

Autour de l'acide éthanóïque

Notation : un composé X sera noté X(l) en phase liquide, X(s) en phase solide et X en solution aqueuse.

Partie A – Thermodynamique de la synthèse de l'éthanoate d'éthyle

L'acide éthanóïque est un intermédiaire important de la chimie organique industrielle. Il sert notamment à la fabrication d'esters. On s'intéresse ici à la synthèse de l'ester éthanoate d'éthyle.

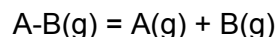
Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Numéros atomiques : hydrogène $Z = 1$; carbone $Z = 6$; oxygène $Z = 8$.

Données thermodynamiques à 298 K :

*Enthalpies de liaisons :

Définition : l'enthalpie standard de liaison A-B est l'enthalpie standard de la réaction



où A et B peuvent être des atomes ou des groupes d'atomes. Elle ne dépend que de la nature des atomes liés et du nombre de liaisons qu'ils établissent.

Liaison	C-H	C-O	C=O	C-C	O-H
Enthalpie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	411	358	799	346	460

*Enthalpie standard de vaporisation, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$:

Corps	CH ₃ COOH(l)	CH ₃ CH ₂ OH(l)	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ (l)	H ₂ O(l)
$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	41,6	40,4	34,7	44,0

I- La molécule d'acide éthanóïque, CH₃COOH.

a. Donner la configuration électronique des atomes d'hydrogène (H), de carbone (C) et d'oxygène (O).

b. En déduire la valence la plus courante pour chacun de ces atomes. (La valence d'un atome est le nombre de liaisons qu'un atome peut former dans une molécule).

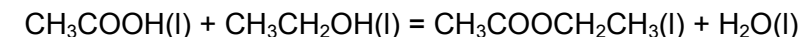
c. Écrire une représentation de Lewis pour la molécule d'acide éthanóïque.

II- Équilibres d'estérification.

Dans cette partie, la température est égale à $T = 298 \text{ K}$.

On considère que l'activité d'un constituant i dans un mélange liquide est égale à la fraction molaire de ce constituant dans le mélange ($a_i = x_i$).

A. On peut préparer l'éthanoate d'éthyle grâce à la réaction suivante : réaction 1 :



acide éthanóïque éthanol éthanoate d'éthyle eau

C'est un équilibre homogène en phase liquide, **sans solvant**. Le sens 1 (vers la droite) est appelé estérification (ici formation de l'ester éthanoate d'éthyle) et le sens 2 (vers la gauche) hydrolyse (disparition de l'ester).

1. Expérience n° 1 : on fait réagir 1 mole d'acide éthanóïque et 1 mole d'éthanol. Quelle que soit la température de travail, on obtient l'équilibre 0,667 mole d'eau.

a. Calculer le rendement de la réaction.

b. Calculer la constante d'équilibre, K_1 de la réaction 1.

c. La réaction est-elle exothermique ?

d. Si le ballon utilisé pour cette expérience est mal séché et contient de l'eau, le rendement de la réaction est-il modifié ? Si oui, dans quel sens ? Justifier.

2.

a. Écrire les représentations de Lewis des quatre molécules intervenant dans la réaction 1.

b. Étudier le bilan des liaisons rompues et formées au cours de cette réaction.

c. En utilisant les données thermodynamiques, calculer l'enthalpie standard de la réaction 1 à 298 K. Est-ce en accord avec le résultat de la question 1c ?

3. En déduire la valeur de l'entropie standard de la réaction 1 à 298 K.

4. Expérience n° 2 : on fait réagir maintenant 1 mole d'acide éthanóïque et 10 moles d'éthanol.

a. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

b. Calculer le rendement de la réaction.

c. Comparer au rendement de la première expérience. Conclure.

5. Expérience n° 3 : enfin, on mélange 1 mole d'acide éthanóïque, 1 mole d'éthanol, 3 moles d'éthanoate d'éthyle et 3 moles d'eau.

a. Calculer l'affinité chimique et en déduire le sens d'évolution du système.

b. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

B. Équilibres simultanés

On mélange 2 moles d'acide éthanóïque, 2 moles d'éthanol et 2 moles de méthanol (CH₃OH(l)). En plus de la réaction A, on a un autre équilibre d'estérification entre le méthanol et l'acide éthanóïque. Les réactifs et les produits sont tous à l'état liquide.

1. Écrire les deux équilibres simultanés qui se produisent.

2. Écrire le bilan molaire des espèces présentes à l'équilibre en fonction de α et β , coefficients de dissociation respectifs de l'éthanol et du méthanol.

3. Sachant que l'on obtient 1,734 mol d'eau, calculer le nombre de moles de chaque espèce à l'équilibre.

4. Calculer la constante d'équilibre, K_2 de la réaction d'estérification avec le méthanol.

PARTIE B – Propriété acide de l'acide éthanóïque

La question 5 est indépendante.

Dans cette partie, la température est égale à 298 K.

L'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) contenu dans le vin s'oxyde facilement en acide éthanóïque (CH_3COOH). On obtient alors une solution appelée vinaigre. On souhaite déterminer ici la quantité d'acide éthanóïque contenu dans un litre de vinaigre à l'aide d'un dosage conductimétrique.

Données :

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Constante d'acidité dans l'eau à 298 K : $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-4,8}$.

L'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) est un acide fort dans l'eau, l'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) est une base forte dans l'eau.

La conductivité d'une solution s'écrit : $\sigma = \sum_i \lambda_i \times C_i$

avec C_i concentration molaire de l'ion i et λ_i sa conductivité molaire.

Pour les concentrations utilisées ici, les conductivités molaires λ_i sont données dans le tableau suivant.

Conductivités ioniques molaires limites à 298 K :

ion i	Na^+	H_3O^+	OH^-	CH_3COO^-	Cl^-
$\lambda_i (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	50	350	199	41	76

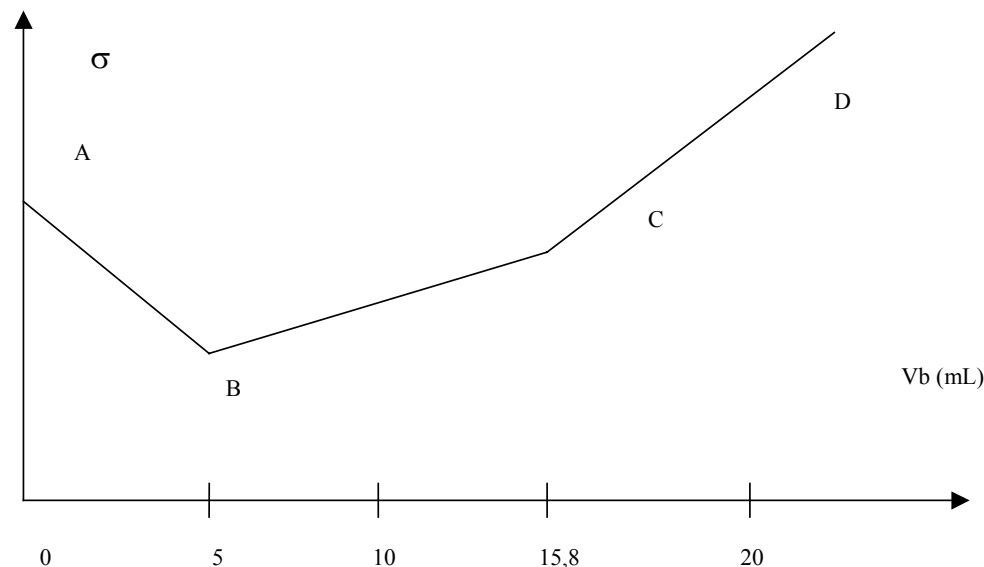
Mode opératoire : on prépare un mélange M d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) et de vinaigre. Un litre de mélange M contient $V_1 = 50 \text{ mL}$ de vinaigre et $n_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique. On prélève $V_0 = 10 \text{ mL}$ de ce mélange, on y ajoute 90 mL d'eau.

