

**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  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{HONO}_2$ .
  - 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 :  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HNO}_2$  ou  $\text{HONO}$ .
  - 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-  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  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

## Problème

- 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  $0,096 \text{ mol.L}^{-1}$  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.

## Problème

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  $\sigma$  (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  $\lambda^\circ$  données en annexe (I).
- c-** A partir des courbes, déterminer 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<sup>-1</sup> et justifier la valeur du  $\text{pH}_i = 5,6$  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.

Données :

ANNEXE (I)

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

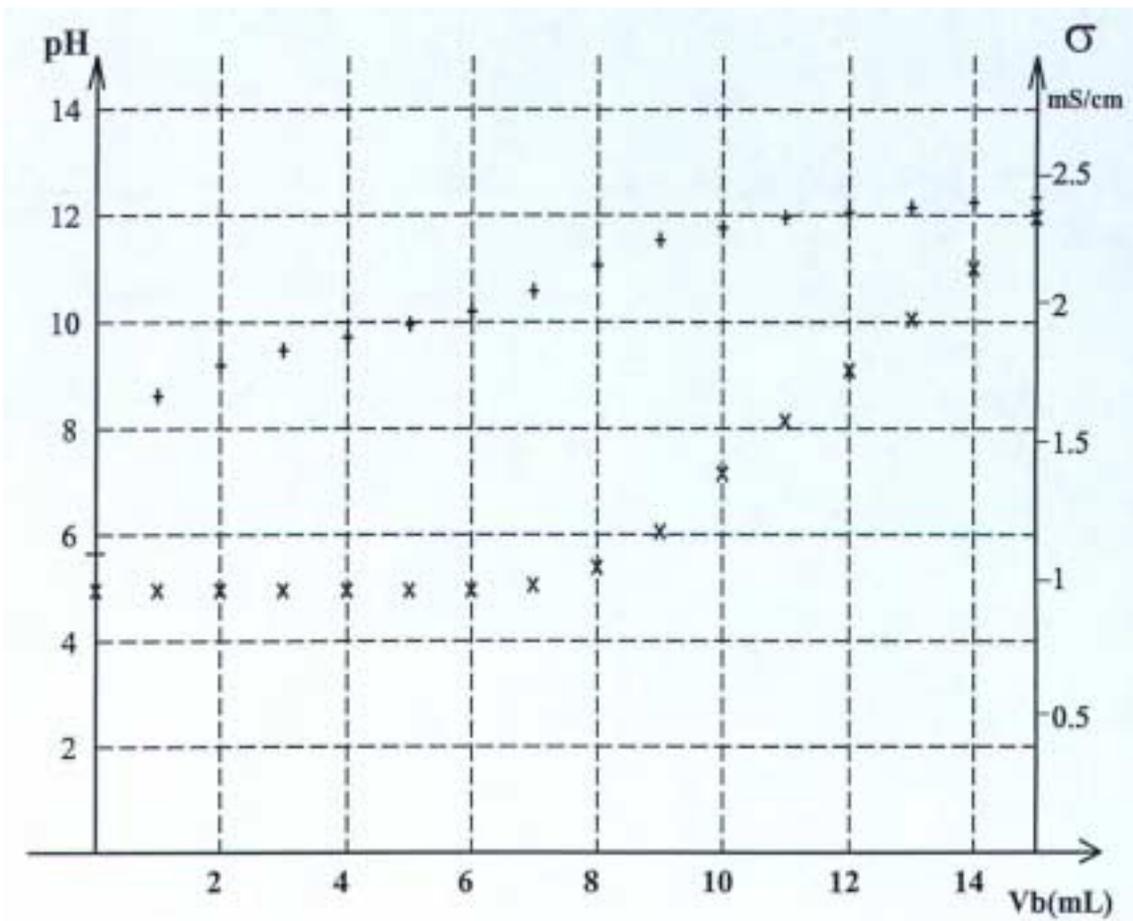
ion	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{NO}_3^-$
$\lambda^\circ$	7,34	5,01	19,32	7,14

