

**/32 P1 Propriétés de l'azote (D'après banque PT 2008)**

Les parties sont indépendantes

**Données à 25 °C**

$$\diamond \text{p}K_A(\text{HNO}_{3(\text{aq})}/\text{NO}_{3(\text{aq})}^-) = -1,37$$

$$\diamond \text{p}K_A(\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{2(\text{aq})}^-) = 3,3$$

$$\diamond \text{p}K_A(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_{3(\text{aq})}) = 9,2$$

$$\diamond M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\diamond M(\text{Ti}) = 48,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\diamond M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\diamond M(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\diamond R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\diamond E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{HNO}_{2(\text{aq})}) = 0,94 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,96 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{HNO}_{2(\text{aq})}^-/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,99 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$\diamond E^\circ(\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}) = 1,5 \text{ V}$$

$$\diamond \text{Volume molaire gaz parfait } V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

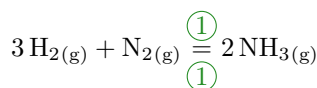
$$\diamond \mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**I/A 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.

/2 **1** Écrire l'équation de la réaction, notée (1) pour une mole de diazote.

Réponse



1

/4 **2** Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  associé à l'équilibre (1) en fonction des activités d'abord, puis des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale  $n_{\text{tot}}$ , de la pression  $P$  du système et de la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

Réponse

$$Q_r = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{H}_2)^3 a(\text{N}_2)} \Leftrightarrow Q_r = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2 (P^\circ)^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2} P^2}$$

On rappelle que pour le constituant gazeux  $X_i$ , l'activité s'écrit  $a_i = \frac{p_i}{P^\circ} = \frac{n_i P}{n_{\text{tot}} P^\circ}$  avec  $p_i$  la pression partielle de  $X_i$  et  $n_i$  sa quantité de matière.

/2 **3** Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction lorsque le système atteint l'équilibre chimique. On n'attend pas de valeur numérique. Comment s'appelle cette loi ?

Réponse

À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre  $K^\circ$  **1**. C'est la loi d'action de masse **1**, ou de GULDBERG-WAAGE

/2 **4** On suppose que le système a atteint son état d'équilibre. Sans modifier la composition du système et en conservant la température constante, on élève la pression  $P$ . Dans quel sens évolue l'équilibre (1) ?

Réponse

D'après l'expression obtenue question **2**, une élévation de pression sans modifier la composition du système diminue **1** le quotient de réaction. Le système va donc évoluer dans le sens direct **1** (formation du produit  $\text{NH}_3$ ) pour retourner à l'équilibre.

- /1 [5] Indiquer l'intérêt d'utiliser un catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac.

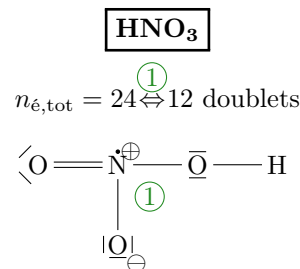
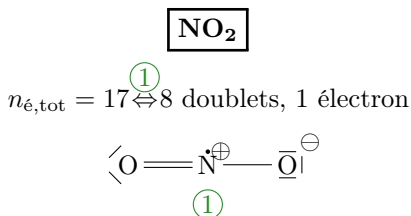
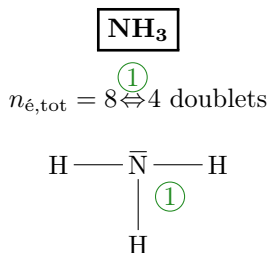
**Réponse**

Un catalyseur permet d'augmenter la vitesse de réaction. ①

- /7 [6] La synthèse de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à partir de l'ammoniac passe notamment par les intermédiaires  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ . Proposer une représentation de Lewis de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{HNO}_3$  sachant qu'aucune d'entre elles ne fait intervenir de liaison O–O et qu'une de ces représentations ne respecte pas la règle de l'octet.

