

Numéro du candidat :

Les feux d'artifice fascinent petits et grands et ce depuis leur invention au septième siècle après Jésus-Christ, en Chine. Ce n'est qu'au treizième siècle que les feux d'artifice arrivent en Europe grâce aux expéditions de Marco Polo. Aujourd'hui très colorés, les feux d'artifice sont restés blancs ou jaunes pendant de nombreux siècles. C'est à force d'expérimentations que l'on a pu diversifier le panel de couleurs grâce à l'ajout de sels métalliques.

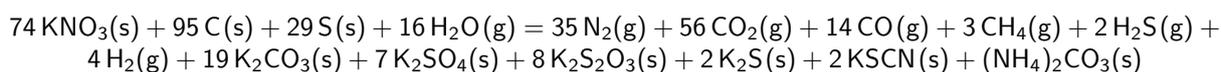
Les différentes parties et sous-parties de ce problème sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre de votre choix.



*Crédit photographie :
Florian Rommerskirchen*

1. Etude d'une poudre de feu d'artifice traditionnelle**1. Composition des poudres de feu d'artifice**

La composition massique de base de la poudre de feu d'artifice est : 75,7 % de nitrate de potassium (KNO_3), 11,7 % de charbon (C), 9,7 % de soufre (S) et 2,9 % d'eau. Une possible équation de combustion de cette poudre est :



Dans le cas d'une poudre ne contenant que du nitrate de potassium (87 % massique) et du soufre (13 % massique), on peut écrire une équation plus simple dans laquelle le diazote ($\text{N}_2(\text{g})$) et le dioxyde de soufre ($\text{SO}_2(\text{g})$) sont des espèces formées.

Dans la suite de cette sous-partie, on s'intéressera à cette poudre de composition simplifiée.

1. Calculer les degrés d'oxydation des éléments azote et soufre dans les espèces KNO_3 , N_2 , S et SO_2 . En déduire quelle espèce joue le rôle d'oxydant et laquelle est le réducteur dans la réaction de combustion de la poudre de composition simplifiée.

2. Ecrire l'équation ajustée de la réaction entre le nitrate de potassium et le soufre. On veillera à ne pas faire apparaître d'ions car les espèces chimiques mises en jeu sont soit des solides, soit des gaz. L'élément potassium se retrouve sous la forme $\text{K}_2\text{O}(\text{s})$ en fin de transformation.

3. En supposant que les gaz émis par l'explosion de la poudre sont parfaits, calculer le volume de gaz produit par la combustion de 35 kg de poudre. On supposera que la transformation modélisée par la réaction unique d'équation écrite à la question précédente est totale. On suppose que la température des gaz produits atteint instantanément 2000 °C et que la pression est égale à la pression atmosphérique soit $1,0 \times 10^5$ Pa.

2. Dosage des ions nitrate contenus dans la poudre de feu d'artifice

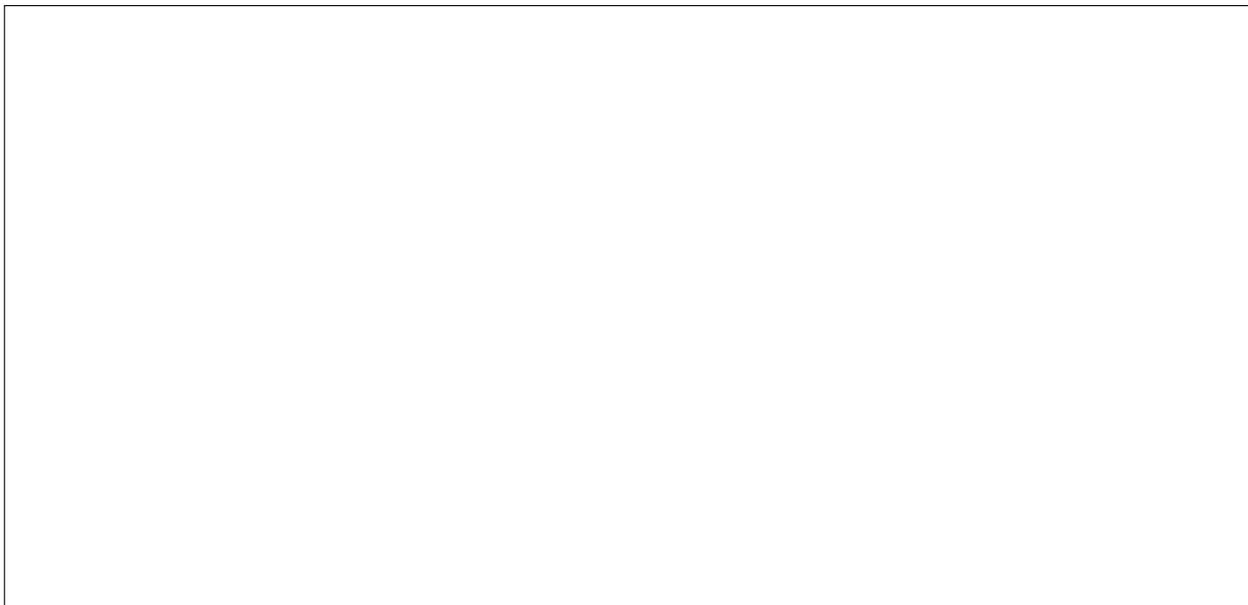
On souhaite titrer les ions nitrate présents dans une poudre de feu d'artifice. La composition massique attendue en nitrate de potassium est de 75,7 %. Pour cela, on propose d'utiliser le protocole de titrage des ions nitrate dans un engrais.

