

CCB – Chimie

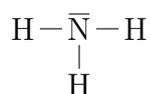
Correction

Exercice 1 – Chimie de l'azote

1. On a

carbone $Z = 6 : 1s^2 2s^2 2p^2$ et azote $Z = 7 : 1s^2 2s^2 2p^3$

2. L'azote possède 5 électrons de valence et l'hydrogène 1 électron de valence. Il faut donc répartir 8 électrons, soit 4 doublets pour l'ammoniac. En respectant les règles de l'octet pour l'azote et du duet pour l'hydrogène, on obtient



3. La géométrie est **pyramidale à base triangulaire**.
4. L'azote est plus électronégatif que l'hydrogène. Compte tenu de la géométrie de la molécule, les moments dipolaires de chaque liaison N–H ne se compensent pas. Le moment dipolaire est dirigé de l'azote vers les hydrogènes.
5. Ils appartiennent tous à la **15^{ème} colonne**.

Élément	Famille	Période	Z
N	5	2	7
P	5	3	15
As	5	4	33
Sb	5	5	51

6. L'électronégativité diminue au sein d'une même famille quand on descend dans la classification périodique. On a donc

$$\chi(\text{N}) > \chi(\text{P}) > \chi(\text{As}) > \chi(\text{Sb}).$$

7. Toutes les molécules sont a priori polaires. On peut cependant supposer

$$\mu(\text{SbH}_3) < \mu(\text{AsH}_3) < \mu(\text{PH}_3) < \mu(\text{NH}_3)$$

compte tenu des différences d'électronégativité entre H et l'atome central qui décroissent quand on descend dans la classification périodique. L'intensité des interactions de Keesom décroît de NH_3 vers SbH_3 . (En réalité seule l'ammoniac est polaire.)

Les interactions de Debye sont difficiles à comparer car leur intensité dépend à la fois du moment dipolaire de la molécule et de sa polarisabilité, qui varient dans des sens contraires.

Cependant l'intensité des interactions de London augmente avec la polarisabilité de la molécule, donc son volume qui dépend de la taille de l'atome central. Puisque la taille de l'atome augmente en descendant dans la classification périodique, l'intensité des interactions de London augmente de NH_3 vers SbH_3 . Les interactions de London sont plus

fortes que celle de Keesom, ce qui explique l'augmentation de la température d'ébullition de PH_3 vers SbH_3 .

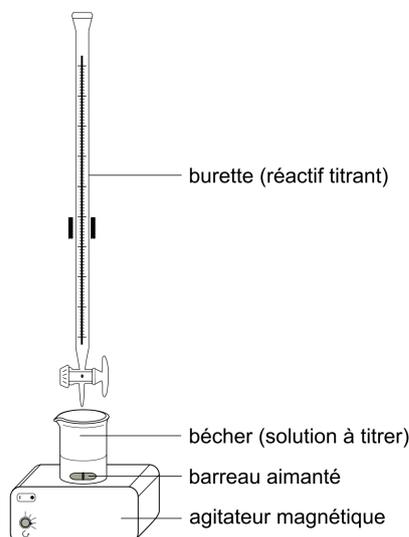
L'anomalie observée pour l'ammoniac s'explique par la possibilité qu'à cette molécule de former des liaisons hydrogène.

- La solubilité de l'ammoniac dans l'eau est élevée, ce qui s'explique car l'eau est un solvant polaire protique, tout comme la molécule d'ammoniac.
- On a

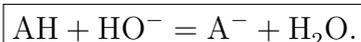


Exercice 2 – Analyse physico-chimique des acides d'un vin

- Schéma du montage (la sonde pH-métrique n'est pas représentée).



- Les pK_a des différents acides sont tous très proches et voisins de 4, avec un écart inférieur à 4, ce qui est insuffisant pour donner lieu à des sauts de pH individuels.
- L'équation bilan s'écrit



Sa constante d'équilibre s'exprime

$$\boxed{K_r = \frac{K_a}{K_e}}$$

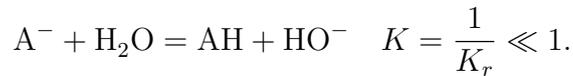
A.N. : $K_r = 10^{10} \gg 1$: la réaction est quantitative, ce qui en fait une réaction adaptée pour un dosage.

- En utilisant la méthode des tangentes, on lit

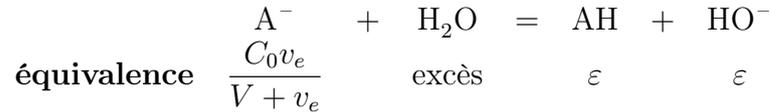
$$\boxed{v_e = 10,5 \text{ mL} \quad \text{et} \quad \text{pH}_e \approx 8,2}$$

Pour $\text{pH} = 7$, on lit $v_s = 10,5 \text{ mL} = v_e$: le saut de pH est brutal et l'erreur commise est faible en approximant v_e à la valeur du volume versé pour obtenir un pH égal à 7.

5. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : les espèces majoritaires sont A^- et l'eau. La réaction prépondérante est l'inverse de la réaction de dosage :



On dresse le tableau d'avancement en concentration à l'équivalence



où $\varepsilon \ll [A^-]$ car la réaction est peu avancée. On a donc :

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{C_0 v_e}{(V + v_e) K_r} c^\circ}$$

et finalement

$$\boxed{\text{pH}_e = -\log K_e + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_0 v_e}{(V + v_e) K_r} c^\circ \right)}$$

A.N. : $\text{pH}_e = 8,35$, ce qui est proche de la valeur déterminée graphiquement.

6. Par définition de l'acidité totale n correspond à la concentration en acide AH, on a donc

$$\boxed{n = \frac{C_0 v_e}{V}}$$

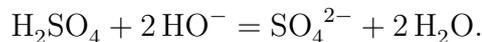
A.N. : $n = 105 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} > 50,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: le vin est commercialisable.

7. On veut déterminer le pH d'une solution d'acide faible AH de concentration n et de $\text{p}K_a = 4,00$. On a donc :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log n)}$$

A.N. : $\text{pH} = 2,5$, valeur que l'on retrouve au début de la courbe de dosage.

8. L'acide sulfurique est un diacide. L'équation de la réaction de dosage associée est



D'après l'énoncé, m est vérifiée

$$\boxed{m = \frac{nM}{2}}$$

A.N. : $m = 5,14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur proche de celle indiquée dans le tableau d'analyse du vin.

9. Le raisonnement est le même que précédemment, avec la valeur de masse molaire indiquée au début de l'énoncé. On obtient $m' = 7,88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
10. À la demi-équivalence, on a directement $\text{pH} = \text{p}K_a$ car alors $[AH] = [A^-]$. Il suffit donc de lire le pH de la solution pour un volume de soude versé égal à $v_e/2$. Graphiquement, la courbe passe bien par le point de coordonnées (5,025 mL, 4), ce qui est cohérent avec la valeur de $\text{p}K_a$ utilisée précédemment.