- Quelques constantes thermodynamiques à 298 K :  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$   $\text{pK}_a = 9,2$

ANNEXE (II)

Dosages pHmétrique et conductimétrique de la solution d'ammonitrates

Courbes  $\text{pH} = f(V_b)$  et  $\sigma = f(V_b)$



Courbes annexes de dosage

**Correction :**
**I- Généralités sur quelques composés azotés.**

1- Sulfate d'ammonium :  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  soit  $2\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$  ;

Chlorure d'ammonium :  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , soit  $\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$  ;

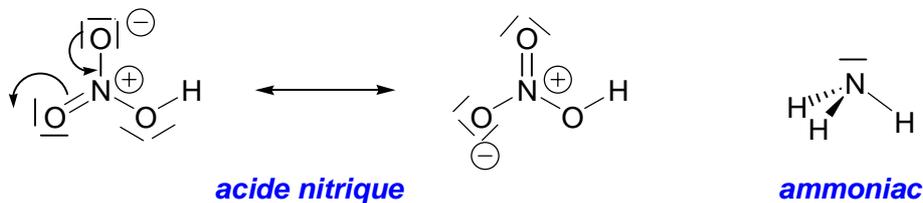
Nitrate d'ammonium :  $(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$ , soit  $\text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-$  ;

Nitrate de calcium :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , soit  $\text{Ca}^{2+}, 2\text{NO}_3^-$  ;

Urée :  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$

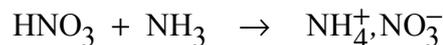
2- Le nitrate d'ammonium ou ammonitrate est préparé par réaction entre l'acide nitrique et l'ammoniac :

a- Formules de Lewis de l'ammoniac et de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  :

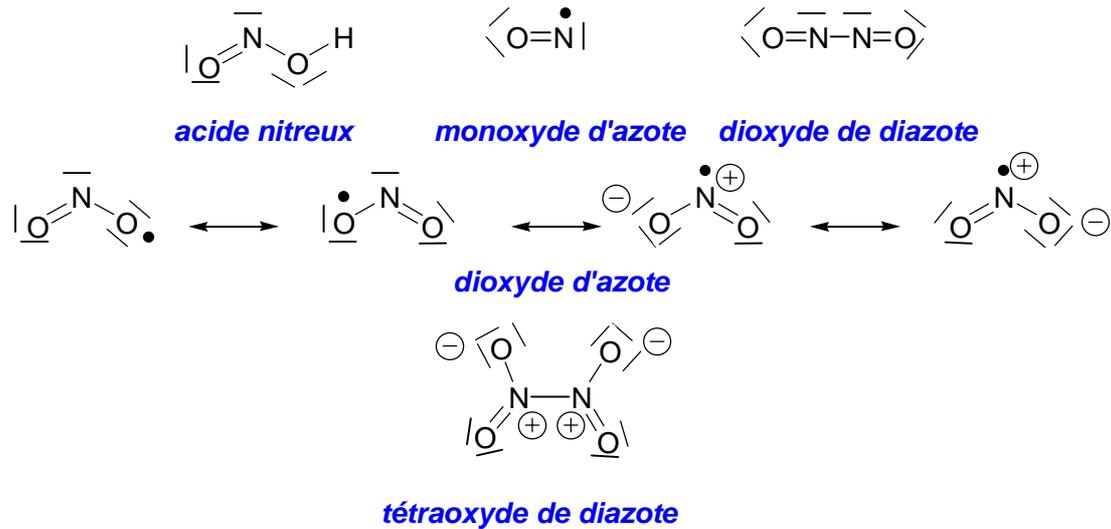


b- La géométrie autour de l'azote déduite de la théorie V.S.E.P.R. est de type  $\text{AX}_3\text{E}$  pour l'ammoniac soit une géométrie pyramidale à base trigonale alors que pour l'acide nitrique, la géométrie est de type  $\text{AX}_3$  soit trigonale plane.