Le sel de Mohr est un composé inorganique source d'ions fer(II) en solution. Les contre-ions SO_4^{2-} et NH_4^+ servent à stabiliser les ions fer normalement instables en solution aqueuse au pH étudié. On ne les fera pas intervenir dans l'écriture des équations des réactions modélisant les transformations à l'œuvre.

Protocole :

1. Peser précisément une masse de poudre de feu d'artifice. Transvaser cette masse dans un erlenmeyer de 50 mL. Ajouter 784 mg de sel de Mohr ($\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$), 10 mL d'acide sulfurique concentré et 30 mL d'eau. On précise qu'initialement, les ions fer(II) sont introduits en excès. Boucher l'erlenmeyer avec un bouchon muni d'un réfrigérant à air et porter à ébullition douce pendant environ cinq minutes. Laisser refroidir le contenu de l'erlenmeyer.
2. Remplir une burette de 25,0 mL avec la solution titrante de permanganate de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}), \text{MnO}_4^-(\text{aq})$) de concentration $C_t = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Procéder au titrage de l'excès d'ions fer(II) contenu dans l'erlenmeyer par la solution titrante.

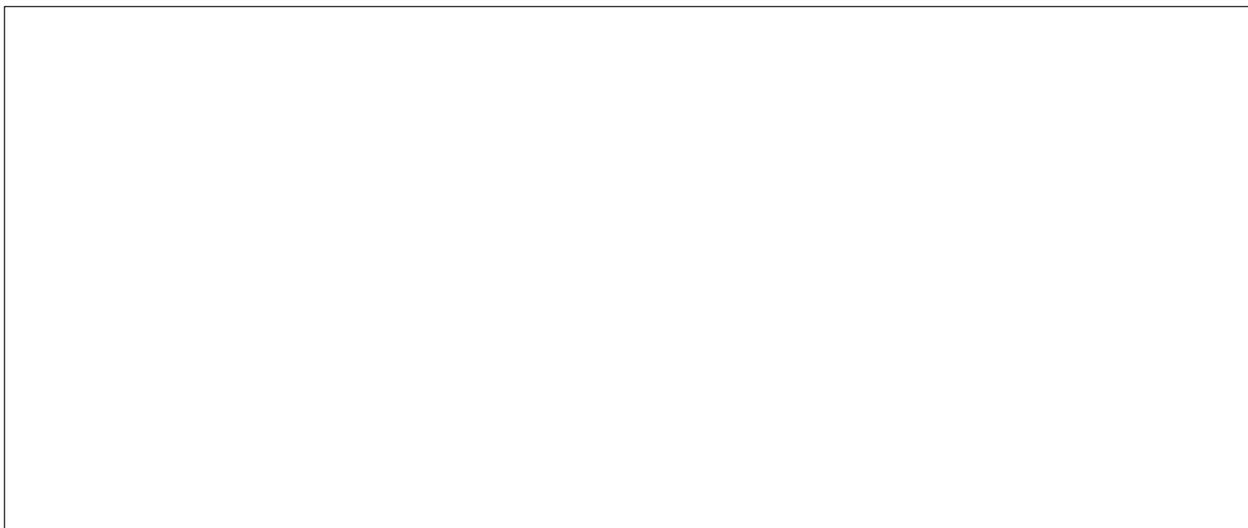
4. Les différents couples redox impliqués dans ce protocole sont : $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$. Représenter sur une échelle de potentiels standard ces différents couples. En déduire chaque équation de réaction (supposées unique) modélisant les transformations à l'œuvre des étapes 1 puis 2 du protocole.



