

CORRIGÉ BANQUE D'ÉPREUVES G2E 2002

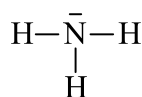
CHIMIE

1. GÉNÉRALITÉS SUR QUELQUES COMPOSÉS AZOTÉS.

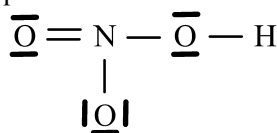
1.1. Formule semi-développée des engrais

- sulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	composé ionique	$2 \text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$
- chlorure d'ammonium	NH_4Cl	composé ionique	$\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$
- nitrate d'ammonium	NH_4NO_3	composé ionique	$\text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-$
- nitrate de calcium	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	composé ionique	$\text{Ca}^{2+}, 2 \text{NO}_3^-$
- urée	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	composé moléculaire	

1.2.1. Formules de Lewis de l'ammoniac et de l'acide nitrique



ammoniac NH_3



acide nitrique HNO_3

1.2.2. Géométrie V.S.E.P.R. de ces deux molécules autour de l'atome d'azote.

* ammoniac

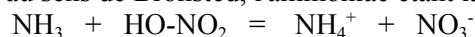
type AX_3E géométrie de base : tétraèdre géométrie observée : pyramide à base triangulaire

* acide nitrique

type AX_3 géométrie de base : trigonale plane géométrie observée : trigonale plane

1.2.3. Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'acide nitrique.

Réaction acido-basique au sens de Brønsted, l'ammoniac étant la base et l'acide nitrique, l'acide :



Cette réaction est quantitative.

1.3.1. Noms de ces composés :

NO	monoxyde d'azote
NO_2	dioxyde d'azote
N_2O_4	tétraoxyde de diazote (ou hémitétraoxyde d'azote)
HNO_2	acide nitreux

1.3.2. Donner les structures de Lewis et les géométries V.S.E.P.R. de ces composés sachant qu'il n'y a pas de liaison O-O.

	monoxyde d'azote	dioxyde d'azote	tétraoxyde de diazote	acide nitreux
Structures de Lewis	$\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}\cdot$	$\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}\cdot$	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}=\text{N}-\ddot{\text{O}} \\ \\ \ddot{\text{O}}=\text{N}-\ddot{\text{O}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}=\text{N}-\ddot{\text{O}} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$
Géométrie	linéaire	en angle	trigonale plane (autour de chaque atome d'azote)	trigonale plane autour de l'atome d'azote

Les charges formelles n'ont pas été indiquées sur les structures de Lewis.

1.3.3. Propriété physique particulière de NO et NO_2

Ces molécules sont paramagnétiques : elles possèdent un moment magnétique permanent. Cette propriété s'interprète par l'existence d'un électron célibataire dans la structure électronique de la molécule. Les structures de Lewis ci-dessus rendent bien compte de la présence d'un électron célibataire.

1.4. Pourcentage en élément azote dans le nitrate d'ammonium pur

La masse molaire du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est $M = 2 \times 14 + 4 \times 1 + 3 \times 16 = 80 \text{ g.mol}^{-1}$

et la masse d'azote élément est $m_N = 2 \times 14 = 28 \text{ g}$

Le pourcentage, en masse, d'élément azote est $100 \times m_N / M = 35 \%$

1.5. Nombres d'oxydation des atomes d'azote dans le nitrate d'ammonium. Instabilité.

* Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est un composé ionique formé des ions ammonium NH_4^+ et nitrate NO_3^-

Dans l'ion ammonium le nombre d'oxydation de l'azote vaut $\text{n.o.}(\text{N}) = 1 - 4 \times 1 = -\text{III}$

Dans l'ion nitrate le nombre d'oxydation de l'azote vaut $\text{n.o.}(\text{N}) = -1 + 3 \times 2 = +\text{V}$

* L'instabilité de ce composé peut s'interpréter par le fait qu'il contient un même élément chimique, l'azote, dans deux états d'oxydation différents et qu'une réaction rédox intramoléculaire est possible.

1.6. Le 21 septembre 2001, un stock d'ammonitrate (estimé à une trentaine de tonnes) a explosé à l'usine AZF de Toulouse.

2. ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC.

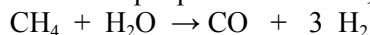
2.1. Obtention du diazote et du dihydrogène

* Diazote : il est obtenu à partir de l'air

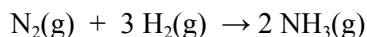
- essentiellement par distillation de l'air liquide
- mais aussi par élimination du dioxygène par combustion lors de la préparation du dihydrogène.

* Dihydrogène :

- la principale source industrielle actuelle est le méthane CH_4 ou le naphta (coupe de distillation du pétrole). Ces produits subissent un traitement assez complexe, dont la principale étape est la conversion par la vapeur d'eau. Par exemple pour le méthane, l'équation-bilan principale est



2.2. Variance v du système en équilibre



On la calcule à l'aide de la formule de Gibbs : $v = (n - r) + 2 - \phi$

n : nombre de constituants physico-chimiques

r : nombre de relations entre ces constituants

2 : facteurs physiques (température et pression)

ϕ : nombre de phases

2.2.1. On introduit les réactifs dans des proportions quelconques

n : 3

r : 1 (équilibre chimique entre les trois constituants)

2 : facteurs physiques (température et pression)

ϕ : 1 (une phase gazeuse)

$$v = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$$

Un état d'équilibre du système chimique est déterminé en fixant les valeurs de trois paramètres intensifs, par exemple, la température, la pression totale et la pression partielle en diazote.

2.2.2. On introduit les réactifs dans les proportions stœchiométriques

n : 3

r : 2 (équilibre chimique entre les trois constituants et relation entre quantités de matière)

2 : facteurs physiques (température et pression)

ϕ : 1 (une phase gazeuse)

$$v = 3 - 2 + 2 - 1 = 2$$

Le système est dans ces conditions divariant.

Un état d'équilibre du système chimique est alors déterminé en fixant les valeurs de deux paramètres intensifs, par exemple, la température et la pression totale.