On dose par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de concentration C_b .

Le dosage est suivi par conductimétrie. On trace la conductivité de la solution, σ , en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté, V_b . La courbe obtenue, $\sigma = f(V_b)$ (document II) présente trois parties : (AB), (BC), et (CD).

Dosage conductimétrique du mélange M par une solution d'hydroxyde de sodium.

(document II)



1. Partie (AB)

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage qui se produit dans cette partie, puis l'équation complète (c'est-à-dire celle qui fait intervenir les ions dits indifférents).

b. Faire le bilan des ions majoritaires présents en solution au point A ; puis le bilan des ions qui apparaissent et disparaissent au cours du dosage de A à B. Justifier qualitativement pourquoi la conductivité de la solution diminue.

c. Exprimer la conductivité en fonction des conductivités molaires et des concentrations des espèces ioniques majoritaires dans la solution après l'addition du titrant.

d. Exprimer ces concentrations en fonction de C_b , V_b , n_0 (nombre de moles initial d'acide chlorhydrique dans le volume V_0) et V_T (volume total de la solution). Dans cette partie de la courbe, on peut considérer que le volume total de la solution ne varie pas.

e. Retrouver que $\sigma = f(V_b)$ est une droite de pente négative.

2. Partie (BC)

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage qui se produit dans cette partie, puis l'équation complète.

b. Faire le bilan des ions majoritaires présents en solution au point B ; puis le bilan des ions qui apparaissent et disparaissent au cours du dosage de B à C. Justifier qualitativement pourquoi la conductivité de la solution augmente.

3. Partie (CD)

Que se passe-t-il après le point C ? Pourquoi la conductivité augmente-t-elle ?

Justifier que la pente de CD soit supérieure à celle de BC.

4. Sachant que $C_b = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

a. Calculer la concentration en acide éthanoïque dans le mélange M.

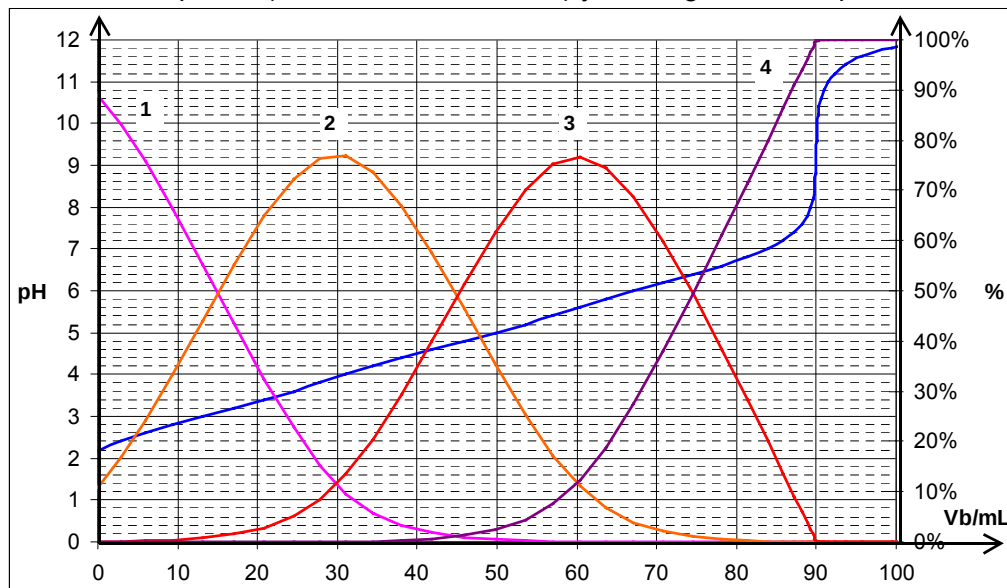
b. Calculer la concentration en acide éthanoïque dans le vinaigre.

5. Calculer le pH d'un vinaigre où la concentration en acide éthanoïque est égale à $C_o = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dosage de l'acide citrique.

1. Simulation du dosage

La simulation du dosage de 50 mL d'acide citrique H_3A de concentration molaire égale à $6,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude décimolaire ($1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H_3A , H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-}) y sont également représentés.



1.1. Identifier les courbes 1 à 4.

1.2. Donner les expressions littérales des constantes d'acidité K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} .

1.3. Déterminer graphiquement les valeurs des $\text{p}K_{ai}$ des différents couples. On détaillera la méthode utilisée sur le document réponse ci-contre que l'on collera sur la copie.

1.4. Donner la (les) réaction(s) de dosage.

1.5. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.

2. Dosage de l'acide citrique dans la limonade

Pour déterminer la concentration C_a de l'acide citrique dans la limonade, on réalise le dosage de $E = 50 \text{ mL}$ de limonade par de la soude de concentration $C_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, on trouve un volume équivalent $V_e = 12,0 \text{ mL}$.

2.1 Ecrire la relation entre E , C_a , C_b et V_e .

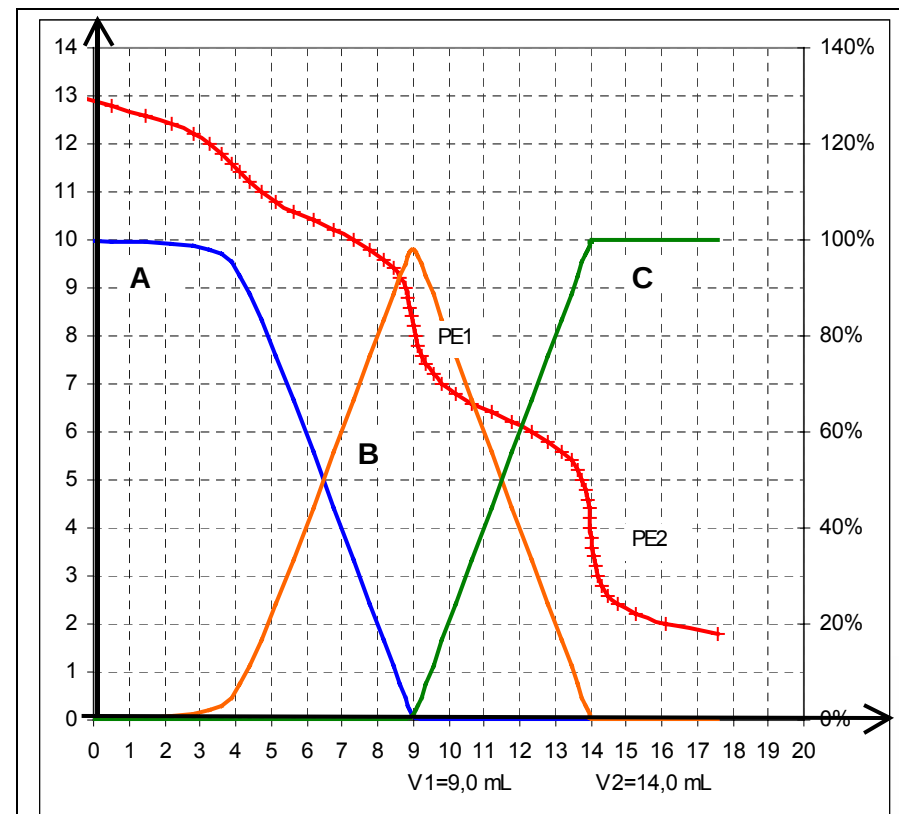
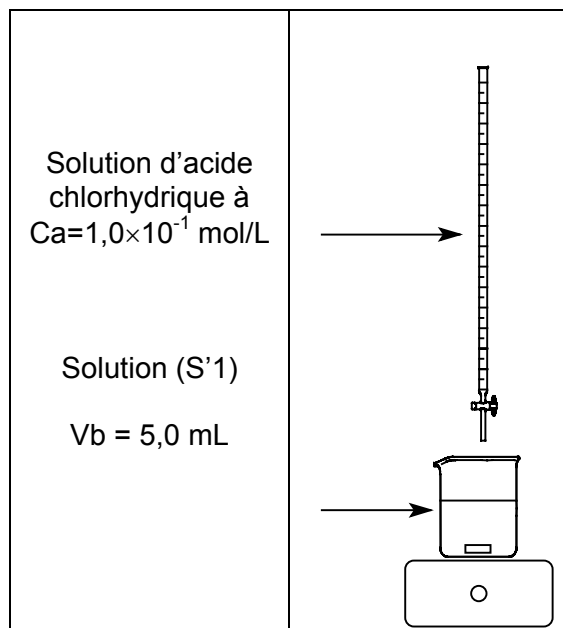
2.2 En déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