5. Le dosage étudié est un titrage indirect. Définir ce terme.



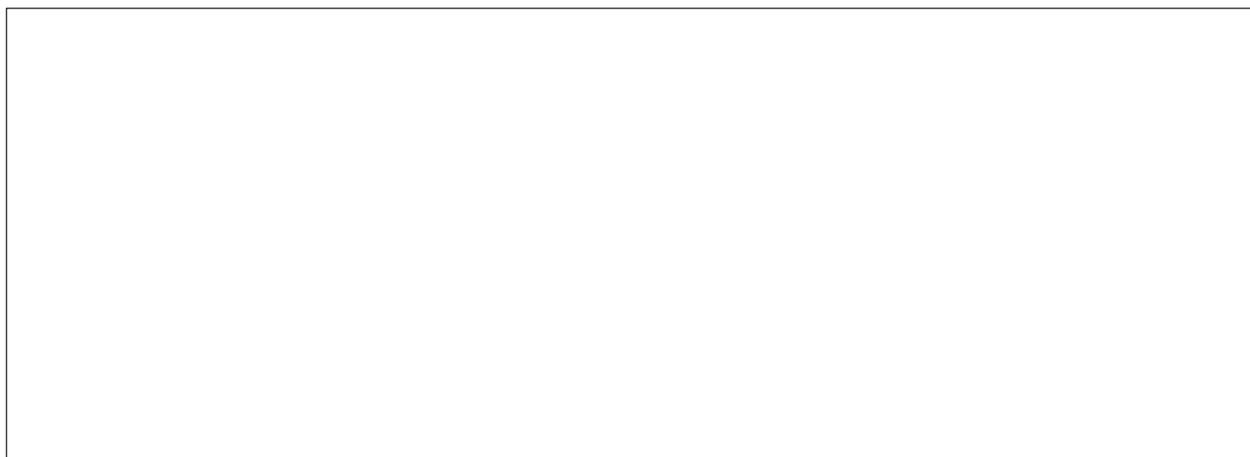
6. A l'aide de la formule de Nernst rappelée en annexe, établir l'expression de la constante d'équilibre associée à la première réaction à 298 K et la calculer.



7. Expliquer comment repérer visuellement la fin du titrage, c'est-à-dire le moment où l'équivalence est passée.

8. Rédiger un (court) protocole de préparation de 50,0 mL de la solution titrante à partir d'une poudre de permanganate de potassium. On précisera la verrerie à utiliser et les points de vigilance (5 phrases max).

9. On admet que les transformations sont totales. Déterminer la masse de poudre de feu d'artifice qu'il faut peser pour obtenir un volume de fin de titrage $V_{eq} = 15$ mL avec le protocole proposé ci-dessus.



3. Décomposition thermique de la poudre de feu d'artifice

Le perchlorate d'ammonium (NH_4ClO_4) est un autre oxydant classique entrant dans la composition des poudres de feu d'artifice. L'étude de sa cinétique de décomposition thermique a été réalisée par Kubota (figure 1).

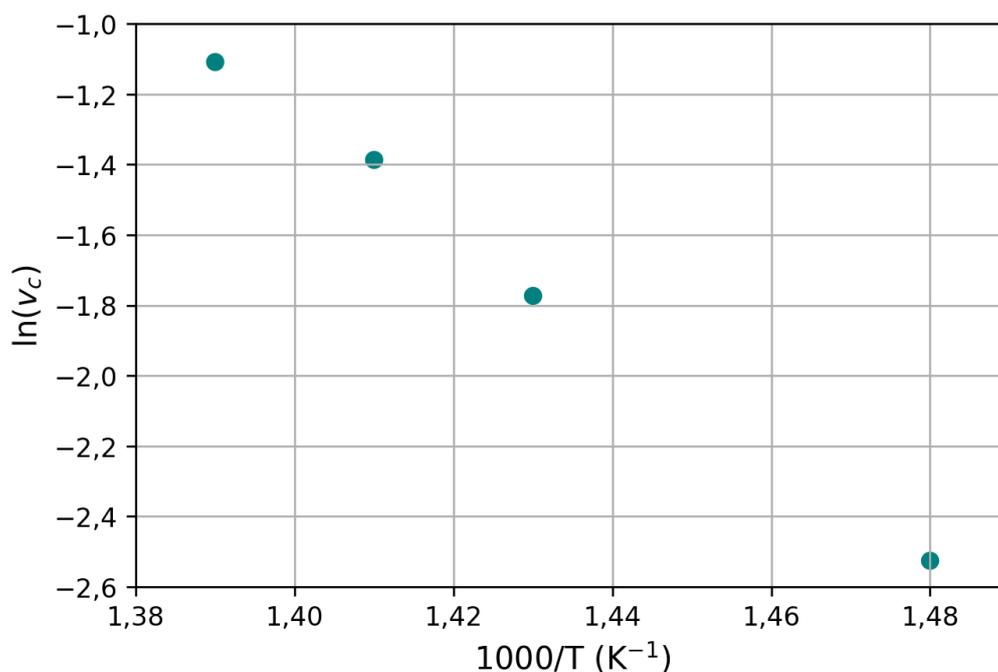


Figure 1 – Courbe d'Arrhenius correspondant à la décomposition thermique du perchlorate d'ammonium (*Adapté de J. Pyrotech., 2000, 11, 25-45*). L'ordonnée correspond au logarithme népérien de la vitesse d'échauffement v_c , qui évalue l'élévation de la température par unité de temps lors de la réaction de décomposition thermique, exprimée en $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$.

10. Énoncer la loi d'Arrhenius. On veillera à préciser la signification et l'unité de l'ensemble des termes dans l'hypothèse d'une loi de vitesse d'ordre global égal à 1.

