Problème V :

Dosage acido-basique d'un diacide

I- Généralités sur quelques composés azotés.

1- Donner la formule des engrais suivants : sulfate d'ammonium, chlorure d'ammonium, nitrate d'ammonium, nitrate de calcium, urée.

2- Le nitrate d'ammonium ou ammonitrate est préparé par réaction entre l'acide nitrique et l'ammoniac.

a- Écrire les formules de Lewis de l'ammoniac et de l'acide nitrique HNO_3 ou $HONO_2$.

b- Donner la géométrie V.S.E.P.R. de ces deux molécules autour de l'atome d'azote.

c- Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'acide nitrique.

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.

a- Donner le nom de ces composés.

b- Donner les structures de Lewis et les géométries V.S.E.P.R. de ces composés sachant qu'il n'y a pas de liaison O-O.

c- NO et NO_2 présentent une propriété physique particulière. Laquelle et pourquoi ?

4- Donner le pourcentage en élément azote du nitrate d'ammonium pur.

5- Quel incident industriel majeur impliquant les ammonitrates a eu lieu en France le 21 septembre 2001 ? Dans quelle ville s'est-il produit ?

II- Structure électronique de l'azote et de l'oxygène et géométrie des oxydes d'azote.

1- Donner la structure électronique des atomes d'oxygène (Z = 8) et d'azote (Z = 7).

2- Les énergies de première et deuxième ionisation (en électronvolts) des éléments de la deuxième période sont portées dans le tableau 1

Tableau 1

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
numéro atomique Z	3	4	5	6	7	8	9	10
Energie de première ionisation	5,32	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
Energie de deuxième ionisation	75,63	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

a- Rappeler la définition de l'énergie d'ionisation d'un atome.

b- Commenter l'évolution générale, en fonction du numéro atomique, des énergies de première ionisation observées.

c- Dans cette série, analyser les énergies de première ionisation des paires béryllium / bore d'une part et azote / oxygène d'autre part. Pour chaque paire, montrer que la structure électronique des atomes permet d'expliquer les valeurs relatives des énergies de première ionisation observées.

d- Pour un même atome, l'énergie de deuxième ionisation est plus importante que l'énergie de première ionisation. Expliquer l'origine de cette différence.

III- Détermination 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.***

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.

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).

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- Écrire l'équation de la réaction entre les ions hydroxyde et les ions ammonium.

4- Dans un bécher, sont placés :
- les électrodes du pHmètre,
- la cellule de conductimétrie,
- 10 mL de solution A,
- 90 mL d'eau distillée.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

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 σ (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).

a- Pourquoi un grand volume d'eau distillée est-il initialement ajouté dans le bécher ? Quelles autres méthodes pourrait-on utiliser ?

b- 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 λ° données en annexe (I).

c- A partir des courbes, ddéterminer le volume équivalent de la solution B. Quelle méthode vous semble la plus judicieuse ? Justifier votre réponse.

d- Donner la concentration des ions ammonium de la solution A en $mol.L^{-1}$ et justifier la valeur du $pH_i = 5,6$ pour $V_b = 0$ mL. Donner le pourcentage du produit commercial en ions ammonium, en nitrate d'ammonium puis en élément azote ou azote total.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

Données :

ANNEXE (I)

- Masses molaires en $g.mol^{-1}$: H : 1 ; N : 14 ; O : 16.
- Conductivités molaires ioniques $\lambda°$ à dilution infinie en $mS.m^2.mol^{-1}$ à 298 K.

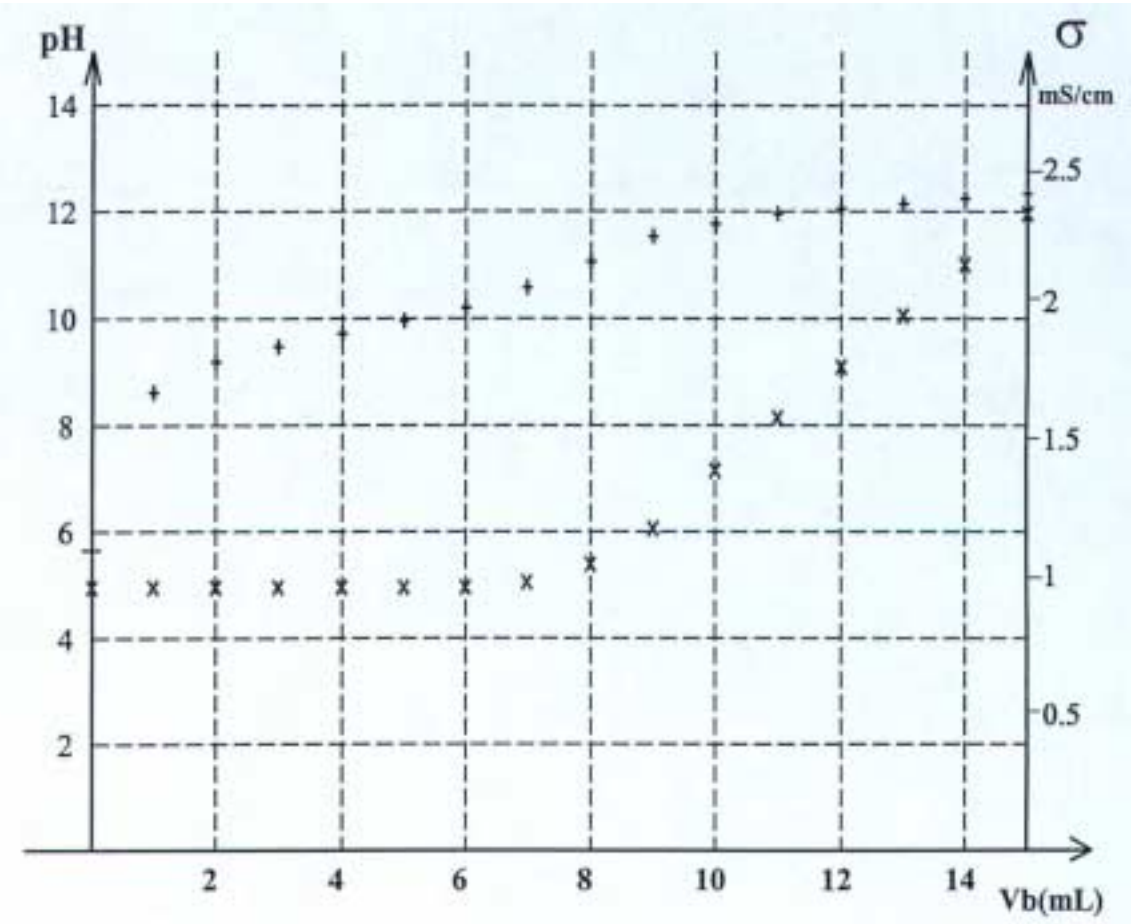
ion	NH_4^+	Na^+	HO^-	NO_3^-
$\lambda°$	7,34	5,01	19,32	7,14

- Quelques constantes thermodynamiques à 298 K : NH_4^+/NH_3 pKa = 9,2

ANNEXE (II)

Dosages pHmétrique et conductimétrique de la solution d'ammonitrates

Courbes pH = f(V_b) et σ= f(V_b)



Courbes annexes de dosage

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.