

/88 P1 Propriétés de l'azote (D'après banque PT 2008)

Les parties sont indépendantes

Données à 25 °C

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\diamond E^\circ(\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{20}) = 1,5 \text{ V}$$

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

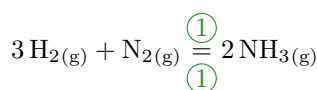
$$\diamond \mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

/18 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_{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° 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 NH_3) pour retourner à l'équilibre.

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

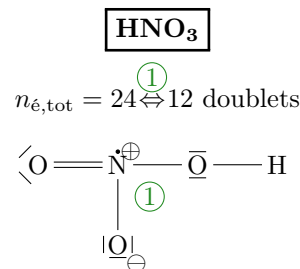
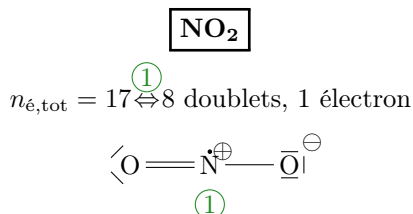
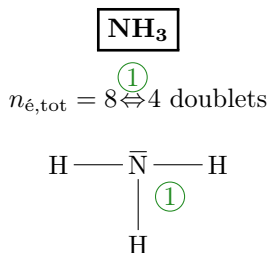
Réponse

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

- /7 [6] La synthèse de l'acide nitrique 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_2 et HNO_3 sachant qu'aucune d'entre elles ne fait intervenir de liaison $\text{O}-\text{O}$ 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



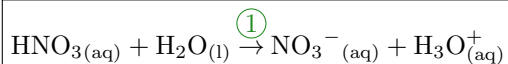
/19 I/B Diagramme potentiel-pH

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux ions nitrate NO_3^- , à l'acide nitreux HNO_2 , aux ions nitrite NO_2^- et au monoxyde d'azote NO . La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration $C_i = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 pK_a de l'acide nitrique 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

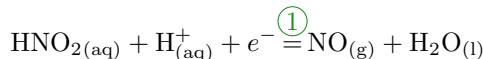
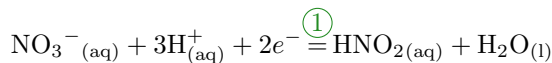
Le pK_a de l'acide nitrique est négatif, il s'agit d'un acide fort. La réaction avec l'eau est totale : ①



L'espèce 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 HNO_2/NO .

Réponse

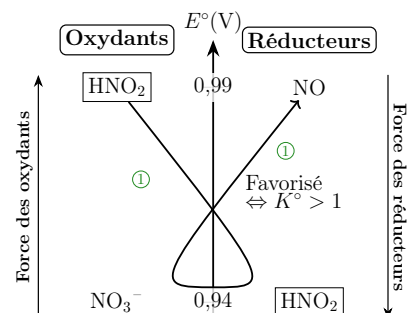
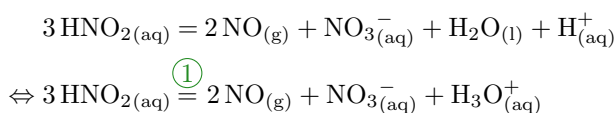


- /5 [9] En vous appuyant sur les potentiels standard des deux couples, commenter la stabilité de HNO_2 . Écrire l'équation correspondante et nommer la réaction.

Réponse

D'après la règle du gamma, 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.