2.3.1. Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(298K)$

Connaissant les enthalpies standards de formation de chaque constituant chimique du système, on calcule l'enthalpie standard de la réaction :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2)$$

$$\text{A.N. } \Delta_r H^\circ(298K) = 2 \times -46,11 - 0 - 3 \times 0 = -92,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2.3.2. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ(298K)$

De manière similaire

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ(\text{NH}_3) - S^\circ(\text{N}_2) - 3 S^\circ(\text{H}_2)$$

$$\text{A.N. } \Delta_r S^\circ(298K) = 2 \times 192,45 - 191,61 - 3 \times 130,68 = -198,75 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'entropie standard de la réaction est une "mesure du désordre" : le nombre de particules (molécules ici) diminue lors de la réaction : le système est moins désordonné après réaction, son entropie diminue.

2.3.3. Enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction à la température de 450 °C

* Enthalpie standard

La dérivée par rapport à la température de l'enthalpie standard d'une réaction est égale à sa

$$\left(\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} \right)_P = \Delta_r C_P^\circ(T)$$

capacité thermique standard à pression constante

De plus les capacités thermiques à pression constante sont indépendantes de la température, d'après les données numériques fournies, d'où

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + ((2 \times C_P^\circ(\text{NH}_3) - 1 \times C_P^\circ(\text{N}_2) - 3 \times C_P^\circ(\text{H}_2)) \times (T - T_0))$$

$$\begin{aligned} \text{A.N. } \Delta_r H^\circ(723K) &= \Delta_r H^\circ(298K) + (2 \times 35,06 - 1 \times 29,12 - 3 \times 28,82) \cdot 10^{-3} \cdot (450 - 25) \\ &= -92,22 + (-45,46 \cdot 10^{-3}) \cdot 425 = -111,54 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

* Entropie standard

La dérivée par rapport à la température de l'entropie standard d'une réaction est égale à sa capacité

$$\left(\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} \right)_P = \frac{\Delta_r C_P^\circ(T)}{T}$$

thermique standard à pression constante divisée par la température

De plus les capacités thermiques à pression constante sont indépendantes de la température, d'après les données numériques fournies, d'où

$$\Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r S^\circ(T_0) = \Delta_r C_P^\circ \cdot \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\begin{aligned} \text{A.N. } \Delta_r S^\circ(723K) &= -198,75 + (-45,46) \cdot \ln \frac{723}{298} \\ &= -239,04 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

* L'approximation d'Ellingham consiste à admettre que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne varient pas avec T sur l'intervalle de température considéré.

Ici entre 25 et 450 °C, $\Delta_r H^\circ$ varie de $100 \times (-111,54 - (-92,22)) / -92,22 = 21 \%$ et $\Delta_r S^\circ$ varie de $100 \times (-198,75 - (-239,04)) / 198,75 = 20 \%$.

L'approximation d'Ellingham est loin d'être satisfaisante.

2.3.4. Expression de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de la température T

Malgré le résultat de la question précédente, nous appliquons l'approximation d'Ellingham, comme le texte nous y invite. Dans ces conditions, l'enthalpie libre standard de réaction s'exprime par

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T_0)$$

$$\text{A.N. } \Delta_r G^\circ(T) = -92,22 + 0,199 \cdot T \quad \text{en kJ.mol}^{-1} \text{ et température en K.}$$

2.3.5. Température d'inversion T_i de cet équilibre.

Par définition, la température d'inversion d'un équilibre chimique est la température T_i pour laquelle l'enthalpie libre standard de la réaction est nulle : $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$

Soit $T_i = \Delta_r H^\circ(T_0) / \Delta_r S^\circ(T_0)$

A.N. $T_i = 92,22/0,199 = 463 \text{ K}$

* D'après $\Delta_r G^\circ(T) + R.T.\ln K^\circ(T) = 0$, relation vérifiée lorsque le système est en équilibre, à $T = T_i$ la constante d'équilibre $K^\circ(T_i) = 1$.

2.3.6. Influence d'une élévation de température sur cet équilibre

* Valeur de la constante d'équilibre à 25 °C et à 450 °C

De la relation précédente nous déduisons

$$K^\circ(T) = \exp - \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{R.T}$$

A.N. $T = 298 \text{ K}$ $\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -32,92 \text{ kJ/mol}$ $K^\circ(298\text{K}) = 5,9.10^5$
 $T = 723 \text{ K}$ $\Delta_r G^\circ(723\text{K}) = +51,66 \text{ kJ/mol}$ $K^\circ(723\text{K}) = 1,85.10^{-4}$

* La constante thermodynamique d'équilibre diminue avec la température : il faut réaliser la réaction à une température aussi basse que possible de telle sorte que l'avancement à l'équilibre soit le plus grand possible.

2.3.7. Température de réaction

La réaction est thermodynamiquement favorisée à basse température, mais la vitesse est d'autant plus petite que la température est basse. En réalisant la réaction à 450 °C, on obtient un compromis entre le déplacement de l'équilibre, et la cinétique. De plus on utilisera un catalyseur pour accélérer la réaction.

2.4. Influence d'une augmentation de la pression totale p sur l'évolution de cet équilibre

A température et volume constants, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz, c'est à dire dans le sens d'une augmentation de l'avancement à l'équilibre (sens 1) : la synthèse de l'ammoniac est favorisée par une pression plus élevée.

2.5.1. Tableau bilan de matière

	N_2	H_2	NH_3
État initial	n	1	
Instant quelconque	$n - \xi$	$1 - 3\xi$	2ξ

Où ξ est l'avancement de la réaction.

2.5.2. Fraction molaire d'ammoniac $x(NH_3)$ en fonction de n et ξ .

$$x(NH_3) = \frac{n(NH_3)}{n(\text{total})} \quad \text{soit} \quad x(NH_3) = \frac{2\xi}{n + 1 - 2\xi}$$

Par définition la fraction molaire d'ammoniac est

2.5.3. Fraction molaire $x(NH_3)$ maximale

$x(NH_3)$ est une fonction de n et de ξ . On étudie la dépendance de $x(NH_3)$ à n .

