

BANQUE D'ÉPREUVES G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les candidats doivent indiquer sur leur copie, devant leurs réponses, la numérotation complète (chiffres et lettres) des questions de l'énoncé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.

Pour les calculs numériques demandés, on se limitera aux trois premiers chiffres significatifs. L'indication de l'unité employée devra être précisée pour chacun des résultats numériques.

Le sujet proposé comporte cinq parties qui peuvent être traitées de façon indépendante :

- 1. Généralités sur quelques composés azotés.
- 2. Etude de la synthèse de l'ammoniac.
- 3. Détermination de la teneur en azote sous forme d'ions ammonium d'un engrais ammonitrate.
- 4. Détermination de la teneur en azote sous forme d'ions nitrate d'un engrais ammonitrate.
- 5. Détermination de la teneur totale en azote d'un engrais ammonitrate par la méthode de Dewarda.

Les feuilles annexes (II) et (III) doivent être complétées et rendues à la fin de l'épreuve.

L'élément azote se trouve dans les engrais sous des formes très diverses

- à l'état d'ammoniac, dans les engrais liquides
- à l'état de cation ammonium dans le sulfate, le chlorure ou le nitrate d'ammonium,
- à l'état de nitrate dans le nitrate de sodium, de potassium, d'ammonium,
- sous forme d'urée, de composés organiques....

On se propose de déterminer le pourcentage en élément azote sous forme d'ion ammonium, sous forme d'ion nitrate ainsi que l'azote total dans un engrais ammonitrate.

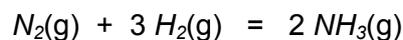
1. GENERALITES SUR QUELQUES COMPOSES AZOTES

- 1.1. Donner la formule des engrais suivants : sulfate d'ammonium, chlorure d'ammonium, nitrate d'ammonium, nitrate de calcium, urée.
- 1.2. Le nitrate d'ammonium ou ammonitrate est préparé par réaction entre l'acide nitrique et l'ammoniac.
 - 1.2.1. Ecrire les formules de Lewis de l'ammoniac et de l'acide nitrique HNO_3 ou HONO_2 .
 - 1.2.2. Donner la géométrie V.S.E.P.R de ces deux molécules autour de l'atome d'azote.
 - 1.2.3. Ecrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'acide nitrique.

- 1.3. Au cours de la synthèse de l'acide nitrique, les composés suivants apparaissent à des étapes différentes : NO, NO₂, N₂O₄, HNO₂ ou HONO.
 - 1.3.1. Donner les noms de ces composés.
 - 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.
 - 1.3.3. NO et NO₂ présentent une propriété physique particulière. Laquelle et pourquoi ?
- 1.4. Donner le pourcentage en élément azote du nitrate d'ammonium pur.
- 1.5. Donner les nombres d'oxydation des atomes d'azote dans le nitrate d'ammonium. Expliquer pourquoi ce composé est instable ?
- 1.6. Quel incident industriel majeur impliquant les ammonitrates a eu lieu en France le 21 Septembre 2001. Dans quelle ville s'est-il produit ?

2. ETUDE DE LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

La synthèse de l'ammoniac consiste à faire réagir du diazote et du dihydrogène selon l'équilibre chimique d'équation :



