

*Une plante puise dans le sol des éléments chimiques nécessaires à sa croissance. Parmi ces éléments, l'azote, dont le symbole chimique est N, est l'un des plus importants pour la vie de la plante.*

*Dans le sol, l'azote est présent sous forme d'ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  (aussi appelé azote nitrique) ou d'ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  (azote ammoniacal).*

*Aujourd'hui, les engrais azotés permettent l'apport de ces ions en fonction des besoins de la plante. L'utilisation de ces engrais doit être contrôlée. En effet, les ions nitrate sont peu retenus par le sol et sont entraînés dans les eaux superficielles (lacs, rivières...) et dans les eaux souterraines (nappes phréatiques). Une trop forte concentration en ions nitrate dans l'eau peut avoir des conséquences graves sur la santé des consommateurs.*

Dans cet exercice, on se propose de déterminer le pourcentage massique en azote nitrique d'un engrais azoté et de comparer la valeur trouvée à l'extrait d'étiquette donné ci-contre.

La détermination de ce pourcentage est obtenue par titrage des ions nitrate de cet engrais.

Engrais azoté liquide :

24 % d'azote (N) total dont :

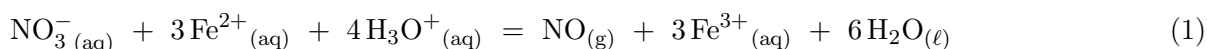
- 11 % d'azote uréique ;
- 6 % d'azote nitrique ;
- 7 % d'azote ammoniacal.

## 1. Protocole expérimental et principe de la méthode

Une masse  $m = 2,5$  g d'engrais liquide est placée dans une fiole jaugée de 250 mL. On complète la fiole jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée : on obtient une solution notée (S).

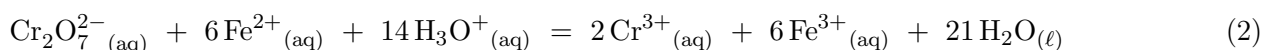
Dans un erlenmeyer, on introduit un volume  $V_0 = 25,0$  mL de la solution d'engrais précédente (S) puis un volume  $V_1 = 20,0$  mL d'une solution de sel de Mohr de concentration en ions fer (II) :  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Un ajout de 5 mL d'acide sulfurique permet d'acidifier le mélange.

L'ensemble est porté à une douce ébullition car la réaction est lente. Les ions nitrate de l'engrais réagissent de façon totale avec les ions fer (II) de la solution de sel de Mohr selon la réaction d'équation :



Après refroidissement, les ions fer (II) en excès (ceux qui n'ont pas réagi avec les ions nitrate) sont titrés par une solution de dichromate de potassium ( $2\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $C_2 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions dichromate. L'équivalence de ce titrage est repérée grâce un indicateur coloré d'oxydoréduction : l'orthophénanthroline ferreuse.

L'équation de la réaction de titrage des ions fer (II) en excès par les ions dichromate s'écrit :



L'équivalence est obtenue pour un volume  $V_E = 10,0$  mL de solution de dichromate de potassium versé dans l'erlenmeyer.

- 1.1. Cette méthode de titrage met en jeu deux réactions. Comment appelle-t-on ce type de titrage ?
- 1.2. Au vu des conditions expérimentales décrites ci-dessus, justifier le fait que la réaction (1) ne peut pas servir directement de réaction de titrage.
- 1.3. Faire le schéma grand schéma légendé, à la règle, du dispositif de titrage.

## 2. Exploitation des résultats

On note :

- $n_i(\text{Fe}^{2+})$  la quantité de matière initiale en ions fer (II) dans l'erlenmeyer ;
- $n_R(\text{Fe}^{2+})$  la quantité de matière en ions fer (II) réagissant dans la réaction (1) avec les ions nitrate ;
- $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$  la quantité de matière en ions fer (II) en excès ;
- $n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  la quantité de matière en ions dichromate versée à l'équivalence.

- 2.1. Exprimer  $n_R(\text{Fe}^{2+})$  en fonction de  $n_i(\text{Fe}^{2+})$  et  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$ .
- 2.2. Calculer la valeur de la quantité de matière initiale en ions fer (II),  $n_i(\text{Fe}^{2+})$ .
- 2.3. Titrage des ions fer (II) en excès
  - 2.3.1. Définir l'équivalence d'un titrage.

