

DS n°3
SOLUTIONS AQUEUSES

Problème n°1 : Le nitrate d'ammonium, constituant principal des engrais chimiques (Agro-Véto Licence 2024)

Les engrais sont des fertilisants qui apportent des substances nutritives aux plantes pour leur permettre une croissance optimale. Les éléments fertilisants majeurs contenus dans les engrais sont l'azote N, le phosphore P et le potassium K.

Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est une espèce chimique qui entre fréquemment dans la composition des engrais chimiques car elle apporte des ions nitrate NO_3^- , directement assimilables par les plantes, et des ions ammonium NH_4^+ qui doivent être transformés par les bactéries du sol pour être assimilables et ont donc un effet retard.

On se propose de titrer un engrais liquide dont la composition est donnée sur l'étiquette fournie dans le document 1.

Document 1 : Indications figurant sur l'étiquette de l'engrais liquide étudié

FERTITER

Engrais NF U 42-001

ENGRAIS NPK 4-5-7

4 % d'AZOTE (N) total dont :

2,5 % d'azote ammoniacal

1,5 % d'azote nitrique

5 % d'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE (P_2O_5)

soluble dans le citrate

d'ammonium neutre et dans l'eau

dont 4 % soluble dans l'eau

7 % d'OXYDE DE POTASSIUM (K_2O)

soluble dans l'eau

L'azote nitrique est l'élément azote contenu dans l'ion nitrate NO_3^- . Il est absorbé rapidement par les plantes.

L'azote ammoniacal est l'élément azote contenu dans l'ion ammonium NH_4^+ . Il est absorbé beaucoup plus lentement par les cultures.

Les pourcentages indiqués sont des pourcentages en masse. D'après l'étiquette ci-contre, 100 kg d'engrais contient 4 kg d'azote.

Le titrage effectué est un titrage par différence.

Le protocole expérimental est décrit dans le document 2.

Document 2 : Protocole de titrage des ions nitrate dans l'engrais liquide étudié

Préparation de l'engrais :

Peser $m = 4,0$ g d'engrais liquide et les introduire dans une fiole jaugée de 250 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée puis homogénéiser cette solution notée S_0 .

Dans un ballon, introduire $V_{S_0} = 20,0$ mL de la solution S_0 , $V_{Fe} = 15,0$ mL d'une solution de sel de Mohr de concentration $C_{Fe} = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ajouter lentement 10,0 mL d'acide sulfurique concentré.

Remarques :

- Le sel de Mohr est un solide de formule brute $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- 1 mole de sel de Mohr libère 1 mole d'ions Fe^{2+} .

Adapter un réfrigérant et porter le mélange réactionnel à ébullition pendant 5 minutes tout en agitant. Laisser ensuite revenir le mélange réactionnel à température ambiante.

Titration de l'excès d'ions Fe^{2+} :

Verser le mélange réactionnel dans un bécher de 150 mL. Rincer le ballon avec 20 mL d'eau distillée. Le volume total de solution contenue dans le bécher est noté V_1 .

Introduire dans la burette graduée une solution de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{MnO}_4} = 0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Plonger les électrodes dans le bécher contenant le mélange réactionnel. Mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes après chaque ajout de la solution de permanganate de potassium en prenant soin de resserrer les points autour de l'équivalence.

Le volume équivalent déterminé par l'exploitation du suivi potentiométrique est $V_{\text{eq}} = 19,3$ mL.

Préparation de l'engrais

A1. Écrire l'équation de la réaction entre les ions nitrate contenus dans la solution S_0 et les ions ferreux Fe^{2+} présents dans le sel de Mohr.

A2. Justifier le fait que l'on ne puisse pas titrer directement la solution S_0 contenant les ions nitrate par la solution de sel de Mohr.

Titration de l'excès d'ions Fe^{2+}

A3. Écrire l'équation de la réaction de titrage entre les ions Fe^{2+} en excès et les ions permanganate.

