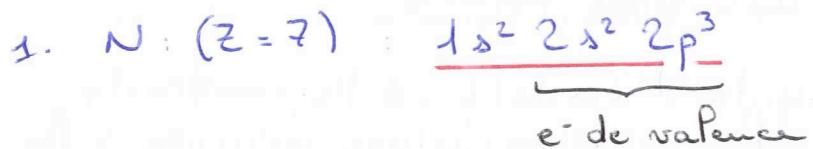


X

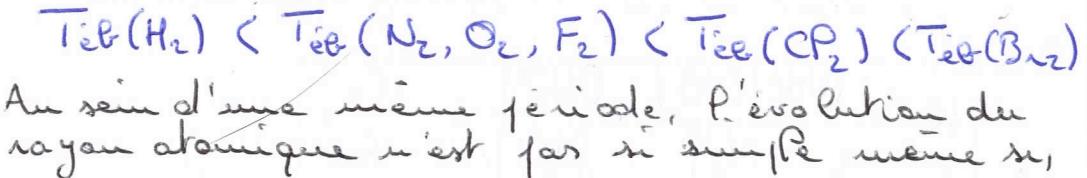
DS1.

Exercice 1.



L'azote possède 5 électrons de valence:
il appartient donc à la 15^e famille.

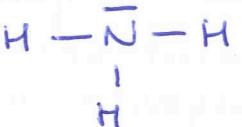
2. Les composés du tableau sont des composés apolaires. Les seules interactions à considérer sont les interactions de London qui sont plus fortes quand la polarisabilité des molécules augmente. Or la polarisabilité augmente avec le volume de la molécule. C'est cohérent avec les températures indiquées car la taille des atomes augmente quand on descend dans la classification périodique et plus les interactions sont fortes, plus les températures de changement d'état sont élevées. On a donc bien



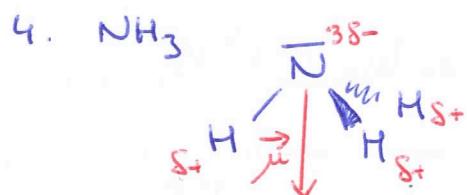
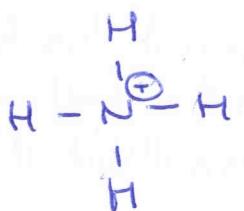
① globalement, le rayon diminue quand Z augmente, de vers la droite du tableau. Ceci explique les "accidents" entre N_2, O_2 et F_2 . ②

3. N : 5 e⁻ de valence
H : 1 e⁻ de valence

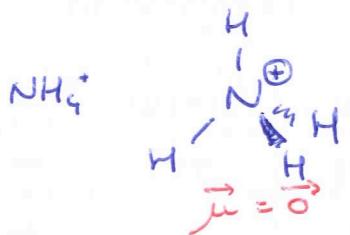
* NH_3 : $5 + 3 \times 1 = 8$ e⁻ de valence, soit 4 doublets électroniques



* NH_4^+ : $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$ e⁻ de valence, soit 4 doublets électroniques:



NH_3 est polaire



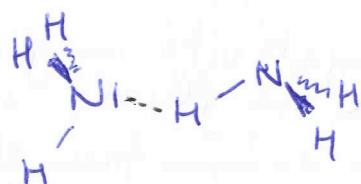
NH_4^+ est apolaire.

5. L'électronegativité augmente quand on se rapproche du fluor: elle augmente au sein d'une même famille quand on remonte la colonne: $X(\text{N}) > X(\text{P})$

6. PH_3 a la même géométrie que NH_3 , mais puisque $X(\text{N}) > X(\text{P})$, le moment dipolaire de l'ammoniac est plus élevé que celui de la phosphine. Les interactions de Keesom ($\sim 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont plus importantes pour NH_3 que pour PH_3 . PH_3 étant plus volumineux que NH_3 , les interactions de London sont plus importantes pour PH_3 que pour NH_3 (10 kJ.mol^{-1}). Les interactions de Delbye sont difficiles à comparer car elles dépendent à la fois du moment dipolaire et de la polarisabilité, les deux étant d'influences contraires.