M.SCHWING

Dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans une solution (S₁) d'hydroxyde de sodium.

La solution (S₁) a été préparée en dissolvant $C_3 = 2,8 \times 10^{-1}$ mol d'hydroxyde de sodium dans un litre d'eau. La solution (S₁) réagit avec le dioxyde de carbone pour donner une solution (S'₁). Soit C_4 la quantité de dioxyde de carbone qui a réagi avec un litre de solution (S₁). La solution (S'₁) est appelée **soude carbonatée**.

La courbe ci-dessous a été obtenue lors du dosage de la solution (S'₁).



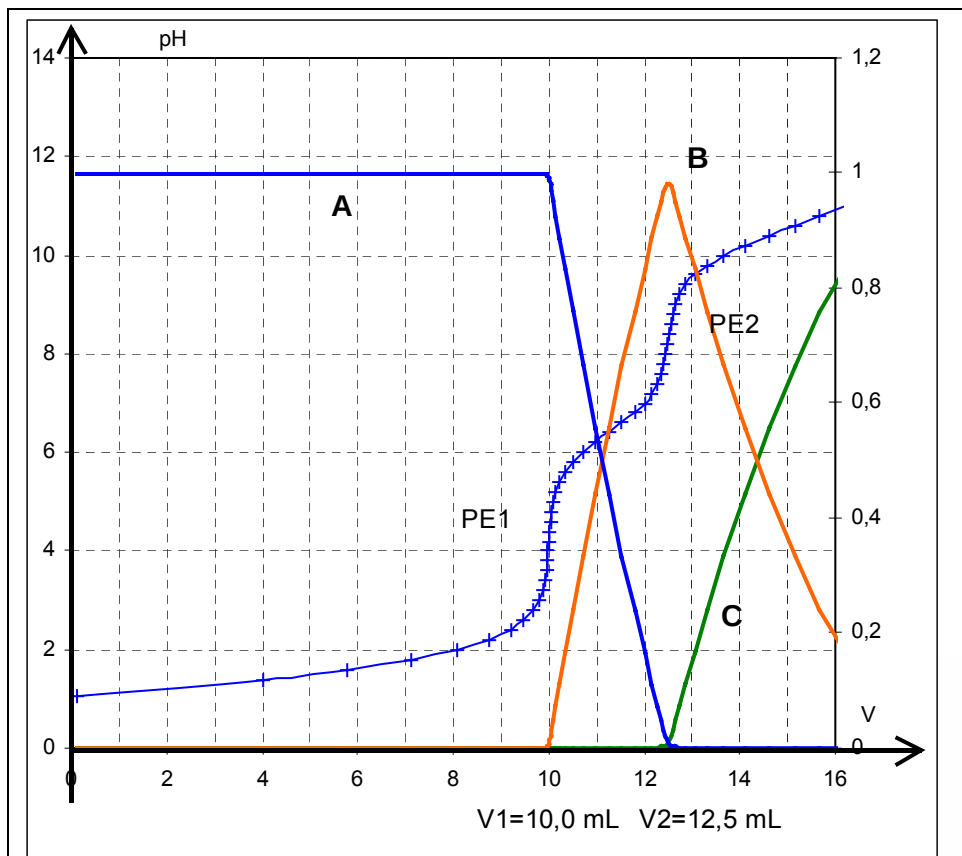
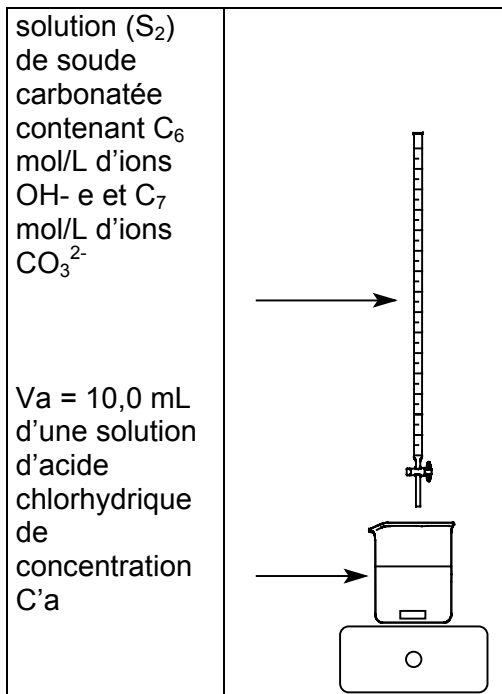
Les courbes A, B et C représentent les pourcentages des espèces contenant l'élément carbone (échelle de droite)

1. Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe A.
Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe B
Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe C.
2. Ecrire l'équation associée à la réaction qui a lieu lors de la dissolution d'une (petite) quantité de dioxyde de carbone dans la solution (S₁).
En déduire que la solution (S'₁) contient $C_5 = C_3 - 2C_4$ mol/L d'ions OH⁻ et C_4 mol/L d'ions carbonate.
3. Ecrire les équations des réactions qui ont lieu lors du dosage pour :
 - ♦ $0 < V < V_1$
 - ♦ $V_1 < V < V_2$
4. Etablir la relation littérale entre C_3 , C_4 , V_b , C_a et V_1 .
5. Etablir la relation littérale entre C_3 , C_4 , V_b , C_a , V_1 et V_2 .
6. En déduire les valeurs des concentrations C_4 et C_5 dans la solution (S'₁).