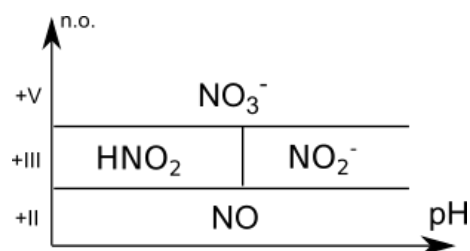
Réponse

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

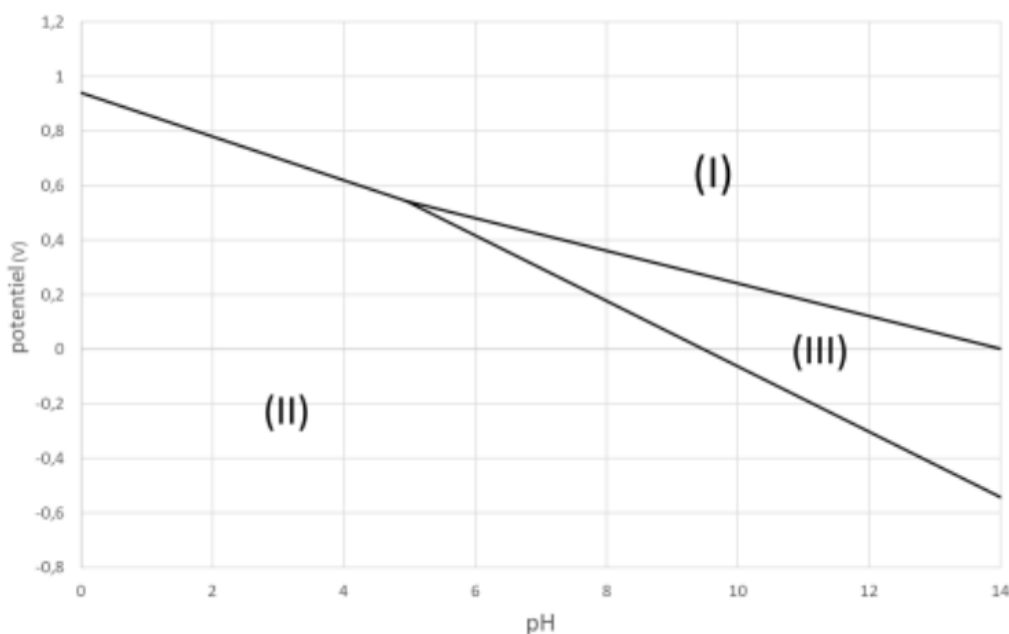
① ◇ Dans $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ et $\text{NO}_{2^{-}(\text{aq})}$: $\text{n.o.}(\text{N}) = +\text{III}$

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 NO_3^{-} ; ◇ (II) : Monoxyde d'azote NO ; ◇ (III) : Ion nitrite 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

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

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

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

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

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

/23 I/C Teneur en élément azote d'un engrais

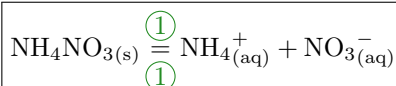
L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$. Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse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

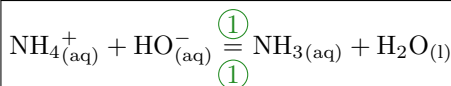
L'ion ammonium est un acide. ① C'est l'acide conjugué de l'ammoniac NH_3 : il cède un proton. ①



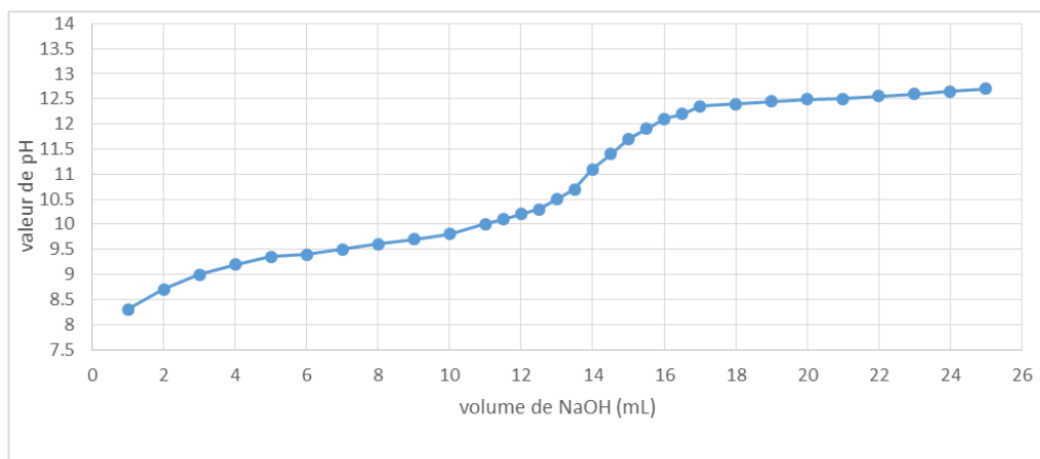
- /2 15 Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.

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 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 :

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

$$\Leftrightarrow C_1 V_1 \stackrel{\textcircled{1}}{=} c V_E$$

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 :

$$n_{\text{NH}_4^+} = C_1 V_0 \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{c V_E V_0}{V_1} \Rightarrow n_{\text{NH}_4^+} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 7,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$



- /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

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

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

p pourcentage massique $\Leftrightarrow p = \frac{m(\text{N}) \stackrel{\textcircled{1}}{=} 2n_{\text{NH}_4^+} M(\text{N})}{m_{\text{engrais}}} \Rightarrow p \stackrel{\textcircled{1}}{=} 0,327 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 32,7\%$

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



/28 I/D Pollution par les nitrates : dosage indirect des nitrates

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.

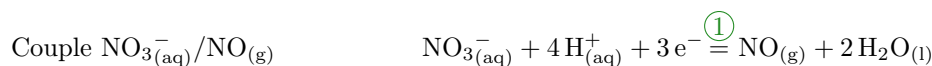
Les ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ en excès sont ensuite dosés par des ions permanganate $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$. La concentration en nitrate dans l'eau s'en déduit.