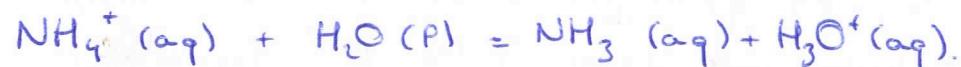
Ce sont finalement les liaisons hydrogène qui peuvent s'établir entre NH_3 mais pas entre PH_3 qui permettent d'expliquer les différences observées.

Interaction	Keesom	Debye	London	$\text{C}^\circ \text{H}$
NH_3	+	~		
PH_3		~	+	++
Energie (kJ.mol^{-1})	~ 1	~ 1	~ 10	99 10.



7. Au sens de Brønsted, une base est une espèce susceptible de capturer un proton H^+ . NH_3 peut capturer un H^+ pour former NH_4^+ . Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ est inférieur à 14, c'est une base faible.

8. La constante d'acidité est la constante d'équilibre thermodynamique associée à la réaction de l'acide sur l'eau :



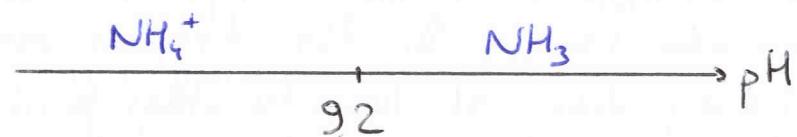
On a donc :

$$\text{Ka} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \text{C}^\circ}$$

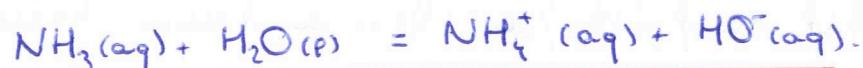
$$\text{Ka} = 10^{-\text{pK}_a}$$

où $\text{C}^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{AN : } \text{Ka} = 10^{-\text{pK}_a} = 6,3 \cdot 10^{-10}$$



9. La réaction entre l'ammoniac et l'eau est :



On a :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{\text{C}^\circ [\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{\text{Ka}}$$

AN: $K = 10^{pK_a - pK_e} = 10^{9,2-14} = 10^{-4,8} = \underline{1,6 \cdot 10^{-5}}$ pH = 10,6.

10. Puisque $K < 10^{-4}$, la réaction est très peu avancée.



EI	c_0	-	0	0
éq	$c_0 - \epsilon$	-	ϵ	ϵ

$K < 10^{-4}$, on fait l'hypothèse $\epsilon \ll c_0$, d'où à l'équilibre $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = c_0$. On a alors

$$K = \frac{\epsilon^2}{(c_0 - \epsilon)c^0} \approx \frac{\epsilon^2}{c_0 c^0}$$

d'où

$$\epsilon = \sqrt{K c_0 c^0}$$

AN: $\underline{\epsilon = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$

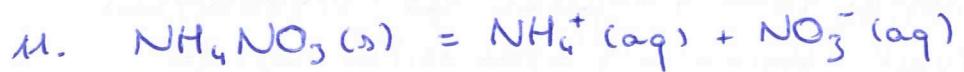
On a bien $\epsilon \ll c_0$, l'hypothèse est vérifiée.
À l'équilibre :

$$[\text{NH}_3] \approx 0,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

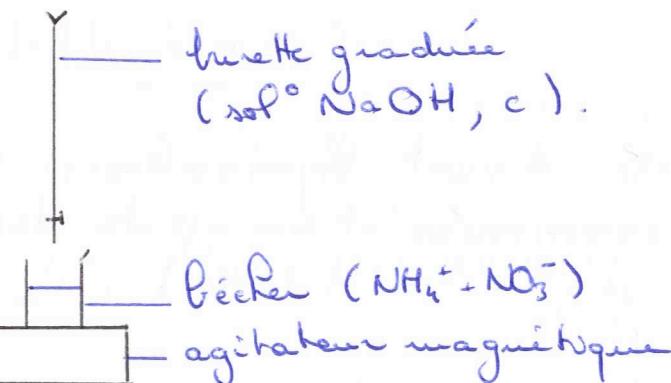
$$[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$$



12.



La sonde pH mitigeuse n'est pas représentée.