M.SCHWING

A. Utilisation de soude carbonatée lors d'un dosage acido-basique

Une solution de soude de concentration initiale $C_b = 0,100 \text{ mol/L}$ a été carbonatée par dissolution de $C_7 \text{ mol/L}$ de CO_2 . Sa composition est donc de $(C_b - 2C_7) = C_6 \text{ mol/L}$ d'ions OH^- et $C_7 \text{ mol/L}$ d'ions CO_3^{2-} . On utilise cette solution (S_2) pour doser une solution d'acide chlorhydrique de concentration C'_a .



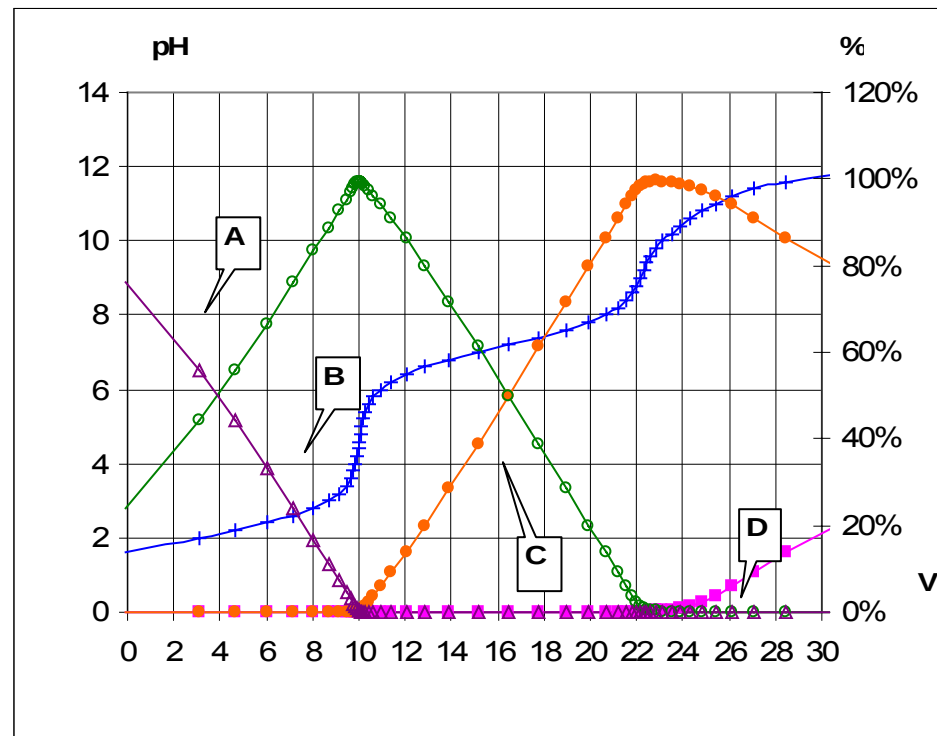
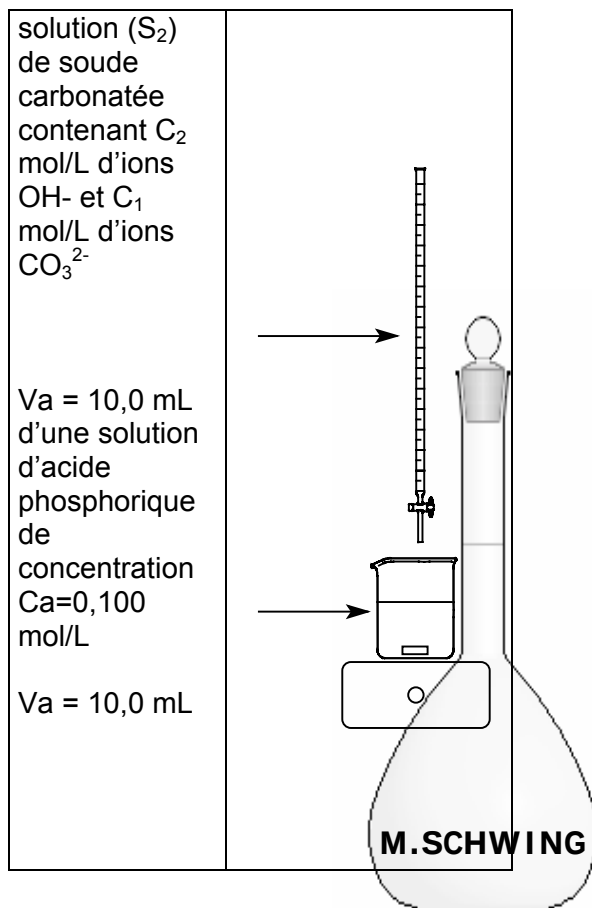
Les courbes A, B et C représentent les pourcentages des espèces contenant l'élément carbone (échelle de droite)

1. Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe A.
Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe B
Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe C.
2. Ecrire les équations des réactions qui ont lieu lors du dosage pour :
 - ♦ $0 < V < V_1$ (2 équations)
 - ♦ $V_1 < V < V_2$ (2 équations)
3. Etablir la relation littérale entre C_6 , C_7 , V_a , C'_a et V_1
4. Montrer que $V_a C'_a = V_1 C_b$
5. Etablir la relation littérale entre C_6 , C_7 , V_1 et V_2 . Montrer que $C_7 = (V_2 - V_1) \times C_b / V_2$

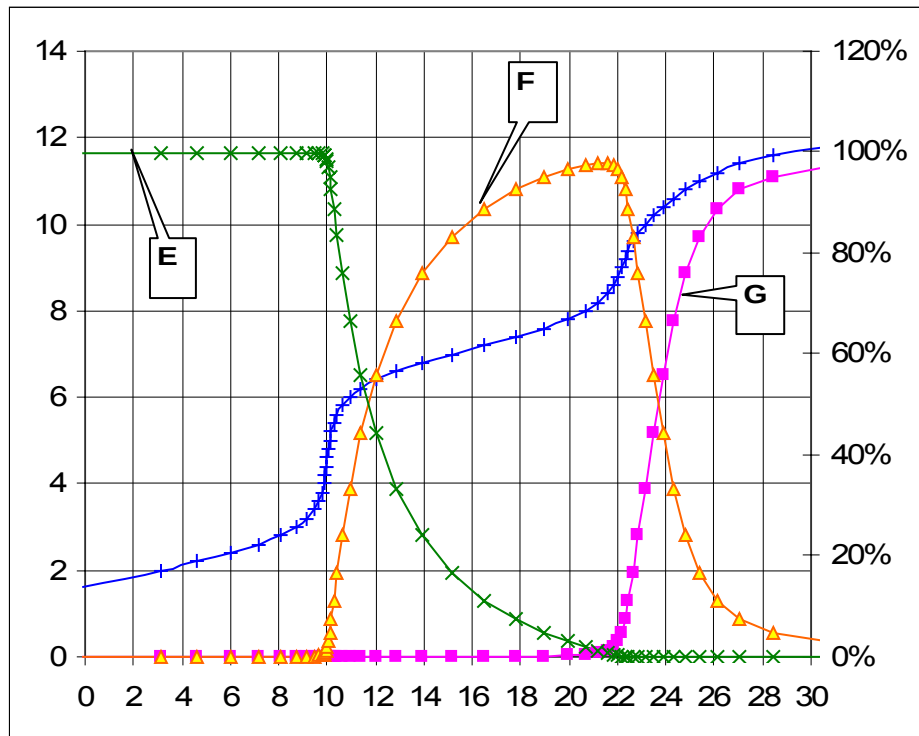
M.SCHWING

Utilisation de soude carbonatée lors du dosage d'une solution d'acide phosphorique

Une solution de soude de concentration initiale $C_b = 0,100$ mol/L a été carbonatée par dissolution de C_1 mol/L de CO_2 . Sa composition est donc de $(C_b - 2C_1) = C_2$ mol/L d'ions OH^- et C_1 mol/L d'ions CO_3^{2-} . On utilise cette solution (S_2) pour doser une solution d'acide phosphorique de concentration C_a .