**2.3.2.** Dresser le tableau d'avancement de la réaction (2), en expressions littérales, en notant  $x_E$  l'avancement final de cette réaction (recopier le tableau proposé en annexe).

**2.3.3.** À l'aide du tableau d'avancement précédent, montrer que la quantité de matière en ions fer (II) en excès  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$  dans l'ermeneyer s'exprime par :

$$n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6C_2V_E$$

**2.3.4.** Calculer  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$ .

**2.4.** À l'aide de la réponse à la question 2.1, déduire la valeur de la quantité de matière  $n_R(\text{Fe}^{2+})$  en ions fer (II).

**2.5.** Réaction des ions nitrate

**2.5.1.** Dresser le tableau d'avancement de la réaction (1), en expressions littérales, en notant  $x$  l'avancement et  $x_f$  l'avancement final de cette réaction (recopier le tableau proposé en annexe).

**2.5.2.** Exprimer  $n_R(\text{Fe}^{2+})$  en fonction de l'avancement final  $x_f$  précédent.

**2.5.3.** Montrer que  $x_f = 1,0 \times 10^{-3}$  mol.

**2.5.4.** Les ions nitrate étant l'espèce limitante, en déduire la valeur de la quantité de matière en ions nitrate  $n_i(\text{NO}_3^-)$  dans l'ermeneyer. En déduire la valeur de la quantité de matière en ions nitrate  $n(\text{NO}_3^-)$  dans la solution (S) donc dans 2,5 g d'engrais liquide.

**2.6.** Le pourcentage massique  $P_m$  en azote nitrique de l'engrais peut s'exprimer par la relation ci-dessous :

$$P_m = \frac{n(\text{NO}_3^-)M(\text{N})}{m} \times 100$$

où  $M(\text{N}) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la masse molaire atomique de l'azote, et  $m$  la masse d'engrais.

Calculer le pourcentage massique en azote nitrique de l'engrais titré.

Obtient-on le même ordre de grandeur que sur l'étiquette ?

|              |       |                                         |     |                                 |     |                                     |     |                              |     |                              |     |                              |
|--------------|-------|-----------------------------------------|-----|---------------------------------|-----|-------------------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------|
| Avancement   |       | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ | $+$ | $6\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$    | $+$ | $14\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ | $=$ | $2\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ | $+$ | $6\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ | $+$ | $21\text{H}_2\text{O}(\ell)$ |
| État initial | 0     | $n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$       |     | $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$ |     |                                     |     |                              |     |                              |     | Excès                        |
| État final   | $x_E$ |                                         |     |                                 |     |                                     |     |                              |     |                              |     |                              |

#### Tableau d'avancement – Réaction (2)

**Remarque : inutile de compléter côté produits, sans importance.**

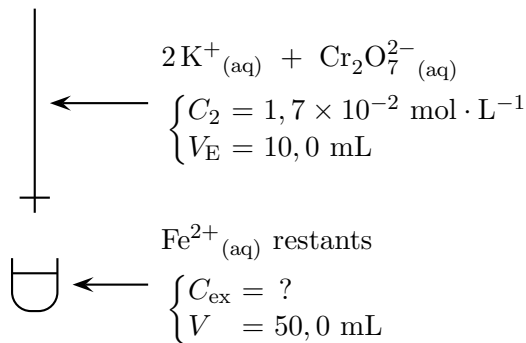
|              |       |                            |     |                              |     |                                    |     |                       |     |                              |     |                             |
|--------------|-------|----------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------------|-----|-----------------------|-----|------------------------------|-----|-----------------------------|
| Avancement   |       | $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ | $+$ | $3\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ | $+$ | $4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ | $=$ | $\text{NO}(\text{g})$ | $+$ | $3\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ | $+$ | $6\text{H}_2\text{O}(\ell)$ |
| État initial | 0     | $n_i(\text{NO}_3^-)$       |     | $n_i(\text{Fe}^{2+})$        |     |                                    |     | Excès                 | 0   | 0                            |     | Excès                       |
| En cours     | $x$   |                            |     |                              |     |                                    |     |                       |     |                              |     |                             |
| État final   | $x_f$ |                            |     |                              |     |                                    |     |                       |     |                              |     |                             |

#### Tableau d'avancement – Réaction (1)

**1.1.** Ce type de titrage est un titrage indirect : une première réaction (1) qui consomme totalement les ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  (aq), et une seconde réaction (2) de dosage des ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) restants, non consommés lors de la réaction (1) avec les ions nitrate.

