

Épreuve B - Chimie

Durée : 2 heures

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

**Le sujet comporte 6 pages. Les données sont regroupées en début d'énoncé.
L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.**

AVERTISSEMENT

La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

★ ★ ★

Données :

● Constantes d'acidité :

$$pK_a(\text{HNO}_{3(\text{aq})}/\text{NO}_{3(\text{aq})}^-) = -1,37$$

$$pK_a(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{2(\text{aq})}^-) = 3,3$$

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_{3(\text{aq})}) = 9,2$$

$$pK_e = 14$$

● Potentiels standards :

$$E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{HNO}_{2(\text{aq})}) = 0,94 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,96 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,99 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}) = 1,5 \text{ V}$$

● Masses molaires :

$$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Ti}) = 48,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

● Données thermodynamiques :

Volume molaire d'un gaz parfait :

$$V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Constante de Faraday :

$$\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Constante des gaz parfaits :

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

● Données cristallographiques :

Paramètre de maille nitrure de titane :

$$a = 425 \text{ pm}$$

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$r(\text{Ti}) = 145 \text{ pm}$$

$$\sqrt{2} - 1 \approx 0,414$$

● Tableau périodique des éléments et électronégativité sur l'échelle de Pauling :

H 2.1																He ---	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne ---
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar ---
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn ---
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-No 1.1-1.7															

Chimie de l'azote : quelques applications

Tiré de Banque PT 2020

I - Diagramme potentiel-pH

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux substances ions nitrates NO_3^- , acide nitreux HNO_2 , ions nitrites NO_2^- et monoxyde d'azote NO . La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour chaque espèce en solution, et pour les gaz, à la pression standard de référence $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

- Q1.** Proposer une représentation de Lewis de NO et NO_2 sachant qu'aucune d'entre elles ne fait intervenir de liaison O-O.
- Q2.** En vous aidant de la valeur de $\text{p}K_a$ de l'acide nitrique HNO_3 , expliquer pourquoi cette espèce n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH. Écrire l'équation de dissolution de cet acide en solution aqueuse.
- Q3.** Écrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ et HNO_2/NO .
- Q4.** Que peut-on dire de la stabilité de HNO_2 ? Écrire l'équation correspondante et nommer la réaction.
- Q5.** Donner les nombres d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. À l'aide d'un schéma simplifié 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.
- Q6.** On fournit figure 1 un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Reporter le diagramme sur votre copie en indiquant la correspondance entre les espèces chimiques NO , NO_3^- et NO_2^- et les zones I, II et III.

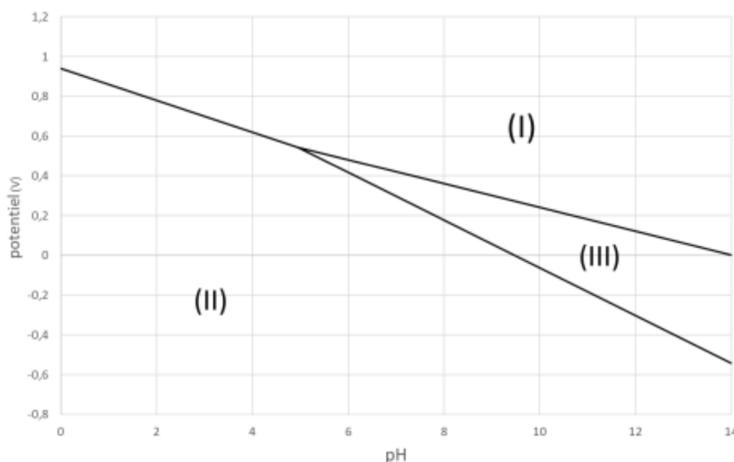


Figure 1: Diagramme E-pH muet de l'azote

- Q7.** Quel couple redox faut-il prendre en compte pour tracer la ligne frontière séparant les domaines I et III ? Donner l'équation de la ligne frontière en fonction des valeurs de pH et du potentiel standard du couple redox-consideré.
- Q8.** Prévoir le comportement d'une lame de cuivre de 12,7 g plongée dans 300 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration $c = 2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: écrire une équation pour la réaction qui a lieu. Quelle est la quantité de matière initiale de chaque réactif ? En déduire le réactif limitant.

- Q9.** Calculer l'avancement de la réaction ainsi que les quantités de matière des espèces à l'issue de la réaction.
- Q10.** Quelle est la formule du gaz formé ? Indiquer la relation entre la quantité de matière de gaz formé et le volume de gaz produit.
- Q11.** Calculer la charge transférée lors de la réaction.

II - Nitrure de titane

Le nitrure de titane présente une dureté dépassant celle de la plupart des matériaux métallique et a une température de fusion très élevée (environ 3000°C). Ces remarquables propriétés physiques sont contrebalancées par sa fragilité, ce qui conduit à l'employer principalement comme film de revêtement. Ce composé présente une structure cristalline dans laquelle les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, les atomes d'azote occupant tous les sites interstitiels octaédriques de la structure.

