

Devoir Surveillé de Physique-Chimie n°4

Thème : Réactions acido-basiques et d'oxydoréduction. Diagrammes E-pH. Cristallographie. **Durée :** 4h

Consignes :

- L'usage de la calculatrice est interdit.
- Les expressions littérales seront **encadrées**, et les applications numériques **soulignées**. **Une application numérique sans unité sera considérée fautive. De même, elle sera comptée fautive si elle est laissée sous la forme d'une fraction.**
- Les parties peuvent être traitées de manière indépendante et dans l'ordre que vous voulez. Cependant, les parties et questions devront être restituées dans l'ordre sur votre copie : il faudra donc savoir gérer les espaces si vous sautez des questions.
- Pour ne pas perdre de points, conduisez le calcul avec les grandeurs littérales, puis, une fois l'expression littérale obtenue et qu'une application numérique est demandée, remplacez les grandeurs par leurs valeurs numériques.

Données à 25 °C :

Constantes d'acidité :

Couples	$\text{HNO}_3(\text{aq}) / \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{HNO}_2(\text{aq}) / \text{NO}_2^-(\text{aq})$	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$	
pKa	-1,37	3,3	9,2	
Couples	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) / \text{HS}^-(\text{aq})$	$\text{HS}^-(\text{aq}) / \text{S}^{2-}(\text{aq})$	$\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
pKa	7	13	6,3	10,3

Constantes de solubilité :

Espèce	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\text{ZnS}(\text{s})$
pKs	17	20

Constantes de complexation :

Constante d'équilibre liée à la réaction $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{HO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq}) : K_c = 10^{16}$

Potentiels standards :

Couples	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{HNO}_2(\text{aq})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$	$\text{HNO}_2(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$		
E° (en Volt)	0,94	0,96	0,99	0,34		
Couples	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$	$\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	
E° (en Volt)	0,77	1,5	-0,76	0	1,23	
Éléments	Cuivre	Titane	Azote	Souffre	Zinc	$\text{NO}_3^-(\text{aq})$
Masse molaire (en g/mol)	63,5	48,0	14,0	32,1	65,4	62,0

Constantes :

$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$
 $\mathcal{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$
Volume molaire d'un gaz : $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$
Faraday : $1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
 $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Constante d'Avogadro :
 $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Cristallographie :

Paramètre de la maille :
du nitrure de titane : $a = 425 \text{ pm}$,
de la blende ZnS : $a = 541 \text{ pm}$
Rayons atomiques ou ioniques :
Ti : 145 pm ,
 S^{2-} : 184 pm ,
 Zn^{2+} : $74,0 \text{ pm}$

Calculs :

$\sqrt{2} - 1 = 0,414$
 $\sqrt{3/2} = 1,22$

1 La chimie de l'Azote

1.1 Synthèse de l'ammoniac

Le procédé Haber est un procédé chimique en phase gazeuse servant à la synthèse de l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$ par hydrogénation du diazote $\text{N}_2(\text{g})$ atmosphérique par le dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ en présence d'un catalyseur.

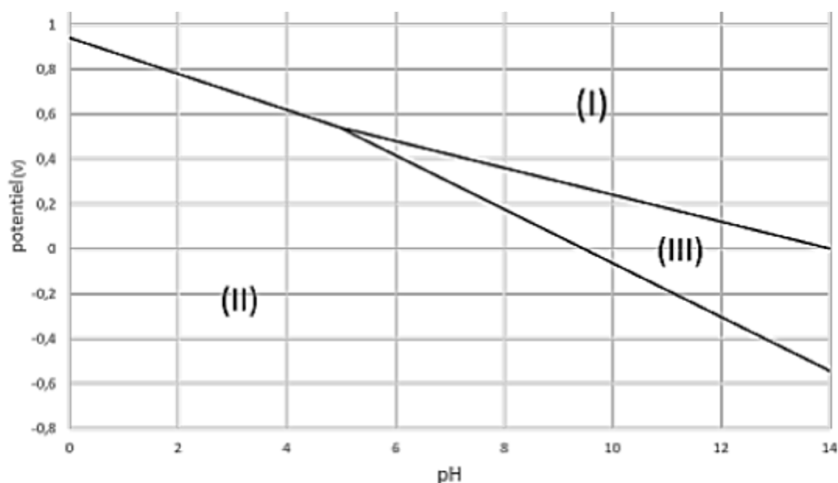
1. Écrire l'équation de la réaction, notée (1), pour une mole de diazote de constante d'équilibre $K = 6,03 \times 10^5$ à 300 K. *Indication : par "une mole" on entend un coefficient stoechiométrique de 1 pour le diazote dans l'écriture de la réaction.*
2. Exprimer le quotient de la réaction en fonction de la pression totale de gaz et des quantités de matière quelconques de chaque espèce présente.
3. En déduire l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre (1) toutes choses égales par ailleurs.
4. Indiquer la définition d'un catalyseur. Expliquer pourquoi on utilise un catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac.
5. La synthèse de l'acide nitrique HNO_3 à partir de l'ammoniac passe notamment par les intermédiaires NO et NO_2 . Proposer une représentation de Lewis de NH_3 , NO et NO_2 sachant qu'aucune d'entre elles ne fait intervenir de liaison O-O.
6. NO et NO_2 possèdent une propriété chimique particulière. Laquelle? Justifier la possibilité de dimérisation de NO et NO_2 .

