

TP4 : Aspects thermodynamiques de la dissolution et de la réaction de formation 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 $210^\circ C$) 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 :Dissolution du nitrate d'ammonium dans l'eau

Expérience 1

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

Dans un erlenmeyer (ou un bécher) introduire un volume $V= 20$ ml d'eau distillée et relever la température initiale (t_i) .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 (t_f) de la solution ainsi obtenue.

Composé ionique	NH_4NO_3	NH_4NO_3	NH_4Cl	$NaCl$	$NaOH$
M ($g\ mol^{-1}$)	80	80	53,5	58,5	40
m(g)	m_0^*	$2 m_0^*$	2,7	2,9 g	2,0
t_i					
t_f					

* La masse m_0 devra varier d'un binôme à l'autre et correspondra à une des valeurs suivantes 1g , 1,5g, 2g , 2,5g , 3g , 3,5g , 4g , 4,5 g ,5g 5,5 g .

Expérience 2 : les poches de froid instantané

Pour la poche de froid instantané fournie , commenter le mode d'utilisation et comparer les performances à celles du modèle décrit ci-dessous .

Annexe 1 :

SAC DE FROID INSTANTANE - Usage unique - Différentes tailles



Caractéristiques :

- Poche de froid de **8 x 13 cm** ou de **14 x 17 cm**
- **Sac de froid à action réfrigérante instantanée**
- Les produits de **cryothérapie** utilisent le froid comme moyen d'action en entraînant principalement une vasoconstriction, c'est-à-dire une diminution du diamètre des vaisseaux sanguins et donc la diminution du débit sanguin.
- Les buts recherchés sont l'**atténuation de la douleur**, la **résorption** d'une inflammation ou d'un œdème, la **destruction** de lésions cutanées, le **soulagement des douleurs** dues à des entorses, des déchirures musculaires, entre autres.
- Une **housses de protection** est livrée avec le produit afin d'éviter tout contact direct avec la peau.

Utilisation :

Après pression et agitation de la pochette, celle-ci descend à -10°C avant de remonter progressivement vers la température de 0°C qu'elle atteint en 30 minutes.
Les matériaux employés garantissent une absence de condensation sur la pochette.

Q1. En se basant uniquement sur les valeurs des températures relevées dans le tableau ci-dessus, préciser dans chaque cas si la dissolution est exothermique ou endothermique.

Q2. Dans le cas du nitrate d'ammonium,

- la différence de température $\Delta t = t_f - t_i$ est-elle proportionnelle à la quantité de matière du solide ?
- pourrait-il être utilisé dans les poches de froid instantané ?

La suite à pour but de trouver un modèle pour déterminer la valeur de la température finale obtenue lors de la dissolution dans un volume V d'eau une masse m de nitrate d'ammonium.

Q3. En supposant que le nitrate d'ammonium est un solide cristallisé ionique, décrire à l'aide d'une réaction dont on donnera l'équation bilan, sa dissolution dans l'eau et décrire les phénomènes se produisant vraisemblablement à l'échelle microscopique.

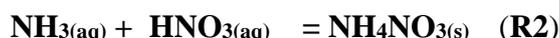
Q4. Moyennant des hypothèses à préciser, proposer une expression de $\Delta t = t_f - t_i$ en fonction entre autres de V et m .

A quelle condition la grandeur Δt pourrait être proportionnelle à la masse de nitrate d'ammonium ?

Q5 . Question à traiter en fin de TP après avoir obtenu les résultats expérimentaux de la deuxième partie . Confronter les valeurs de Δt obtenues selon l'expression établie à la question Q4 aux valeurs expérimentales . Conclure .

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

Par analogie à la méthode industrielle, on considère la réaction de formation du nitrate d'ammonium selon l'équation bilan :



L'objectif est ici de déterminer son enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_2^{\circ}$; cette enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_2^{\circ}$ 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 $\Delta_r H^\circ_4$
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 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 . 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Prélever $v= 100$ mL de la solution d'ammoniac ($C= 1,0$ 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 ($C= 1,0$ 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 .

Q6. Analyser et commenter ces protocoles , les optimiser avant de les mettre en oeuvre .

Q7. 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) .

Q8 . 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 coté isolant



Pour effectuer les mesures de température, le calorimètre peut s'utiliser avec un thermomètre à dilatation en verre assez long, 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 coté isolant



Pour effectuer les mesures de température, le calorimètre peut s'utiliser avec un thermomètre à dilatation en verre assez long, 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 .