

TP6 : Aspects thermodynamiques de la dissolution du nitrate d'ammonium

Le **nitrate d'ammonium** est un composé chimique de formule NH_4NO_3 , largement utilisé comme engrais azoté, dans ce cas, il est plus connu sous le nom d'**ammonitrate** ; sa production mondiale en 2017 s'élevait à 22 Millions de tonnes . S'il a contribué à nourrir la planète , il peut aussi être à l'origine du pire comme en témoignent les explosions d'AZF en septembre 2001 ou du port de Beyrouth en août 2020 .

Ordinairement stable température modérée , ce solide se décompose à très haute température (au moins 210°C) en différents gaz et compte tenu de son pouvoir oxydant , c'est un agent entrant dans la composition des explosifs civils et militaires .

Il est produit à partir d'ammoniac et d'acide nitrique et la plupart des procédés mettent en jeu 3 phases principale :

- La neutralisation de l'ammoniac par l'acide nitrique
- L'évaporation de la solution neutralisée
- Le contrôle de la taille des particules lors de la cristallisation .

Ce TP a pour objectifs d'analyser la dissolution du nitrate d'ammonium dans l'eau et de déterminer l'enthalpie standard de sa réaction d'obtention.

Première partie : phénomène de dissolution

Expérience:

Pour chacun des cas indiqué dans le tableau ci-dessous , réaliser l'expérience suivante :

Dans un erlenmeyer(ou un bécher) introduire un volume $V = 10 \text{ ml}$ d'eau distillée et relever la température . Introduire rapidement une masse m du solide ionique , agiter manuellement ou à l'aide d'une tige en verre pour assurer une dissolution totale . Relever la température finale de la solution ainsi obtenue.

Composé ionique	NH_4Cl	NH_4NO_3	NH_4NO_3
$m(\text{g})$	2,0 g	2,0 g	4 g
t_{initiale}			
t_{finale}			

Interprétation , exploitation et application

1. Indiquer pour le chlorure d'ammonium et le nitrate d'ammonium si la dissolution est exothermique , endothermique , voire endothermique .

Les observations sont-elles compatibles avec l'utilisation du nitrate d'ammonium dans les poches de froid instantané connues de sportifs pour calmer leur douleur , d'atténuer la formation d'hématomes ou d'œdèmes et de diminuer le saignement des fibres musculaires lésées ?

2. Dans le cas du nitrate d'ammonium , la différence de température $\Delta t = t_{\text{finale}} - t_{\text{initiale}}$ est-elle proportionnelle à la quantité de matière du solide ?

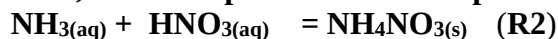
3 Proposez une expression pour la différence de température $\Delta t = t_{\text{finale}} - t_{\text{initiale}}$ moyennant des hypothèses à préciser.

4. Proposer une équation bilan permettant de modéliser la dissolution d'un composé ionique et décrire les phénomènes se produisant vraisemblablement à l'échelle microscopique.

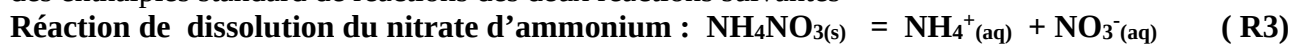
Peut-on interpréter la différence de comportement des deux composés ioniques ?

Deuxième partie : Détermination de l'enthalpie standard de formation du sel NH_4NO_3

On se propose, dans le cadre du TP, d'utiliser pour cela l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction



Cette enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ sera elle-même déterminée à partir des valeurs expérimentales des enthalpies standard de réactions des deux réactions suivantes



Dans la littérature, on trouve les protocoles expérimentaux suivant

Détermination de $\Delta_r H^\circ_3$	Détermination de $\Delta_r H^\circ_4$
■ Peser avec précision une masse de $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ de l'ordre de 10g . ■ Peser avec précision une masse d'eau de l'ordre de 100 g dans une éprouvette graduée de 250 mL (ou 200 mL) ■ Verser l'eau dans le calorimètre et relever la température T_3 une fois celle-ci stabilisée . ■ Verser le sel d'ammonium dans l'eau . Agiter et attendre que la température se stabilise à T_4 .	■ Prélever $v = 100$ mL de la solution d'ammoniac ($C = 1,0 \text{ molL}^{-1}$) à l'aide d'une fiole jaugée . ■ Les verser dans le calorimètre et relever la température T_5 une fois celle-ci stabilisée . ■ Rincer la fiole jaugée. ■ Prélever $v = 100$ mL de la solution d'acide nitrique ($C = 1,0 \text{ molL}^{-1}$) à l'aide d'une fiole jaugée . ■ Mesurer la température T_6 de cette solution directement dans la fiole jaugée . ■ Agiter et attendre que la température se stabilise à T_7 .