1.2 Diagramme potentiel-pH

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux substances ions nitrates $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, acide nitreux $\text{HNO}_2(\text{aq})$, ions nitrites $\text{NO}_2^-(\text{aq})$ et monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$. 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 $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

7. En vous aidant de la valeur de pKa 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.
8. Écrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{HNO}_2(\text{aq})$ et $\text{HNO}_2(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$.

- Que peut-on dire de la stabilité de HNO_2 ? Ecrire l'équation correspondante et nommer la réaction.
- 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.
- 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.



- 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.
- Prévoit le comportement d'une lame de cuivre de 12,7 g plongée dans 300 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration $c = 2,00 \text{ mol/L}$: écrire une équation pour la réaction qui a lieu. Quelle est la quantité de matière initiale de chaque réactif? En déduire le réactif limitant.

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

1.3 Le nitrure de titane

Le nitrure de titane présente une dureté dépassant celle de la plupart des matériaux métalliques 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.

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

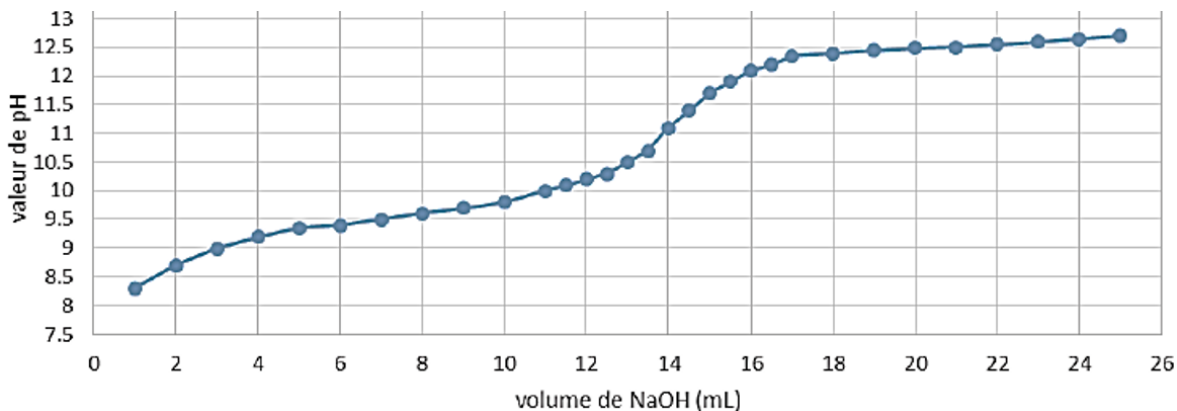
1.4 Teneur en élément azote d'un engrais

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

Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium $\text{NH}_4^+(aq)$ présents dans l'engrais en introduisant dans un bécher $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution préparée en dissolvant 6,00 g d'engrais dans une fiole jaugée de $V_0 = 250 \text{ mL}$. Cette solution est dosée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $c = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$. A l'équivalence, le volume de soude ajouté V_E est de 14,0 mL.

- Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Ecrire la réaction de dissolution correspondante.
- L'ion ammonium $\text{NH}_4^+(aq)$ est-il un acide ou une base selon Brønsted? Justifier la réponse.
- Ecrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.
- La figure ci-après représente la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$. Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées de ce point.

26. Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
27. Donner la formule littérale permettant de calculer la quantité de matière d'ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ dans la fiole jaugée en fonction des données. L'application numérique donne $7,00 \times 10^{-2}$ mol d'ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$. En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.
28. Calculer la masse d'azote (arrondie au gramme près) présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes?



1.5 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 $(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{(s)}$, 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 $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$. 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 et $V_1 = 100,0$ mL d'une solution aqueuse de sel de Mohr de concentration molaire $c_1 = 1,00$ mmol/L. 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 $\text{KMnO}_{4(s)}$ de concentration $c_2 = 3,00 \times 10^{-4}$ mol/L. 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.

29. Écrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction des couples $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$ et $\text{Fe}_{(aq)}^{3+} / \text{Fe}_{(aq)}^{2+}$.
30. 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.
31. En déduire une relation entre la quantité de matière de $\text{Fe}^{2+} - (\text{aq})$ restants présente dans l'erlenmeyer et les quantités de matière initiales des réactifs.
32. Écrire la réaction du dosage des ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ par les ions permanganate.
33. 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 $\text{NO}_3^-(\text{aq})$.
34. Peut-on considérer que l'eau dosée soit considérée comme potable?
35. Quel volume de cette eau un enfant de 35 kg peut-il boire par jour sans préjudices pour sa santé?

2 Autour du zinc et du sulfure de zinc

2.1 Cristallographie : la blende

Le sulfure de zinc $\text{ZnS}_{(s)}$ cristallise dans la blende selon un système cubique faces centrées d'ions S^{2-} dans lequel les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques de ce cube. La maille de ce réseau est un cube de côté a.