- 2.1. Industriellement, comment se procure-t-on le diazote et le dihydrogène ?
- 2.2. Donner la variance du système en équilibre et en donner la signification si :
 - 2.2.1. On introduit les réactifs dans des proportions quelconques.
 - 2.2.2. On introduit les réactifs dans les proportions stœchiométriques.
- 2.3. En vous servant des données thermodynamiques de l'annexe (I),
 - 2.3.1. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(298K)$ de cette réaction.
 - 2.3.2. Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0(298K)$ de cette réaction. Justifier simplement le signe de $\Delta_r S^0(298K)$.
 - 2.3.3. Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction à la température de 450 °C. Comparer les valeurs obtenues à celles calculées à la température de 25 °C. L'approximation d'Ellingham peut-elle être appliquée ?
 - 2.3.4. En appliquant l'approximation d'Ellingham, donner l'expression de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température T .
 - 2.3.5. Déterminer la valeur de la température d'inversion T_i de cet équilibre. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre $K^0(T_i)$ pour $T = T_i$?
 - 2.3.6. Quelle est l'influence d'une élévation de température sur cet équilibre. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 25 °C et à 450 °C. A quelle température doit-on réaliser la synthèse de l'ammoniac ?
 - 2.3.7. En réalité, cette synthèse est réalisée à une température de l'ordre de 450 °C. Donner la raison de ce choix. Quelle autre méthode évite pour cette synthèse, l'utilisation d'une température encore plus élevée ?
- 2.4. Quelle est l'influence d'une augmentation de la pression totale p sur l'évolution de cet équilibre ? Cette synthèse doit-elle être réalisée à faible ou haute pression ?
- 2.5. On considère un mélange composé d'une mole de dihydrogène et de n moles de diazote, T et p étant fixés.
 - 2.5.1. Faire un tableau bilan de matière en exprimant les quantités de matière des espèces présentes à l'équilibre en fonction de l'avancement ξ .
 - 2.5.2. Exprimer la fraction molaire d'ammoniac $x(NH_3)$ en fonction de n et ξ .
 - 2.5.3. Montrer que la fraction molaire $x(NH_3)$ est maximale lorsque $n = \frac{1}{3}$. Quel type de mélange doit-on réaliser pour satisfaire à cette condition sur la valeur de n ?
 - 2.5.4. Une étude non abordée ici, montre que l'avancement ξ est maximal à l'équilibre lorsque $n = 1$ mole.

Donner les expressions de $x(NH_3)_{max}$ pour $n = \frac{1}{3}$ en fonction de ξ et de $x(NH_3)$ pour

$$n = 1 \text{ en fonction de } \xi_{max}.$$

Quel est l'effet d'un excès de diazote sur la valeur de $x(NH_3)$.

- 2.6. On considère maintenant la synthèse de l'ammoniac à une température de 450 °C, sous une pression de 200 bars, à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques en diazote et en dihydrogène.
- 2.6.1. Exprimer la constante d'équilibre à partir des pressions partielles des différents constituants présents à l'équilibre.
- 2.6.2. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de $\alpha = \frac{\xi}{n}$, taux de transformation de cette synthèse.
- 2.6.3. Déterminer la valeur de α et la valeur de la fraction molaire maximale en ammoniac.

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

Le nitrate d'ammonium pur est trop hygroscopique pour pouvoir être utilisé en agriculture. Les ammonitrates sont obtenus par fixation du nitrate d'ammonium sur un support inerte et se présentent sous forme de granulats existant à différentes teneurs de l'ordre de 20 à 34,5 % en élément azote.

Dans la suite du problème, on étudie quelques méthodes de dosages d'un engrais commercial.

Pour cela, on prépare une solution notée A, contenant 6,3456 g/L d'ammonitrate commercial. Cette solution sera utilisée dans les parties 3, 4 et 5 de ce problème.

Le dosage des ions ammonium de la solution A par une solution titrée d'hydroxyde de sodium (solution B) de concentration exacte égale à 0,096 mol.L⁻¹ est étudié en premier. Ce dosage est suivi par pHmétrie et par conductimétrie.

- 3.1. Quelles électrodes sont nécessaires à la mesure du pH d'une solution aqueuse ? Faire une description précise de ces électrodes en vous servant de certaines données de l'annexe (I).
- 3.2. Faire un schéma clair d'une cellule de conductimétrie. Préciser la grandeur mesurée grâce à cette cellule. En quoi consiste l'étalonnage d'un conductimètre ? Est-il utile d'étalonner le conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique ?
- 3.3. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hydroxyde et les ions ammonium.
- 3.4. Dans un bécher, sont placés :
- les électrodes du pH-mètre,
 - 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. Pourquoi un grand volume d'eau distillée est-il initialement ajouté dans le bécher ? Quelles autres méthodes pourrait-on utiliser ?
- 3.4.2. Justifier l'allure de la courbe de conductimétrie et exprimer les coefficients directeurs des segments de droite en fonction des conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ^0 données en annexe (I).
- 3.4.3. A partir des courbes, déterminer le volume équivalent de la solution B. Quelle méthode vous semble la plus judicieuse ? Justifier votre réponse.
- 3.4.4. Donner la concentration des ions ammonium de la solution A en mol.L⁻¹ et justifier la valeur du $pH_i = 5,6$ pour $V_b = 0$ mL.
- 3.4.5. Donner le pourcentage du produit commercial en ions ammonium, en nitrate d'ammonium puis en élément azote ou azote total.

