

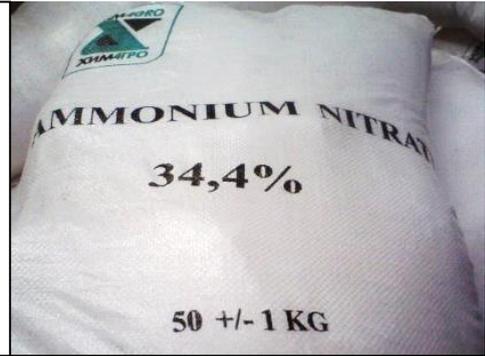
Un DM est une occasion importante pour prendre le temps de rédiger...

Exercice 1- Détermination de la teneur en élément azote d'un engrais.

Document 1 : L'ammonitrate

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 ($\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$). Sur le sac, on peut lire « 34,4% » ce qui indique le pourcentage en masse de l'élément azote N.

Sur le marché non officiel, ces indications peuvent être frauduleuses. Afin de vérifier l'indication du fabricant, on titre les ions ammonium NH_4^+ présents dans l'engrais à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$).



Document 2 : Quelques indicateurs colorés

	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	Zone de virage
vert de bromocrésol	jaune	bleu	3,8 – 5,4
bleu de bromothymol	jaune	bleue	6,0 – 7,6
phénophtaléine	incolore	rose	8,3 – 10,0
jaune d'alizarine	jaune	rouge	10,1 – 12,0
alizarine	rouge	violet	11,1 – 12,4

Données :

Couple acide/base : $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ Constante d'acidité du couple : $K_A = 6,3 \cdot 10^{-10}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ dans les conditions de l'expérience.

Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau, sa dissolution dans l'eau est totale selon la réaction :



Les 3 premières parties sont indépendantes. Les parties 4 et 5 sont liées à la partie 3.

1. Étude de la solution d'engrais

1.1 A l'aide des données, tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$.

1.2 En déduire l'espèce prédominante dans la solution d'engrais qui a un pH égal à 8,0.

1.3 Exprimer le rapport $\frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}$ en fonction du pH et de $\text{p}K_A$ puis calculer sa valeur pour la solution d'engrais.

1.4 Pour la solution d'engrais étudiée, réécrire chaque fois la bonne proposition :

- $[\text{H}_3\text{O}^+]_f < [\text{HO}^-]_f$ ou $[\text{H}_3\text{O}^+]_f > [\text{HO}^-]_f$
- La solution est acide ou la solution est basique

2. Étude de la réaction de titrage

On introduit dans un bécher un volume $V = 20,0$ mL d'une solution contenant des ions ammonium à la concentration molaire en soluté apporté $C = 0,20$ mol.L⁻¹ et un volume $v_1 = 1,2$ mL de solution d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire en soluté apporté $C_B = 0,20$ mol.L⁻¹. Le pH de la solution obtenue vaut $\text{pH}_2 = 8,0$.

2.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

2.2 Se situe-t-on avant ou après l'équivalence ? Justifier à l'aide d'un argument de votre choix.

2.3 Calculer la quantité d'ions hydroxyde introduite.

2.4 À partir de la mesure du pH, déterminer la concentration en ions hydroxyde dans la solution obtenue à l'état final, puis la quantité d'ions hydroxyde restante.

2.5 Déduire des deux réponses précédentes une caractéristique de la transformation chimique.

3. Titrage pH-métrique

Une solution d'engrais S est obtenue en dissolvant $m = 6,00$ g d'engrais dans une fiole jaugée de volume $V = 250$ mL. On prélève ensuite 10,0 mL de cette solution que l'on verse dans un bécher. Cet échantillon est titré par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire en soluté apporté $C_B = 0,200$ mol.L⁻¹. L'évolution du pH en fonction du volume versé V_B de cette solution est donnée **en annexe**.

3.1 Définir l'équivalence d'un titrage.

3.2 Déterminer graphiquement le point équivalent sur la courbe (à faire sur l'**annexe**) et en déduire la valeur du volume versé à l'équivalence V_{BE} .

3.3 Parmi la liste proposée dans le document 2, choisir l'indicateur coloré le plus approprié (*le moins mauvais*) pour réaliser le titrage colorimétrique.

3.4 Avec l'indicateur choisi, quel changement de couleur observera-t-on cours du titrage ?

4. Détermination du pourcentage massique en élément azote dans l'engrais.

4.1 Déduire de la valeur du volume versé à l'équivalence V_{BE} la quantité initiale d'ion ammonium, notée $n_0(\text{NH}_4^+)$ présente dans l'échantillon dosé.

4.2 En déduire la quantité de nitrate d'ammonium mise dans la fiole de 250 mL. On exposera clairement les étapes du raisonnement.