Si on suppose que le dihydrogène est le réactif en défaut, et si on suppose que la réaction est quantitative, l'avancement à la fin de la réaction sera $\xi_{\max} = 1/3$.

$$x(NH_3) = \frac{2}{3.(n + 1 - 2/3)} = \frac{2}{3.n + 1}$$

$$x(NH_3)_{\max} = 1 = \frac{2}{3.n + 1}$$

La valeur maximale de $x(NH_3)$, $x(NH_3)_{\max} = 1$, sera obtenue pour n tel que soit $n = 1/3$.

Cette valeur $n = 1/3$ correspond aux proportions stœchiométriques.

2.5.4. * D'après la question précédente pour $n = 1/3$, $x(\text{NH}_3)$ est maximale, et sa valeur ne dépendra

$$x(\text{NH}_3)_{\max}(n = 1/3, \xi) = \frac{2\xi}{(1/3 + 1 - 2\xi)} = \frac{3\xi}{2 - 3\xi}$$

plus que de ξ , la fonction étant

* D'autre par l'avancement à l'équilibre est maximal lorsque $n = 1$, avec la valeur notée $\xi_{\max}$. La

$$x(\text{NH}_3)(n = 1, \xi_{\max}) = \frac{\xi_{\max}}{1 - \xi_{\max}}$$

fraction molaire d'ammoniac à l'équilibre sera

* Un excès de diazote correspond à une grande valeur de n : l'avancement à l'équilibre devient inférieur à $\xi_{\max}$ et $x(\text{NH}_3)$ diminue.

2.6.1. Constante d'équilibre en fonction des pressions partielles

$$K^\circ = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{H}_2)^3}$$

2.6.2. Constante d'équilibre en fonction de $\alpha = \xi/n$

Bilan de matière en utilisant la variable α , taux de transformation :

	N_2	H_2	NH_3	total gaz
État initial	n	$3n$	0	$4n$
Équilibre	$n - \xi$ $n(1 - \alpha)$	$3(n - \xi)$ $3n(1 - \alpha)$	2ξ $2n\alpha$	$4n - 2\xi$ $2n(2 - \alpha)$

Les gaz étant supposés parfaits, les pressions partielles sont proportionnelles aux quantités de matière

$$\frac{p(\text{NH}_3)}{2\alpha} = \frac{p(\text{N}_2)}{1 - \alpha} = \frac{p(\text{H}_2)}{3(1 - \alpha)} = \frac{P}{2(2 - \alpha)}$$

où P est la pression totale.

$$K^\circ = \frac{1}{P^2} \frac{16\alpha^2 \cdot (2 - \alpha)^2}{27 \cdot (1 - \alpha)^4}$$

D'où

2.6.3. Valeur de α et la valeur de la fraction molaire maximale en ammoniac

* A 450 °C, la constante d'équilibre (calculée à la question 2.3.6) vaut $K^\circ = 1,85 \cdot 10^{-4}$.

Cette faible valeur permet de faire l'hypothèse que $\alpha \ll 1$, d'où

$$K^\circ = \frac{1}{P^2} \frac{16\alpha^2 \cdot (2)^2}{27 \cdot (1)^4} \quad \text{soit} \quad \alpha = \sqrt{\frac{27}{64} K^\circ \cdot P^2} = \frac{3P}{8} \sqrt{3 \cdot K^\circ}$$

A.N. $P = 200$ bar

$\alpha = 1,76$!!!

L'approximation n'est pas possible. Il faut résoudre numériquement sans approximation. On peut écrire

$$\alpha = \frac{3P}{8} \sqrt{3 \cdot K^\circ} \frac{(1 - \alpha)^2}{(2 - \alpha)}$$

et rechercher la racine par approximations successives, en partant d'une valeur initiale arbitraire de α , par exemple 0,5. On obtient $\alpha = 0,53$.

* La fraction molaire d'ammoniac à l'équilibre s'écrit

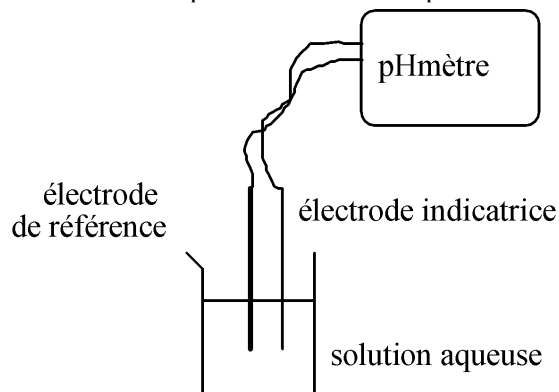
$$x(\text{NH}_3) = \frac{2n\alpha}{2n(2 - \alpha)} = \frac{\alpha}{2 - \alpha}$$

A.N.

$$x(\text{NH}_3) = 0,36$$

3. DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN AZOTE SOUS FORME D'IONS AMMONIUM D'UN ENGRAIS AMMONITRATE.

3.1. Mesure du pH d'une solution aqueuse



Le principe d'une mesure de pH schématisé ci-contre.
On mesure en fait la différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode indicatrice de pH, à l'aide d'un millivoltmètre directement gradué en unités pH.

* Électrode de référence :
La plus couramment utilisée est l'électrode au calomel saturé (ECS)

C'est une électrode de deuxième espèce.

semi-pile $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{solide})} \mid \text{K}^+, \text{Cl}^- \mid \mid \text{(saturé)}$	* Couple $\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(\text{solide})}$ * et équilibre de précipitation $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{solide})} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ produit de solubilité du composé peu soluble s'écrit $K_s = [\text{Cl}^-]^2 \cdot [\text{Hg}_2^{2+}]$ * Potentiel d'électrode (formule de Nernst) $E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{1}$ ou $E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) - 0,03 \cdot \text{p}K_s - 0,06 \cdot \log [\text{Cl}^-]$ * Numériquement A 298 K $\text{p}K_s = 17,5$ $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = + 0,796 \text{ volt}$ $E \approx 0,27 - 0,06 \cdot \log [\text{Cl}^-]$
--	--

* Potentiel

$$E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) - 0,03 \cdot \text{p}K_s - 0,06 \cdot \log [\text{Cl}^-]$$

Si la solution de chlorure de potassium est saturée, la concentration en ions chlorure est imposée (à une valeur qui dépend de la température, puisque le produit de solubilité dépend de la température) et le potentiel de l'électrode est fixé, sa valeur dépendant assez sensiblement de la température.