36. Dessiner la maille du cristal.
37. Calculer le nombre de plus proches voisins pour les anions et pour les cations.

38. Etablir la condition de tangence entre les anions et les cations. En déduire la distance cation-anion en fonction du paramètre de maille. Etablir l'inégalité concernant le rapport des rayons ioniques dans l'hypothèse de la question précédente.
39. Calculer à partir des valeurs le rapport des rayons. On pourra calculer une valeur approchée. Commenter.
40. Exprimer la masse volumique notée ρ de $\text{ZnS}_{(s)}$ en fonction du paramètre de maille. Donner un ordre de grandeur de sa valeur.

2.2 Diagrammes du zinc en solution aqueuse et en solution de sulfure :

Le diagramme potentiel-pH du zinc dans l'eau pure est donné sur la figure ci-dessous. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute égale à 10^{-2} mol/L en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(aq)}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Zn}_{(s)}$. Les espèces solubles dans l'eau sont Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

41. Écrire l'équation de dissolution du précipité en ions Zn^{2+} d'une part. Écrire l'équation de dissolution du précipité en ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ d'autre part. En déduire les différents domaines de prédominance ou d'existence sur le diagramme de la figure ci-dessous. On tracera l'allure du diagramme sur la copie (minimum 1/2 page) et on précisera l'espèce dans les différentes zones ainsi définies.
42. Déterminer le pH de précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ à partir d'une solution d'ions Zn^{2+} à la concentration de tracé. En déduire la valeur du pH d'une des frontières verticales sur le diagramme.
43. Après avoir exprimé et calculer l'expression de la constante de formation de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ à partir du précipité $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ en fonction des données de l'énoncé, en déduire la valeur du pH de la deuxième frontière verticale.

On cherche à connaître la stabilité du zinc dans l'eau.

44. Tracer sur le diagramme reproduit sur votre copie les domaines de prédominance de l'eau représentés en pointillé en précisant les demi-réactions redox de l'eau hors du diagramme. Attribuer chaque domaine à une espèce et l'encadrer en pointillés.

41. Quelle est la stabilité du zinc métallique dans l'eau en fonction du pH?

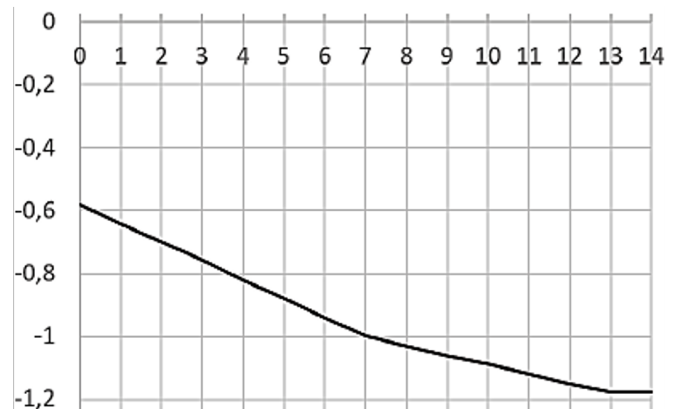
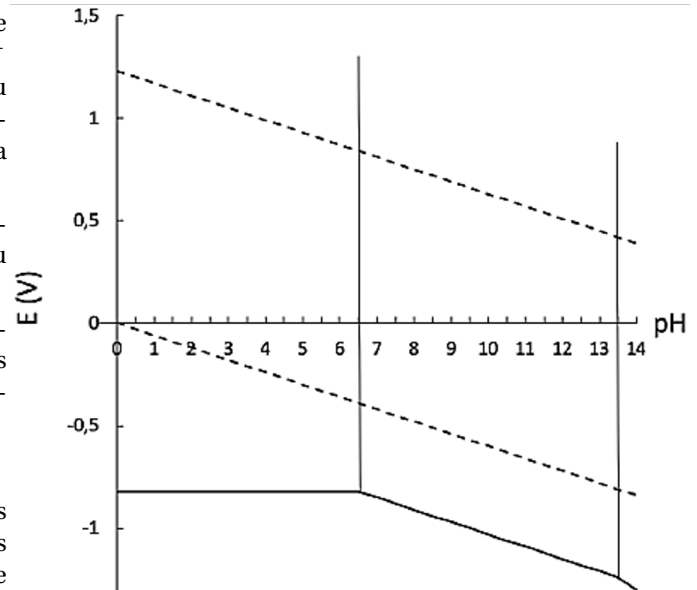
Le diagramme du potentiel (ordonnée en Volt) en fonction du pH (abscisse sans unité) du zinc dans une solution de sulfure est donné sur la figure ci-dessous. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous [S^{2-}], [HS^-] et [H_2S] égale à 10^{-6} mol/L. Les espèces du zinc prises en compte sont $\text{Zn}_{(s)}$ et $\text{ZnS}_{(s)}$.

42. Quel est le degré d'oxydation de l'élément zinc dans l'espèce $\text{ZnS}_{(s)}$? A partir de quelles espèces solubles du zinc et du soufre, ce précipité se forme-t-il?
43. Tracer un diagramme de prédominance des espèces acido-basiques relatives au sulfure S^{2-} en fonction du pH.
44. Exprimer la concentration en ions S^{2-} en fonction du pH.
45. Écrire la demi-équation redox du couple $\text{Zn(II)}/\text{Zn(0)}$ en présence de $\text{ZnS}_{(s)}$.
46. Expliquer qualitativement les ruptures de pente dans la zone frontière des domaines de $\text{Zn}_{(s)}$ et $\text{ZnS}_{(s)}$. On ne cherchera pas à calculer l'équation complète des droites.

