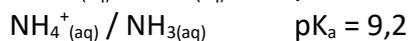
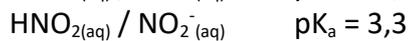
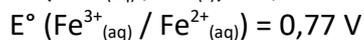


Données à 25 °C :



A T = 298 K:

espèces	N <sub>2(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	NH <sub>3(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	?	?	-46
$S_m^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	190	130	192



$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V à } 25 \text{ °C}$$

Volume molaire d'un gaz :  $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$

Faraday :  $1.F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

$R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Paramètre de la maille du nitrure de titane :  $a = 425 \text{ pm}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$r_{\text{Ti}} = 145 \text{ pm}$

$\sqrt{2} - 1 = 0,414$

Masse molaire du cuivre =  $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du titane =  $48,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire de l'azote =  $14,0 \text{ g.mol}^{-1}$

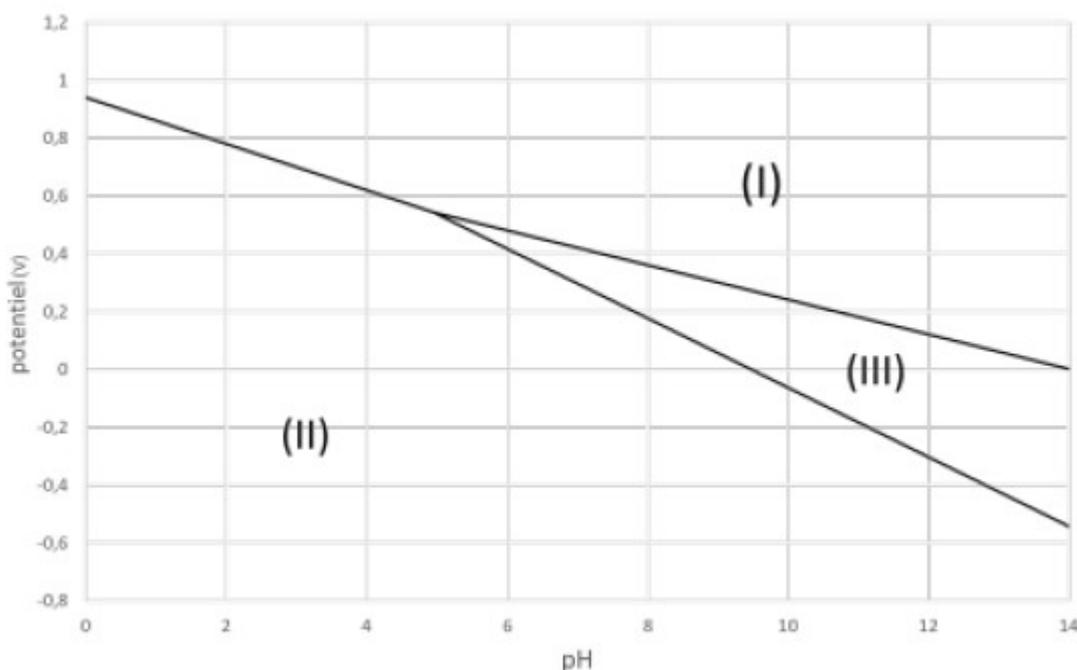
Masse molaire de  $\text{NO}_3^-$  =  $62,0 \text{ g.mol}^{-1}$

## La chimie de l'azote : Quelques applications industrielles

### Colle1 : Diagramme potentiel-pH (20 % du barème)

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

- 1) 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 dissolution de cet acide en solution aqueuse.
- 2) Écrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples  $\text{NO}_3^-$ (aq) /  $\text{HNO}_2$ (aq) et  $\text{HNO}_2$ (aq) /  $\text{NO}$ (g).
- 3) Montrer que pour  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{lim}}$  (à déterminer)  $\text{HNO}_2$  se décompose spontanément. Écrire l'équation correspondante et nommer la réaction.
- 4) Donner les degrés d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. A l'aide d'un schéma présentant en ordonnée le degré d'oxydation et en abscisse les valeurs de pH, indiquer les domaines de prédominance ou de stabilité des différentes espèces de l'azote.
- 5) On fournit ci-dessous un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Reporter le diagramme sur votre copie en indiquant la correspondance entre les espèces chimiques  $\text{NO}$ (g),  $\text{NO}_3^-$ (aq) et  $\text{NO}_2^-$ (aq) et les zones I, II et III.



## Colle 2 : 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  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  dans les eaux de consommation. Des analyses sont effectuées régulièrement pour vérifier la potabilité de l'eau, en particulier la teneur en ions nitrate.

### Principe du dosage :

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

Les ions  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  en excès sont ensuite dosés par des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(aq)}$ . 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  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_1 = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sel de Mohr de concentration molaire  $c_1 = 1,00 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Après 45 min de chauffage au bain-marie, on dose ensuite les ions  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  en excès à l'aide d'une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  de concentration  $c_2 = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . On repère l'équivalence grâce au changement de couleur du mélange réactionnel, et on trouve un volume équivalent  $V = 11,0 \text{ mL}$  pour l'eau analysée.

- 6) Ecrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction des couples  $\text{NO}_3^-_{(aq)} / \text{NO}_{(g)}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ .
- 7) En déduire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu dans l'erlenmeyer avant le dosage. Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale (on calculera  $K^\circ$ ).
- 8) En déduire une relation entre la quantité de matière de  $\text{Fe}^{2+}$  restants présente dans l'erlenmeyer et les quantités de matière initiales des réactifs.
- 9) Ecrire la réaction du dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  par les ions permanganate.
- 10) Donner l'expression littérale permettant de calculer la quantité d'ions  $\text{NO}_3^-_{(aq)}$  présents dans l'échantillon d'eau. Le calcul donne  $2,78 \cdot 10^{-5}$  moles d'ions  $\text{NO}_3^-_{(aq)}$ .
- 11) Peut-on considérer que l'eau dosée soit considérée comme potable ?
- 12) Quel volume de cette eau un enfant de 35 kg peut-il boire par jour sans préjudices pour sa santé ?