* Électrode indicatrice :

On utilise l'électrode de verre.

La paroi de verre a une épaisseur de l'ordre de 1 μm, et une couche de gel hydraté est déposée sur ses deux faces. La solution tampon sert à donner un pH_{Ref} à l'intérieur de l'électrode, qui sert de référence de pH. Il s'établit une différence de potentiel entre les deux côtés de la paroi de verre que l'on peut écrire $E_{\text{Verre}} = E^\circ + 0,059 \cdot (\text{pH}_{\text{Ref}} - \text{pH})$ $\text{pH}_{\text{Ref}} = \text{pH}$ à l'intérieur de l'électrode (remplie d'un tampon de pH, par exemple à $\text{pH} = 7$)	Le schéma illustre la structure d'une électrode de verre. Elle est constituée d'une paroi de verre mince, remplie d'une solution tampon de pH. À l'extérieur, elle est immergée dans une solution de pH à mesurer. Une couche de dépôt d'AgCl est visible à l'interface avec le fil d'argent central.
--	--

pH = pH de la solution dans laquelle est plongée l'électrode de verre.

Si on a choisi d'utiliser, par exemple, une électrode de référence au calomel saturé, la mesure de la fem E de la pile constituée des deux demi-piles

- E.C.S.

- électrode de verre

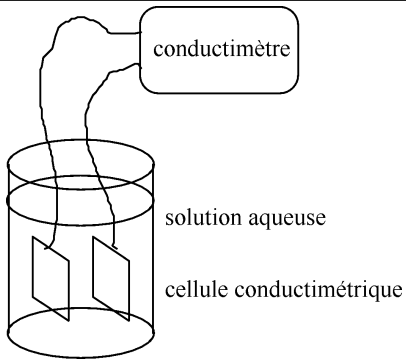
donnera une différence de potentiel $E = E_{\text{Verre}} - E_{\text{ECS}} = A - 0,059 \cdot \text{pH}$

où A est une constante (à température donnée)

* Standardisation du pHmètre :

La constante A doit être connue pour que l'appareil soit utilisable. L'étalonnage est fait, préalablement à toute mesure, à l'aide d'une solution tampon de pH connu. Cet étalonnage porte le nom de standardisation.

3.2. Cellule de conductimétrie

 conductimètre solution aqueuse cellule conductimétrique	* Une cellule conductimétrique est constituée de deux plaques planes de platine platiné, de surface S de l'ordre de quelques mm², placées parallèlement l'une à l'autre, à une distance d de quelques millimètres. * Plongées dans une solution ionique, on mesurera la conductance G du volume de solution entre les deux électrodes $G = \sigma \frac{S}{d}$ σ conductivité de l'électrolyte.
---	---

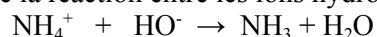
* Étalonnage d'un conductimètre

Pour une sonde conductimétrique donnée, le rapport $K = S/d$ étant donné (K est appelé la constante de cellule), la conductance est proportionnelle à la conductivité, et le conductimètre affichera directement la conductivité. Mais ceci suppose connu la constante de cellule. Cette détermination est faite à l'aide d'une solution de conductivité connue (on utilise généralement une solution de chlorure de potassium KCl de concentration connue). C'est l'étalonnage de la cellule.

* Réalisation d'un dosage conductimétrique

L'étalonnage de la cellule n'est indispensable que lorsqu'on veut faire des mesures absolues de conductivité de solutions. Dans un dosage, seules les variations relatives de conductivité de la solution sont importantes (et plus particulièrement les ruptures de pente de la courbe de conductivité), et l'étalonnage préalable n'est pas nécessaire.

3.3. Équation de la réaction entre les ions hydroxyde et les ions ammonium



$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ s'écrit NH_4OH ou $\text{NH}_3(\text{aq})$ car la structure de l'ammoniac en solution aqueuse est mal définie.

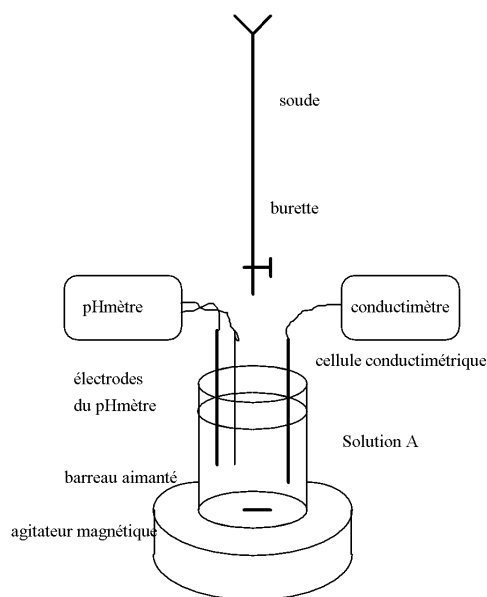
3.4.

schéma du montage

Dans un bécher, sont placés :

- les électrodes du pHmètre,
- la cellule de conductimétrie,
- 10 mL de solution A,
- 90 mL d'eau distillée.

Un volume V_b de la solution B de soude est versé avec une burette graduée et la mesure simultanée



de la valeur du pH et de la valeur de la conductivité σ (en mS/cm) de la solution est effectuée pour chaque ajout de soude. Les résultats obtenus ont été reportés sur le graphe de la feuille annexe (II).

3.4.1. Conditions de mesure de la conductivité

* Un grand volume d'eau distillée est initialement ajouté dans le bécher, pour qu'il soit possible de négliger les variations de conductivité de la solution en fonction du volume (effet de dilution). La conductivité sera alors proportionnelle aux quantités de chaque espèce ionique.