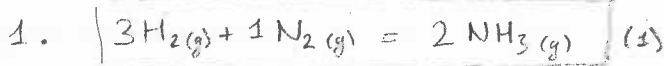
42. Retrouver la valeur du potentiel de la zone frontière du couple $\text{ZnS}_{(s)}/\text{Zn}_{(s)}$ pour un pH supérieur à 13.

43. Retrouver par le calcul la pente de la zone frontière de $\text{Zn}_{(s)}$ et $\text{ZnS}_{(s)}$ pour un pH compris entre 7 et 13.

44. A partir du diagramme de la figure ci-contre, interpréter l'oxydation du zinc par le dioxygène de l'atmosphère sous forme de sulfure de zinc et écrire la réaction d'oxydoréduction correspondante pour un pH de l'ordre de 8.



1 Chimie de l'azote



2. Q quotient de la réaction (1). $Q = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{N}_2) a(\text{H}_2)^3}$ peu défini avec $a(E)$ l'activité de l'espèce E

Pour un gaz $a(E) = \frac{P_E}{P^0}$ P_E - pression partielle de l'espèce E

D'après la loi de Dalton: $P_E = \frac{n_E}{n_{\text{tot}}} P$ n_E - quantité de matière de l'espèce E gazeuse
 n_{tot} - quantité de matière totale

Le quotient se réécrit $Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 \cdot \text{mol}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^2$

3. Si P augmente alors Q diminue (car il y a plus de gaz à l'état des réactifs).

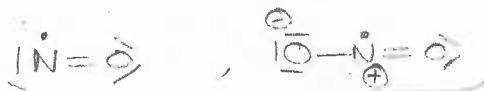
Si la réaction est à l'équilibre avant l'augmentation de pression, le quotient de réaction devient inférieur à la constante d'équilibre K de la réaction.

Si $Q < K$, la réaction évolue dans le sens direct, c'est-à-dire dans la réduction du nombre de moles d'espèces gazeuses (ce qui correspond à la loi de déplacement de Le Chatelier)

4. Un catalyseur est un constant permettant d'augmenter la cinétique de la réaction.

Si la réaction est favorable d'un point de vue thermodynamique ($K \gg 1$) il n'est pas dit que la réaction soit rapide, ce qui est essentiel pour un procédé industriel.

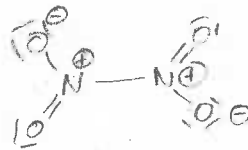
5.



radicaux \Rightarrow possibilité de dimerisation en



6.



7. Le diagramme E-pH est tracé entre $\text{pH} = 0$ et $\text{pH} = 14$. Dans cette zone de pH,

$\text{pH} > \text{pK}_a + 1$, où $\text{pK}_a = -1,37$ constante d'acidité de l'acide nitrique.

C'est donc la base associée de l'acide nitrique, les ions nitrates, qui sont majoritaires. L'acide est donc dissocié (c'est un acide fort).



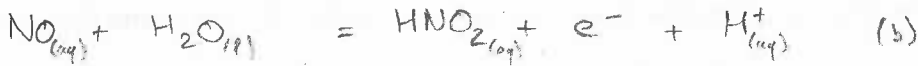
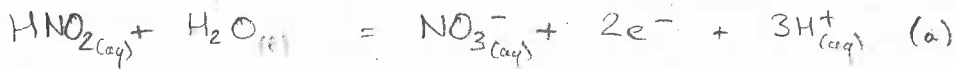
8. Calculons le nombre d'oxydation de l'azote dans présent dans les espèces NO_3^- , HNO_2 , NO :

Pour NO_3^- : $\text{no}(\text{N}) + 3 \text{no}(\text{O}) = -1 \Rightarrow \text{no}(\text{N}) = 5$) espèce la plus oxydée

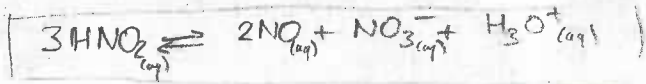
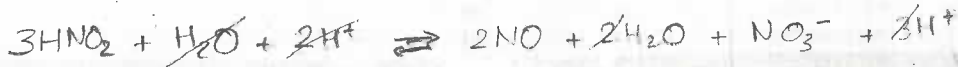
Pour HNO_2 : $\text{no}(\text{H}) + \text{no}(\text{N}) + 2 \text{no}(\text{O}) = 0 \Rightarrow \text{no}(\text{N}) = 3$

Pour NO : $\text{no}(\text{N}) = 2$) espèce la plus réduite.

