Corrigé_ Epreuve B - Chimie

Chimie de l'azote : quelques applications

I - Diagrammes potentiel-pH

Q1. Schéma de Lewis pour NO :

Nombre d'électrons de valence : $N_v = N_v(N) + N_v(O) = 5 + 6 = 11$

Nombre de doublets : $N_{doublets} = \frac{N_v}{2} = 5 + 1e^-$ célibataire.

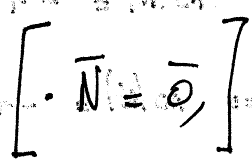
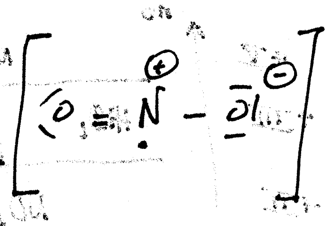


Schéma de Lewis pour NO_2 :

$N_v = 2 \times N_v(O) + N_v(N) = 12 + 5 = 17 \Rightarrow N_{doublets} = \frac{17}{2} = 8$ doublets et 1 e⁻ célibataire.



Q2. Diagramme de prédominance pour HNO_3 :

$$HNO_3 \quad \underset{-1{,}37}{|} \quad NO_3^- \longrightarrow pH$$

Ainsi, HNO_3 prédomine pour des $pH < -1{,}37$, ce qui n'est pas envisageable en solution aqueuse : elle n'intervient donc pas dans le tracé.

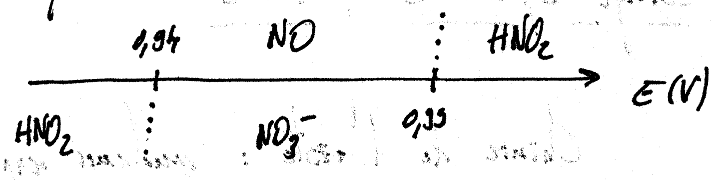
En solution aqueuse, on a donc : $\left[HNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NO^-_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}\right]$

Q3. Deux équations électroniques :

$\left[NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O\right]$ et $\left[HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O\right]$

Q4. On remarque d'abord que HNO_2 est un amphotère redox.

Diagramme de prédominance de HNO_2 :



Les domaines de HNO_2 sont disjoints : ainsi, il se dismute selon l'équation suivante :

$$HNO_2 + H_2O = NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$$

$$(HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O) \times 2$$

$$\boxed{3HNO_{2\,(aq)} = 2NO_{(g)} + NO^-_{3\,(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

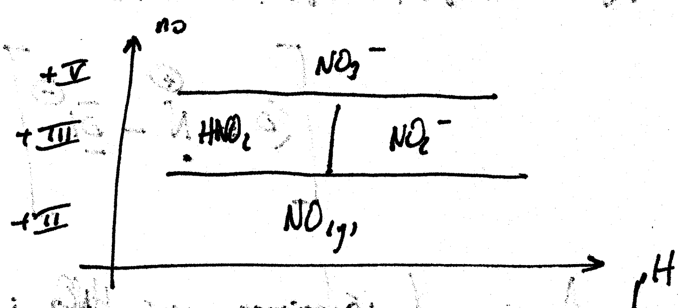
Q5. Dans NO_3^-, $no(N) + 3no(O) = -1 \Rightarrow no(N) = -1+6 = +\text{V}$

Dans HNO_2, $no(N) + no(H) + 2no(O) = 0 \Rightarrow no(N) = -1+4 = +\text{III}$

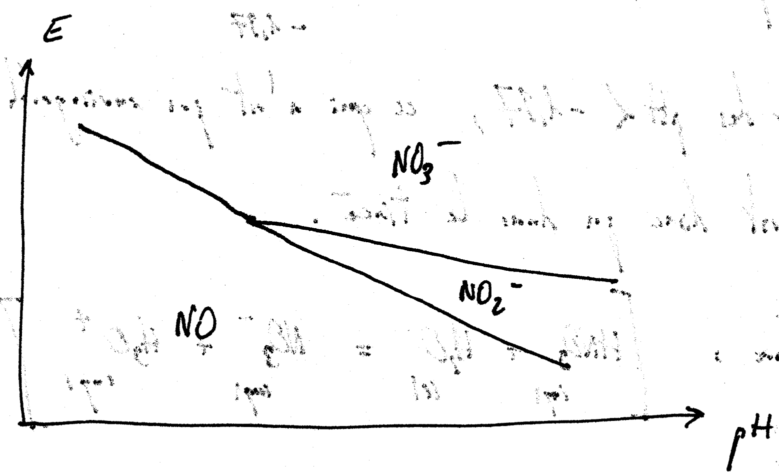
Dans NO_2^-, $no(N) + 2no(O) = -1 \Rightarrow no(N) = -1+4 = +\text{III}$

Dans NO, $no(N) + no(O) = 0 \Rightarrow no(N) = +\text{II}$

On en déduit le diagramme simplifié suivant :



Q6.