A4. Aurait-on pu envisager de réaliser un titrage colorimétrique ? Justifier la réponse à l'aide du tableau mentionnant la couleur des ions en solution aqueuse (voir données).

A5. Donner le nom de deux électrodes que l'on peut utiliser pour réaliser ce titrage et indiquer leur rôle.

A6. Définir l'équivalence d'un titrage

A7. Donner l'expression de la quantité d'ions Fe^{2+} restante titrée $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{titrée}}$ en fonction du volume équivalent V_{eq} et de C_{MnO_4} .

Détermination de la masse d'azote nitrique dans l'engrais liquide

A8. Montrer que la quantité d'ions nitrate titrée dans la prise d'essai de 20,0 mL de la solution S_0 s'écrit :

$$n(\text{NO}_3^-)_{\text{dosé}} = \frac{1}{3} (C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}} - 5 \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{eq}})$$

A9. Calculer la masse d'azote nitrique présente dans les 250 mL de la solution S_0 .

A10. En déduire si l'indication du fabricant est fiable.

Données :

Élément	H	N	O	K
Numéro atomique Z	1	7	8	19
Masse molaire M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,0	14,0	16,0	39,1

Couple	$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}$	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$
Potentiel standard E° (en V)	0,94	0,69	1,51

Couleur des ions en solution aqueuse :

Ion	MnO_4^-	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Couleur	violette intense	incolore	vert pâle	orange pâle

Problème n°2 : Dosage pH-métrique d'un mélange carbonate de sodium (Na_2CO_3) – hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) par une solution d'acide chlorhydrique

On dispose d'un litre d'une solution notée S qui contient du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3). On se propose de doser ces deux espèces.

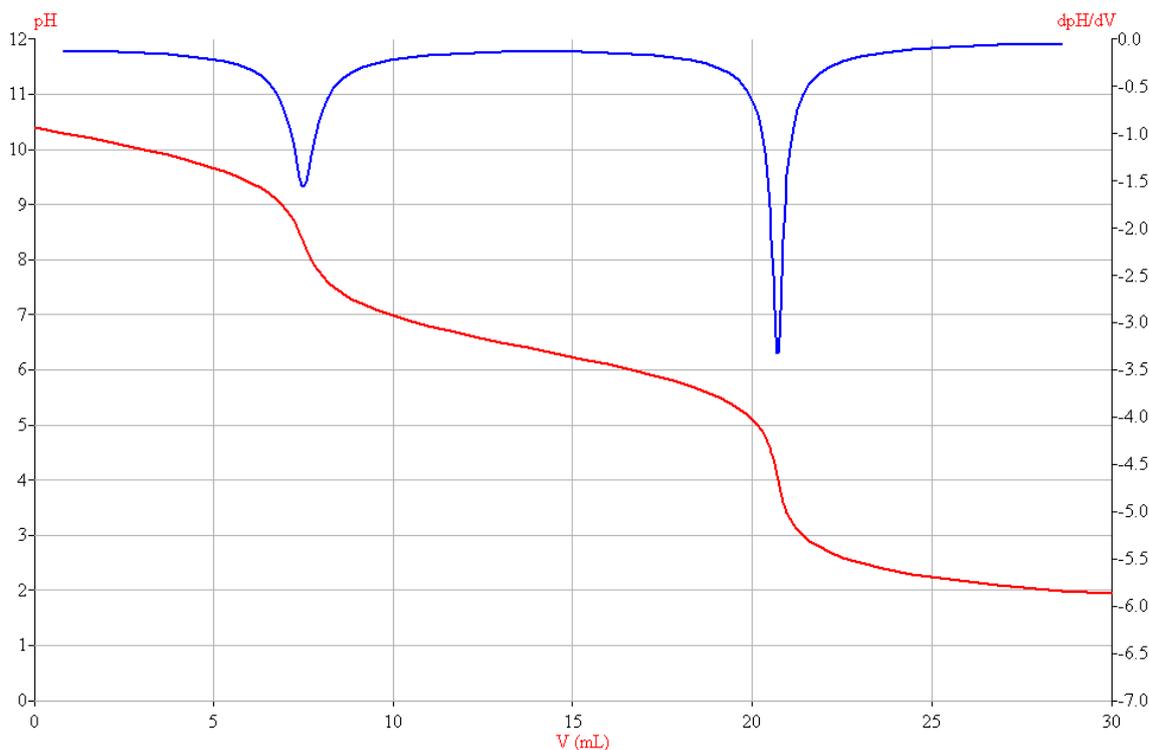
Ces deux espèces sont totalement solubilisées sous forme d'ions sodium Na^+ , d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- et d'ions carbonate CO_3^{2-} .