On obtient les demi-équations d'oxydo-réduction suivantes:

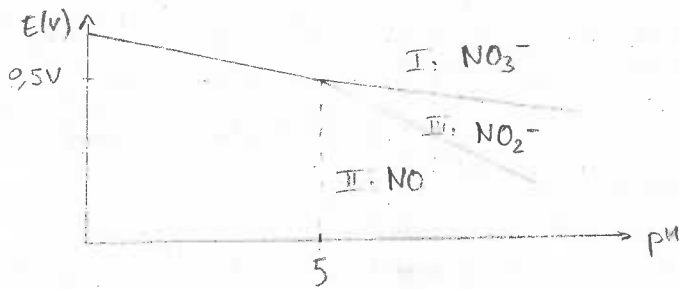
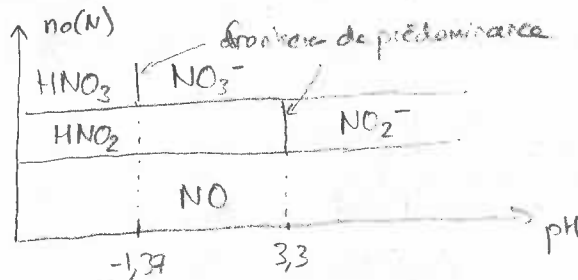


9. HNO_2 est un amphotère rédox, à la fois l'oxydant et le réducteur d'un couple. Une réaction de dismutation (ou métramutation) est possible :



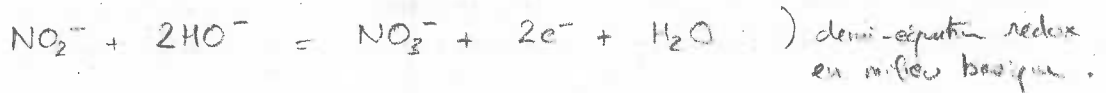
10. cf question 8

+ acide nitrique : HNO_3 : no(N) = 5. (comme pour l'ion nitrate) + nitrite NO_2^- : no(N) = 3

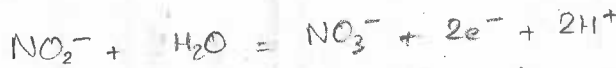


11.

12. Entre I et III :



Par écriture la relation de Nernst A part cette demi-équation en milieu acide :



On note (a) le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ et $\left. \begin{array}{l} E(a) \text{ le potentiel du couple} \\ E(a)^0 \text{ " " standard du couple.} \end{array} \right\}$

$$E(a) = E(a)^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a(\text{H}^+)^2 a(\text{NO}_3^-)}{a(\text{NO}_2^-)} \right)$$

à 25°C

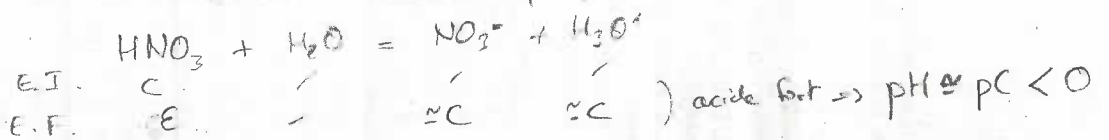
NO_3^- et NO_2^- sont deux espèces solubles, à la frontière $a(\text{NO}_3^-) = a(\text{NO}_2^-)$.

$$\text{Le } \text{pH} = -\log(a(\text{H}^+))$$

Soit : $E(a) = E(a)^0 - 0,06 \text{ pH}$ la pente entre I et III est de $-0,06 \text{ V}$ par unité de pH.

13. Le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ a un potentiel standard faible par rapport à celui de $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_3^-/\text{HNO}_2 \\ \text{et } \text{NO}_3^-/\text{NO} \end{array} \right\}$, les domaines sont disjoint dans le diagramme E-pH.

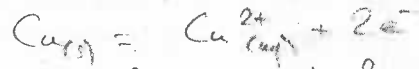
Pour une solution de $c = 2 \text{ mol/L}$ d'acide sulfurique, calculer le pH de la solution :



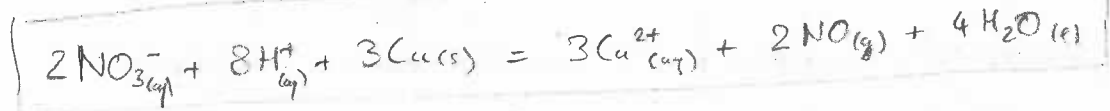
D'après la figure E-pH question 11, NO_3^- se réduit en NO (NO_2^- se dissout au pH < 5). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :



Pour le cuivre, la demi-équation redox s'écrit :



La réaction ayant lieu entre le cuivre et le nitrate s'écrit :



La quantité de matière initiale de cuivre s'écrit : $n_{\text{Cu}} \times \frac{1}{M_{\text{Cu}}} = \frac{12,7}{63,5} = 0,200 \text{ mol}$
 d'ions nitrate s'écrit : $c \times V = 2,00 \times 0,300 = 0,600 \text{ mol}$

En tenant compte des coefficients stoechiométriques, c'est le cuivre qui sera limitant.

12* La réaction est considérée quantitative puisque $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} \approx 0,9 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ et que la réaction se déroule à pH = 0.

La quantité de Cu^{2+} produite sera la quantité initiale de cuivre introduite, soit 0,200 mol et la quantité de $\text{NO}_{(g)}$ sera de $\frac{2}{3} \times 0,200 \text{ mol} \approx 0,133 \text{ mol} = n_{\text{NO}}$

13* Le gaz formé est du monoxyde d'azote, gaz toxique.