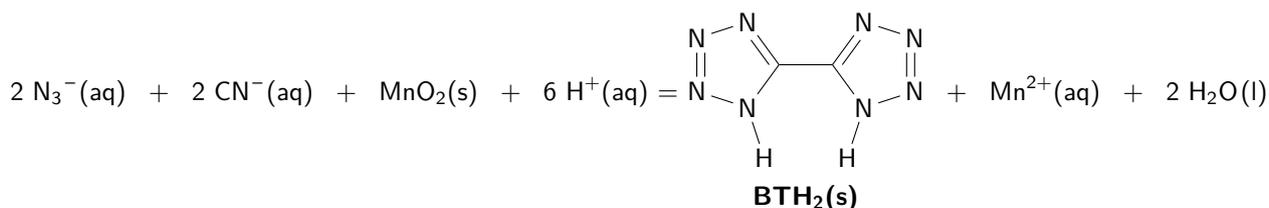
11. La vitesse d'échauffement est proportionnelle à la constante de vitesse de réaction. En déduire la valeur de l'énergie d'activation pour le processus de décomposition thermique du perchlorate d'ammonium.

2. Etude de nouvelles poudres de feu d'artifice moins nocives

1. Synthèse du 5,5'-bistétrazole (BTH₂)

Pour limiter la pollution atmosphérique, les pyrotechniciens cherchent à substituer les composés nocifs ou se dégradant en gaz nocifs. Pour cela, les métaux responsables des couleurs sont progressivement remplacés par des métaux moins toxiques (le cuivre remplace le baryum par exemple), et les combustibles sont remplacés par des molécules azotées qui se décomposent en diazote.

Considérons la synthèse du 5,5'-bistétrazole (BTH₂), proposée par Chavez *et al.*, dont l'équation est donnée ci-dessous :



Le cuivre(II) catalyse cette réaction.

12. Représenter le schéma de Lewis de l'ion N_3^- et préciser en justifiant la géométrie autour de l'atome d'azote central. On précise que cette molécule n'est pas cyclique.

13. Représenter trois formules mésomères de la dibase conjuguée BT^{2-} du produit.

Le protocole de la synthèse est le suivant :

Etape 1 Verser 260 g d'azoture de sodium (NaN_3 , 4,00 mol) et 200 g de cyanure de sodium (NaCN , 4,08 mol) dans un ballon de 5 L contenant 2,4 L d'eau. Placer le ballon dans un bain eau-glace et, sous agitation, ajouter 220 g de dioxyde de manganèse (MnO_2 , 2,53 mol).

Ajouter doucement au milieu réactionnel 400 g d'acide sulfurique concentré (4,08 mol), 320 g d'acide éthanoïque pur (5,33 mol) et 8 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté (32 mmol) préalablement dissous dans 1,0 L d'eau, de sorte que la température reste comprise entre 20 et 30 °C. Une fois l'addition terminée, augmenter progressivement, sur une durée d'une heure, la température du milieu réactionnel jusqu'à 90 °C et y maintenir ce dernier pendant trois heures. Refroidir le milieu réactionnel, collecter le solide (contenant $\text{BTH}_2(\text{s})$) dans un entonnoir Büchner et le laver à l'eau froide.

Les auteurs obtiennent 390 g de produit brut avant séchage contenant entre autres $\text{BTH}_2(\text{s})$.

Etape 2 (purification) Pour 200 g du produit brut : dissoudre le solide obtenu à l'étape 1 dans 1,6 L d'eau. Ajouter progressivement 120 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3 , 1,13 mol) sur une durée de 10 min. Faire bouillir le milieu réactionnel pendant 1,5 h, puis filtrer le mélange. BT^{2-} est extrait du solide par l'ajout de 200 mL d'eau bouillante.