* On pourrait aussi ne pas diluer la solution, et tracer graphiquement, non pas la conductivité mesurée

$$\sigma^* = \sigma \frac{V_0 + V}{V}$$

σ , mais la conductivité "corrigée"

3.4.2. Allure de la courbe de conductimétrie

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ \cdot C_i$$

Si les solutions sont assez diluées, la loi de Kohlrausch s'applique correctement :

la sommation portant sur les espèces électriquement chargées présentes dans la solution, C_i étant leur concentration et λ_i° leur conductivité molaire à dilution infinie.

* Expressions des conductivités :

- avant l'équivalence

Espèce	NH_4^+	HO^-	NO_3^-	Na^+
Concentration	$\frac{C_A \cdot V_A - C_b \cdot V_b}{V_0 + V_b}$ $\cong \frac{C_A \cdot V_A - C_b \cdot V_b}{V_0}$	espèce minoritaire en quantité négligeable	$\frac{C_A \cdot V_A}{V_0 + V_b}$ $\cong \frac{C_A \cdot V_A}{V_0}$	$\frac{C_b \cdot V_b}{V_0 + V_b} \cong \frac{C_b \cdot V_b}{V_0}$

C_b : concentration de la solution d'hydroxyde de sodium.

V_b : volume d'hydroxyde de sodium versé.

V_A : volume initial de solution A d'ammonitrate (10 mL)

V_0 : volume initial dans le bécher (= 100 mL)

D'où la conductivité de la solution en appliquant la loi de Kohlrausch

$$\sigma_1 = \lambda^\circ(\text{NH}_4^+) \cdot \frac{C_A \cdot V_A - C_b \cdot V_b}{V_0} + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) \cdot \frac{C_A \cdot V_A}{V_0} + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \cdot \frac{C_b \cdot V_b}{V_0}$$

ou

$$\sigma_1 = [\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{NH}_4^+)] \frac{C_b \cdot V_b}{V_0} + [\lambda^\circ(\text{NH}_4^+) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)] \frac{C_A \cdot V_A}{V_0}$$

soit le coefficient directeur p_1 du segment de droite :

$$p_1 = \left[\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{NH}_4^+) \right] \frac{C_b}{V_0}$$

A.N. $p_1 = -2,237 \text{ mS.m}^{-4}$

- après l'équivalence

Espèce	NH_4^+	HO^-	NO_3^-	Na^+
Concentration	espèce minoritaire en quantité négligeable	$\frac{C_b \cdot V_b - C_A \cdot V_A}{V_0 + V_b}$ $\cong \frac{C_b \cdot V_b - C_A \cdot V_A}{V_0}$	$\frac{C_A \cdot V_A}{V_0 + V_b}$ $\cong \frac{C_A \cdot V_A}{V_0}$	$\frac{C_b \cdot V_b}{V_0 + V_b} \cong \frac{C_b \cdot V_b}{V_0}$

D'où la conductivité de la solution en appliquant la loi de Kohlrausch

$$\sigma_2 = \lambda^\circ(\text{HO}^-) \cdot \frac{C_b \cdot V_b - C_A \cdot V_A}{V_0} + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) \cdot \frac{C_A \cdot V_A}{V_0} + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \cdot \frac{C_b \cdot V_b}{V_0}$$

ou

$$\sigma_2 = \left[\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{HO}^-) \right] \frac{C_b}{V_0} \cdot V_b + \left[-\lambda^\circ(\text{HO}^-) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) \right] \frac{C_A \cdot V_A}{V_0}$$

soit le coefficient directeur p_2 du segment de droite :

$$p_2 = \left[\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{HO}^-) \right] \frac{C_b}{V_0}$$

A.N. $p_2 = 23,35 \text{ mS.m}^{-4}$

3.4.3. Volume équivalent

Le saut de pH étant très peu marqué, le point équivalent sera déterminé correctement par l'intersection des deux segments de la courbe de conductivité car leurs pentes ont des valeurs très différentes.

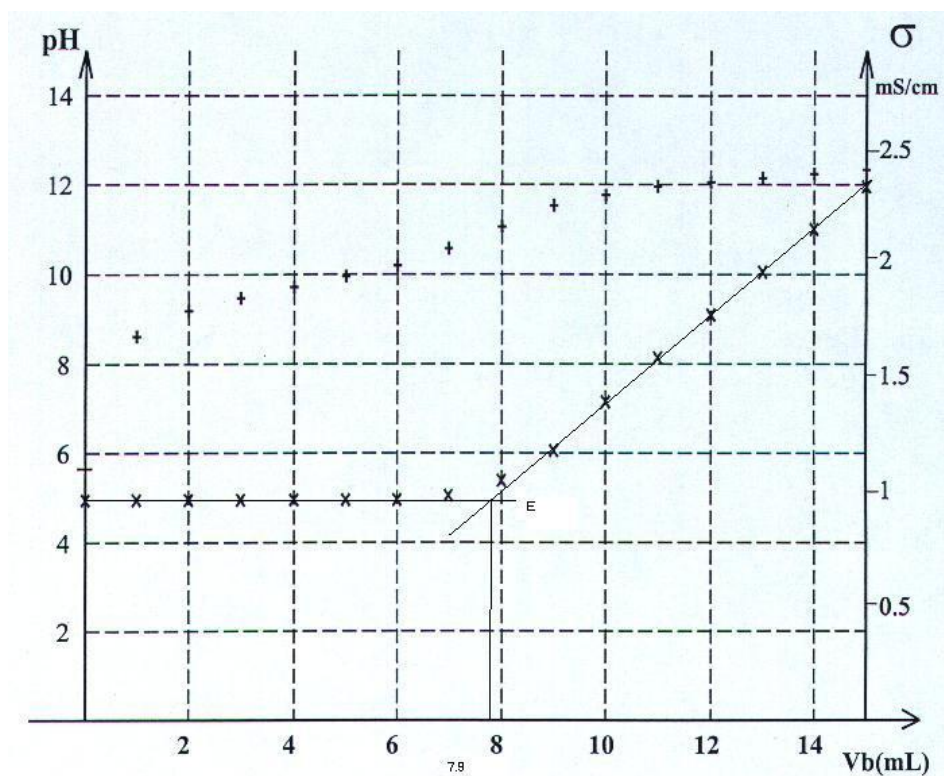
En effet l'intersection des deux segments correspond à un volume de soude versé V' tel que