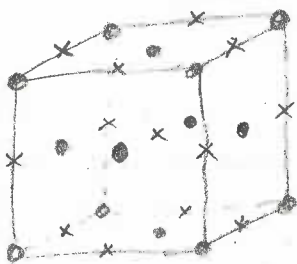
Le volume de gaz sera d'après la loi des gaz parfaits : $V_{\text{NO}} = n_{\text{NO}} \frac{RT}{P} = n_{\text{NO}} \times V_m \approx 22,4 \text{ L mol}^{-1}$

14. IP ya 6 moles d'électrons transférées pour 3 moles de cuivre consommées soit $2 \times 0,200 \text{ mol}$ d'électrons transférés.

Cela correspond à une charge totale transférée de $q = n_{\text{e}^-} \times F = 0,400 \times 9,65 \cdot 10^4 = 386 \cdot 10^4 \text{ C}$

1.3 |

15.



• : position des atomes de titane : $(8 \times \frac{1}{8} \text{ (sommets)} + 6 \times \frac{1}{2} \text{ (faces)}) = 4 \text{ sites}$
 x : sites octaédriques. Au centre et sur chaque arête soit $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites en tout par maille.

16. 4 motifs par maille pour le titane et l'azote. Le site octaédrique central a 6 proches voisins, la coordinence (Titane-Azote, Azote-Titane) est de (6, 6).

17.

Paramètre de maille des nitures de titane : $a = 425 \text{ pm}$, masse molaire $M_{\text{Ti}} = 48,0 \text{ g/mol}$
 $M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g/mol}$

La masse volumique $\rho = \frac{4 \times (M_{\text{N}} + M_{\text{Ti}})}{a^3} \times \frac{1}{N_A}$

En ordre de grandeur : $\rho \approx \frac{4 \times 62}{6,02 \cdot 10^{23}} \times \frac{1}{18 \times 4 \cdot (10^{-10})^3} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

18. Tangente sur une arête. $2r_{Ti} + 2r_N = a$

Titane
Azote
pas de contact Titane-Titane
Si diamètre du cristal

19. Pour un cfc sans sites interstitiels occupés :

$$4r = \sqrt{2}a \Rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

Ici r_{Ti} est inférieure à cette valeur puisqu'il n'y a pas de contact Titane-Titane :

$$r_{Ti} < \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

20. Dans un cfc sans sites octaédriques occupés de titane pur, $r_{Ti} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$

Le rayon d'une sphère occupant un site octaédrique et tangent aux atomes de titane s'écrit : $2r_{Ti} + 2r_0 = a$. Donc $r_0 = \frac{a}{2} - \frac{a}{2\sqrt{2}} = \left(\frac{\sqrt{2}-1}{2\sqrt{2}}\right)a$

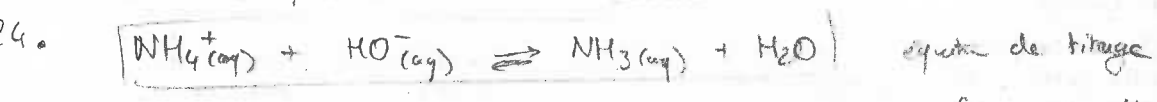
Un site octaédrique occupé sans déformation de maille par un atome de rayon r doit vérifier $r < \left(\frac{\sqrt{2}-1}{2\sqrt{2}}\right)a$

1. Calcul : $\frac{\sqrt{2}-1}{2\sqrt{2}}a \approx \frac{0,414}{2,83} \times 425 \cdot 10^{-12} \approx 62,2 \text{ pm}$

L'atome d'azote étant de rayon légèrement supérieur, il attendra à déformer légèrement la maille. Les atomes de titane se sont plus en contact.



3. $NH_4^+(aq)$ est susceptible de libérer un proton pour former de l'ammoniac $NH_3(aq)$, c'est donc une espèce acide selon Brønsted.



25. Méthode graphique des tangentes permet de trouver le point d'inflexion de la courbe $pH = f(V_{NaOH})$ = par lecture graphique, environ 14 mL pour le volume équivalent pour un pH de 11.

26. Espèces présentes à l'équivalence : $NH_3(aq)$, $NO_3^-(aq)$, $Na^+(aq)$, $H_2O(l)$ (et traces de NH_4^+ et HO^-)

Le pH est basique car le pKa du couple NH_4^+/NH_3 est d'environ 9,2 donc forcément supérieur à cette valeur.

27. Notons C_0 la concentration en ion ammonium présent dans la fiole jaugée de volume $V_0 = 250 \text{ mL}$. La réaction de titrage implique que $C_0 \times V_1 = C \times V_e$ à l'équivalence où $V_e = 14 \text{ mL}$ est le volume équivalent.

