aq)}^-) = E^0(NO_{3(aq)}^-/NO_{2(aq)}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[NO_3^-][H^+]^2}{[NO_2^-]} \right)$$

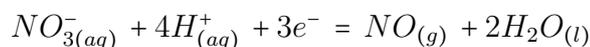
Compte tenu des conventions de tracé, les concentrations des espèces en solutions sont égales donc

$$E(NO_{3(aq)}^-/NO_{2(aq)}^-) = E^0(NO_{3(aq)}^-/NO_{2(aq)}^-) + 0,06 \log[H^+] = E^0(NO_{3(aq)}^-/NO_{2(aq)}^-) - 0,06 pH$$

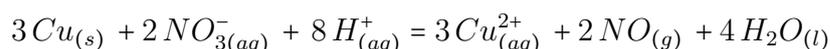
12. En solution aqueuse, l'acide nitrique est complètement dissocié car c'est un acide fort. Le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu vaut $0,34 V$ et est donc inférieur à celui du couple $NO_{3(aq)}^-/NO_{(g)}$. Les demi équations mises en jeu sont donc



et



La réaction qui se produit est donc la suivante :



Les quantités de matières initiales des différents réactifs sont

$$n_{Cu} = \frac{12,7}{63,5} = \frac{127}{635} \cdot 10^{-1} = 0,2 \text{ mol} \quad n_{NO_3^-} = n_{H^+} = 2 \cdot 0,3 = 0,6 \text{ mol}$$

On calcule l'avancement maximum correspondant à la disparition de chacun des réactifs :

— si le cuivre est le réactif limitant

$$n_{Cu} - 3\xi_{max} = 0 \Rightarrow \xi_{max} = \frac{n_{Cu}}{3} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

— si les ions nitrates sont le réactif limitant

$$n_{NO_3^-} - 2\xi_{max} = 0 \Rightarrow \xi_{max} = \frac{n_{NO_3^-}}{2} = 3 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

— si les ions hydroxyde sont le réactif limitant

$$n_{H^+} - 8\xi_{max} = 0 \Rightarrow \xi_{max} = \frac{n_{H^+}}{8} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le cuivre est donc le réactif limitant et $\xi_{max} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

- 13.** Compte tenu de la question précédente, $\xi_{max} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Le cuivre a totalement disparu. Concernant les autres espèces

$$n_{H^+}^f = 0,6 - 8 \cdot 6,7 \cdot 10^{-2} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{NO_3^-}^f = 0,6 - 2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-2} = 4,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n_{Cu^{2+}}^f = 3 \cdot 6,7 \cdot 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n_{NO(g)}^f = 2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-2} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

- 14.** Le gaz formé est du monoxyde d'azote de formule brute NO . La relation entre la quantité de matière et le volume du gaz formé, si celui-ci est parfait est

$$V = \frac{nRT}{P}$$

- 15.** Le nombre d'électrons échangés lors de la réaction dont on a donné l'équation bilan plus haut est égal à 6. On a donc échangé $n_e = 6 \cdot 6,7 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ d'électrons. La charge totale échangée vaut alors

$$Q = n_e \mathcal{F} = 4 \cdot 10^{-1} \cdot 96500 \simeq 4 \cdot 10^3 \text{ C}$$

III Teneur en élément azote d'un engrais

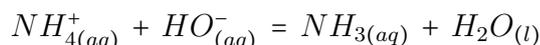
d'après Banque PT 2020

- 16.** La réaction de dissolution dans l'eau est la suivante



2. Compte tenu des nombres stoechiométriques et des quantités initiales de réactifs, je ne vois pas comment faire cette question autrement, ce qui répond en même temps à la question suivante

17. L'ion ammonium est un acide de Brønsted car il est susceptible de libérer un proton H^+ pour donner l'ammoniac.
18. L'équation du titrage est la suivante



19. On peut utiliser la méthode des tangentes, même si elle est difficile à appliquer ici : on trace deux tangentes à la courbe en bas et en haut du saut de pH , parallèles entre elles, on trace le segment reliant les deux droites et étant perpendiculaire à ces deux droites, puis la médiatrice de ce segment. L'intersection de la médiatrice avec la courbe $pH = f(V)$ donne l'équivalence. Graphiquement on retrouve $V_E \simeq 14 \text{ mL}$ de l'énoncé³.

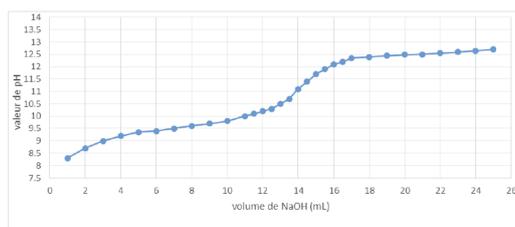


FIGURE 2 – Courbe du titrage

20. A l'équivalence, les réactifs sont tous les deux réactifs limitants, donc il n'y a pas d'ion ammonium et d'ions hydroxyde en solution. On a par contre de l'ammoniac NH_3 et des ions spectateurs NO_3^- et Na^+ , ainsi que des molécules d'eau.