$$\sigma_1(V') = \sigma_2(V')$$

$$\lambda^\circ(\text{NH}_4^+) \cdot \frac{C_A \cdot V_A - C_b \cdot V'}{V_0} = \lambda^\circ(\text{HO}^-) \cdot \frac{C_b \cdot V' - C_A \cdot V_A}{V_0}$$

soit

qui s'identifie à la relation d'équivalence $C_A \cdot V_A = C_b \cdot V_e$, donc $V' = V_e$ ou $C_A \cdot V_A = C_b \cdot V'$



On lit $V_e = 7,9$ mL.

3.4.4. Concentration des ions ammonium de la solution A

$$C_A = C_b \frac{V_e}{V_A}$$

* D'après la relation d'équivalence

$$\text{A.N. } C_A = 0,096 \times 7,9 / 10 = 0,076 \text{ mol.L}^{-1}$$

* pH de la solution initiale

La concentration en ion ammonium dans la prise d'essai est $C_0 = C_A \times V_A / V_0 = 7,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La solution est une solution d'acide faible, de $pK_a = 9,2$.

si on suppose que l'acide est très faiblement dissocié et que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable,

$$[H_3O^+] = \sqrt{C_0 K_A} \quad \text{ou} \quad pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_0)$$

$$\text{A.N. } pH = \frac{1}{2}(9,2 - \log 7,58 \cdot 10^{-3}) = 5,7$$

Résultat en bon accord avec la donnée : $pH_i = 5,6$ pour $V_b = 0$ mL.

3.4.5. Pourcentage du produit commercial en ions ammonium, en nitrate d'ammonium puis en élément azote

* Ion ammonium

La masse molaire de l'ion ammonium étant $M(NH_4^+) = 14 + 4 \times 1 = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse d'ion ammonium dans un litre de solution A est $C_0 \cdot M(NH_4^+) = 0,076 \cdot 18 = 1,39 \text{ g/L}$ et le pourcentage en masse

$$\% (NH_4^+) = 1,386 / 6,3456 = 2,2 \%$$

Remarque : La masse d'ammonitrate dans A est donnée à 10^{-4} près, mais la détermination graphique de l'équivalence est loin d'être faite à cette précision. De façon un peu arbitraire, nous donnons les résultats numériques avec deux chiffres significatifs.

* Nitrate d'ammonium

La masse de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 dans un litre de solution A est $0,076 \times (2 \times 14 + 4 \times 1 + 3 \times 16) = 6,1 \text{ g}$ d'où

$$\% (NH_4NO_3) = 6,1 / 6,3456 = 95,8 \%$$

* Élément azote

Il y a 2 moles d'azote élément par mole de nitrate d'ammonium soit une masse d'azote élément $0,076 \times (2 \times 14) = 2,13 \text{ g}$ soit un pourcentage en masse
 $\% (\text{N}) = 2,13 / 6,3456 = 33,5 \%$

4. DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN AZOTE SOUS FORME D'IONS NITRATE D'UN ENGRAIS AMMONITRATE.

4.1. Questions préliminaires

4.1.1. Formules de Lewis et géométries V.S.E.P.R.

Acide sulfurique H_2SO_4 Autour du soufre : Type AX_4 et géométrie tétraédrique. Autour de chaque oxygène : Type AX_2E_2, géométrie en angle.	
Ion bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Autour des atomes de chrome : Type AX_4, géométrie tétraédrique Autour de l'oxygène central : Type AX_2E_2, géométrie en angle.	

4.1.2. Titrage de la solution C

Les ions fer(II) Fe^{2+} sont oxydés par l'oxygène de l'air : en effet $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} < E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. La concentration en ion fer(II) va diminuer au cours du temps, raison pour laquelle leur titrage doit être fait peu de temps avant l'utilisation de la solution.

4.1.3. Sel de Mohr

La solution C doit contenir des ions Fe^{2+} en concentration $C_C = 0,195 \text{ mol.L}^{-1}$. Une mole de sel de Mohr contenant 1 moles de fer(II), la concentration en sel de Mohr devra être C_C et sa masse par litre $C_C \cdot M_{\text{Mohr}}$ (M_{Mohr} = masse molaire du sel de Mohr).

Pour préparer un volume V_C de solution C, il faudra dissoudre une masse de sel de Mohr

$$m_{\text{Mohr}} = V_C \cdot C_C \cdot M_{\text{Mohr}}$$

A.N. $m_{\text{Mohr}} = 0,2 \times 0,195 \times 392,11 = 15,29 \text{ g}$

On utilise le sel de Mohr plutôt que le sulfate de fer(II) de formule $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ car sa masse molaire étant plus grande (392 g au lieu de 278 g) il en faut une masse plus grande, pour une concentration en fer(II) donnée, et la précision relative sur la pesée est plus grande : la concentration de la solution peut être obtenue avec une meilleure précision.

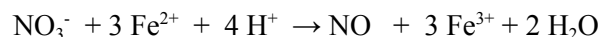
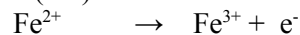
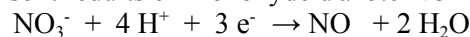
4.2. Dosage des ions nitrate de la solution A.