Mode opératoire :

Dans un bécher de 150 mL, on introduit une prise d'essai de volume V_0 égal à 10,0 mL de la solution S et on rajoute un volume V_1 égal à 40 mL d'eau distillée.

On titre par une solution d'acide chlorhydrique de concentration c égale à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

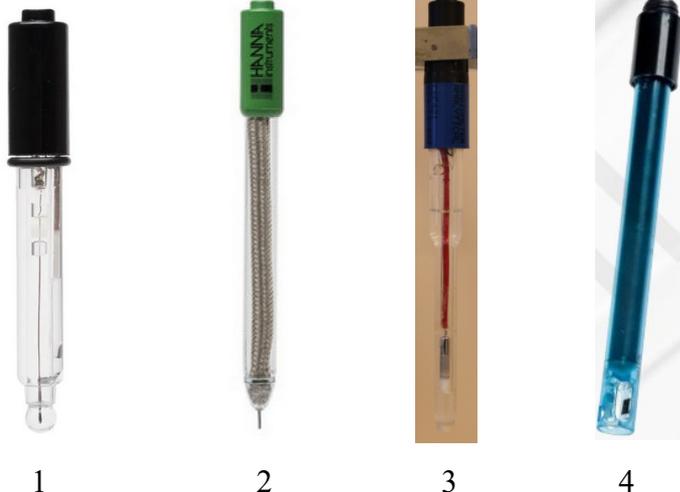
On suit l'évolution du pH de la solution en fonction du volume de la solution d'acide chlorhydrique versé noté v et on obtient la courbe suivante. À l'aide d'un logiciel, on superpose la courbe dérivée ($\text{dpH}/\text{d}v$ en fonction de v).



Les volumes équivalents sont $V_{\text{eq1}} = 7,5 \text{ mL}$ et $V_{\text{eq2}} = 20,7 \text{ mL}$.

Document 1 : Électrodes utilisées en TP

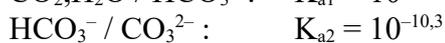
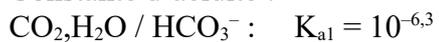
Voici quatre électrodes disponibles au laboratoire.



1. Parmi les électrodes présentées dans le document 1, indiquer lesquelles prendre, en précisant leur nom et leur rôle, pour réaliser un suivi pH-métrique.
2. Écrire les équations-bilans des réactions de dosage en précisant dans quel domaine de volume v elles ont lieu et calculer leur constante thermodynamique.
3. Justifier l'existence de deux sauts de pH.
4. Calculer les concentrations en ions hydrogénocarbonate et carbonate dans la solution S.
5. En déduire la masse de solide que l'on récupérerait en évaporant à sec la totalité de la solution S ainsi que sa composition massique (en %) en carbonate de sodium et hydrogénocarbonate de sodium.
6. Indiquer la courbe à tracer lors de la réalisation d'un suivi conductimétrique afin d'obtenir une courbe affine par morceaux.
7. À l'aide du document 1, indiquer l'électrode à prendre pour réaliser ce suivi.
8. Prévoir qualitativement l'allure de la courbe du suivi conductimétrique et la tracer.