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

Dans cette méthode, l'ion nitrate est réduit en monoxyde d'azote, à ébullition, en milieu acide sulfurique, par une solution d'ions fer(II) de concentration $0,195 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution C). L'excès d'ions fer(II) est dosé en retour par une solution de bichromate de potassium exactement à $\frac{1}{60} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur de fin de réaction, la ferroïne.

4.1. Questions préliminaires.

4.1.1. Donner les formules de Lewis et les géométries V.S.E.P.R de la molécule d'acide sulfurique H_2SO_4 ou $(HO)_2SO_2$ et de l'ion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ sachant que pour ce dernier, un atome d'oxygène est lié à deux atomes de chrome.

4.1.2. La solution C initialement à $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ a été titrée juste avant son utilisation. Pourquoi ? Voir les données en annexe (I).

4.1.3. La solution d'ions fer(II) initiale a été préparée à partir de sel de Mohr de formule $FeSO_4, (NH_4)_2SO_4, 6H_2O$ et de masse molaire $392,11 \text{ g.mol}^{-1}$. Quelle masse de sel de Mohr doit-on peser pour préparer 200 mL de solution C ? Pourquoi utilise-t-on le sel de Mohr plutôt que le sulfate de fer(II) de formule $FeSO_4, 7H_2O$?

4.2. Dosage des ions nitrate de la solution A.

On réalise le protocole expérimental suivant. On place dans un erlenmeyer :

- 10 mL de la solution A,
- 20 mL de la solution C,
- 20 mL d'acide sulfurique concentré.

L'ensemble est porté à ébullition pendant 5 minutes puis est refroidi à la température ambiante. On additionne alors 50 mL d'eau distillée et 10 gouttes d'indicateur de fin de réaction. L'excès d'ions fer(II) est dosé par la solution de bichromate de potassium exactement à $\frac{1}{60} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'au virage de la coloration rouge à la coloration bleue. Plusieurs dosages concordants ont donné un volume moyen de la solution bichromate de potassium $V_1 = 16,56 \text{ mL}$.

4.2.1. Qu'appelle-t-on dosages concordants ?

4.2.2. Comment peut-on voir que les ions fer(II) sont bien en excès ?

4.2.3. Ecrire les équations de la réduction des ions nitrate d'une part et des ions bichromate d'autre part par les ions fer(II) en milieu acide.

4.2.4. Ecrire le bilan du dosage en terme d'électrons échangés entre le réducteur et les deux oxydants.

4.2.5. En déduire la concentration de la solution A en ions nitrate en mol.L^{-1} . Ce résultat est-il cohérent avec le résultat obtenu au 3.4.5. ? Justifier.

4.2.6. Déterminer le pourcentage de l'élément azote sous forme d'ions nitrate dans le produit commercial. Quel est le pourcentage de l'élément azote sous toutes ses formes dans l'engrais ammonitrate ?

5. DETERMINATION DE LA TENEUR TOTALE EN AZOTE D'UN ENGRAIS AMMONITRATE PAR LA METHODE DE DEWARDA.

Le support inerte des ammonitrates ne fausse pas le dosage de l'azote nitrique mais est susceptible de fausser le dosage de l'azote ammoniacal. Pour contourner cette difficulté, la teneur totale en azote est déterminée par la méthode de Dewarda. Les ions nitrate sont réduits à l'état d'ammoniac, en milieu basique et à chaud, par l'alliage de Dewarda (45% Al, 5% Zn, 50% Cu). L'ammoniac formé se dégage dans un excès de solution d'acide sulfurique et l'excès d'acide sulfurique est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium.