13. Une réaction de titrage doit être
- rapide;
 - totale;
 - univoque.

14. L'équation du titrage est:



Il s'agit de la réaction inverse de celle de la question 9, donc la constante d'équilibre est cette fois :

$$K' = \frac{K_a}{K_e} = 10^{4,8} > \underline{10^4}$$

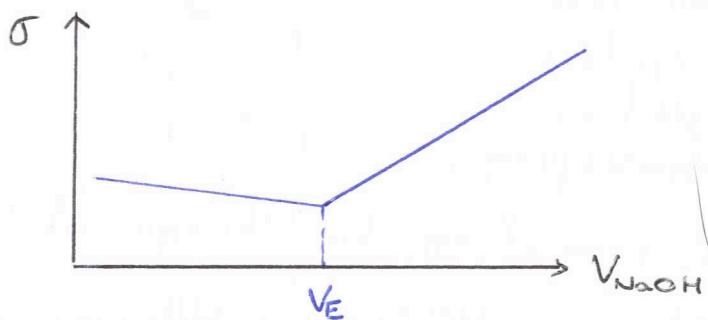
La réaction est donc bien totale.

15. Cf. annexe : on utilise la méthode des tangentes pour trouver les coordonnées du point associé à l'équivalence :

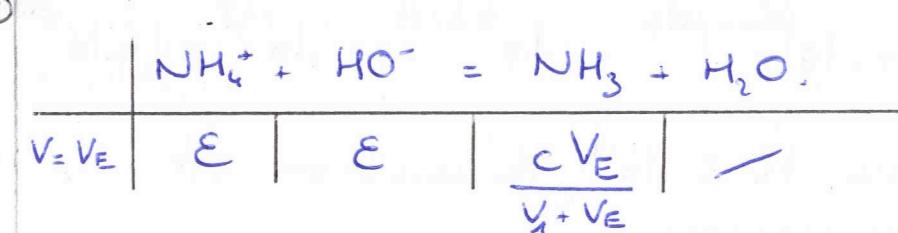
(14 mL; 11,1)

16. Avant l'équivalence, des ions NH_4^+ sont consommés et on ajoute des ions Na^+ . Or $\lambda^\circ(\text{Na}^+) < \lambda^\circ(\text{NH}_4^+)$: la conductivité diminue.

Après l'équivalence, on ne fait que rajouter des ions Na^+ et HO^- , la conductivité augmente.



17. À l'équivalence, tous les NH_4^+ ont été consommés, ainsi que les ions NO_3^- (concentration \mathcal{E}) pour former NH_3 . Il y a aussi les ions spectateurs Na^+ et NO_3^- , et bien sûr l'eau.



On a donc

$$K' = \frac{c^{\circ} c V_E}{\mathcal{E}^2 (V_1 + V_E)} \quad \text{d'où} \quad \mathcal{E} = \sqrt{\frac{c^{\circ} c}{K'} \frac{V_E}{V_1 + V_E}}$$

De plus, comme pour la question 10,

$$\boxed{\text{pH} = -\log \frac{K_e}{\mathcal{E}} = pK_e + \frac{1}{2} \log \left(\frac{c^{\circ} c}{K'} \frac{V_E}{V_1 + V_E} \right)}$$

AN: pH = 11,1.

On retrouve la réponse de la question 15.

18. Dans V_1 , on a

$$n_0' = c V_E \text{ d'ions } \text{NH}_4^+$$

donc dans la fiole de volume V_0 :

$$\boxed{n_0 = c \frac{V_E V_0}{V_1}}$$

AN: $n_0 = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

19. La quantité de matière d'ammonium est n_0 et il y a deux atomes d'azote dans

ce composé d'où, dans l'échantillon de $m=6g$ ⑨

$$m_0 = 2 m_0 M(N) = \underline{1,96} \text{ g}$$

La teneur massique en azote de l'engrais est donc $m_0/m = 32,7\%$ ce qui est proche des indications du fabricant.

Exercice 2.

1. Cf. annexe:

2. On cherche les pH pour lesquels les deux espèces d'un même couple sont présentes dans les mêmes proportions:

$$pK_{a_1} = pK_a(AH_3 / AH_2^-) = 3,1$$

$$pK_{a_2} = pK_a(AH_2^- / AH^{2-}) = 4,8$$

$$pK_{a_3} = pK_a(AH^{2-} / A^{3-}) = 6,4$$

* diagramme de pédagogie

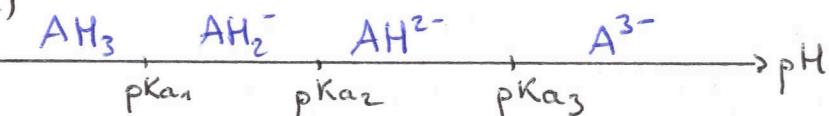
3. Les espèces AH_2^- et AH^{2-} sont des amphotères car elles peuvent jouer le rôle d'une base et d'un acide.