A l'équivalence, la concentration de la base du couple est forcément supérieure à celle de l'acide du couple puisque les ions ammonium ont totalement disparu, donc $pH > pK_A$. Comme $pK_A = 9,6$, la solution est basique.

21. A l'équivalence, les réactifs sont tous les deux réactifs limitants, donc la quantité de matière en ions ammonium dans le bécher est égale à l'avancement de la réaction à l'équivalence

$$n(NH_4^+) = \xi_E$$

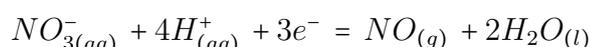
La quantité de matière contenue dans la fiole est 25 fois plus grande, donc $n_{fiole}(NH_4^+) = 25\xi_E$.

22. Chaque mole de nitrate d'ammonium contient deux moles d'élément azote, donc $n(N) = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$. Compte tenu de la masse molaire de l'azote, la masse d'azote dans l'échantillon de 6 g vaut alors $m(N) = 14 \cdot 1,4 \cdot 10^{-1} = 1,96 \text{ g}$ d'azote. Le pourcentage en masse d'azote est donc de l'ordre de 33 % ce qui correspond, probablement aux incertitudes de mesure près, à l'indication du fabricant.

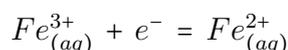
IV Pollution par les nitrates : dosage indirect des nitrates contenus dans une eau

d'après Banque PT 2020

23. Les demi équations sont les suivantes

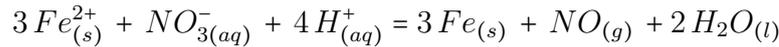


et



3. La courbe est ici assez difficile à utiliser compte tenu de la faible hauteur du saut de pH , l'incertitude sur V_{eq} est donc relativement importante

24. La réaction est alors



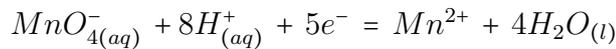
25. Dans la réaction entre les ions fer et les ions nitrates, les ions fer sont en excès. En notant n_{rest} la quantité de matière d'ions fer II restante après réaction avec les ions nitrates, n_{tot} la quantité totale d'ions fer II versée et n_{cons} la quantité de matière d'ions fer II consommée par la réaction avec les ions nitrates, on a $n_{tot} = n_{rest} + n_{cons}$. D'après le tableau d'avancement, comme les ions nitrates sont réactif limitant, on a

$$n_{NO_3^-}^i = \xi_{max} \quad n_{cons} = 3\xi_{max}$$

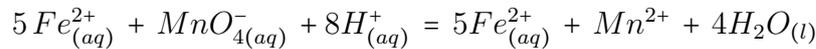
donc

$$n_{rest} = n_{tot} - n_{cons} = n^i(Fe^{2+}) - 3n_{NO_3^-}^i$$

26. La demi équation du couple contenant le permanganate est la suivante



L'équation de la réaction avec les ions fer II est donc



27. A l'équivalence du titrage, on a la relation suivante $n(MnO_4^-) = 5n_{rest}$ donc

$$3n_{NO_3^-}^i = n^i(Fe^{2+}) - \frac{n(MnO_4^-)}{5} \Rightarrow n_{NO_3^-}^i = \frac{n^i(Fe^{2+})}{3} - \frac{n(MnO_4^-)}{15}$$

28. La quantité d'ions nitrate est celle trouvée dans 50 mL, la concentration molaire vaut donc $[NO_3^-] = 20 \cdot 2,78 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ soit une concentration massique

$$c_m(NO_3^-) = 5,56 \cdot 10^{-4} \cdot (14 + 16 \cdot 3) = 5,56 \cdot 10^{-4} \cdot 62 \simeq 3,6 \cdot 10^{-2} g \cdot L^{-1}$$

soit $36 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ qui effectivement est en dessous des normes.

29. Un enfant de 35 kg peut absorber à la limite, par jour une masse de nitrate $m = 3,65 \cdot 35 \simeq 120 \text{ mg}$. Il faudrait donc boire environ 4 L d'eau pour arriver à la limite.

V Cinétique d'une saponification

30. Méthode du mélange stoechiométrique, $[RCOOR'] = [HO^-] = 0,01 - x$. Voir cours pour un ordre global de 2 on arrive à $\frac{1}{0,01-x} = \frac{1}{0,01} + kt$. Établir la loi $x = [R'OH] = f(t)$ dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre deux (à ordres partiels entier).

31. A $t = 2 \text{ h}$, on a $[HO^-] = 0,25 \times 0,01$ (il reste 25 % donc 75 % ont été consommés). On trouve $k = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Et $t_{1/2} = 2398 \text{ s} \approx 40 \text{ min}$.

Bon courage et bon travail ! ☺