

Corrigé exercice 7

AMMONIAC ET AMMONIAQUE

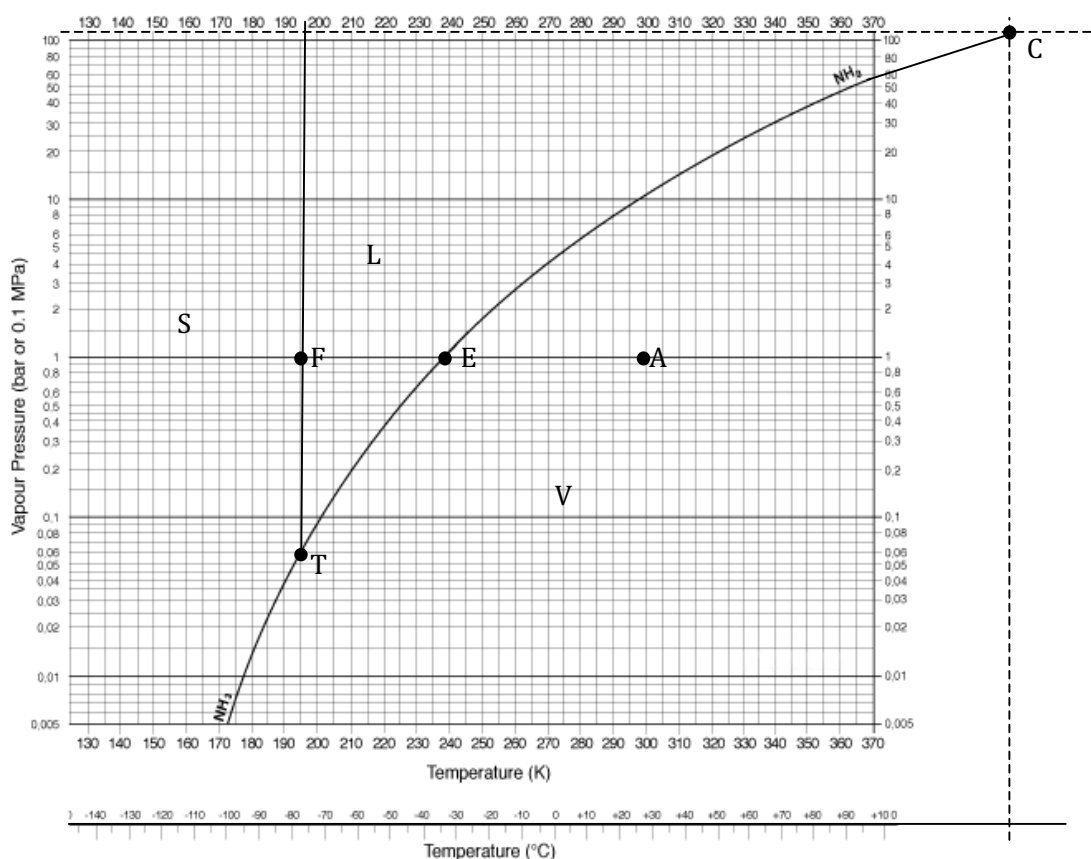
Le corps pur ammoniac

1) On place les **points de fusion F et triple T**. Ces deux points appartiennent à la frontière solide/liquide. Comme ils ont quasiment même abscisse, on en déduit que cette frontière est quasi verticale, ce qui est classique pour l'équilibre de fusion, qui met en jeu deux corps condensés purs (les propriétés des corps condensés purs dépendent très peu de la pression).

La pente est en réalité légèrement positive, comme pour la très grande majorité des corps purs (eau exceptée).

On peut ensuite placer le **point critique C**, un peu en-dehors des graduations, qui marque la fin de la frontière liquide/vapeur.

Il reste alors à placer les domaines de stabilité : S pour l'état solide, L pour le liquide, V pour la vapeur.



2) Les conditions usuelles du laboratoire sont : température d'environ $T = 298 \text{ K}$ (25°C), pression voisine de 1 bar. On place le point A correspondant à ces coordonnées sur le graphe précédent :

L'ammoniac est un gaz dans les conditions usuelles.

Ceci confirme ce que l'on peut lire sur l'étiquetage, où il apparaît à de nombreuses reprises qu'il s'agit d'un gaz.

3) On place le point d'ébullition E sur le graphe. On constate que l'ammoniac bout vers -33°C sous pression atmosphérique.

Si on veut utiliser l'ammoniac comme solvant, il doit être liquide, donc sa température doit être comprise entre -77 et -33°C . On ne peut évidemment pas atteindre de telles températures au laboratoire avec de la glace, même provenant d'un congélateur. Il faut utiliser des mélanges réfrigérants beaucoup plus efficaces, comme par exemple un bain de carboglace (dioxyde de carbone

solide) dans l'acétone. Il faut alors prendre des précautions pour éviter les brûlures dues au froid !