4. La solution d'ammoniac est basique et les quelques gouttes d'acide citrique ne changent que très peu sa composition. On a donc majoritairement:

- NH_3
- A^{3-}
- (H_2O)

et dans une proportion qui dépend du pH exacte HO^-

2. (suite)



5. L'équation bipare est :

(1)

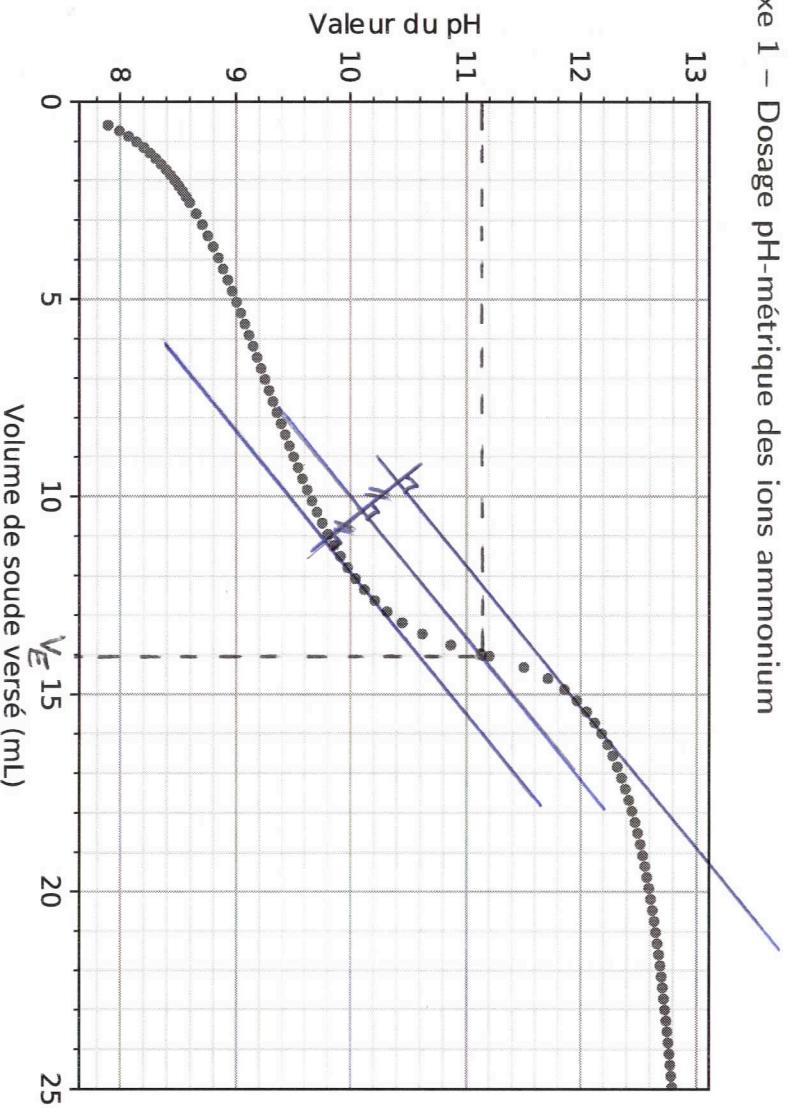


$$K = \frac{[\text{A}^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}^+][\text{AH}_2^-][\text{AH}^{2-}]}{[\text{AH}_3][\underbrace{[\text{HO}^-]^3}_{K_e^3}][\underbrace{[\text{HO}_3^+]^3}_{[\text{AH}_2^-]}][\text{AH}^{2-}]} = \frac{K_{a_3} K_{a_2} K_{a_1}}{K_e^3}$$

$$\boxed{K = \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}{K_e^3}}$$

$$\text{AN: } K = 10^{-(3,1+4,8+6,4) + 3 \times 14} = \underline{10^{27,7}}$$

Annexe 1 – Dosage pH-métrique des ions ammonium



Annexe 2 – Diagramme de distribution des formes acido-basiques de l'acide citrique