c- La réaction entre l'ammoniac et l'acide nitrique est une réaction acide fort base faible donc totale :



3a-  $\text{NO}$ , monoxyde d'azote ;  $\text{NO}_2$ , dioxyde d'azote ;  $\text{N}_2\text{O}_4$ , tétraoxyde de diazote ;  $\text{HNO}_2$ , acide nitreux :



**b-** Le monoxyde d'azote est une espèce radicalaire, de géométrie linéaire.

Le dioxyde d'azote est également une structure radicalaire de géométrie  $AX_2E$  ou  $AX_3E_{1/2}$  soit coudée.

L'acide nitreux a une géométrie de type  $AX_2E$  soit coudée.

Le tétraoxyde de diazote a une géométrie de type  $AX_3$  soit trigonale plane autour des atomes d'azote.

**c-** NO et  $NO_2$  présentent un nombre impair d'électrons de valence, il s'agit donc d'espèces radicalaire. Elles réagissent en formant des dimères (c'est-à-dire en mettant chacun des électrons célibataires en commun) :



**4-** Le pourcentage en élément azote du nitrate d'ammonium pur est :

$$\% N = \frac{2 \times 14}{2 \times 14 + 4 \times 1 + 3 \times 16} \cdot 100 = 35\%$$

**5-** L'incident industriel majeur impliquant les ammonitrates ayant eu lieu à Toulouse, le 21 septembre 2001, est celui de l'usine AZF, impliquant sous toutes réserves des ammonitrates au contact d'hydrocarbure.

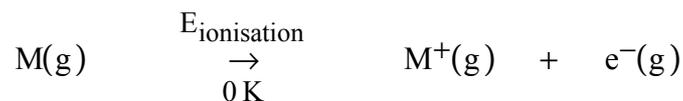
## II- Structure électronique de l'azote et de l'oxygène et géométrie des oxydes d'azote.

1- La structure électronique des atomes d'oxygène ( $Z = 8$ ) et d'azote ( $Z = 7$ ) est déduite des règles de construction, dites d' »Aufbau » :

- **règle de Klechkowsky**, soit le remplissage des O.A. par énergie croissante, selon  $n+1$  et à mêmes valeurs de  $n+1$ , selon  $n$  ;
- **règle d'exclusion de Pauli**, soit au plus 2 électrons par O.A. à spin opposés ou anti-parallèles ;
- **règle de Hund**, soit la configuration électronique la plus stable à spin maximale (ou spins parallèles).

Pour l'oxygène, on a :  $1s^2 2s^2 2p^4$  et pour l'azote :  $1s^2 2s^2 2p^3$  avec un spin électronique de  $3/2$  (spins parallèles en respectant la règle de Hund).

2a- L'énergie d'ionisation d'un atome est l'énergie à fournir à 0 K à l'atome M en phase gazeuse pour l'ioniser en ion selon :



b- L'évolution générale est une augmentation lorsque le numéro atomique croît. Ceci peut s'expliquer simplement par la **règle de Koopman**. En première approximation, l'énergie d'ionisation peut être assimilée à la valeur absolue de l'énergie de l'orbitale atomique occupée par l'électron de valence arraché :

$$E \cdot I = E_{\text{électronique}}(M^+) - E_{\text{électronique}}(M)$$

Les électrons de cœur ayant même énergie, on en déduit que l'énergie d'ionisation est égale à la différence des énergies des électrons de valence. Les charges effectivement perçues par ces électrons ne diffèrent que d'une valeur de constante d'écran de 0,35, d'où l'énergie d'ionisation à peu près égale à la valeur absolue de l'énergie de l'orbitale atomique la plus haute occupée :

$$E \cdot I \approx 13,6 \times \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{n^2} \right)^2$$