La concentration C_0 s'obtient à partir de la quantité de matière d'ions NH_4^+ dans la fiole jaugée :

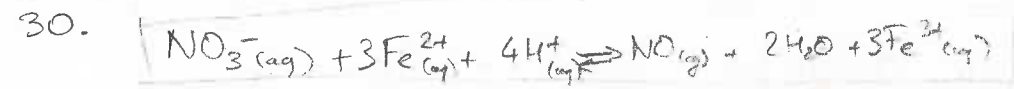
$$C_0 = \frac{n_{NH_4^+}}{V_0}$$

A.N: $7,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions NH_4^+ provient de la dissolution de $7,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de nitrate d'ammonium $NH_4NO_3(s)$

28. $n_{NH_4NO_3} \times M_{NH_4NO_3} = 7,00 \cdot 10^{-2} \times \left(\frac{62,0}{-M_{NO_3^-}} + \frac{14,0+4}{+M_{NH_4^+}} \right) = 560 \text{ g}$ (arrondi au centième de gramme près sinon c'est stupide)

il ya donc moins de nitrate d'ammonium que décrit par le constructeur, certainement de l'eau ? ou une erreur...

1.5] 29. cf quesi 13 : $\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NO}_{(g)} + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+_{(aq)}$ et $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} = \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{e}^-$



$E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0,9 \text{ V}$ d'après 12* et 13* alors que $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$
 donc la constante d'équilibre de la réaction vérifie $-3 \times \frac{(E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - E^\circ_{\text{NO}_3^-})}{0,05} = -\text{pK}$
 soit $\text{pK} \approx -11 \Rightarrow K \approx 10^{11} \gg 1$

31. Si Fe^{2+} est introduit en excès, la quantité restante d'ions ferreux restante est de $\frac{C_1 \times V_1 - C_0 \times V_0}{\text{quantité initiale d'ions Fe}^{2+}}$ quantité initiale de NO_3^- à chercher, C_0 : concentration d'ions NO_3^-

32. L'ion permanganate est l'oxydant du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ de demi équation:
 $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^-$

La réaction entre MnO_4^- et Fe^{2+} est une réaction d'oxydo-réduction:



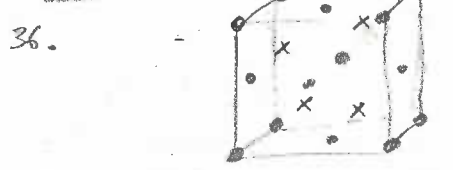
33. À l'équivalence, $C_2 V_e = C_1 V_1 - C_0 V_0$ avec V_e le volume équivalent.
 on en déduit $C_0 V_0 = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ d'après l'énoncé

34. il y a donc $\frac{C_0 V_0}{V_0} \times \text{M}_{\text{MnO}_3^-} = \frac{2,78 \cdot 10^{-5}}{50 \cdot 10^{-3}} \times 62,0 = 3,45 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$
 $= 34,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

dans cette eau, inférieure à la réglementation de l'OMS, l'eau est potable.

35. 3,65 mg d'ions nitrate par kg de masse corporelle
 \Rightarrow pour un enfant de 35 kg ne peut pas boire plus de $\frac{35 \times 3,65}{34,5} \text{ L}$ de cette eau soit environ 3,7 L

2 - Autour du zinc

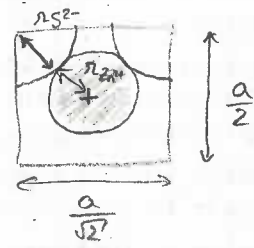


o : sites occupés par S^{2-}
 x : sites occupés par Zn^{2+}

37. 4 plus proches voisins (sites tétraédriques occupés) : la coordination est (4,4)

38. Les anions et cations sont tangents :

$2r_{\text{S}^{2-}} + 2r_{\text{Zn}^{2+}} = \sqrt{\frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{4}} = \frac{\sqrt{3}a}{2}$ (1)



Les anions ne sont pas tangents entre eux si $2r_{\text{S}^{2-}} < \frac{a}{\sqrt{2}}$ (2)

En divisant (1) par (2) : $\frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} > \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1$ pour qu'il n'y ait pas contact entre anions.

39. $\frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} = \frac{74}{184} \approx 0,4 > \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,22$ la condition est bien vérifiée

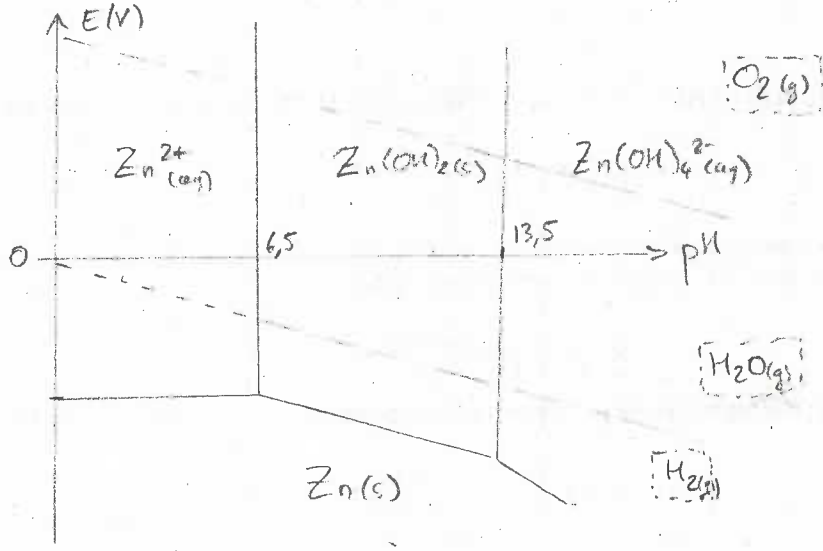
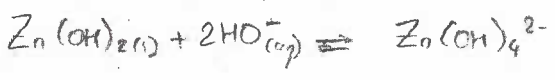
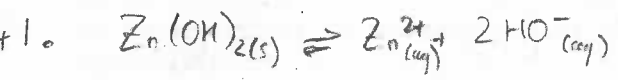
40.
$$\rho = \frac{(M_S + r_{Zn}) \times 4}{N_A \times a^3}$$