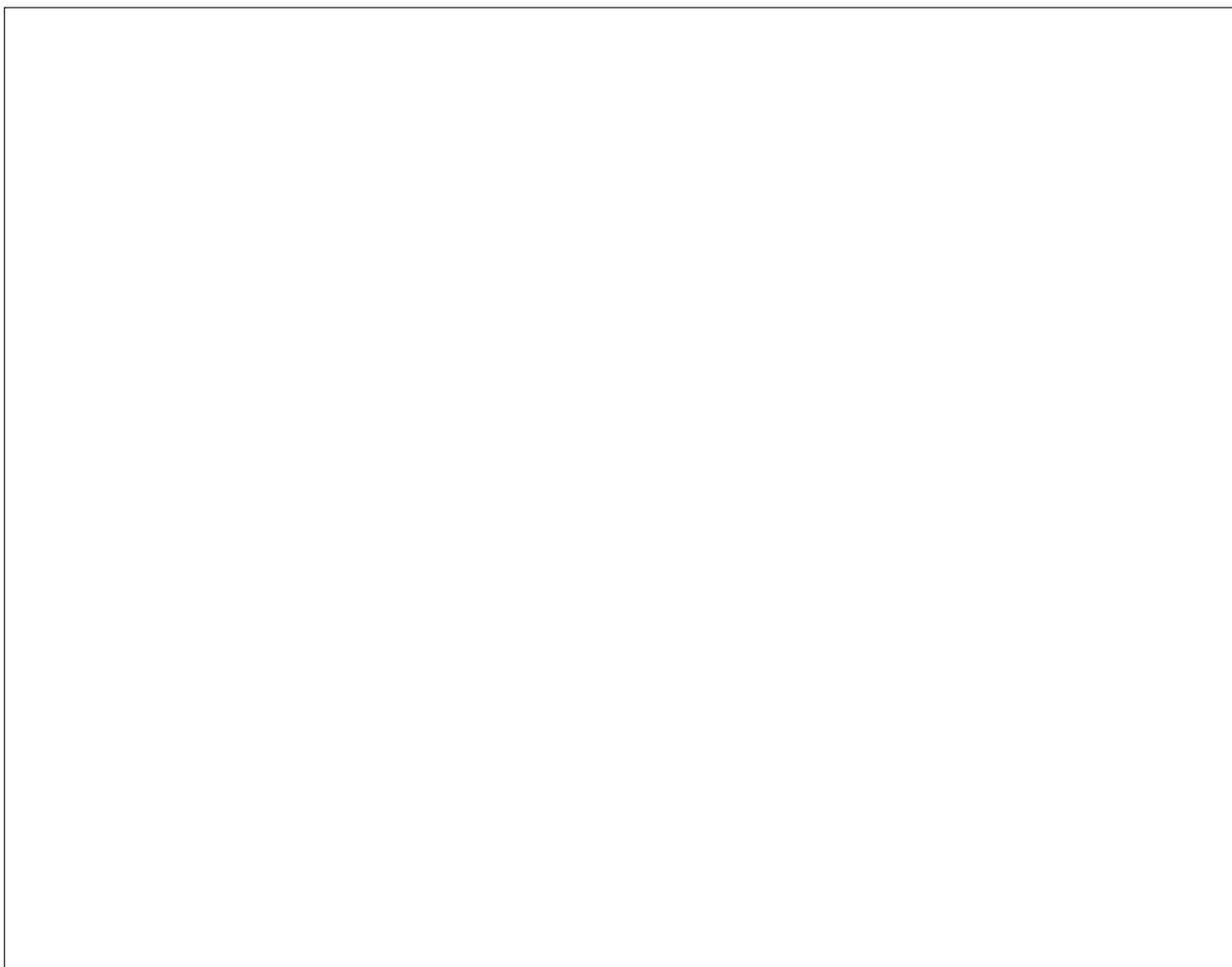
L'ensemble du filtrat est collecté puis acidifié prudemment par de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que le dégagement gazeux s'arrête. Une quantité supplémentaire d'acide chlorhydrique concentré (140 mL) est ajoutée au filtrat pour assurer la précipitation du diacide BTH_2 , car le sel de sodium NaBTH est soluble. Enfin, la solution est partiellement évaporée pour atteindre un volume de 700 mL, refroidie à 0 °C et le solide est isolé.

On obtient 107 g de 5,5'-bistétrazole (BTH_2) à partir de 200 g de produit brut.

14. Dresser le tableau d'avancement de la réaction et déterminer le réactif limitant. Calculer le rendement global de la synthèse après purification.



15. A l'aide du tableau d'avancement dressé dans la question précédente et en supposant que la transformation à l'œuvre lors de l'étape 1 est totale, déterminer la composition du solide recueilli à l'issue de la 1^{re} étape.



16. Proposer une explication au fait que le diacide BTH_2 soit moins soluble dans l'eau que le sel de sodium NaBTH .

17. L'ajout de carbonate de sodium dans la 2^e étape sert à déprotomer BTH_2 pour former BTH^- et former l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ecrire les équations de réaction qui modélisent ces deux transformations chimiques. Commenter la quantité de carbonate de sodium utilisée ici.

18. Indiquer la nature du gaz dégagé lors de la neutralisation du filtrat.

Le spectre infrarouge du sel de 5,5'-bistérazole diammonium ($\text{C}_2\text{N}_8\text{H}_2, 2 \text{NH}_3$) est donné figure 2.