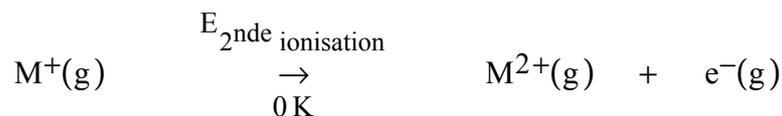
Dans une période,  $n$  est constant et la charge effectivement perçue par l'électron,  $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ , croît de la gauche vers la droite puisque le numéro atomique  $Z$  augmente d'une unité alors que la constante d'écran,  $\sigma$ ,  $n$ 'augmente au plus que de 0,35.

Cependant, le modèle de Slater n'interprète pas que l'énergie d'ionisation diminue du béryllium au bore d'une part et de l'azote à l'oxygène d'autre part.

En effet, pour le béryllium, de configuration électronique  $1s^2 2s^2$ , un électron  $2s$  est « arraché » lors de l'ionisation. Pour le bore, de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^1$ , il s'agit d'un électron  $2p$ . Le modèle de Slater suppose que les électrons  $2s$  et  $2p$  perçoivent des charges effectives identiques, car leur constantes d'écran sont les mêmes. Or d'après la règle de Klechkowsky, les électrons  $2p$  sont d'énergie plus haute que les électrons  $2s$ . Il est donc plus facile « arracher » les électrons  $2p$  que  $2s$ , d'où l'énergie d'ionisation relativement faible du bore par rapport à celle plus importante du béryllium.

Pour l'oxygène, de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^4$ , il forme lors de l'ionisation l'ion  $O^+$  de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^3$ . La sous-couche de  $2p$  est alors à moitié remplie, le spin de cet ion est maximal,  $(3/2)$  d'où une certaine stabilité de cet ion d'après la règle de Hund. Il est donc relativement aisé d'ioniser l'oxygène. Pour l'azote, de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^3$ , la sous-couche  $2p$  est moitié remplie, d'où une certaine stabilité de l'azote. Il est donc relativement difficile de l'ioniser en ion  $N^+$  de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

- c- Pour un même atome, l'énergie de deuxième ionisation est plus importante que l'énergie de première ionisation. L'énergie de deuxième ionisation correspond à la réaction :



L'ion  $M^+$ , chargé positivement, « retient » plus ses électrons que l'atome. Il est donc nécessaire de fournir plus d'énergie pour ioniser l'ion  $M^+$ .

### III- Détermination de la teneur en azote sous forme d'ions ammonium d'un engrais ammonitrate

- 1- Pour la mesure du pH d'une solution aqueuse, on utilise une électrode de verre, membrane sélective aux protons. Elle contient une électrode de référence d'argent, constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent dans une solution de KCl, de pH interne 7. Cette électrode est reliée à l'une des bornes du millivoltmètre, l'autre étant reliée à une deuxième

électrode de référence, soit une électrode au calomel saturée au KCl (électrode non combinée), soit à nouveau une électrode de référence d'argent. La ddp mesurée aux bornes du millivoltmètre entre les deux électrode de référence est une fonction affine du pH :

$$\text{ddp} = a \cdot \text{pH} + b$$

Les deux constantes a et b sont déterminées par étalonnage avec 2 solutions tampon, une de pH 7, la ddp devant être nulle, et l'autre de pH 4 ou 9.