**Réponse**

- ◇ Hydrogène : 1 électron de valence    ◇ Azote : 5 électrons de valence    ◇ Oxygène : 6 électrons de valence



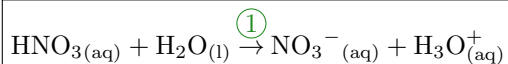
**I/B Diagramme potentiel-pH**

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux ions nitrate  $\text{NO}_3^-$ , à l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , aux ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  et au monoxyde d'azote  $\text{NO}$ . La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration  $C_t = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour chaque espèce en solution, et pour les gaz, à la pression standard de référence  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

- /2 [7] En vous aidant de la valeur de  $\text{pK}_a$  de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , expliquer pourquoi cette espèce n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH. Écrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.

**Réponse**

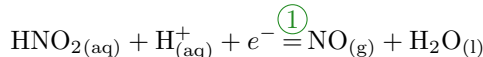
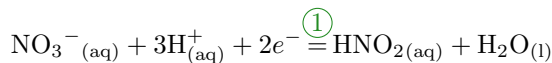
Le  $\text{pK}_A$  de l'acide nitrique est négatif, il s'agit d'un acide fort. La réaction avec l'eau est totale : ①



L'espèce  $\text{HNO}_3$  n'est donc pas présente en solution aqueuse, elle n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH.

- /2 [8] Écrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_2/\text{NO}$ .

**Réponse**

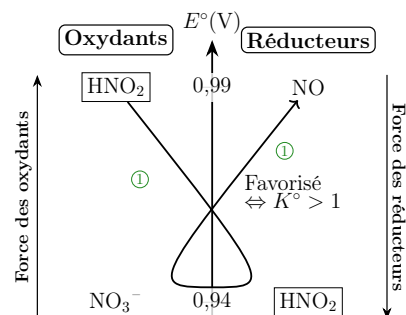
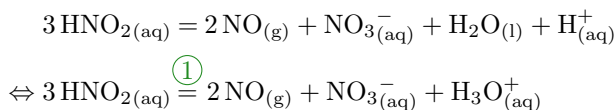


- /5 [9] En vous appuyant sur les potentiels standard des deux couples, commenter la stabilité de  $\text{HNO}_2$ . Écrire l'équation correspondante et nommer la réaction.

**Réponse**

D'après la règle du gamma,  $\text{HNO}_2$  réagit avec lui-même. Cette espèce est instable ①. La réaction observée est une dismutation ①.

En réutilisant les demi-équations de la question précédente, on obtient :



- /4 10 Donner les degrés d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. Établir le diagramme de situation.

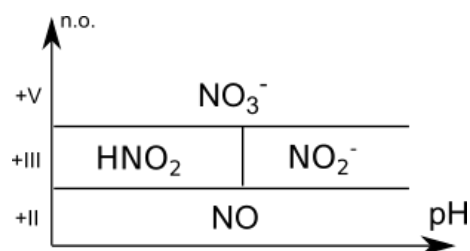
Réponse

① ◇ Dans  $\text{NO}_{(\text{g})}$  :  $\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{II}$

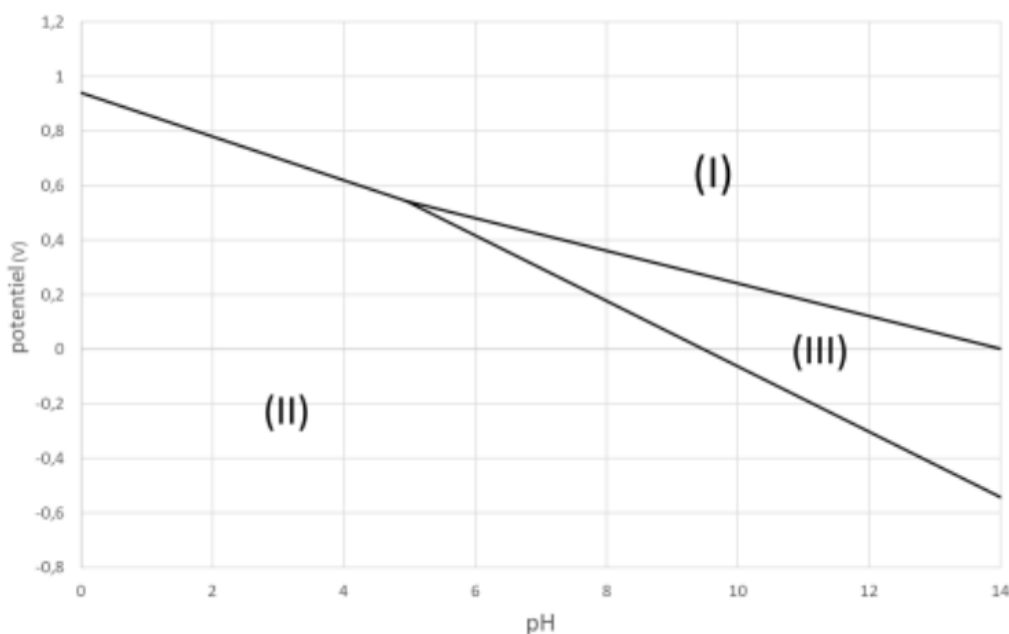
① ◇ Dans  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$  et  $\text{NO}_{2^{-}(\text{aq})}$  :  $\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{III}$