Les courbes A, B et C représentent les pourcentages des espèces contenant l'élément phosphore (**échelle de droite**)



Les courbes A, B et C représentent les pourcentages des espèces contenant l'élément phosphore (**échelle de droite**)

$pK_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,3$; $pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$;
 $pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$; $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$;
 $pK_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,4$;

1.

- Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe A.
- Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe B.
- Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe C.
- Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe D.
- Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe E.
- Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe F.
- Identifier l'espèce dont le pourcentage est représenté par la courbe G.

2. Ecrire les équations et calculer les valeurs des constantes d'équilibre des réactions qui ont lieu lors du dosage pour :

♦ $0 < V < V_{E1}$ (2 équations)

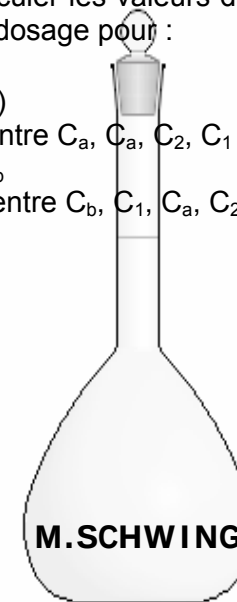
♦ $V_1 < V < V_{E2}$ (3 équations)

3. Etablir la relation littérale entre C_a , C_a , C_2 , C_1 et V_{E1} .

4. Montrer que $V_a C_a = V_{E1} \cdot C_b$

5. Etablir la relation littérale entre C_b , C_1 , C_a , C_2 , V_a , V_{E1} et V_{E2} . Montrer que

$$V_{E2} = V_{E1} \frac{2C_b}{C_b - C_1}$$



M. SCHWING

Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse (Capes 2002)

Données numériques :

- Constantes de formation de complexes :
Entre 1 Fe^{3+} et 1 SO_4^{2-} $\log \beta_1 = 4,15$
Entre 1 Fe^{3+} et 2 SO_4^{2-} $\log \beta_2 = 5,45$
Entre 1 Fe^{2+} et 1 SO_4^{2-} $\log \beta_3 = 2,3$
- H_2SO_4 première acidité forte ; seconde acidité $\text{pK}_a = 1,94$.
- Potentiers standard à 25°C
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,84 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,15 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,51 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$;
- Electrode au calomel saturé : $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$
- Numéros atomiques : Fe : 26 ; Co : 27 ; Cr : 24 ; Zn : 30 ; Al : 13 ; B : 5.
- Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$.
- On pourra prendre $(RT/F)\ln 10 = 0,06 \text{ V}$.

DOSAGES D'OXYDOREDUCTION

1.1 Dosage d'une solution de fer(II)

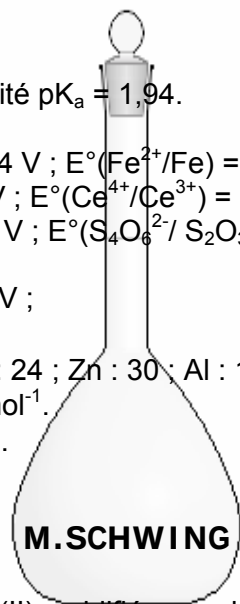
On effectue le dosage d'une solution d'ions fer(II), acidifiée par de l'acide sulfurique, par du permanganate de potassium.

- 1.1.1. Ecrire l'équation bilan du dosage.
- 1.1.2. Pourquoi ne peut-on conserver une solution titrée de permanganate acidifiée ?
- 1.1.3. Comment repérera-t-on l'équivalence ?
- 1.1.4. Pourquoi faut-il mettre le permanganate dans la burette et la solution de fer(II) dans le bécher, et non l'inverse ?

1.2 . Dosage potentiométrique d'un mélange d'ions fer(II)-cobalt(II)

On cherche à contrôler la concentration en Fe^{2+} et en Co^{2+} d'une solution aqueuse réalisée dans l'acide sulfurique à $5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On place dans un bécher 20 mL de la solution à doser et 30 mL d'acide sulfurique à $5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le réactif titrant est une solution dans l'acide sulfurique de même concentration d'ions Ce(IV) de concentration $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On effectue un suivi potentiométrique à intensité nulle.

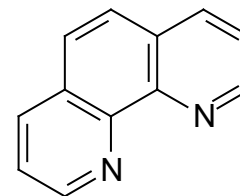
- 1.2.1. Faire un schéma du montage expérimental en précisant la nature des électrodes utilisées.



- 1.2.2. Décrire sommairement le principe électrochimique d'une électrode de référence couramment utilisée.
- 1.2.3. Avec quels instruments mesure-t-on les volumes de solution à doser et l'acide sulfurique ?
- 1.2.4. Pour quelle raison travaille-t-on en milieu fortement acide ?
- 1.2.5. La courbe expérimentale est donnée en annexe 1. La valeur expérimentale obtenue avant d'ajouter la solution d'ions Ce(IV) est finie et stable. Ce résultat était-il prévisible d'après la formule de Nernst ? Que peut-on en conclure ?
- 1.2.6. Pour une première exploitation on ne tiendra pas compte d'une éventuelle complexation des ions en solution. Ecrire la (ou les) réaction(s) qui se produi(en)t. Que peut-on en déduire quant à la composition de la solution à doser ? atteint-on le but proposé ?
- 1.2.7. En réalité, les ions SO_4^{2-} forment avec les ions du fer des complexes. A l'aide d'un diagramme de prédominance, dire quelles sont les espèces prédominantes du fer dans les conditions de l'expérience au cours du dosage. Commenter la valeur obtenue pour le potentiel à la demi-équivalence.
- 1.2.8. Pour quel volume pourrait-on s'attendre à trouver le potentiel standard du couple Ce(IV)/Ce(III) ?

1.3. Dosage potentiométrique d'ions fer(II)-cobalt(II) en présence d'orthophénanthroline

On place dans un bécher 20 mL de la solution à doser, 30 mL d'eau et 0,20 g d'orthophénanthroline solide. La solution devient rouge. Le dosage est effectué suivant le même protocole. On précise que l'orthophénanthroline donne différents complexes avec les ions du cobalt et du fer ; on supposera qu'elle n'en donne pas avec les ions du cérium. On donne la formule de l'orthophénanthroline, que l'on notera ophen :



M. SCHWING

La courbe expérimentale obtenue est donnée en annexe 2.

- 1.3.1. Ecrire les réactions qui se produisent.

En exploitant les courbes expérimentales, préciser dans quel ordre ces réactions se produisent. Que peut-on en déduire quant à la composition de la solution à doser ? A-t-on atteint le but proposé ?

1.3.2. On suppose que le seul complexe formé est dans chaque cas le complexe maximum, comprenant 3 ligands par ion.

En exploitant les courbes expérimentales, déterminer les potentiels standard des nouveaux couples redox mis en jeu.

Quel est, pour chaque élément, la forme la plus stabilisée par complexation ?

1.3.3. Calculer le rapport des constantes de stabilité de l'orthophénanthroline avec le fer(II) et le fer(III). Faire le même calcul pour le cobalt.