19. Attribuer les bandes marquées d'un astérisque (*) sur le spectre IR.

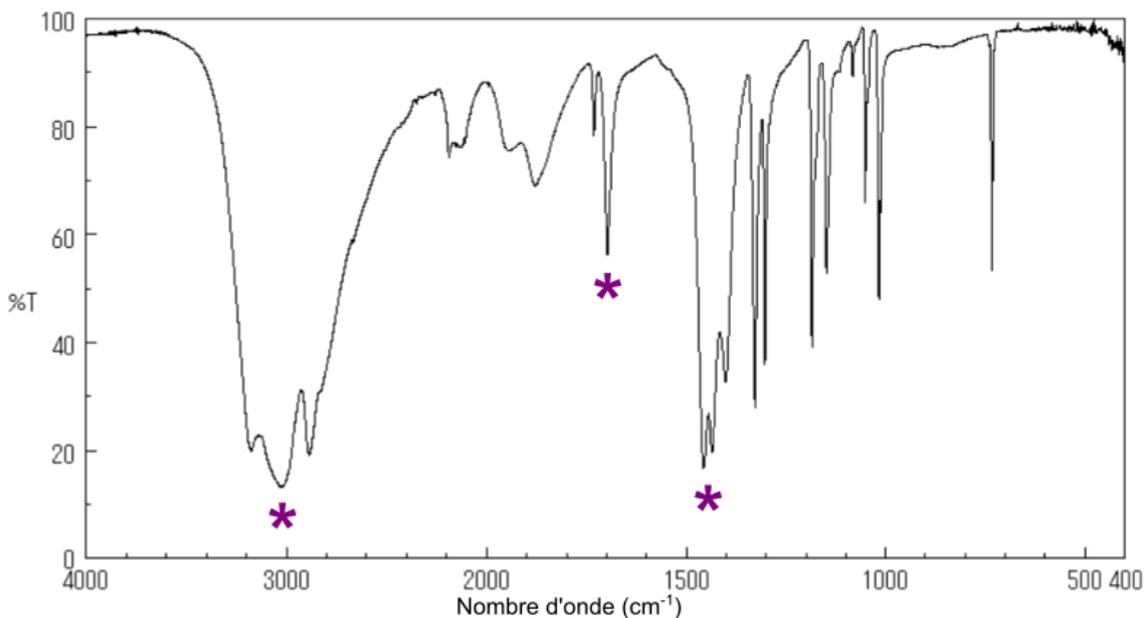
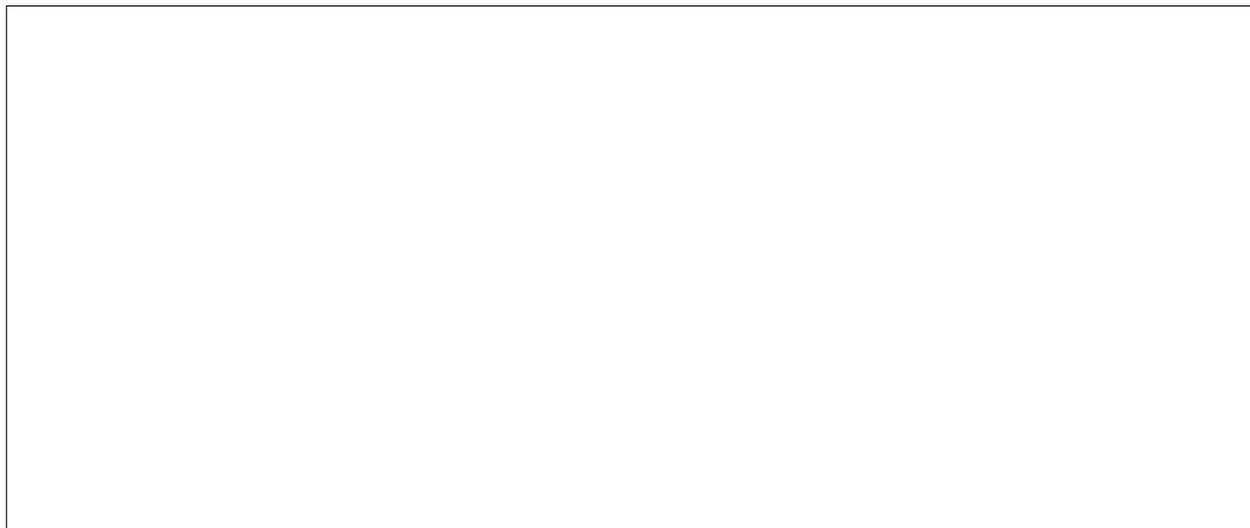


Figure 2 – Spectre infrarouge du sel de 5,5'-bistétrazole diammonium ($C_2N_8H_2, 2NH_3$) enregistré en pastille de KBr (*Source : SDBS*).

2. Couleurs des feux d'artifice

La couleur des feux d'artifice est principalement due à l'émission de photons par les atomes métalliques qui passent d'un état excité (du fait de la haute température) à l'état fondamental. Dans l'article de Chavez *et al.*, les spectres d'émission de composés bistétrazole associés à un cation métallique sont comparés aux cations métalliques seuls (figure 3).

20. Associer à chaque poudre sa couleur à l'aide des spectres d'émission de la figure 3 et du cercle chromatique donné en annexe. Justifier l'intérêt de l'ajout de BTH_2 aux cations métalliques au regard des spectres d'émission et de la composition des poudres données dans le tableau 1.