① ◇ Dans  $\text{NO}_{3^{-}(\text{aq})}$  :  $\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{V}$

On en déduit le diagramme de situation ① :



- /2 11 On fournit ci-dessous un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Indiquer la correspondance entre les espèces chimiques  $\text{NO}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{NO}_{3^{-}(\text{aq})}$  et  $\text{NO}_{2^{-}(\text{aq})}$  et les zones I, II et III.



Réponse

En réutilisant les résultats de la question 10, on obtient :

◇ (I) : Ion nitrate  $\text{NO}_3^{-}$  ; ◇ (II) : Monoxyde d'azote  $\text{NO}$  ; ◇ (III) : Ion nitrite  $\text{NO}_2^{-}$ .

- /4 12 Donner l'équation de la frontière entre les domaines I et III. Déterminer le potentiel standard du couple redox considéré.

Réponse

$$\text{NO}_{3^{-}(\text{aq})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 2e^{-} \xrightarrow{\text{①}} \text{NO}_{2^{-}(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$$

$$\Rightarrow E(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) \xrightarrow{\text{①}} E^{\circ}(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{NO}_3^{-}][\text{H}^{+}]^2}{[\text{NO}_2^{-}](c^{\circ})^2} \right)$$

$$[\text{NO}_3^{-}]_{\text{front}} = [\text{NO}_2^{-}]_{\text{front}} = C_t \Rightarrow E(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) \xrightarrow{\text{①}} E^{\circ}(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) - 0,06\text{pH}$$

La frontière est une droite de pente  $-0,06\text{V}$  par unité de  $\text{pH}$ .

Sur le graphique, on lit les coordonnées d'un point par lequel passe cette droite frontière : ( $\text{pH} = 8,0$  ;  $E = 0,34\text{V}$ ).  
On calcule alors :

$$\underline{E^{\circ}(\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2^{-}) \xrightarrow{\text{①}} 0,82\text{V}}$$

## I/C Teneur en élément azote d'un engrais

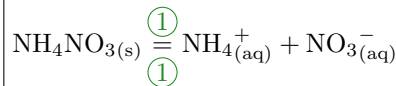
L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ . Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse de **l'élément azote N** est de 34,4%.

Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  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  $\text{NaOH}$  de concentration  $c = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A l'équivalence, le volume de soude ajouté  $V_E$  est de 14,0 mL.

- /2 13 Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Écrire la réaction de dissolution correspondante.

Réponse

Dissolution du nitrate d'ammonium :



- /2 14 L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  est-il un acide ou une base selon Brönsted ? Justifier la réponse.

Réponse

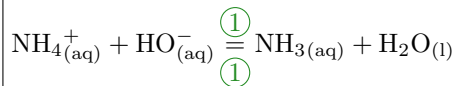
L'ion ammonium est un acide. ① C'est l'acide conjugué de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  : il cède un proton. ①