1.4 Aspects structuraux

1.4.1. Le fer et ses ions.

1.4.1.1. Quelle est la configuration électronique de l'atome de fer, de l'ion Fe^{2+} , de l'ion Fe^{3+} ?

1.4.1.2. Placer l'élément fer dans la classification périodique. Pourquoi dit-on qu'il s'agit d'un élément de transition ? Est-ce également le cas du chrome, de l'aluminium, du zinc ?

1.4.2. Le cobalt et ses ions

4.4.2.1. Le cobalt(III) forme avec l'orthophénanthroline un complexe octaédrique à bas spin alors que le cobalt(II) forme un complexe octaédrique à haut spin. Donner la structure électronique des orbitales d pour chacun de ces complexes.

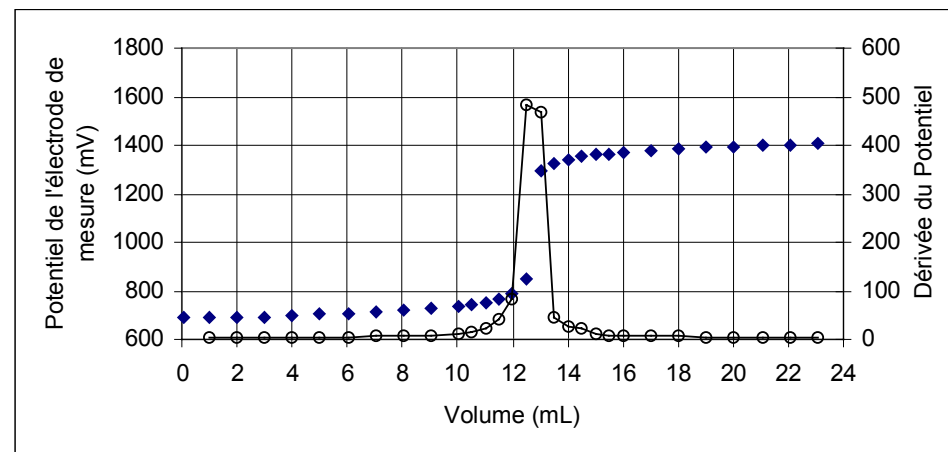
4.4.2.2. Ces complexes sont-ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?

4.4.2.3. Par quel(s) atome(s) l'orthophénanthroline intervient-elle dans ces réactions de complexation ?

4.4.2.4. Les complexes $\text{Co}(\text{ophen})_3^{n+}$ sont-ils chiraux ? Justifier la réponse par un schéma simple.

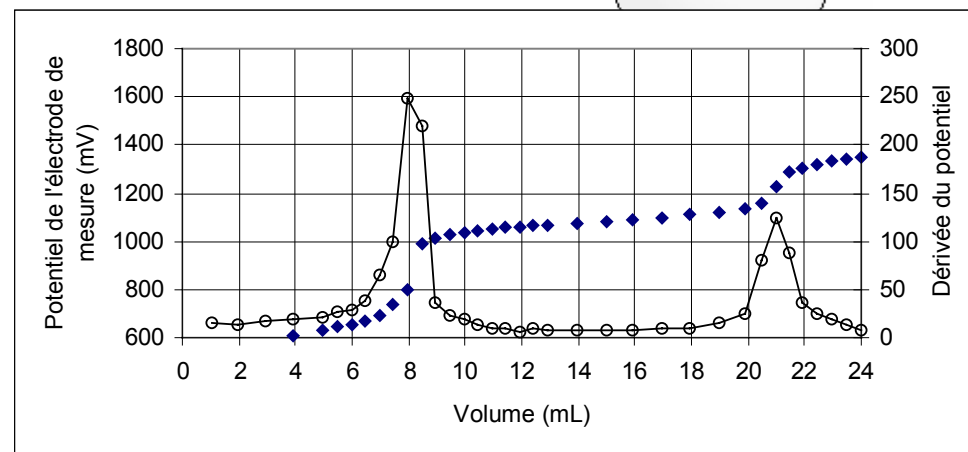
M.SCHWING

Annexe 1



Annexe 2

M.SCHWING



AUTOUR DE L'AZOTE

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....

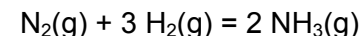
On se propose de déterminer le pourcentage en élément azote sous forme d'ion ammonium, sous forme d'ion nitrate ainsi que l'azote total dans un engrais ammonitrate.

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 , NO_2 , N_2O_4 , HNO_2 ou HONO .
 1. Donner les noms de ces composés.
- 1.4. Donner le pourcentage massique 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. 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 stoechiométriques.
- 2.3. En vous servant des données thermodynamiques de l'annexe (I),
 - 2.3.1. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(298\text{K})$ de cette réaction.
 - 2.3.2. Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ(298\text{K})$ de cette réaction. Justifier simplement le signe de $\Delta_r S^\circ(298\text{K})$.
 - 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 $\Delta_r G^\circ(T)$ 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 $K^\circ(T_i)$ 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 à haute pression ?
- 2.5. On considère un mélange composé d'une mole de dihydrogène et de n moles de diazote, T et p étant fixées.
 - 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 $x(\text{NH}_3)$ en fonction de n et ξ .
 - 2.5.3. Montrer que la fraction molaire $x(\text{NH}_3)$ est maximale lorsque $n = 1/3$. 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 $x(\text{NH}_3)_{\text{max}}$ pour $n = 1/3$ en fonction de ξ et de $x(\text{NH}_3)$ pour $n = 1$ en fonction de ξ_{max} .

Quel est l'effet d'un excès de diazote sur la valeur de $x(\text{NH}_3)$.

2.6. On considère maintenant la synthèse de l'ammoniac à une température de 450 °C, sous une pression de 200 bar, à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques 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 $\alpha = \xi/n$, 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 (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). σ

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 données en annexe (I). λ_0

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 $\text{pH}_i = 5,6$ 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 mol.L⁻¹ (solution C). L'excès d'ions fer(II) est dosé en retour par une solution de bichromate de potassium exactement à 601 mol.L⁻¹, en présence d'un indicateur de fin de réaction, la ferroïne.

4.1. Questions préliminaires.

4.1.1. La solution C initialement à 0,200 mol.L⁻¹ a été titrée juste avant son utilisation. Pourquoi ? Voir les données en annexe (I).

4.1.2. La solution d'ions fer(II) initiale a été préparée à partir de sel de Mohr de formule $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de masse molaire 392,11 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 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

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 $1/60 \text{ mol.L}^{-1}$ 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.

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 $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. 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.

1. Ecrire l'équation de la réduction des ions nitrate en ammoniac par l'aluminium, en milieu basique (sachant que l'aluminium est oxydé en Al(OH)_4^- . Qu'advient-il des ions ammonium dans ce milieu ?
2. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide sulfurique et l'ammoniac.
3. Ecrire le bilan du dosage en terme d'ions H^+ échangés entre l'acide et les deux bases.
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 ?

