

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée 2 heures - Coefficient 1

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

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

*Cette épreuve porte sur un thème commun : l'azote. Elle est constituée de six parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes. Le candidat est toutefois invité à répondre **dans l'ordre** aux questions qui lui sont posées.*

En cas de non - réponse à une question, ou à une partie de question, il suffit de laisser un blanc de plusieurs lignes en face de la numérotation imposée par le texte. La question non traitée sera ainsi clairement répertoriée par le correcteur.

**Étude de l'azote et de quelques composés azotés :
leurs structures, leurs propriétés et leur réactivité.**

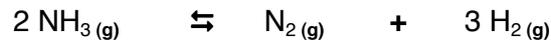
Les données nécessaires au traitement du sujet figurent en annexe.

Partie 1 : Généralités sur quelques composés azotés (2 points)

- 1.1 Donner la structure électronique de l'azote dans son état fondamental.
- 1.2 L'ammoniac est un gaz incolore à odeur irritante aux conditions usuelles de température et de pression. La formule de l'ammoniac est NH_3 .
 - 1.2.1 Représenter la structure de Lewis de la molécule d'ammoniac.
 - 1.2.2 Préciser sa géométrie spatiale.
- 1.3 Le nitrate d'ammonium, ou ammonitrate, est un engrais simple apportant l'élément azote sous la forme d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions nitrate NO_3^- ; sa formule statistique est donc NH_4NO_3 .
 - 1.3.1 Représenter la structure de Lewis de l'ion ammonium et de l'ion nitrate.
 - 1.3.2 Indiquer l'état d'hybridation de l'atome d'azote dans chaque cas.
- 1.4 Le nitrate d'ammonium est préparé industriellement par réaction entre l'acide nitrique HNO_3 et l'ammoniac.
 - 1.4.1 Écrire l'équation chimique de la réaction entre l'ammoniac et l'acide nitrique.
 - 1.4.2 Préciser le type de cette réaction.

Partie 2 : Dissociation de l'ammoniac (5 points)

À une température donnée, l'ammoniac en phase gazeuse se décompose selon la réaction réversible suivante :



2.1 Calculer les grandeurs thermodynamiques suivantes concernant la réaction de décomposition de l'ammoniac à 298 K :

- l'enthalpie standard de réaction ;
- l'entropie standard de réaction ;
- l'enthalpie libre standard de réaction.

Commenter le signe de chacune de ces grandeurs.

2.2 On admet que l'enthalpie et l'entropie de réaction sont indépendantes de la température sur l'intervalle de température considéré.

Calculer la température à partir de laquelle la dissociation de l'ammoniac est favorisée.

2.3 En fait à 470 K, l'enthalpie libre standard de réaction vaut $\Delta_r G^\circ = -2,53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Calculer la valeur de la constante de l'équilibre de dissociation de l'ammoniac à cette température.

2.4 On réalise à 470 K, sous une pression totale constante $P = 1,0 \text{ bar}$, la dissociation d'une mole d'ammoniac.

Déterminer le coefficient de dissociation α de l'ammoniac.

On rappelle la définition du coefficient de dissociation :

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'ammoniac dissocié}}{\text{quantité d'ammoniac introduit}}$$

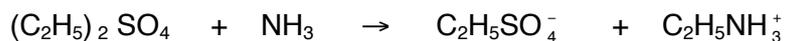
2.5 On opère toujours à la même température de 470 K mais sous une pression totale constante $P' = 5,0 \text{ bar}$.

2.5.1 Calculer la nouvelle valeur du coefficient de dissociation α' de l'ammoniac.

2.5.2 Justifier l'évolution du coefficient de dissociation.

Partie 3 : Étude cinétique (2 points)

On étudie la cinétique de la réaction entre le sulfate de diéthyle et l'ammoniac :



Une expérience effectuée à 13 °C à partir d'un mélange équimolaire de sulfate de diéthyle et d'ammoniac a donné les résultats suivants :

t (min)	0	30	60	120	240
[NH ₃] (mol.L ⁻¹)	0,308	0,297	0,287	0,268	0,238

3.1 Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du second ordre.

3.2 Calculer la constante de vitesse de la réaction à la température de 13 °C.

3.3 En déduire le temps de demi-réaction.

Partie 4 : Détermination d'une constante d'équilibre à partir d'une pile (4 points)

À 25 °C, on étudie une pile constituée des deux demi-piles suivantes :

- compartiment anodique : électrode à hydrogène ($P(H_2) = 1,0 \text{ bar}$) plongeant dans une solution de chlorure d'ammonium ($NH_4^+ + Cl^-$) de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- compartiment cathodique : électrode de platine plongeant dans une solution contenant des ions fer II Fe^{2+} de concentration $C_2 = 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions fer III Fe^{3+} de concentration $C_3 = 8,5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin.

4.1 Écrire les équations des demi-réactions d'oxydoréduction relatives aux couples oxydant-réducteur mis en jeu dans le fonctionnement de cette pile.

4.2 À l'aide de la relation de Nernst, donner l'expression des potentiels d'électrodes.