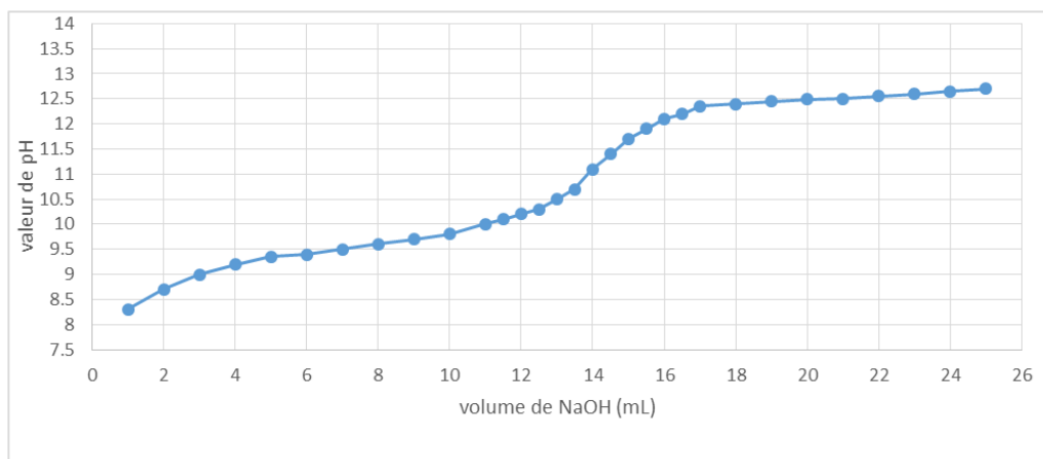
- /2 15 Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.

Réponse

Équation de la réaction de titrage :



- /3 16 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.



Réponse

En utilisant la méthode des tangentes ①, on obtient :

$$V_E = 14,2 \text{ mL} ; \quad \text{pH}_E = 11,2$$



- /3 17 Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.

Réponse

À l'équivalence, les réactifs ont été consommés ①, la solution contient des ions nitrate et des ions sodium (espèces spectatrices), de l'eau (solvant) ① et de l'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{aq})$  qui est une base faible ①, ce qui explique le pH basique.



- /4 18 Donner l'expression littérale de la quantité de matière d'ions  $\text{NH}_4^+$  dans la fiole jaugée en fonction des données. En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.

**Réponse**

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques ① :

$$n_{\text{NH}_4^+, \text{dosé}} = n_{\text{HO}^-, \text{versé}}$$

$$\Leftrightarrow C_1 V_1 = c V_E$$

en notant  $C_1$  la concentration de la solution préparée en dissolvant l'engrais.

La quantité de matière de nitrate d'ammonium présente dans la fiole jaugée de volume  $V_0$  s'écrit :

$$n_{\text{NH}_4^+} = C_1 V_0 = \frac{c V_E V_0}{V_1} \Rightarrow n_{\text{NH}_4^+} = 7,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$



- /7 19 Calculer la masse d'azote présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes ?

**Réponse**

Chaque mole de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  contient deux moles d'élément azote. ①

$$n_{\text{N}, \text{tot}} = 2n_{\text{NH}_4^+}$$

$$\Leftrightarrow m(\text{N}) = 2n_{\text{NH}_4^+} M(\text{N}) \Rightarrow m(\text{N}) = 1,96 \text{ g}$$

$$p \text{ pourcentage massique} \Leftrightarrow p = \frac{m(\text{N})}{m_{\text{engrais}}} = \frac{2n_{\text{NH}_4^+} M(\text{N})}{m_{\text{engrais}}} \Rightarrow p = 0,327 = 32,7\%$$

Le résultat obtenu est proche de l'indication du fabricant. ① Les incertitudes de mesure ne sont pas calculées ici, il n'est pas possible de conclure sur la compatibilité entre les deux résultats. ①



## I/D 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  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les eaux de consommation. Des analyses sont effectuées régulièrement pour vérifier la potabilité de l'eau, en particulier la teneur en ions nitrates.

### Principe du dosage :

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès de sel de Mohr, de formule  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  à un volume connu d'eau. Dans le sel de Mohr, le fer est à l'état d'oxydation +II.

Les ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  en excès sont ensuite dosés par des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ . La concentration en nitrate dans l'eau s'en déduit.

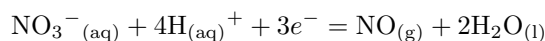
### Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage, on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer,  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  d'eau, puis  $10 \text{ mL}$  de solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $V_1 = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sel de Mohr de concentration molaire  $c_1 = 1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Après 45 min de chauffage au bain-marie, on dose ensuite les ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  en excès à l'aide d'une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  de concentration  $c_2 = 3,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On repère l'équivalence grâce au changement de couleur du milieu réactionnel, et on trouve un volume équivalent  $V = 11,0 \text{ mL}$  pour l'eau analysée.