Q7. Frontière séparant (I) et (III) : entre NO_2^- et NO_3^-.

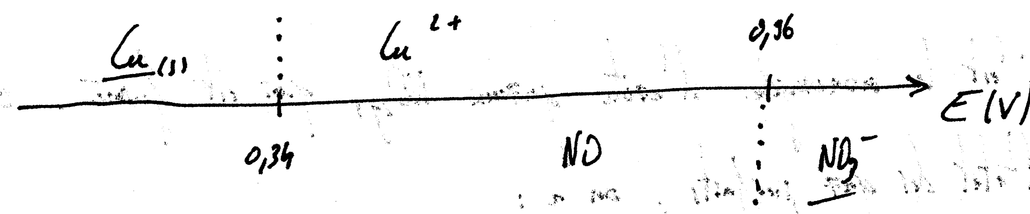
L'équation de cette ligne frontière est donnée par la formule de Nernst :

$$E_{I/III} = E^\circ(NO_3^-/NO_2^-) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[NO_3^-][H^+]^2}{C^{\circ 2}[NO_2^-]}\right)$$

(avec la demi-équation électronique correspondante $NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O$)

Ainsi, $\boxed{E_{I/III} = E^\circ(NO_3^-/NO_2^-) - 0{,}06\,pH}$ car $[NO_3^-] = [NO_2^-] = c^\circ$.

Q8. Acide nitrique complètement dissocié en solution aqueuse au profit de NO_3^-.



C'est donc NO_3^- qui réagit avec $Cu_{(s)}$ selon l'équation de réaction :

$$(NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O) \times 2$$

$$(Cu_{(s)} = Cu^{2+} + 2e^-) \times 3$$

$$\boxed{3\,Cu_{(s)} + 2NO_3^- + 8H^+ = 3\,Cu^{2+} + 2NO_{(g)} + 4H_2O_{(l)}}$$

Pour connaître le réactif limitant, on calcule les quantités de matière initiales :

$$\begin{cases} n_{Cu,i} = \dfrac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \dfrac{12{,}7}{63{,}5} \simeq \underline{0{,}2\ mol} \\ n_{NO_3^-,i} = c V_0 = 2 \times 0{,}300 = \underline{0{,}6\ mol} \end{cases}$$

Si $Cu_{(s)}$ est limitant : $n_{Cu,i} - 3\xi_{max} = 0 \Rightarrow \xi_{max} = \frac{n_{Cu,i}}{3} = 6,7 \times 10^{-2}$ mol

Si NO_3^- est limitant : $n_{NO_3^-,i} - 2\xi_{max} = 0 \Rightarrow \xi_{max} = \frac{n_{NO_3^-,i}}{2} = 0,3$ mol.

$\Rightarrow$ C'est donc le cuivre solide $Cu_{(s)}$ qui est limitant.

Q9. À l'issue de la réaction, avec $\left[\xi_{max} = 6,7 \times 10^{-2}\text{ mol}\right]$:

$$\begin{cases} n_{Cu_{(s)}} = 0 \\ n_{NO_3^-} = 0,6 - 2 \times 0,67 \times 10^{-2} \simeq 0,47\text{ mol} \\ n_{Cu^{2+}} = 3 \times 6,7 \times 10^{-2} \simeq 0,20\text{ mol} \\ n_{NO} = 2 \times 6,7 \times 10^{-2} \simeq 0,13\text{ mol} \end{cases}$$

Q10. C'est le monoxyde d'azote gazeux $NO_{(g)}$ qui est formé. Grâce à l'équation d'état des gaz parfaits, on a :

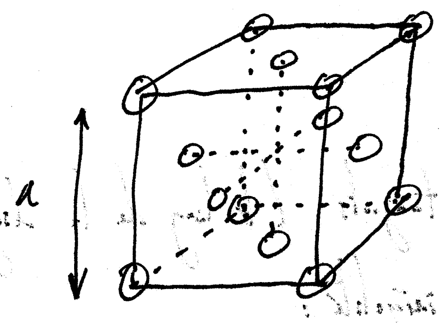
$$\left[V = \frac{n_{NO} RT}{P}\right]$$

Q11. Nombre d'électrons échangés lors de la réaction : $n = 6$.