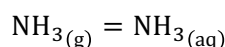
De plus, il faut impérativement travailler sous une hotte bien ventilée, et prévoir un système pour neutraliser les vapeurs. En effet, l'ammoniac liquide pur risque de dégager beaucoup de gaz, et les pictogrammes indiquent qu'à l'état de gaz pur, l'ammoniac peut être mortel !

Ces inconvénients étant surmontés, on peut profiter des avantages de ce solvant pour certaines réactions, notamment en chimie organique. C'est un solvant protogène (donneur de liaisons hydrogène) tout comme l'eau, mais de manière moins intense ; il possède des propriétés acido-basiques intéressantes, permettant d'y dissoudre des bases beaucoup plus fortes que dans l'eau ; il possède également des propriétés particulières de solvatation de l'électron, permettant de réaliser certaines réactions de réduction.

L'ammoniaque

4) Comme on vient de le dire, l'ammoniac pur est gazeux dans les conditions usuelles (point A). Le liquide que l'on trouve en droguerie n'est donc certainement pas de l'ammoniac pur !

5) L'ammoniaque est une solution aqueuse obtenue en dissolvant du gaz NH_3 dans de l'eau :



D'après l'énoncé, la solubilité de l'ammoniac est de 540g par litre d'eau sous 1 atm. Ceci signifie qu'en faisant barboter le gaz NH_3 sous 1 atm dans 1 litre d'eau (donc dans 1000 g d'eau), il s'en dissoudra au maximum 540 g. La **teneur massique** en NH_3 sera alors :

$$\% \text{ max NH}_3 = \frac{540}{1000 + 540} \times 100 = 35\%$$

Les solutions appelées « ammoniaque » dans le commerce ont des teneurs comprises entre 20 et 30%, ce sont des solutions concentrées, mais pas saturées.

On pourrait augmenter la solubilité de l'ammoniac en augmentant **la pression** de celui-ci au contact de l'eau. Cela aurait pour effet de déplacer l'équilibre $\text{NH}_{3(g)} = \text{NH}_{3(aq)}$ vers la droite.

6) Soit un volume V de solution d'ammoniac à 30% et m la masse de cette solution.

D'après l'énoncé, la masse volumique vaut :

$$\rho = 0,896 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = \frac{m}{V}$$

La concentration molaire en ammoniac est :

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V}$$

... où n_{NH_3} est la quantité de matière d'ammoniac dissous. Comme 30% de la masse m de la solution est constituée d'ammoniac, on a : $n_{\text{NH}_3} = \frac{0,30m}{M}$, avec $M = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ la masse molaire, donc :

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} = \frac{0,30m}{MV} = \frac{0,30\rho}{M}$$

Il reste à faire l'application numérique en prenant garde aux unités (convertir ρ en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour obtenir des $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$...).

La solution d'ammoniac à 30% contient une concentration d'ammoniac $C_{\text{NH}_3} = 15,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

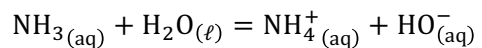
7) Dans la bouteille coexistent deux phases :

- l'ammoniaque elle-même, qui est donc une solution concentrée de $\text{NH}_{3(aq)}$ dans $\text{H}_2\text{O}(\ell)$;
- une phase gazeuse qui surmonte le liquide, qui contient de l'air (essentiellement O_2 et N_2 , un peu de vapeur d'eau en équilibre avec la solution $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, et une quantité importante de $\text{NH}_{3(g)}$, qui se dégage en raison de l'équilibre $\text{NH}_{3(aq)} = \text{NH}_{3(g)}$; la pression

partielle de NH_3 doit être un peu inférieure à 1 bar, car la solution est à 30%, un peu inférieure à la teneur de saturation de 35%).

Lorsqu'on ouvre la bouteille, on ressent cette odeur très piquante lorsque le gaz NH_3 atteint nos narines !

8) L'ammoniac est une base faible. Une petite partie se transforme en ion ammonium selon :



9) L'ammoniaque possède globalement les mêmes dangers que l'ammoniac pur, mais atténués (symbole « nocif » au lieu de « mortel »). Ceci est dû au fait qu'il s'agit d'une solution aqueuse, constituée majoritairement d'eau et qui ne dégage le gaz NH_3 que progressivement. On ne respire donc pas directement NH_3 pur lorsqu'on ouvre une bouteille d'ammoniaque ! C'est donc moins dangereux (mais tout de même nocif et irritant !).

De plus, la solution aqueuse est liquide, elle est donc beaucoup plus facile à stocker qu'un gaz. Elle ne comporte donc pas les pictogrammes et les dangers relatifs aux gaz.