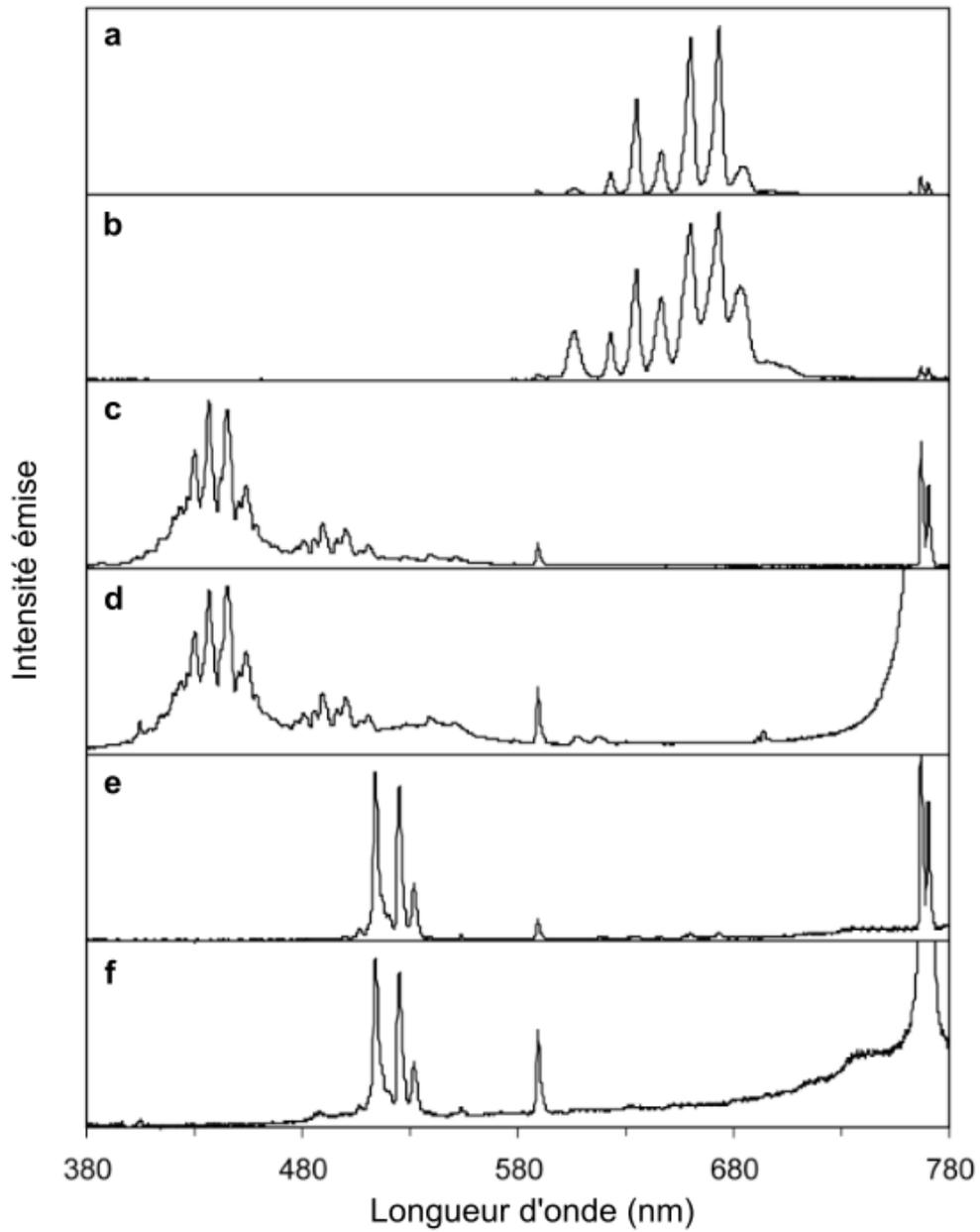


Figure 3 – Spectres d'émission des poudres de feu d'artifice. De haut en bas : BT-Sr, Sr, BT-Cu, Cu, BT-Ba et Ba (*Source* : J. Pyrotech., 1999, 10, 17-36).

Nom de la poudre	Composition
a BT-Sr	47,5 % de BTH ₂ , 47,5 % de perchlorate d'ammonium et 5% de nitrate de strontium
b Sr	60 % de nitrate de strontium, 20 % de magnalium (alliage de 50 % d'aluminium et de 50 % de magnésium en masse), 10 % de PVC et 10 % de gomme rouge
c BT-Cu	47,5 % de BTH ₂ , 47,5 % de perchlorate d'ammonium et 5% d'oxyde de cuivre
d Cu	61 % de perchlorate de potassium, 17 % d'oxyde de cuivre, 10 % de PVC, 6 % d'hexamine, 3 % de gomme rouge et 3 % de dextrine
e BT-Ba	47,5 % de BTH ₂ , 47,5 % de perchlorate d'ammonium et 5% de nitrate de baryum
f Ba	56 % de nitrate de baryum, 18 % de PVC, 10 % de magnalium, 6 % de perchlorate de potassium, 5 % de gomme rouge et 5 % d'hexamine

Tableau 1 – Compositions des poudres de feu d'artifice étudiées dans la figure 3 (*Source* : J. Pyrotech., 1999, 10, 17-36).