Ainsi, la charge transférée s'écrit : $Q = n\mathcal{F}\xi_{max}$

soit : $\left[Q \simeq 0,4 \times 96500 \simeq 4 \times 10^3\,C.\right]$

II – Nitrure de titane

q12. 

- Maille du réseau cubique à faces centrées.

Les motifs se situent aux sommets de la maille ainsi qu'au centre de chaque face.

→ Les sites octaédriques se situent au centre de chaque arête de la maille (12) ainsi qu'au centre du cube (1).

En propre, la maille compte donc $N_0 = 1 + \frac{12}{4} = 4$ sites octaédriques.

q13. Nombre de motifs : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ motifs par maille.

Coordinence Ti : 12 (plus proches voisins à une distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$)

Coordinence N : 12 (plus proches voisins à une distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$)

q14. La masse volumique du nitrure de titane est donnée par :

$$\rho = \frac{4\left(M(Ti) + M(N)\right)}{N_A a^3}$$

En ordre de grandeur, $\rho \simeq \frac{4 \times (48 + 14) \times 10^{-3}}{6 \times 10^{23} \times (4{,}25 \times 10^{-10})^3}$

$$\simeq \frac{4 \times 60 \times 10^{-3}}{6 \times 10^{23} \times 60 \times 10^{-30}} \simeq \frac{2}{3} \times 10^{-3-23+30}$$

$$\simeq 0{,}6 \times 10^4 \text{ kg.m}^{-3}$$

Donc $\boxed{\rho \simeq 6 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$

Q15. Il y a tangence entre un atome de titane et d'azote le long d'une arête.

Ainsi, $\left[a = 2R(Ti) + 2R(N) \right]$

(noté r_{Ti} dans l'énoncé)

Q16. Si les atomes de titane ne doivent pas être tangents (le long de la diagonale d'une face du cube), cela se traduit par l'inégalité :

$$\left[4 r_{Ti} \leq a\sqrt{2} \right] \text{ soit } \left[r_{Ti} \leq \frac{a\sqrt{2}}{4} \right]$$

Q17. Dans une maille cfc pure, le rayon r_0 du site octaédrique est tel que :

$$a = 2r_{Ti} + 2r_0$$

D'après la question précédente, on a donc, lorsque les atomes de titane sont tangents :

$$a = r_{Ti} \frac{4}{\sqrt{2}}$$

soit : $2r_{Ti} + 2r_0 = r_{Ti} \frac{4}{\sqrt{2}} \Rightarrow \left[r_0 = r_{Ti} \left(\sqrt{2} - 1\right) \right]$

Q18. D'après les données numériques, $r_0 \simeq 145\left(\sqrt{2}-1\right) \simeq 0{,}4 \times 145$

$\simeq \underline{60 \text{ pm}} < 65 \text{ pm}$.

→ Le rayon est trop faible pour y faire rentrer un atome d'azote : on peut ainsi supposer que le <u>modèle des sphères dures n'est pas suffisant</u> pour rendre compte de la structure cristallographique du nitrure de titane.

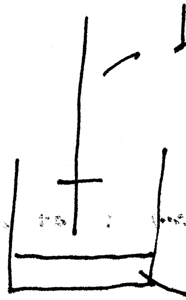
III - Traitement élément azote d'un engrais

Q19. Équation de dissolution : $NH_4NO_{3(s)} = NH_4^+{}_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$

Q20. L'ion ammonium NH_4^+ est un acide de Brönsted car il est susceptible de céder un proton H^+.

Q21. Schéma du titrage :

burette graduée contenant OH^- à la concentration $c = 0{,}200\ mol.L^{-1}$



solution titrée de NH_4^+ de volume $V_1 = 10{,}0\ mL$, à la concentration inconnue c_0.

Q22. Équation support du titrage : $NH_4^+ + HO^- = NH_3 + H_2O_{(l)}$ $(K°)$

La constante d'équilibre $K°$ s'écrit : $K° = \dfrac{[NH_3]_{eq} C°}{[HO^-]_{eq}[NH_4^+]_{eq}} \times \dfrac{[H^+]}{[H^+]} = \dfrac{K_A}{K_e}$

A.N : $K° = \dfrac{10^{-9,2}}{10^{-14}} = \underline{10^{4,8}} \gg 1$: la réaction est bien quasi-totale.

Q23. On peut utiliser la méthode des tangentes : on trace deux tangentes à la courbe en bas et en haut du saut de pH, parallèles entre elles, puis on trace le segment reliant ces deux droites et étant perpendiculaire à ces droites.