- 2- Une cellule de conductimétrie est constituée de 2 plaques de platine en vis-à-vis entre lesquelles une ddp alternative est appliquée. Sous l'effet de cette ddp, les espèces ioniques en solution migrent, d'où l'apparition d'une intensité de courant. Le conductimètre mesure donc la conductance, G, inverse de la résistance, R, de la solution. La conductivité  $\sigma$  est proportionnelle via la constante de cellule  $K_{\text{cell}}$  à la conductance selon :

$$G = \frac{1}{R} = K_{\text{cell}} \cdot \sigma$$

La constante de cellule  $K_{\text{cell}}$  est proportionnelle à la surface des plaques de platine et inversement proportionnelle à la distance entre ces 2 plaques. Cette constante de cellule n'est pas mesurée expérimentalement, mais déterminée par étalonnage à partir d'une solution étalon de KCl, de concentration connue et de conductivité connue en fonction de la température. La conductance étant proportionnelle à la conductivité de la solution, il suffit de modifier la constante afin d'afficher directement la conductivité de la solution.

La conductivité est alors liée aux concentrations des espèces ioniques en solution selon :

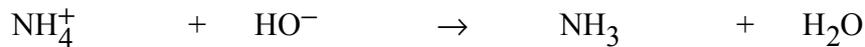
$$\sigma = \sum_i \lambda_{M^{z_i}}^{\infty} \cdot [M^{z_i}]$$

avec  $\lambda_{M^{z_i}}^{\infty}$  conductivité molaire de l'ion  $M^{z_i}$ , de charge  $z_i$  à dilution infinie

Remarquer que la conductivité molaire d'un ion dépend de la concentration de toutes les espèces ioniques, soit de la force ionique, notée I,  $I = \frac{1}{2} \times \sum_i z_i^2 \cdot [M^{z_i}]$ . Elle devient constante à dilution infinie, lorsque la force ionique I tend alors vers 0.

Il n'est pas utile d'étalonner le conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique, puisque l'équivalence est déterminée par un changement de conductivité.

3- La réaction entre les ions hydroxyde et les ions ammonium est :



$$\text{de constante } K = \frac{10^{-9,2}}{10^{-14}} = 10^{4,8}$$

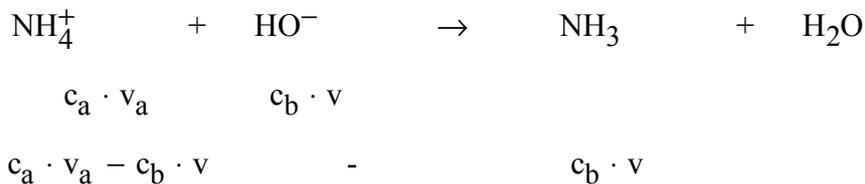
Cette réaction est donc totale.

4a- Un grand volume d'eau distillée est initialement ajouté dans le bécher pour pouvoir :

- négliger la dilution ;
- travailler à dilution suffisamment importante pour que les conductivités molaires des ions soient constantes ;
- accessoirement pour que la cellule du conductimètre plonge dans la solution.

Pour pouvoir négliger la dilution, on peut travailler avec une concentration élevée en réactif dosant, le volume additionné étant alors faible devant celui du réactif à doser. Il faut alors adapter la taille de la burette ainsi que sa précision et utiliser éventuellement une microburette.

b- Avant l'équivalence, il y a disparition des ions ammoniums et addition d'ions sodium :

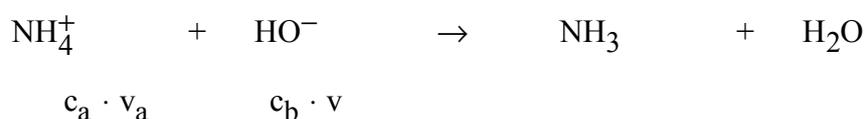


En négligeant la conductivité due aux protons et aux ions hydroxyde :

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda_{\text{Na}^+}^\infty \cdot \frac{c_b \cdot v}{v_T} + \lambda_{\text{NO}_3^-}^\infty \cdot \frac{c_a \cdot v_a}{v_T} + \lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty \cdot \frac{c_a \cdot v_a - c_b \cdot v}{v_T} \\ \sigma &= \left( \lambda_{\text{Na}^+}^\infty - \lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty \right) \cdot \frac{c_b \cdot v}{v_T} + \left( \lambda_{\text{NO}_3^-}^\infty + \lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty \right) \cdot \frac{c_a \cdot v_a}{v_T} \end{aligned}$$

comme  $\lambda_{\text{Na}^+}^\infty < \lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty$ , la conductivité, fonction affine du volume versé, diminue