**1.2.** La réaction (1) ne peut pas servir de réaction de titrage, parce qu'elle est lente.

**1.3.**



**2.1.** La quantité initiale est égale à la quantité ayant réagit plus la quantité en excès :

$$n_i = n_R + n_{\text{ex}} \Leftrightarrow n_R = n_i - n_{\text{ex}}$$

**2.2.** Quantité initiale d'ions fer (II) :

$$n_i = [\text{Fe}^{2+}]V_1$$

$$n_i = 0,20 \times 20,0 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

**2.3.1.** À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques :

$$n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})}{6}$$

**2.3.2.** Tableau d'avancement pour la réaction (2) :

|              |                                         |   |                                        |   |     |
|--------------|-----------------------------------------|---|----------------------------------------|---|-----|
|              | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ | + | $6\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$           | + | ... |
| État initial | $n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$       |   | $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$        |   | ... |
| État final   | $n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - x_E$ |   | $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) - 6x_E$ |   | ... |

**2.3.3.** À l'état final, les deux réactifs sont totalement consommés, donc :

$$\begin{cases} n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - x_E = 0 \\ n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) - 6x_E = 0 \end{cases}$$

ce qui conduit par élimination de  $x_E$  à la relation :

$$n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

À l'équivalence, la quantité d'ions dichromate versée est  $n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C_2V_E$ , donc finalement :

$$n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6C_2V_E$$

**2.3.4.**  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6 \times 1,7 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3}$   
 $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

**2.4.**  $n_R = n_i - n_{\text{ex}}$   
 $n_R = 4,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-3} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

**2.5.1.** Voir tableau d'avancement en fin de corrigé.

**2.5.2.**  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - 3x_f$ , donc :

$$\Rightarrow x_f = \frac{n_i(\text{Fe}^{2+}) - n_R(\text{Fe}^{2+})}{3} = \frac{n_R(\text{Fe}^{2+})}{3}$$

**2.5.3.** Application numérique :

$$x_f = \frac{3,0 \times 10^{-3}}{3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

**2.5.4.** L'ion nitrate est le réactif limitant, donc :

$$n_i(\text{NO}_3^-) - x_f = 0 \Leftrightarrow n_i(\text{NO}_3^-) = x_f$$

Ainsi :  $n_i(\text{NO}_3^-) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

La prise d'essai en engrais liquide est de 25 mL sur un total de 250 mL, donc un dixième de la quantité à été dosé :

$$n(\text{NO}_3^-) = 10n_i(\text{NO}_3^-) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

**2.6.** On remplace dans l'équation proposée :

$$P_m = \frac{n(\text{NO}_3^-)M(\text{N})}{m} \times 100$$

$$= \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 14}{2,5} \times 100 = 5,6 \%$$

L'étiquette indique 6 %, il y a donc un assez bon accord.

|              |            |                               |   |                                 |   |                                       |       |                          |        |                                 |       |                                |
|--------------|------------|-------------------------------|---|---------------------------------|---|---------------------------------------|-------|--------------------------|--------|---------------------------------|-------|--------------------------------|
|              | Avancement | $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ | + | $3\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ | + | $4\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ | =     | $\text{NO}_{(\text{g})}$ | +      | $3\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ | +     | $6\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ |
| État initial | 0          | $n_i(\text{NO}_3^-)$          |   | $n_i(\text{Fe}^{2+})$           |   | Excès                                 | 0     |                          | 0      |                                 | Excès |                                |
| État cours   | $x$        | $n_i(\text{NO}_3^-) - x$      |   | $n_i(\text{Fe}^{2+}) - 3x$      |   | Excès                                 | $x$   |                          | $3x$   |                                 | Excès |                                |
| État final   | $x_f$      | $n_i(\text{NO}_3^-) - x_f$    |   | $n_i(\text{Fe}^{2+}) - 3x_f$    |   | Excès                                 | $x_f$ |                          | $3x_f$ |                                 | Excès |                                |