AN:
$$\rho \approx \frac{(32,1 + 65,4) \times 4 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (591 \cdot 10^{-10})^3}$$

$$\approx \frac{(97,5) \times 4 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 29 \times 5,4 \cdot 10^{-30}}$$

$$\approx \frac{100 \times 4 \cdot 10^{-3}}{1000 \cdot 10^{-7}}$$

$$\approx \underline{4 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$



42.
$$K_S = \frac{[\text{HO}^-]_{eq}^2 [\text{Zn}^{2+}]_{eq}}{C^{\circ 3}} = \frac{K_e^2 [\text{Zn}^{2+}]_{eq} C^{\circ}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}$$
 avec $K_e = 10^{-14}$

soit
$$pK_S = 2pK_e - 2pH_f + pC_{trace}$$

$$pH_f = \frac{1}{2}(2pK_e + pC_{trace} - pK_S)$$

avec pH_f : pH frontière entre Zn(OH)_2 et Zn^{2+}
 $pC_{trace} = -\log(10^{-2}) = 2$

AN:
$$pH_f = \frac{1}{2}(2 \times 14 + 2 - 17) = 14 - 7,5 = \underline{6,5}$$
 (cohérent avec graphique)

43.
$$K_c = 10^{16} = \frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]_{eq}}{[\text{Zn}^{2+}]_{eq} [\text{HO}^-]_{eq}^4} = \frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] \times [\text{Zn(OH)}_2]_{eq}}{[\text{Zn(OH)}_2]_{eq} [\text{HO}^-]_{eq}^2 \times [\text{HO}^-]_{eq}^2 \times [\text{Zn}^{2+}]_{eq}}$$

$$pK' = pK_c + pK_S = pC_{trace} + 2pH_f - 2pK_e$$

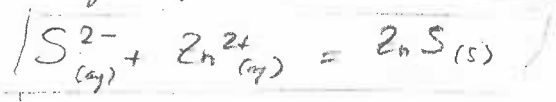
$$pH_f$$
: pH de la dernière frontière

$$pH_f = \frac{pK_c + pK_S + 2pK_e - pC_{trace}}{2}$$

AN:
$$pH_f = \frac{16 - 1 + 17 - 16}{2} = \underline{13,5}$$
 (cohérent avec le graphique)

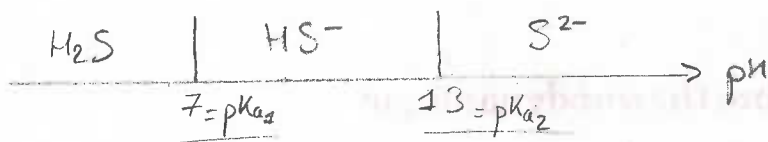
44. cf diagramme
 Le domaine de stabilité du zinc est disjoint de celui de l'eau quelque soit la valeur du pH. Le zinc s'oxyde quelque soit la valeur du pH dans l'eau.

42* Le soufre ayant le même nombre d'électrons de valence que l'oxygène et étant plus électro-négatif que le zinc, $n_o(\text{Zn}) = +2$



43*

43*



44*

$C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ concentration en soufre dissous :

Par conservation de la quantité de matière

$$\begin{aligned} C &= [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HS}^-]_{\text{eq}} + [\text{H}_2\text{S}]_{\text{eq}} \\ &= [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} + \frac{[\text{HS}^-]_{\text{eq}}}{\underbrace{\frac{[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HS}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}}_{1/K_{a2}}} + \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{eq}}}{\underbrace{\frac{[\text{HS}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}}_{1/K_{a1}}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 \times [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} \end{aligned}$$

$$C = [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} \left[1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} K_{a2}} \right]$$

$$\text{Soit } [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{C}{1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} K_{a2}}}$$

45*



46*

Les ruptures de pente correspondent aux différents espèces interagissant avec $\text{Zn}_{(\text{s})}$ présence des protons H^+ : par exemple entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 13$, l'espèce prédominante est HS^- . la demi équation redox fait intervenir un H^+ alors, que la réaction notée en 45* n'en fait pas intervenir :



\Rightarrow pente de $-0,03 \text{ V / unité de pH}$ (un H^+ pour 2e^- échangés)

pour $\text{pH} < 7$, la pente est de $-0,06 \text{ V / unité de pH}$.

42** pente de 0 car les ions H^+ n'interviennent pas dans 45*

43** pente de $-\frac{0,06}{2} \text{ V / unité de pH}$ pour un pH entre 7 et 13

44** $\text{Zn}_{(\text{s})}$ et $\text{O}_2(\text{g})$ ont des domaines disjointes, la réaction en présence de soufre dans l'eau donne à $\text{pH} \approx 8$ des