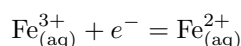
- 20 Écrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction des couples  $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$  et  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

**Réponse**

Couple  $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$  :



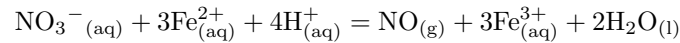
Couple  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  :



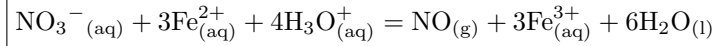
- 21 En déduire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu dans l'erenmeyer avant le dosage. Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale en calculant la constante d'équilibre de cette réaction.

**Réponse**

À partir des demi-équations précédentes, on obtient l'équation de la réaction :



ou encore (en milieu acide) :



On définit la constante d'équilibre  $K^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^3 P_{\text{NO}}(c^\circ)^5}{[\text{NO}_3^-][\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{H}_3\text{O}^+]^4 P^\circ}$ .

À l'équilibre il y a égalité des potentiels des couples en présence d'où  $E(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) + \frac{0,06}{3} \log \left( \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^4 P^\circ}{P_{\text{NO}}(c^\circ)^5} \right) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \frac{0,06}{3} \log(K^\circ) \text{ soit :}$$

$$K^\circ = 10^{\frac{3(E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))}{0,06}}$$

Application numérique :  $K^\circ = 10^{9,5}$

La constante d'équilibre  $K^\circ \gg 10^3$  donc on peut considérer la réaction quasi-totale.



- 22 En déduire une relation entre la quantité de matière de  $\text{Fe}^{2+}$  restant présente dans l'erenmeyer et les quantités de matière initiales des réactifs.

**Réponse**

Quantité de matière de  $\text{Fe}^{2+}$  restant présente dans l'erenmeyer :

$$n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}} = n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initiale}} - n_{\text{Fe}^{2+} \text{ ayant ragi avec } \text{NO}_3^-}$$

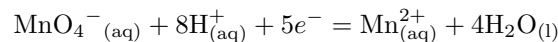
$$n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}} = n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initiale}} - 3n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}}$$



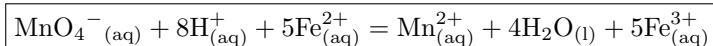
- 23 Écrire la réaction du dosage des ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  par les ions permanganate.

**Réponse**

Demi-équation du couple  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$  :



On peut alors écrire la réaction support du titrage :



- 24 Donner l'expression littérale permettant de calculer la quantité d'ions  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$  présents dans l'échantillon d'eau. Vérifier qu'on obtient  $2,78 \times 10^{-5}$  mol d'ions  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$ .

**Réponse**

D'après la question 22, nous avons :

$$n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} = \frac{1}{3} (n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initiale}} - n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}})$$

À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{Fe}^{2+} \text{ titr}} = 5n_{\text{MnO}_4^- \text{ vers}} = 5c_2V = n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}}$$

D'autre part :

$$n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initiale}} = c_1 V_1$$

On obtient :

$$n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} = \frac{1}{3} (c_1 V_1 - 5c_2 V)$$

Application numérique :  $n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} = 2,78 \times 10^{-5} \text{ mol}$  (ce qui correspond à la valeur fournie par l'énoncé)



25 Peut-on considérer que l'eau dosée soit considérée comme potable ?

**Réponse**

Calculons la concentration massique en ions nitrate :

$$C_m = \frac{n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} M(\text{NO}_3^-)}{V_0}$$

Application numérique :  $C_m = 3,45 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 34,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  La valeur obtenue est inférieure à la teneur maximale autorisée ( $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) : cette eau est potable.



26 Quel volume de cette eau un enfant de 35 kg peut-il boire par jour sans préjudices pour sa santé ?

**Réponse**

La masse maximale d'ions nitrate que peut consommer cet enfant de masse  $m$  égale à 35 kg est :

$$m_{\text{nitrates max}} = x \times m \text{ où } x = 3,65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Cherchons le volume  $V_{\text{eau}}$  qui contient cette masse :

$$V_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{nitrates max}}}{C_m}$$

Application numérique :  $V_{\text{eau}} = 3,70 \text{ L}$ .

*Remarque* : avec une concentration massique de  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (limite autorisée), l'application numérique donne 2,6 L, ce qui est sans doute supérieur au volume d'eau consommé par un enfant en une journée.