- 5.1. Questions préliminaires sur l'alliage de Dewarda. Dans cet alliage, seul l'élément Al est actif.
- 5.1.1. Donner la configuration électronique de l'élément Al. Pourquoi l'aluminium existe-t-il essentiellement au degré d'oxydation (+ III) ?
 - 5.1.2. L'élément Al au degré d'oxydation (+ III) peut exister sous les formes Al^{3+} , $Al(OH)_3(s)$ et $Al(OH)_4^-$. Comment qualifie-t-on l'hydroxyde d'aluminium ? Donner le nom de l'ion complexe $Al(OH)_4^-$.
 - 5.1.3. Indiquer sur le diagramme potentiel-pH de l'aluminium donné en *annexe (III)*, les espèces qui prédominent dans les domaines 1, 2, 3 et 4. Ce diagramme a été tracé pour une concentration globale d'aluminium dissous égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - 5.1.4. Déterminer les valeurs pH_1 et pH_2 du pH telles que respectivement :
 - Le précipité d'hydroxyde d'aluminium apparaisse.
 - Le précipité d'hydroxyde d'aluminium disparaisse.
 - 5.1.5. Exprimer la solubilité s de $Al(OH)_3$ en fonction de $[H_3O^+] = h$ dans le domaine $[pH_1; pH_2]$.
 - 5.1.6. Déterminer la valeur du pH lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de la solubilité correspondante.
 - 5.1.7. Etablir les équations des segments de droites AB, BC et CD du diagramme potentiel-pH de l'aluminium.
 - 5.1.8. Le métal Al est-il plus ou moins réducteur en milieu acide ou en milieu basique ?
- 5.2. Détermination de la teneur totale en élément azote de l'engrais ammonitrate.
- Le protocole expérimental suivant est réalisé : dans un ballon bicol, sont introduits 10 mL de la solution A d'ammonitrate, 5 g d'alliage de Dewarda et 200 mL d'eau distillée. Avec une ampoule de coulée, sous agitation, un volume de 25 mL d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium est versé. L'alliage réagit pendant 30 min à température ambiante, puis le mélange est porté à 60 °C pendant 30 min. L'ammoniac formé se dégage, grâce à un dispositif adapté, dans 50 mL d'une solution d'acide sulfurique à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Enfin, le mélange est porté à ébullition pour récupérer tout l'ammoniac formé.
- L'excès d'acide sulfurique est dosé en retour par la solution B d'hydroxyde de sodium de concentration exacte égale à $0,096 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur de fin de réaction. Le volume de la solution B à l'équivalence est $V_2 = 36,50 \text{ mL}$, moyenne de plusieurs dosages concordants.
- 5.2.1. Ecrire l'équation de la réduction des ions nitrate en ammoniac par l'aluminium, en milieu basique. Qu'advient-il des ions ammonium dans ce milieu ?
 - 5.2.2. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide sulfurique et l'ammoniac.
 - 5.2.3. Ecrire le bilan du dosage en terme d'ions H^+ échangés entre l'acide et les deux bases.
 - 5.2.4. En déduire la quantité de matière d'ammoniac formé au cours de l'expérience précédente.
- En déduire le pourcentage de l'élément azote sous toutes ses formes dans l'ammonitrate étudié. Ce résultat est-il en accord avec ceux trouvés précédemment ?

FIN DU TEXTE

ANNEXE (I)

- **Numéros atomiques Z.**

élément	H	N	O	Al	S	Cr
Z	1	7	8	13	16	24

- **Masses molaires en g.mol⁻¹ : H : 1 ; N : 14 ; O : 16.**

- **Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 et à 298 K :**

Fe^{3+} / Fe^{2+}	$E^0 = 0,77 \text{ V}$ (en milieu acide sulfurique)
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$E^0 = 1,33 \text{ V}$
NO_3^- / NO	$E^0 = 0,96 \text{ V}$
O_2 / H_2O	$E^0 = 1,23 \text{ V}$
$Al^{3+} / Al(s)$	$E^0 = - 1,66 \text{ V}$
NO_3^- / NH_3	$E^0 = - 0,12 \text{ V}$ à pH = 14
$Hg_2Cl_2(s) / Hg(l)$	$E^0 = 0,27 \text{ V}$
$AgCl(s) / Ag(s)$	$E^0 = 0,22 \text{ V}$

- **Conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ^0 en mS.m².mol⁻¹ à 298 K.**

ion	NH_4^+	Na^+	HO^-	NO_3^-
λ^0	7,34	5,01	19,32	7,14

- **Quelques constantes thermodynamiques à 298 K.**

NH_4^+ / NH_3 : pKa = 9,2
$Al(OH)_3(s)$: pKs = 32,0
$[Al(OH)_4]^-$: log β_4 = 34,0

- **Quelques données thermodynamiques à 298 K.**

	$H_2(g)$	$N_2(g)$	$NH_3(g)$
$\Delta_f H^0(kJ.mol^{-1})$	0	0	- 46,11
$S^0(J.mol^{-1}.K^{-1})$	130,68	191,61	192,45
$C_p^0(J.K^{-1}.mol^{-1})$	28,82	29,12	35,06