Données à 298 K :

Constante d'acidité :



Constante d'autoprotolyse de l'eau

$K_e = 10^{-14,0}$

Conductivité limite molaire :

ion	H_3O^+	OH^-	Na^+	Cl^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}
λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)	35,0	19,9	5,0	7,6	4,5	13,8

Masse molaire :

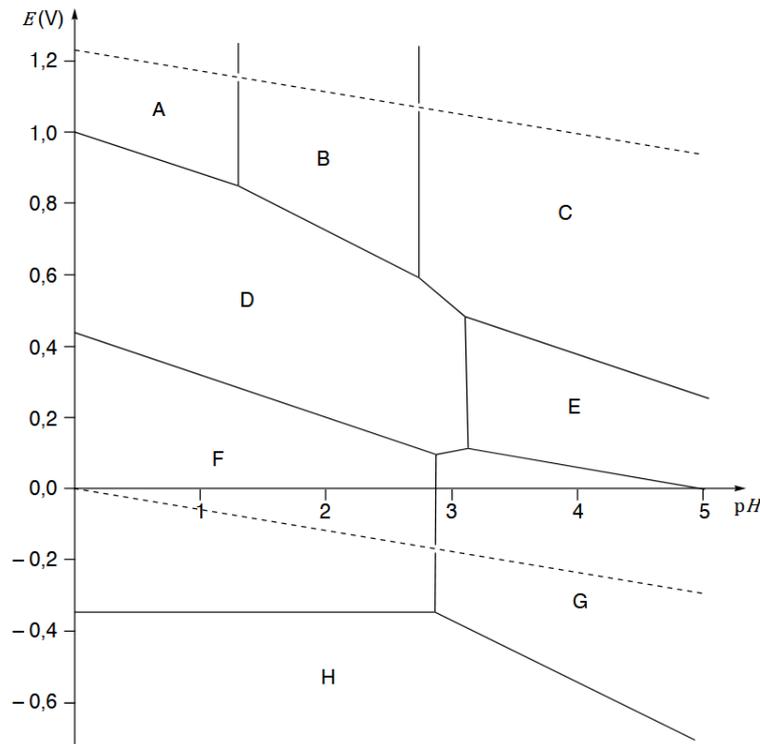
Élément	H	C	O	Na	Cl
M (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	16,0	23,0	35,5

Problème n°3 : Utilisation du vanadium dans un système de stockage de l'énergie (Mines-Ponts PC 2023)

Le vanadium, élément métallique de numéro atomique $Z = 23$, est traditionnellement utilisé dans des alliages métalliques à hautes performances. Depuis les travaux pionniers de Maria Skyllas-Kazacos dans les années 1980, d'intenses recherches ont été menées pour mettre à profit les propriétés d'oxydo-réduction de cet élément pour des applications dans l'énergie, qui commencent à déboucher sur des systèmes commerciaux. Cette partie va mettre en lumière ces propriétés et introduire le principe des Batteries à Flux Rédox (RFB pour l'acronyme anglo-saxon), nouvelle méthode de stockage de l'énergie.

Thermodynamique électrochimique du vanadium en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH (E-pH) **partiel** du vanadium en solution aqueuse à 298 K possède huit domaines attribués à certaines espèces parmi : VO_2^+ , VO^{2+} , $\text{V}_{(s)}$, V^{2+} , V^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_5(s)$, $\text{VO}_{(s)}$, $\text{V}_2\text{O}_3(s)$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ et $\text{V}_2\text{O}_4(s)$ (Figure 1).



Conventions de tracé : pour des équilibres entre deux espèces dissoutes, les concentrations sont égales ; la concentration totale en élément vanadium dissous est de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (en pointillés figurent les droites de l'eau).

Figure 1. Diagramme E-pH partiel du vanadium en solution aqueuse.

- Q1.** Identifier les nombres d'oxydation des espèces du vanadium considérées.
- Q2.** Attribuer chaque zone du diagramme à une espèce, en justifiant pourquoi deux d'entre elles n'apparaissent pas dans le diagramme (voir données).
- Q3.** Calculer l'équation de la frontière entre les zones D et G (voir données).