ANNEXE (I)

* Numéros atomiques Z et masses molaires M en g.mol⁻¹

élément	H	N	O	Al	S	Cr
Z	1	7	8	13	16	24
M	1	14	16			

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

couple	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	NO ₃ ⁻ /NO	O ₂ /H ₂ O	Al ³⁺ /Al(s)
E° / V	0,77	1,33	0,96	1,23	-1,66

couple	NO ₃ ⁻ /NH ₃	Hg ₂ Cl ₂ (s)/Hg(l)	AgCl(s)/Ag(s)
E° / V	-0,12 V à pH=14	0,27	0,22

* Conductivité molaires ioniques λ° à dilution infinie en mS.m².mol⁻¹ à 298 K.

ion	NH ₄ ⁺	Na ⁺	HO ⁻	NO ₃ ⁻
λ°	7,34	5,01	19,32	7,14

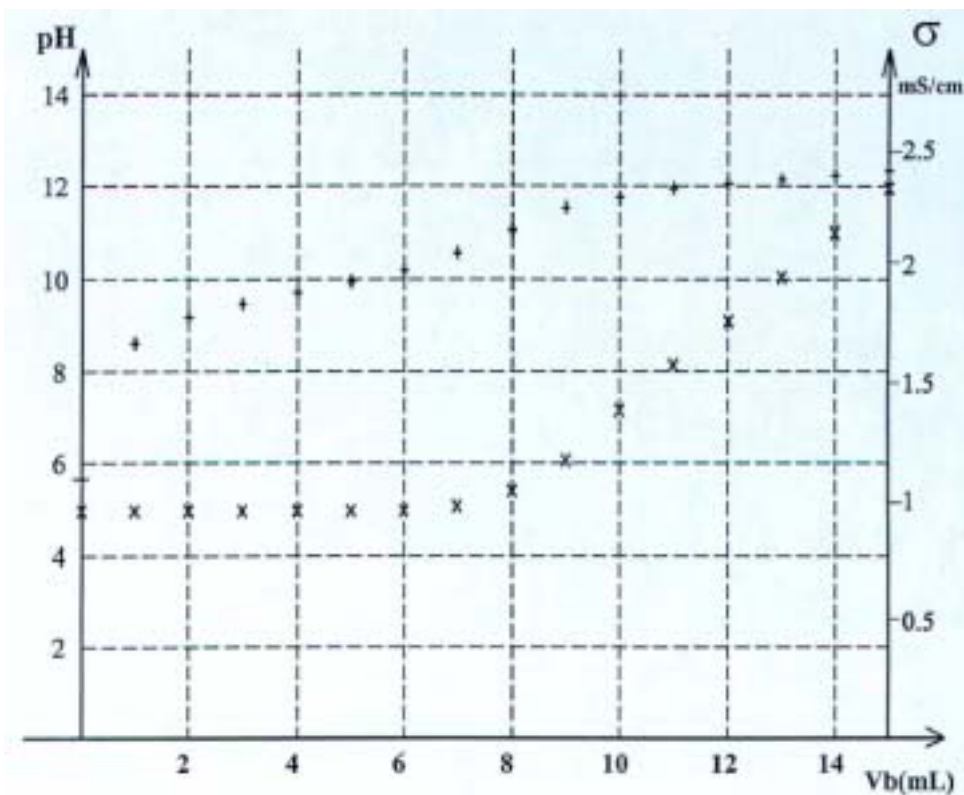
* Quelques constantes thermodynamiques à 298 K.

NH ₄ ⁺ /NH ₃	pK _a = 9,2
Al(OH) ₃ (s)	pK _s = 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)
Δ _f H° (kJ.mol ⁻¹)	0	0	- 46,11
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	130,68	191,61	192,45
C _p ° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	28,82	29,12	35,06

* RTln(10) / F = 0,06 V à 298 K R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹



DOSAGE DES IONS CHLORURE (Agr Int 2002)

Données :

- Produits de solubilité (pKs) :
 AgCl : 9,8 Ag_2CrO_4 : 12,0
 Ag_2O : 15,4 pour l'équilibre $\text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$
- Constante de dissociation des acides (pK_A) : $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$: 6,5
 $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$: 14,0
- Conductivités ionique molaires à dilution infinie (en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) pour les ions en sol. aqueuse à 25°C : $\lambda(\text{Ag}^+)$: 6,2 ; $\lambda(\text{Na}^+)$: 5,0 ; $\lambda(\text{Cl}^-)$: 7,6 ;
 $\lambda(\text{NO}_3^-)$: 7,1

On suppose, dans toute la suite, que l'on dose un volume v_0 d'une solution (S) de chlorure de sodium, à la concentration initiale c_0 . Le dosage se fait à l'aide d'une solution de nitrate d'argent à la concentration c ; le volume de solution de nitrate d'argent versé est noté v .

1. Etude de la réaction de dosage

L'équation associée à la réaction de dosage (RD) est : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl(s)}$

- Calculer la constante K_{RD} de cet équilibre à 25°C
- Définir avec précision l'équivalence du dosage ; calculer alors la concentration en ions Ag^+ à l'équivalence.

2. Suivi potentiométrique du dosage des ions chlorure

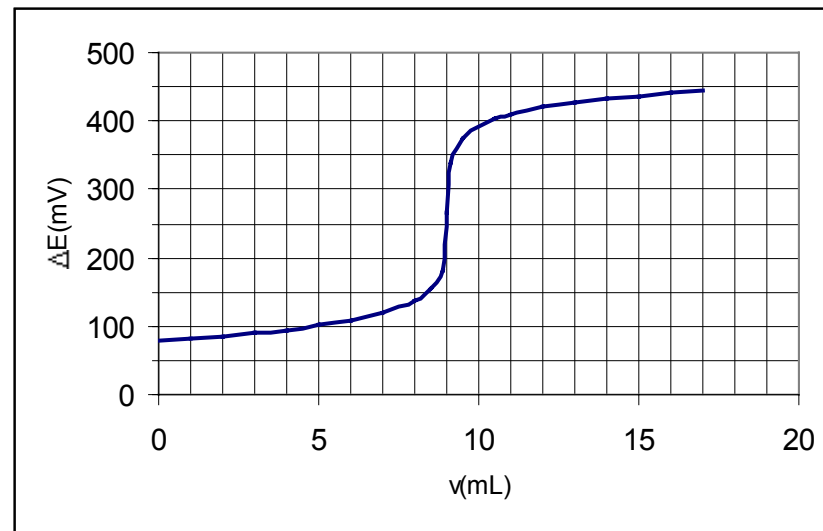
On prélève $v_0 = 100$ mL de solution (S). On appelle ΔE la différence de potentiel entre une électrode d'argent plongeant dans cette solution et une électrode au calomel saturé (ECS) munie d'une allonge qui l'isole chimiquement de la solution à doser.

On mesure ΔE en fonction du volume v d'une solution de nitrate d'argent ($c = 0,200$ mol.L⁻¹). Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

V (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	8,5	9	9,5
$\Delta E(\text{mV})$	79	82	86	90	95	101	108	119	137	155	265	375

V (mL)	10	11	11	12	13	14	15	16	17
$\Delta E(\text{mV})$	392	403	410	420	427	433	437	441	444

La courbe est donnée ci-dessous :



- Justifier l'utilisation d'une allonge
- Déterminer, d'après la courbe obtenue, la valeur de c_0 , concentration de la solution (S) en chlorure de sodium.
- On note ΔE° le potentiel standard du couple Ag^+/Ag par rapport à l'ECS. Donner les expressions de ΔE en fonction de v et de ΔE° , avant et après l'équivalence.
- Montrer qu'il est possible de trouver numériquement les valeurs du produit de solubilité du chlorure d'argent et de ΔE° en utilisant les valeurs expérimentales données de ΔE et v . Calculer ces grandeurs.