4.3 Le pourcentage massique en élément azote est le rapport entre la masse d'azote présente dans l'échantillon et la masse de l'échantillon. Dans une mole de nitrate d'ammonium, il y a 28,0 g d'azote. En déduire le pourcentage massique en azote de l'engrais étudié ; le comparer à celui fourni par le fabricant en faisant un calcul d'écart relatif.

5. Une autre méthode.

5.1 Expliquer pourquoi on aurait pu utiliser pour ce titrage un suivi de la conductivité de la solution.

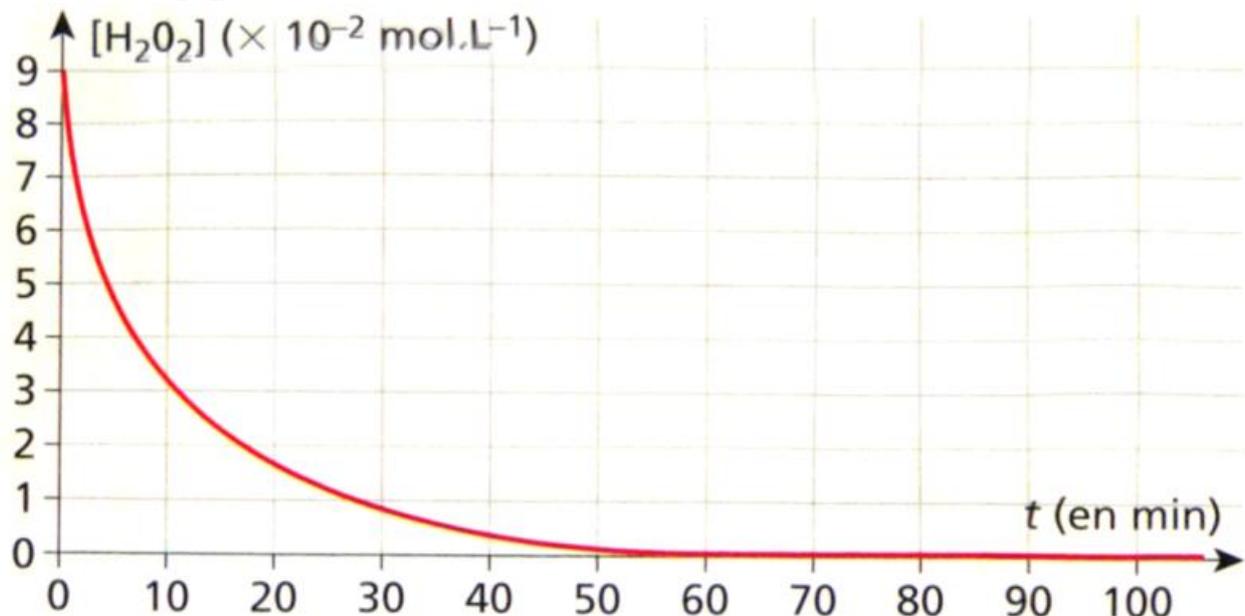
5.2 Compléter le tableau suivant à l'aide des termes *diminue*, *augmente* ou *est constante* (on négligera la dilution lors du titrage). **A faire sur l'énoncé.**

	[Na ⁺]	[HO ⁻]	[NH ₄ ⁺]	[NO ₃ ⁻]
Avant l'équivalence				
Après l'équivalence				

5.3. Sachant que l'ion Na⁺ a une conductivité molaire ionique plus faible que celle de l'ion NH₄⁺, représenter l'allure de la courbe qu'on aurait obtenue pour un suivi conductimétrique de ce titrage (on ne donnera aucune échelle en ordonnée).

Exercice 2– Décomposition de l'eau oxygénée

En présence de platine, une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (appelée eau oxygénée), incolore, de concentration molaire initiale $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, se décompose à température ambiante selon la réaction : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. La courbe ci-dessous donne l'évolution de la concentration en H_2O_2 .



1. Rappeler la définition du temps de demi-réaction et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction pour cette réaction.
2. Donner dans le même repère l'allure de la courbe représentant l'évolution de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ toujours en présence de platine et avec la même concentration initiale mais à une température plus faible.
3. On suppose qu'on recommence l'expérience à température ambiante, en présence de platine, mais avec $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Donner une représentation de l'évolution temporelle de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ pour cette nouvelle expérience.
4. Pourquoi ne peut-on pas, pour déterminer la concentration d'eau oxygénée à un instant donné, faire un dosage par étalonnage en utilisant la conductimétrie ou la spectrophotométrie dans le visible.

ANNEXE

Exercice 1 : pH en fonction de V_B 