En augmentant le pH d'une solution, initialement très acide ($\text{pH} = 0$), de l'espèce prépondérante en A (Figure 1) un début de précipitation est observé à $\text{pH} = 1,28$.

Q4. Écrire une équation-bilan possible pour la dissolution de ce précipité quand le pH diminue et calculer la constante d'équilibre de la réaction associée (on considérera que la concentration totale en élément vanadium dissous est de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Q5. Calculer le potentiel standard du couple $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})/\text{VO}^{2+}$.

La variété des nombres d'oxydation du vanadium rend possible des applications dans des systèmes de batteries, et en particulier des batteries à flux rédox (RFB). Le principe est le suivant : deux réservoirs contiennent des solutions où des espèces appartenant à deux couples rédox distincts sont présentes (Figure 2). Le transfert électronique se fait par l'intermédiaire d'électrodes, généralement en carbone, et une membrane semi-perméable fait la connexion électrique entre les deux compartiments, en étant perméable à des ions comme H^+ . Dans le cas du vanadium, les deux compartiments sont occupés par les couples $\text{V}^{+V} / \text{V}^{+IV}$ et $\text{V}^{+III} / \text{V}^{+II}$ en milieu fortement acide.

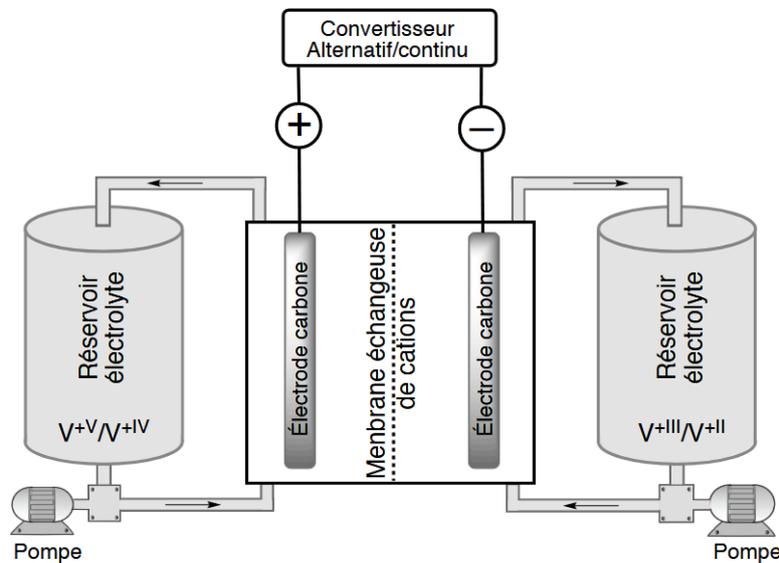


Figure 2. Schéma de principe d'une batterie à flux rédox.

Q6. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction se produisant dans la batterie, en supposant que les espèces prédominantes sont les mêmes que précédemment (Figure 1, on se placera dans le sens producteur d'énergie). D'après le diagramme E-pH (Figure 1) à quelle réaction parasite pourrait-on s'attendre ?

En fait, cette réaction parasite ne se produit que marginalement, pour des raisons cinétiques.

Q7. Exprimer la différence de potentiel entre les deux compartiments en fonction des potentiels standard, du pH et des concentrations des différentes espèces du vanadium. Préciser les facteurs susceptibles d'améliorer les performances de la pile.

Données :

Il sera considéré que $RT/F \ln(x) = 0,06 \log(x)$ à 298 K

Potentiels standard :

couple	$V^{2+}/V_{(s)}$	V^{3+}/V^{2+}	$H^+/H_{2(g)}$	$VO^{2+}/V_2O_{3(s)}$	$V_2O_{4(s)}/V_2O_{3(s)}$	VO^{2+}/V^{3+}	VO_2^+/VO^{2+}	$O_{2(g)}/H_2O$
E° (V)	-1,13	-0,35	0,00	0,05	0,30	0,44	1,00	1,23