3. Dosage conductimétrique

- Rappeler le principe d'une mesure en conductimétrie ; expliquer pourquoi la tension appliquée à la cellule est forcément alternative.
- Il est habituel, en conductimétrie, d'ajouter un volume veau d'eau distillée à la prise d'essai v_0 de la solution (S), avec veau $\gg v_0$. Justifier cette précaution expérimentale.
- Dans ces conditions, donner, en justifiant qualitativement, l'allure de la courbe de dosage conductimétrique d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent.

4. Méthode de Mohr

A $v_0 = 100$ mL d'une solution (S) de chlorure de sodium à environ $0,02$ mol.L⁻¹, on ajoute 1 mL d'une solution de chromate de potassium (K_2CrO_4) à

M.SCHWING

M.SCHWING

$2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Puis on verse la solution titrante de nitrate d'argent à $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à apparition d'une coloration rouge orange.

- 4.1. Expliquer pourquoi la simple comparaison des valeurs numériques des produits de solubilité du chlorure d'argent et du chromate d'argent ne permet pas de comparer la solubilité des deux sels d'argent, puis indiquer le précipité qui apparaît le premier.
- 4.2. On constate que l'apparition de la couleur rouge orange se produit lorsque le volume versé est égal à 9,0 mL. Calculer la concentration de la solution (S) en ions chlorure.
- 4.3. Calculer la concentration en ions chlorure restant en solution lorsque le chromate d'argent commence juste à précipiter (on ne tiendra pas compte de la dilution).
- 4.4. Dans la mise en œuvre du protocole expérimental, il est précisé que le pH de la solution doit être voisin de 7.
 - 4.4.1. Calculer la valeur maximale acceptable pour le pH de la solution, pour que le pH d'oxyde d'argent Ag_2O n'apparaisse pas avant l'équivalence.
 - 4.4.2. Expliquer pourquoi le chromate d'argent peut se redissoudre en milieu acide.

5. Méthode de CHARPENTIER-VOLHARD

L'ion thiocyanate est utilisé comme réactif d'identification de l'ion fer(III) en solution aqueuse. Il se forme le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ de constante de formation $\beta_1 = 1,0 \times 10^2$, fortement coloré en rouge puisque sa coloration est perceptible pour une concentration $C_0 \geq 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. des traces de sel ferrique sont ajoutées à une solution de thiocyanate de potassium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la concentration minimale en ions Fe^{3+} nécessaire pour que la coloration soit perceptible.
2. L'apparition de cette teinte a été mise à profit dans la méthode de Charpentier et Volhard pour repérer l'équivalence du titrage des ions Ag^+ par les ions SCN^- .
 - 2.1. Une solution contient $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Ag^+ et $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Fe^{3+} . L'addition d'ion SCN^- à cette solution provoque la précipitation du thiocyanate d'argent AgSCN ($\text{pKs}(\text{AgSCN}) = 12$). Calculer la concentration résiduelle en ions Ag^+ lors de l'apparition de la teinte rouge de $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.
 - 2.2. A 10,0 mL d'une solution de chlorure de sodium de concentration molaire inconnue sont ajoutés 20,0 mL d'une solution à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate d'argent. L'excès d'argent est titré en présence d'ions Fe^{3+} par une solution de thiocyanate de potassium à

$1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence (persistance de la coloration rouge) est observée pour une addition de 6,0 mL de solution d'ions thiocyanate. Calculer la concentration molaire volumique de la solution d'ions chlorure.

Complexation de l'ion Fe^{3+} par les ions fluorure en solution aqueuse

Constantes de formation globale des complexes :

Pour un équilibre de complexation $\text{M}(\text{aq}) + n\text{L}(\text{aq}) = \text{ML}_n(\text{aq})$, on note β_n la constante de formation globale.

L'ion Fe^{3+} peut former trois complexes avec l'ion fluorure F^- : FeF^{2+} , FeF_2^+ et FeF_3 .

Complexe	$\text{FeF}^{2+}(\text{aq})$	$\text{FeF}_2^+(\text{aq})$	$\text{FeF}_3(\text{aq})$
Constante de formation globale	$\log \beta_1 = 5,2$	$\log \beta_2 = 9,2$	$\log \beta_3 = 11,9$

- Déterminer les valeurs de K_{f1} , K_{f2} , K_{f3}
- Déterminer les valeurs de K_{d1} , K_{d2} , K_{d3}
- Représenter le diagramme de prédominance de ces différentes espèces en fonction de pF.

M.SCHWING

Solubilité et complexation des ions zinc(II)

1. Le diphosphate de zinc(II), $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, est un composé peu soluble. Soit K_s le produit de solubilité du diphosphate de zinc(II).
 - a. Ecrire l'équation à la réaction de mise en solution de ce composé.
 - b. Exprimer la solubilité s en fonction du produit de solubilité de ce composé (on pourra s'aider d'un tableau d'avancement).
 - c. Calculer la valeur de s en mol.L^{-1} .
2. On veut dissoudre du diphosphate de zinc(II) au moyen d'une solution d'ammoniac par formation du complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
 - a. Indiquer le nom officiel de ce complexe
 - b. Ecrire l'équation associée à la réaction de l'ammoniac avec le diphosphate de zinc(II).
 - c. Donner l'expression littérale de la constante K de cet équilibre.
 - d. Donner l'expression de la constante globale de formation β_4 du complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
 - e. Donner la relation liant K , β_4 et K_s .
 - f. Calculer la valeur numérique de K . Indiquer alors si la dissolution du diphosphate de zinc(II) demande ou non un grand excès d'ammoniac (aucun calcul n'est demandé).

Données : $K_s = K_s(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,0 \times 10^{-32}$
 $\beta_4 = \beta_4([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 1,2 \times 10^9$

M. SCHWING

Complexes en solution aqueuse

On considère une solution aqueuse contenant :

- du phénol que l'on notera ROH
- un sel mercurique (nitrate de mercure II)

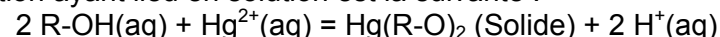
On donne les constantes d'équilibre suivantes :

$$pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) = 9,9$$

$$pK_s(\text{Hg}(\text{RO})_2) = 20,1$$

La solution (C) considérée est obtenue comme suit : un volume de 100 mL d'une solution de phénol (noté ROH) de concentration $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ est additionné à un volume de 100 mL d'une solution de nitrate de mercure II de concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à $T=298 \text{ K}$.

1. La réaction ayant lieu en solution est la suivante :



Calculer sa constante d'équilibre et son enthalpie libre standard de réaction.

En considérant la réaction ci-dessus comme prépondérante, établir l'équation donnant de façon implicite la composition à l'équilibre et la résoudre dans le cas particulier des valeurs numériques de l'énoncé.

On utilisera les indications suivantes :

$$(a-x)^3 - 2x^2 = 0 \text{ a pour racine positive : } x = 0,233 \times 10^{-3} \text{ pour } a = 5,0 \times 10^{-3}.$$

2. Lors de la réaction, on observe une augmentation de la température du mélange de $0,047^\circ\text{C}$. La capacité calorifique massique de la solution est : $C_p = 4,2 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et sa masse volumique : $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$.

a-Evaluer l'enthalpie de la réaction considérée

b-A partir de l'état d'équilibre précédent, on augmente la température, dans quel sens se déplacera-t-il ?