	La solution de bichromate de potassium a une concentration $1/60 \text{ mol.L}^{-1}$. Plusieurs dosages concordants ont donné un volume moyen de la solution de bichromate de potassium $V_1 = 16,56 \text{ mL}$. 4.2.1. On dit que des dosages sont concordants lorsque, réalisés exactement dans les mêmes conditions, leurs résultats sont identiques aux erreurs de mesure près. 4.2.2. La ferroïne est rouge en milieu réducteur et bleu pâle en milieu oxydant. Au début du dosage, si les ions fer(II) sont en excès le milieu est réducteur et la ferroïne est rouge.
--	--

4.2.3. Équations de la réduction des ions nitrate et des ions bichromate

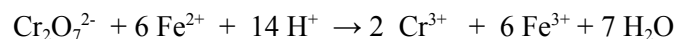
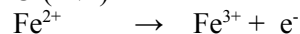
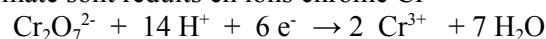
* Réduction des ions nitrate par les ions fer(II)

Les ions nitrate sont réduits en monoxyde d'azote NO



* Réduction des ions bichromate par les ions fer(II)

Les ions bichromate sont réduits en ions chrome Cr^{3+}



4.2.4. Bilan d'électrons

Les ions Fe^{2+} réduisent les ions nitrate et les ions bichromate :

Le nombre d'électrons libérés par le fer(II) est égal au nombre d'électrons captés par les ions nitrate et les ions bichromate :

- nombre de moles d'électrons libérés par le fer $C_C \cdot V_C$

- nombre de moles d'électrons captés par les ions nitrate $3 C_A \cdot V_A$

- nombre de moles d'électrons captés par le bichromate $6 C \cdot V_1$ (C : concentration de la solution titrante de bichromate de potassium)

D'où le bilan électronique $C_C \cdot V_C = 3 C_A \cdot V_A + 6 C \cdot V_1$

4.2.5. Concentration de la solution A en ions nitrate

$$C_A = \frac{C_C \cdot V_C - 6 \cdot C \cdot V_1}{3 \cdot V_A}$$

Du bilan précédent on déduit

$$\text{A.N. } C_A = (0,195 \times 20 - 6 \times 1/60 \times 16,56) / 3 \times 10 = 0,075 \text{ mol/L}$$

On trouve une valeur cohérente avec la concentration en ions NH_4^+ trouvée au 3.4.5. : ce qui était prévisible puisque l'ammonitrate contient autant d'ions ammonium que d'ions nitrate.

4.2.6. Pourcentage de l'élément azote sous forme d'ions nitrate dans le produit commercial

* La masse d'ions nitrate dans les 6,3456 g d'engrais est $0,075 \times (14 + 3 \times 16) = 4,65 \text{ g}$ d'où le pourcentage en masse en nitrates

$$\% (\text{NO}_3^-) = 0,075 \times (14 + 3 \times 16) / 6,3456 = 73,3 \%$$

* Le pourcentage de l'élément azote sous toutes ses formes dans l'engrais ammonitrate

De la même manière qu'en 3.4.5 on calcule

$$\%(\text{N}) = 100 \frac{0,075 \cdot 14 \cdot 2}{6,3456} \quad \text{soit} \quad \%(\text{N}) = 33 \%$$

qui conduit au même résultat.

5. DÉTERMINATION DE LA TENEUR TOTALE EN AZOTE D'UN ENGRAIS AMMONITRATE PAR LA MÉTHODE DE DEWARDA.

5.1.1. Configuration électronique de l'élément Al

Le numéro atomique de l'aluminium est $Z = 13$

La configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental est $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$

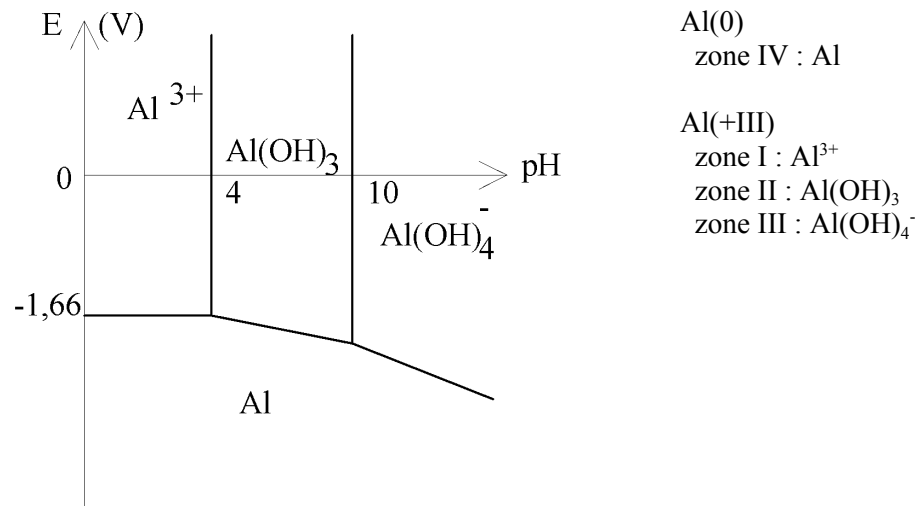
L'état d'oxydation +III de l'aluminium correspond à une structure électronique avec les couches $n = 1$ et $n = 2$ saturées, soit la configuration du néon, très stable.

5.1.2. Hydroxyde l'aluminium

* L'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ est un hydroxyde qualifié d'amphotère, car il a des propriétés acide et basique :

* Nom de l'ion complexe $Al(OH)_4^-$: tétrahydroxyaluminate (III)

5.1.3. Diagramme potentiel-pH de l'aluminium



5.1.4. * pH d'apparition du précipité d'hydroxyde d'aluminium

Équation bilan $Al^{3+} + 3 HO^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$

Au moment où le précipité apparaît le produit de solubilité est atteint $K_s = [Al^{3+}].[HO^-]^3$

et $[Al^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où $[HO^-] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $pH_1 = 4$

Le segment vertical $pH = 4$ est la frontière entre le domaine de prédominance des ions aluminium (III) et le domaine d'existence du précipité d'hydroxyde d'aluminium.