6. Analyser et commenter ces protocoles, les optimiser avant de les mettre en oeuvre .

7. A partir des mesures expérimentales, déterminer $\Delta_r H^\circ_3$ et $\Delta_r H^\circ_4$ et en déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ_2$, enthalpie standard de la réaction (R2) .

8 . Déterminer enfin l'enthalpie standard de formation du nitrate d'ammonium .

Données Enthalpies standard de formation à 298 K en kJmol^{-1}

	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{HCl}(\text{aq})$	$\text{HNO}_3(\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJmol^{-1})	- 80 , 3	-167,2	- 207,4

Document 1 : le calorimètre (extrait notice technique du fournisseur Jeulin)

●Description

Le calorimètre est constitué d'un vase en verre double paroi brillantée *sous vide d'air*, recouvert d'une enveloppe extérieure en plastique, d'un vase de protection intérieure en plastique et d'un couvercle de fermeture.

Le couvercle du calorimètre est composé des éléments suivants :

- 1 agitateur en plastique guidé, à section rectangulaire, imperdable,
- 1 passage 11 mm pour un thermomètre ou une sonde,
- 1 guide 6 mm pour un thermomètre à dilatation ou une sonde thermique,
- 1 ouverture centrale circulaire obturable par un couvercle un couvercle isolant



Pour effectuer les mesures de température, le calorimètre peut s'utiliser avec un thermomètre à dilatation en verre assez long, ou une sonde de température de diamètre inférieur à 7 mm.

●Les expériences calorimétriques ne durent que quelques minutes, on peut considérer que le calorimètre est parfaitement isolé thermiquement pour un écart de température de 5°C entre les températures ambiante et intérieure.

●Le calorimètre est caractérisé par sa capacité thermique que l'on peut déterminer par la méthode des mélanges décrite ci-dessous : Dans le calorimètre on met 250 mL d'eau (froide) à la température θ_f °C.

On verse 250 mL d'eau chaude à une température θ_c °C (voisine de 55°C) dans l'eau du calorimètre. On mesure la température finale stabilisée θ °C.

Pour θ_f °C = 20,7 °C , θ_c °C = 55,2 , on mesure θ °C = 37,7°C et on montre ainsi que la capacité thermique, avec l'enveloppe protectrice en plastique, est de 32,05 J/°C.

Il est conseillé de déterminer cette capacité thermique avant toute manipulation.

Document 1 : le calorimètre (extrait notice technique du fournisseur Jeulin)

●Description

Le calorimètre est constitué d'un vase en verre double paroi brillantée *sous vide d'air*, recouvert d'une enveloppe extérieure en plastique, d'un vase de protection intérieure en plastique et d'un couvercle de fermeture.

Le couvercle du calorimètre est composé des éléments suivants :

- 1 agitateur en plastique guidé, à section rectangulaire, imperdable,
- 1 passage 11 mm pour un thermomètre ou une sonde,
- 1 guide 6 mm pour un thermomètre à dilatation ou une sonde thermique,
- 1 ouverture centrale circulaire obturable par un couvercle un couvercle isolant



Pour effectuer les mesures de température, le calorimètre peut s'utiliser avec un thermomètre à dilatation en verre assez long, ou une sonde de température de diamètre inférieur à 7 mm.

●Les expériences calorimétriques ne durent que quelques minutes, on peut considérer que le calorimètre est parfaitement isolé thermiquement pour un écart de température de 5°C entre les températures ambiante et intérieure.

●Le calorimètre est caractérisé par sa capacité thermique que l'on peut déterminer par la méthode des mélanges décrite ci-dessous : Dans le calorimètre on met 250 mL d'eau (froide) à la température θ_f °C.

On verse 250 mL d'eau chaude à une température θ_c °C (voisine de 55°C) dans l'eau du calorimètre. On mesure la température finale stabilisée θ °C.

Pour θ_f °C = 20,7 °C , θ_c °C = 55,2 , on mesure θ °C = 37,7°C et on montre ainsi que la capacité thermique, avec l'enveloppe protectrice en plastique, est de 32,05 J/°C.

Il est conseillé de déterminer cette capacité thermique avant toute manipulation.