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 mL de solution d'acide sulfurique H_2SO_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 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.

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

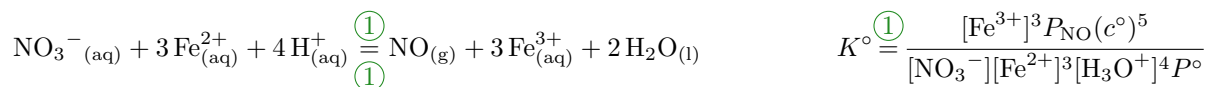
Réponse



- /9 [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 déterminant l'expression puis en calculant la constante d'équilibre de cette réaction. Quel aspect de la réaction cette constante ne traite-t-elle pas ? Pour quelle probable raison fait-on un titrage indirect ? Quelle serait une autre raison ?

Réponse

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



À l'équilibre il y a égalité des potentiels des couples en présence $\textcircled{1}$, d'où

$$\begin{aligned} E(\text{NO}_3^- / \text{NO}) &= E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) \\ \Leftrightarrow E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}) + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^4 P^\circ}{P_{\text{NO}} (c^\circ)^5} \right) &\stackrel{\textcircled{1}}{=} E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \\ \Leftrightarrow E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) &= \frac{0,06}{3} \log(K^\circ) \\ \Rightarrow K^\circ &\stackrel{\textcircled{1}}{=} 10^{\frac{3}{0,06} (E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}))} \\ \text{A.N. : } K^\circ &\stackrel{\textcircled{1}}{=} 10^{9,5} \end{aligned}$$

La constante d'équilibre $K^\circ \gg 10^3$ donc on peut considérer la réaction quasi-totale $\textcircled{1}$. Cependant, elle ne nous renseigne pas sur la cinétique $\textcircled{1}$ de la réaction. On réalise un titrage indirect sans doute parce que la réaction est lente $\textcircled{1}$. Autrement, le suivi potentiométrique est peut-être difficile à suivre, par exemple avec un **faible saut** de potentiel $\textcircled{1}$.



- /3 [22] En déduire une relation entre la quantité de matière de Fe^{2+} restant présente dans l'erenmeyer et les quantités de matière initiales des réactifs $n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiale}}$ et $n_{\text{NO}_3^-}^{\text{initiale}}$.

Réponse

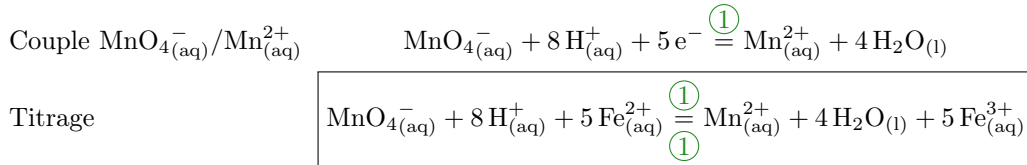
Quantité de matière de Fe^{2+} restant présente dans l'erenmeyer :

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{restant}} &\stackrel{\textcircled{1}}{=} n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiale}} - n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{ayant réagi avec NO}_3^-} \\ \text{Avec la stœchiométrie } \textcircled{1} \quad \Leftrightarrow \quad n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{restant}} &\stackrel{\textcircled{1}}{=} n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiale}} - 3n_{\text{NO}_3^-}^{\text{initiale}} \end{aligned}$$



- /3 [23] Écrire la réaction du dosage des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ par les ions permanganate.

Réponse



- /4 [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 :

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{titré}} &\stackrel{\textcircled{1}}{=} 5n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{versé}} \\ \Leftrightarrow n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{restant}} &= 5c_2V \\ \text{Or, } n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initiale}} &= c_1V_1 \end{aligned}$$

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

$$\text{A.N. : } n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} = 2,78 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

ce qui correspond à la valeur fournie par l'énoncé.

/3 25 Peut-on considérer que l'eau dosée soit considérée comme potable ?

Réponse

$$\text{Concentration massique en ions nitrate : } C_m = \frac{n_{\text{NO}_3^- \text{ initiale}} M(\text{NO}_3^-)}{V_0}$$

$$\text{A.N. : } C_m = 3,45 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} = 34,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

La valeur obtenue est inférieure à la teneur maximale autorisée (50 mg·L⁻¹) : cette eau est potable.

/4 26 Quel volume de cette eau un enfant de 35 kg peut-il boire par jour sans préjudices pour sa santé ? Commenter.

Réponse

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

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

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

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

$$\text{A.N. : } V_{\text{eau}} = 3,70 \text{ L}$$

Avec une concentration massique de 50 mg·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.