Après équivalence, il y a accumulation d'hydroxyde de sodium, la conductivité des ions hydroxyde étant très élevée :



$$\begin{aligned}
 & - \quad c_b \cdot v - c_a \cdot v_a \quad \quad \quad c_a \cdot v_a \\
 \sigma &= \lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} \cdot \frac{c_b \cdot v}{v_T} + \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\infty} \cdot \frac{c_a \cdot v_a}{v_T} + \lambda_{\text{HO}^-}^{\infty} \cdot \frac{c_b \cdot v - c_a \cdot v_a}{v_T} \\
 \sigma &= \left( \lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{HO}^-}^{\infty} \right) \cdot \frac{c_b \cdot v}{v_T} + \left( \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\infty} - \lambda_{\text{HO}^-}^{\infty} \right) \cdot \frac{c_a \cdot v_a}{v_T}
 \end{aligned}$$

La conductivité est alors une fonction affine croissante !

c- A l'intersection des 2 segments de droite, on détermine alors le volume équivalent :

$$v_e = 8 \text{ mL}$$

Le suivi du dosage par conductimétrie est le plus judicieux, l'observation de l'équivalence étant clairement marquée par le changement de pente de la conductivité alors que par suivi pH-métrique, le saut de pH n'est pas bien marqué. Il faudrait dans ce cas utiliser la méthode de Gran, soit tracer  $10^{-\text{pH}} \cdot v$ , fonction affine de  $v$ , qui coupe l'axe des abscisses en  $v_e$  (cf. TP).

En effet, en présence de l'acide et de sa base conjuguée avant équivalence, les concentrations sont liées par la constante d'acidité, l'équilibre étant atteint :

$$K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{soit} \quad K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = \frac{c_b \cdot v \cdot 10^{-\text{pH}}}{c_a \cdot v_a - c_b \cdot v}$$

$$\text{d'où } 10^{-\text{pH}} \cdot v = \frac{c_a \cdot v_a - c_b \cdot v}{c_b} \cdot K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)$$

On montre ainsi que  $10^{-\text{pH}} \cdot v$  s'annule pour  $c_a \cdot v_a - c_b \cdot v = 0$  soit au volume équivalent.

d- A l'équivalence :

$$c_a \cdot v_a - c_b \cdot v_e = 0 \quad \text{soit} \quad c_a = \frac{c_b \cdot v_e}{v_a} = \frac{0,096 \times 8}{10} = 0,077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution d'ions ammoniums est acide. En supposant que l'acide est faiblement dissocié, soit un pH de solution inférieur à  $\text{p}K_a - 1 = 8,2$  (domaine de prédominance de l'ion ammonium devant l'ammoniac), on a :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \text{p}(K_a \cdot c) \quad \text{avec} \quad c = \frac{c_a \cdot v_a}{v_T} = \frac{0,077 \times 10}{100} = 0,0077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On trouve alors :  $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \text{p}(9,2 + 2,10) = 5,65$

## Problème

e- Le pourcentage du produit commercial en ions ammonium est :

$$\% \text{NH}_4^+ = \frac{0,077 \times (14 + 4)}{6,3456} \times 100 = 21,8\%$$

en nitrate d'ammonium :

$$\% \text{NH}_4^+, \text{NO}_3^- = \frac{0,077 \times (14 \times 2 + 4 + 16 \times 3)}{6,3456} \times 100 = 97,1\%$$

en élément azote ou azote total.

$$\% \text{N} = \frac{0,077 \times 14 \times 2}{6,3456} \times 100 = 34\%$$