* pH de disparition du précipité d'hydroxyde d'aluminium

A $pH_2 > pH_1$, c'est la formation du complexe $Al(OH)_4^-$ qui explique la disparition du précipité :



Le produit de solubilité du précipité est toujours atteint $K_s = [Al^{3+}].[HO^-]^3$

$$\beta_4 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}].[HO^-]^4}$$

D'autre part la constante de formation du complexe est $\beta_4 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}].[HO^-]^4}$. L'aluminium étant majoritairement sous la forme complexée $Al(OH)_4^-$, $[Al(OH)_4^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où

$$[Al^{3+}] = \frac{[Al(OH)_4^-]}{\beta_4.[HO^-]^4} \quad \text{et} \quad K_s = \frac{[Al(OH)_4^-]}{\beta_4.[HO^-]^3} \quad \text{soit} \quad [HO^-] = \frac{[Al(OH)_4^-]}{\beta_4.K_s}$$

$$[HO^-] = 10^{-2} / 10^{34} / 10^{-32} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{ou} \quad pH_2 = 10$$

Le segment vertical $pH = 10$ est la frontière entre le domaine d'existence du précipité d'hydroxyde d'aluminium et le domaine de prédominance du complexe $Al(OH)_4^-$.

5.1.5. Solubilité s de $Al(OH)_3$ en fonction de $[H_3O^+] = h$ dans le domaine $[pH_1, pH_2]$

Par définition la solubilité s de l'hydroxyde d'aluminium est $s = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-]$ tenant compte de toutes les espèces en solution contenant de l'aluminium.

$$[Al^{3+}] = \frac{K_s}{[HO^-]^3} \quad \text{et} \quad [Al(OH)_4^-] = \beta_4.[Al^{3+}].[HO^-]^4 = \beta_4.K_s.[HO^-]$$

$$s = \frac{K_s}{[HO^-]^3} + \beta_4 \cdot K_s \cdot [HO^-] = \frac{K_s \cdot h^3}{K_E^3} + \beta_4 \cdot K_s \cdot \frac{K_E}{h} = \frac{K_s \cdot 10^{-3pH}}{K_E^3} + \beta_4 \cdot K_s \cdot \frac{K_E}{10^{-pH}}$$

5.1.6. Valeur du pH lorsque la solubilité est minimale,
La solubilité est extrême lorsque ds/dh s'annule.

$$\frac{ds}{dh} = 3 \frac{K_s \cdot h^2}{K_E^3} - \beta_4 \cdot K_s \cdot \frac{K_E}{h^2} = 0 \quad \text{soit} \quad h = \left(\frac{\beta_4 \cdot K_E^4}{3} \right)^{1/4}$$

$$pH_{\min} = pK_E - \frac{1}{4} \cdot \log \beta_4 + \frac{1}{4} \log 3$$

A.N. $pH_{\min} = 5,62$

A ce pH la solubilité vaut $s_{\min} = 5,55 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

5.1.7. Équations des segments de droite AB, BC et CD du diagramme potentiel-pH de l'aluminium.

* Segment AB :

Couple Al^{3+}/Al $Al^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Al$

$$E = E^\circ(Al^{3+} / Al) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[Al^{3+}]}{C^\circ}$$

Formule de Nernst

Le potentiel est indépendant du pH : le segment représentatif est horizontal.

$$[Al^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad E = -1,66 + 0,02 \cdot \log 10^{-2} = -1,70 \text{ V}$$

* Segment BC :

Couple $Al(III)/Al(0)$ $Al^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Al$ en présence de précipité $Al(OH)_3$ soit
 $Al(OH)_3 + 3 e^- \rightleftharpoons Al + 3 HO^-$

$$E = E^\circ(Al^{3+} / Al) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[Al^{3+}]}{C^\circ}$$

Formule de Nernst

et en écrivant le produit de solubilité

$$[Al^{3+}] = \frac{K_s}{[HO^-]^3} = \frac{K_s}{K_E^3} \frac{h^3}{C^{\circ 3}} \quad E = E^\circ(Al^{3+} / Al) + \frac{0,06}{3} \log \frac{K_s \cdot h^3}{K_E^3 \cdot C^{\circ 3}}$$

du précipité

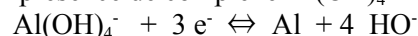
$$\text{ou } E = E^\circ(Al^{3+} / Al) - 0,02 \cdot pK_s + 0,06 \cdot pK_E - 0,06 \cdot pH$$

Le potentiel est dépend du pH : le segment représentatif a une pente de - 0,06 V/u pH.

$$E = -1,66 - 0,02 \cdot 32 + 0,06 \cdot 14 - 0,06 \cdot pH = -1,46 - 0,06 \cdot pH \quad (\text{en V})$$

* Segment CD :

Couple $Al(III)/Al(0)$ soit Al en présence de complexe $Al(OH)_4^-$ majoritaire ou



$$E = E^\circ(Al^{3+} / Al) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[Al^{3+}]}{C^\circ}$$

Formule de Nernst

et en écrivant la constante de

$$\beta_4 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}] \cdot [HO^-]^4} = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}]} \cdot \frac{h^4}{K_E^4} \quad \text{on en déduit}$$

formation du complexe

$$[Al^{3+}] = \frac{[Al(OH)_4^-]}{\beta_4} \cdot \frac{h^4}{K_E^4} \quad \text{d'où} \quad E = E^\circ(Al^{3+} / Al) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[Al(OH)_4^-]}{\beta_4} \cdot \frac{h^4}{K_E^4}$$

$$\text{ou } E = E^\circ(Al^{3+} / Al) - 0,02 \cdot \log \beta_4 + 0,08 \cdot pK_E - 0,08 \cdot pH + 0,02 \cdot \log [Al(OH)_4^-]$$

Le potentiel est dépend du pH : le segment représentatif a une pente de - 0,08 V/u pH.

$[Al(OH)_4^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (puisque'il est majoritaire)

$$E = -1,66 - 0,02 \cdot 34 + 0,08 \cdot 14 - 0,08 \cdot pH + 0,02 \cdot \log 10^{-2}$$

$$E = -1,26 - 0,08 \cdot pH \quad (\text{en V})$$

5.1.8. Pouvoir réducteur du métal Al

Fin du corrigé G2E 2002 Chimie