4.3 La force électromotrice de cette pile est $E = 1,124 \text{ V}$. Calculer la valeur du pH dans le compartiment anodique.

4.4 À partir de la question précédente, en déduire la valeur de la constante d'acidité du couple NH_4^+ / NH_3 .

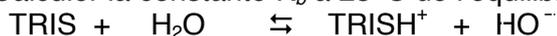
Partie 5 : Solution tampon (4 points)

De nombreux dosages nécessitent l'utilisation de solutions tampon. Parmi celles-ci, on peut citer le tampon ammoniacal constitué d'une base faible NH_3 et de son acide conjugué NH_4^+ .

5.1 Rappeler les propriétés d'une solution tampon.

5.2 Le tris (hydroxyméthyl) aminométhane $(HOCH_2)_3CNH_2$, couramment appelé TRIS, est souvent utilisé comme tampon par les biochimistes. Pour simplifier l'écriture, on symbolise ce composé par TRIS et son acide conjugué par TRISH⁺.

5.2.1 Calculer la constante K_b à 25 °C de l'équilibre suivant :



5.2.2 Tracer le diagramme de prédominance de ce couple en fonction du pH.

5.2.3 Calculer le pH d'une solution tampon constitué du mélange d'un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ de TRIS de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'un volume $V_2 = 200 \text{ mL}$ de TRISH⁺ de concentration $C_2 = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$.

5.3 On ajoute un volume $v_0 = 2,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à la concentration $C_0 = 0,60 \text{ mol.L}^{-1}$ à un volume $V = 100 \text{ mL}$ de cette solution tampon.

5.3.1 En raisonnant sur l'équilibre donné à la question 5.2.1, déterminer le sens d'évolution du système.

5.3.2 Écrire l'équation chimique de la réaction prépondérante.

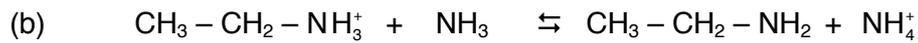
5.3.3 Calculer la valeur du pH de l'état final.

Partie 6 : Synthèse et réactivité de quelques amines (3 points)

Comme l'ammoniac, les amines sont des bases au sens de Brønsted. L'éthylamine $C_2H_5NH_2$ est une amine aliphatique et l'aniline $C_6H_5NH_2$ une amine aromatique.

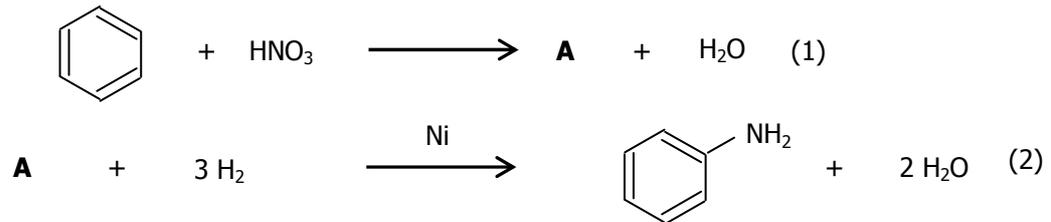
6.1 Comparer la force de ces 2 bases à celle de l'ammoniac. Justifier la réponse.

6.2 L'action de l'ammoniac en excès sur le bromure d'éthyle, sous certaines conditions, ne conduit qu'à la formation d'éthylamine selon la suite de réactions ci-dessous :



Indiquer le type de la réaction pour chacune d'elles.

6.3 L'aniline est obtenue à partir du benzène selon les étapes suivantes :



6.3.1 Écrire la formule de A. Donner son nom.

6.3.2 Indiquer le type de réaction qui conduit à la formation de A.

6.3.3 En réalité, on utilise un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré dans l'étape (1). Décrire le mécanisme de cette étape.

6.3.4 Préciser le rôle joué par le nickel dans l'étape (2) de la synthèse de l'aniline.

6.4 La bromation de l'aniline ne nécessite pas de catalyseur contrairement à celle du benzène. De surcroît, cette réaction est difficile à stopper au stade de la monosubstitution. Elle conduit de fait à une polysubstitution.

6.4.1 Préciser le type du mécanisme réactionnel de la substitution.

6.4.2 Dans le cas d'une monosubstitution, donner la formule du (des) produit(s) formé(s). Justifier.

6.4.3 En déduire l'équation chimique de l'action de l'eau de brome, $\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$, sur l'aniline dans le cas de la polysubstitution.

DONNEES VALABLES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

Élément	Symbole	Z
Hydrogène	H	1
Azote	N	7
Oxygène	O	8

Les gaz sont assimilés à des gaz parfait $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Pression standard de référence $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

	N ₂	H ₂	NH ₃
S° en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	191,5	130,6	192,5
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	0	0	- 46,2

$$\frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$$

Couple oxydant / réducteur	Potentiel standard à 25 °C
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	0,77 V
H ⁺ / H ₂	0 V

Couple acide / base	Constante d'acidité à 25 °C
TRISH ⁺ / TRIS	$8,7 \times 10^{-9}$

Produit ionique de l'eau à 25 °C $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$