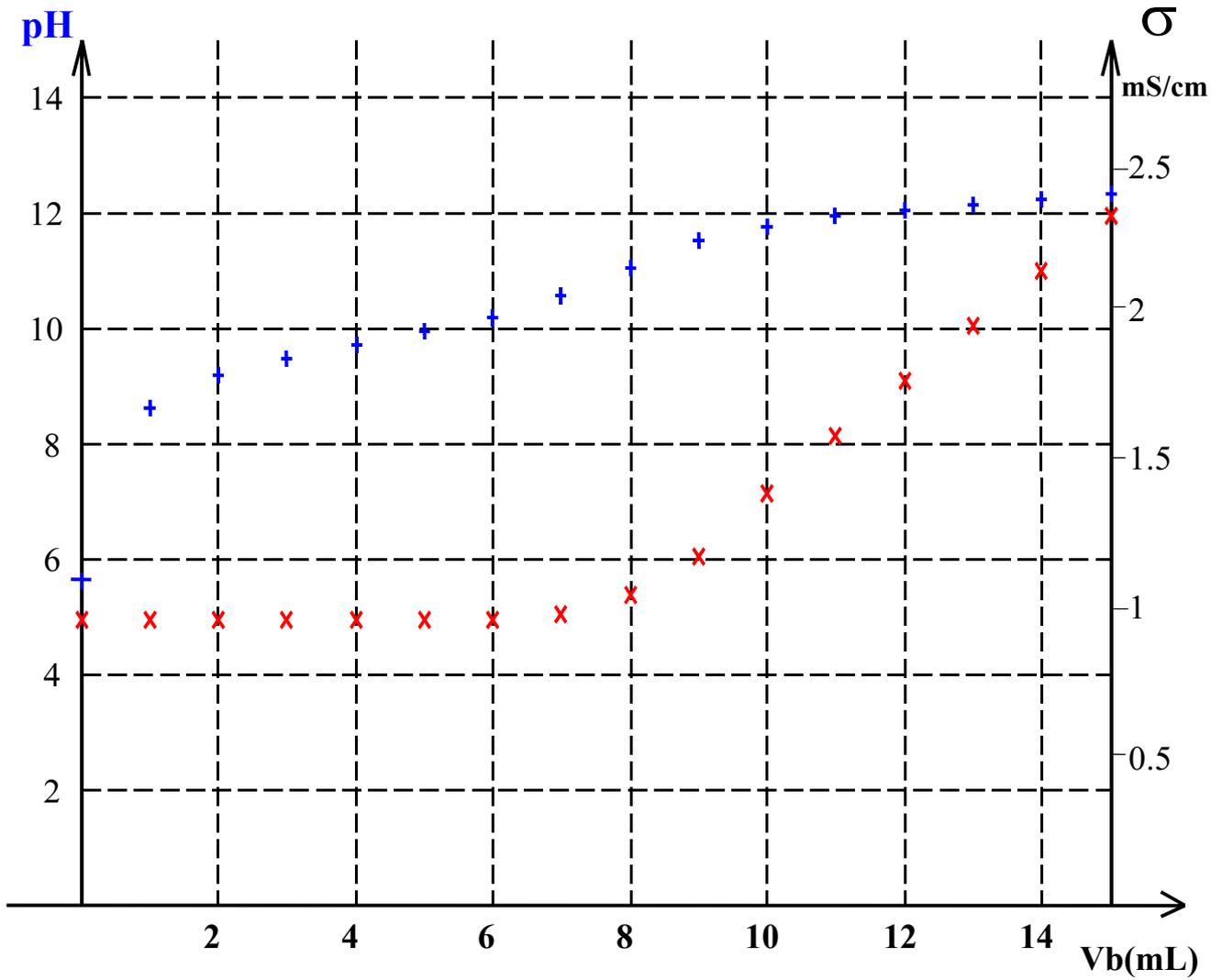
- $\frac{R.T}{F} \cdot \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.

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

ANNEXE (II)

Dosages pH-métrique et conductimétrique de la solution d'ammonitrates

Courbes $\text{pH} = f(V_b)$ et $\sigma = f(V_b)$



ANNEXE (III)

DIAGRAMME POTENTIEL-pH de l'ALUMINIUM.

Pour une concentration totale en aluminium dissous égale à 10^{-2} mol.L⁻¹.