- Q12.** Représenter en perspective la maille du réseau métallique. Vous indiquerez et décrirez précisément la localisation et le nombre de sites octaédriques.
- Q13.** Déterminer le nombre de motifs par maille, ainsi que la coordinence du titane et de l'azote.
- Q14.** Donner un ordre de grandeur de la masse volumique du nitrure de titane.
- Q15.** Écrire la relation de tangence entre le métal et l'azote.
- Q16.** En considérant que les atomes de titane ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon r_{Ti} des atomes métalliques.
- Q17.** Indiquer la relation entre la taille du site octaédrique et r_{Ti} le rayon de l'atome métallique dans une maille cubique à face centrée de titane pur de paramètre de maille a .
- Q18.** Le rayon de l'atome d'azote est de 65 pm. Que pouvez-vous en conclure ?

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 $NH_4NO_3(s)$. 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%.

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. À l'équivalence, le volume de soude ajouté V_E est de 14,0 mL.

- Q19.** Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Écrire la réaction de dissolution correspondante.
- Q20.** L'ion ammonium $NH_4^+(aq)$ est-il un acide ou une base selon Brønsted ? Justifier la réponse.
- Q21.** Réaliser un schéma du titrage.
- Q22.** Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage. Justifier qu'elle puisse effectivement servir de réaction support.
- Q23.** La figure 2 ci-après représente la courbe $pH = f(V_{NaOH})$. Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées ce point.

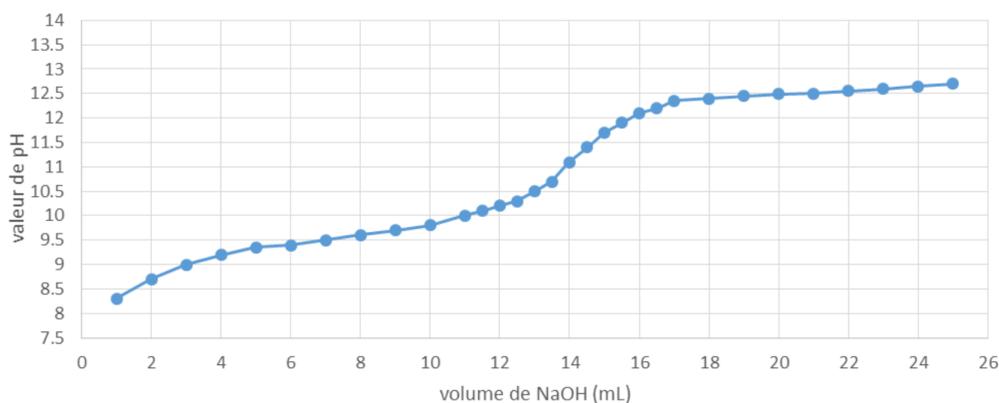


Figure 2: Tracé du pH en fonction du volume de soude versé

- Q24.** Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
- Q25.** Donner la formule littérale permettant de calculer la quantité de matière d'ions NH_4^+ dans la fiole jaugée en fonction des données.
- Q26.** L'application numérique donne $7,00 \times 10^{-2}$ mol. 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

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 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les eaux de consommation. Des analyses sont effectuées régulièrement pour vérifier la potabilité de l'eau, en particulier la teneur en ions nitrates.

Principe du dosage :

- Lors du dosage indirect, on ajoute un excès de sel de Mohr, de formule $(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}_{(s)})$, à un volume connu d'eau. Dans le sel de Mohr, le fer est à l'état d'oxydation +II.
- Les ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ en excès sont ensuite dosés par des ions permanganate $\text{MnO}_{4(aq)}^-$. 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, $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'eau, puis 10 mL de solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sel de Mohr de concentration molaire $c_1 = 1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Après 45 min de chauffage au bain-marie, on dose ensuite les ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ en excès à l'aide d'une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration $c_2 = 3,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On repère l'équivalence grâce au changement de couleur du mélange réactionnel, et on trouve un volume équivalent $V = 11,0 \text{ mL}$ pour l'eau analysée.

- Q27.** Écrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction des couples $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{NO}_{(\text{g})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.
- Q28.** 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.
- Q29.** En déduire une relation entre la quantité de matière de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ restants présente dans l'erlenmeyer et les quantités de matière initiales des réactifs.
- Q30.** Écrire la réaction du dosage des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ par les ions permanganates.
- Q31.** Donner l'expression littérale permettant de calculer la quantité d'ions $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ présents dans l'échantillon d'eau. Le calcul donne $2,78 \times 10^{-5}$ moles d'ions $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$.
- Q32.** Peut-on considérer que l'eau dosée soit considérée comme potable ?
- Q33.** Quel volume de cette eau un enfant de 35 kg peut-il boire par jour sans préjudices pour sa santé ?

- Fin de l'épreuve -