21. En vous aidant des compositions renseignées dans le tableau 1, indiquer quel atome métallique émet vers 760 nm dans les spectres d'émission des poudres Cu et Ba. Cet atome métallique est également présent sous forme d'impuretés dans les autres poudres mais il n'apparaît pas dans leurs compositions.

22. L'émission à 589 nm est due à la présence d'atomes de sodium. Ecrire la configuration électronique de cet atome à l'état fondamental et pour son premier état excité.

Annexes

Constantes physicochimiques

- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Conversion de température

$$T(^{\circ}\text{C}) + 273,15 = T(\text{K})$$

Formule de Nernst à 298 K

$$E = E^{\circ} + \frac{\alpha}{n} \log \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

avec E le potentiel thermodynamique, E° le potentiel standard du couple considéré, n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation redox, $\alpha = 0,059 \text{ V}$, a_{ox} le produit des activités des espèces du côté oxydant de la demi-équation avec pour exposants leurs nombres stœchiométriques et a_{red} le produit des activités des espèces du côté réducteur de la demi-équation avec pour exposants leurs nombres stœchiométriques.

Masse molaire de quelques composés

- sel de Mohr : $392,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- permanganate de potassium : $158,033 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- BTH₂ : $138,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- nitrate de potassium : $101,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- soufre : $32,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- dioxyde de manganèse : $86,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- sulfate de cuivre pentahydraté : $249,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard de quelques couples à 298 K

- $E^{\circ}(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
- $E^{\circ}(\text{NO}_{3(\text{aq})}^{-}/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,96 \text{ V}$
- $E^{\circ}(\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

pK_a de quelques couples à 298 K

- $\text{HCO}_{3(\text{aq})}^{-}/\text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-}$: 10,3
- $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}/\text{HCO}_{3(\text{aq})}^{-}$: 6,4
- $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^{-}$: 4,8
- $\text{HSO}_{4(\text{aq})}^{-}/\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$: 1,9 (la première acidité de H_2SO_4 est forte)

Couleurs de quelques solutions aqueuses.

Sel de Mohr	Nitrate de potassium	Permanganate de potassium	Sulfate de fer(III)	Sulfate de manganèse
Vert pâle	Incolore	Violet intense	Jaune pâle	Rose pâle

Cercle chromatique.

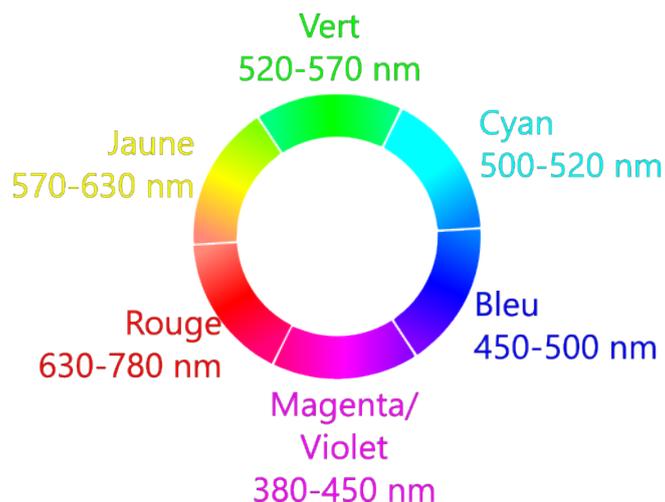


Table de spectroscopie infrarouge

Liaison	Nature	σ (cm ⁻¹)	Intensité
O–H alcool lié	Elongation	3200-3600	Forte et large
N–H amine	Elongation	3300-3500	Moyenne
N–H ammonium	Elongation	3000-3100	Moyenne
C–H	Elongation	2900-3100	Forte
C≡N	Elongation	2200-2300	Moyenne à forte
C=O	Elongation	1650-1800	Forte
C=N	Elongation	1650-1700	Moyenne à forte
C=C	Elongation	1620-1700	Moyenne
N=N	Elongation	1400-1500	Faible voire invisible
N–H amine	Déformation	1450-1650	Moyenne à forte
C–C	Elongation	1000-1250	Forte
C–N	Elongation	1000-1350	Forte

Sources

1. "Feux d'artifice". Article de la Société Chimique de France <https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/feux-dartifice/>
2. *The Chemistry of Fireworks*. Michael S. Russell. RSC, Cambridge, 2002
3. "Dosage par différence des ions nitrate dans un engrais (niveau Terminale S Spécialité physique-chimie)". Article de la plateforme ACCES - Eduterre <https://eduterre.ens-lyon.fr/nappe/html/chimie/tp-de-chimie/TPnitrate2>
4. Naminosuke Kubota. *J. Pyrotech.*, 2000, 11, 25-45
5. David E. Chavez, Michael A. Hiskey, Darren L. Naud. *J. Pyrotech.*, 1999, 10, 17-36
6. Georg Steinhauser and Thomas M. Klapötke. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3330 – 3347