L'intersection de la médiatrice de ce segment avec la courbe $pH = f(V)$ donne le point équivalent. On lit ici : $\boxed{V_{eq} = 14\ mL}$ et $\boxed{pH_{eq} = 11{,}1}$

Q24. À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants simultanément : il y a donc dans la solution des $\underline{NH_3}$, $\underline{NO_3^-}$ et $\underline{Na^+}$, ces deux derniers étant spectateurs.

À l'équivalence, $[NH_3] \gg [NH_4^+]$, donc $pH > pK_A = 9,6$: la solution est donc basique.

Q25. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Ainsi, $n_{NH_4^+} = n_{HO^-} \iff \boxed{n_{NH_4^+} = cV_{eq}}$

Or, la solution titrée est 25 x moins concentrée que l'engrais : on a donc

$$\boxed{n_{NH_4^+, \text{fiole}} = 25cV_{eq}}$$

Q26. A.N : $n_{NH_4^+, \text{fiole}} = 25 \times 0,2 \times 14 \times 10^{-3} = 7,0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \rightarrow \underline{OK}$ $\boxed{n_{NH_4NO_3} = n_{NH_4^+, \text{fiole}} = 7,0 \times 10^{-2}\ \text{mol}}$

La masse d'azote m_N dans l'échantillon est donnée par :

$$m_N = n_N \times M_N \underset{\text{2 atomes d'azote}}{=} 2M_N\, n_{NH_4NO_3}$$

A.N : $m_N = 2 \times 14,0 \times 7,0 \times 10^{-2} \simeq 2,0\ g$

Le pourcentage en masse vaut donc : $\%_N = \frac{2,0}{6,0} \times 100 \simeq \underline{33\ \%}$.

Les indications du fabricant semblent donc correctes, compte-tenu des erreurs commises au niveau des mesures.

IV - Pollution par les nitrates

Q27. Demi-équations électroniques :

$$\boxed{NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}} \quad \text{et} \quad \boxed{Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}}$$

Q28. On somme les demi-équations précédentes en multipliant celle de Fe^{2+}/Fe^{3+} par 3 :

$$\boxed{3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ = 3Fe^{3+} + NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}}$$

Q29. On a, comme NO_3^- est le réactif limitant :

$$\boxed{n_{Fe^{2+}, \text{restant}} = \underbrace{n_{Fe^{2+}, i}}_{= c_1 V_1} - \underbrace{n_{Fe^{2+}, \text{réagi}}}_{3NO_3^-, i}}$$

Q30. Lors du titrage, les ions Fe^{2+} réagissent avec les ions MnO_4^-. Les demi-équations électroniques s'écrivent :

$$(Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-) \times 5$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\boxed{MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O}$$

Q31. À l'équivalence, MnO_4^- et Fe^{2+} ont été introduits dans les proportions stoechiométriques

$$n_{Fe^{2+}, \text{dosé}} = 5 n_{MnO_4^-, éq} = 5 c_2 V_{éq}$$

or, d'après **Q29**, $n_{Fe^{2+}, \text{dosé}} = c_1 V_1 - 3 n_{NO_3^-, i}$

d'où $\boxed{n_{NO_3^-,i} = \dfrac{c_1V_1 - 5c_2V_{eq}}{3}}$

Q32. A.N : $n_{NO_3^-,i} = 2{,}78 \times 10^{-5}$ mol.

La concentration massique en ions nitrate s'écrit donc :

$$C_{M,NO_3^-} = [NO_3^-] \times M_{NO_3^-} = \frac{n_{NO_3^-,i}}{V_0} \times M_{NO_3^-}$$

A.N : $C_{M,NO_3^-} \simeq \dfrac{2{,}78 \times 10^{-5}}{50{,}0 \times 10^{-3}} \times 62{,}0 \simeq 0{,}06 \times 10^{-2} \times 60$

$\simeq 36$ mg.L^{-1} < 50 mg.L^{-1}

L'eau est donc bien potable.

Q33. Le volume d'eau qu'un enfant peut boire sans préjudice est donné par :

$$V_{max} = \frac{m_{NO_3^-,max}}{C_{M,NO_3^-}} \quad \text{avec } m_{NO_3^-,max} = 35 \times 3{,}65 \times 10^{-3} \simeq 1{,}3 \times 10^{-1}\ g$$

donc $V_{max} = \dfrac{0{,}13}{36{,}5 \times 10^{-3}} \simeq \underline{3{,}7\ L}$.