**Tableau d'avancement – Réaction (1)**

## Grille DS4 Spé 2012

- ☐ Dosage indirect
- ☐ Réaction lente
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$
- ☐  $n_i(\text{Fe}^{2+}) = 4,0 \text{ mmol}$
- ☐ Équivalence : proportions stœchiométriques
- ☐ Tableau d'avancement (2) avec  $x_E$
- ☐ Démo  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6 C_2 V_E$
- ☐  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \text{ mmol}$
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = 3,0 \text{ mmol}$
- ☐ Tableau d'avancement (1) avec  $x$  et  $x_f$
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = 3 x_f$
- ☐ Calcul  $x_f = 1,0 \text{ mmol}$
- ☐  $\text{NO}_3^-$  limitant donc  $n_i(\text{NO}_3^-) = x_f$
- ☐  $n(\text{NO}_3^-) = 10 n_i(\text{NO}_3^-) = 10 \text{ mmol}$
- ☐  $P_m = 5,6 \%$
- ☐ Accord étiquette

Total .../16

Note .../20

## Grille DS4 Spé 2012

- ☐ Dosage indirect
- ☐ Réaction lente
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$
- ☐  $n_i(\text{Fe}^{2+}) = 4,0 \text{ mmol}$
- ☐ Équivalence : proportions stœchiométriques
- ☐ Tableau d'avancement (2) avec  $x_E$
- ☐ Démo  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6 C_2 V_E$
- ☐  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \text{ mmol}$
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = 3,0 \text{ mmol}$
- ☐ Tableau d'avancement (1) avec  $x$  et  $x_f$
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = 3 x_f$
- ☐ Calcul  $x_f = 1,0 \text{ mmol}$
- ☐  $\text{NO}_3^-$  limitant donc  $n_i(\text{NO}_3^-) = x_f$
- ☐  $n(\text{NO}_3^-) = 10 n_i(\text{NO}_3^-) = 10 \text{ mmol}$
- ☐  $P_m = 5,6 \%$
- ☐ Accord étiquette

Total .../16

Note .../20

## Grille DS4 Spé 2012

- ☐ Dosage indirect
- ☐ Réaction lente
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$
- ☐  $n_i(\text{Fe}^{2+}) = 4,0 \text{ mmol}$
- ☐ Équivalence : proportions stœchiométriques
- ☐ Tableau d'avancement (2) avec  $x_E$
- ☐ Démo  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6 C_2 V_E$
- ☐  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \text{ mmol}$
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = 3,0 \text{ mmol}$
- ☐ Tableau d'avancement (1) avec  $x$  et  $x_f$
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = 3 x_f$
- ☐ Calcul  $x_f = 1,0 \text{ mmol}$
- ☐  $\text{NO}_3^-$  limitant donc  $n_i(\text{NO}_3^-) = x_f$
- ☐  $n(\text{NO}_3^-) = 10 n_i(\text{NO}_3^-) = 10 \text{ mmol}$
- ☐  $P_m = 5,6 \%$
- ☐ Accord étiquette

Total .../16

Note .../20

## Grille DS4 Spé 2012

- ☐ Dosage indirect
- ☐ Réaction lente
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$
- ☐  $n_i(\text{Fe}^{2+}) = 4,0 \text{ mmol}$
- ☐ Équivalence : proportions stœchiométriques
- ☐ Tableau d'avancement (2) avec  $x_E$
- ☐ Démo  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6 C_2 V_E$
- ☐  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \text{ mmol}$
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = 3,0 \text{ mmol}$
- ☐ Tableau d'avancement (1) avec  $x$  et  $x_f$
- ☐  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = 3 x_f$
- ☐ Calcul  $x_f = 1,0 \text{ mmol}$
- ☐  $\text{NO}_3^-$  limitant donc  $n_i(\text{NO}_3^-) = x_f$
- ☐  $n(\text{NO}_3^-) = 10 n_i(\text{NO}_3^-) = 10 \text{ mmol}$
- ☐  $P_m = 5,6 \%$
- ☐ Accord étiquette

Total .../16

Note .../20