EXERCICE III. TITRAGE DES IONS NITRATE DANS UN ENGRAIS (4 points)

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 NO_3^- (aussi appelé azote nitrique) ou d'ions ammonium 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) : $[Fe^{2+}] = 0{,}20$ mol.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 :

$$NO_3^-(aq) + 3Fe^{2+}(aq) + 4H_3O^+ = NO(g) + 3Fe^{3+}(aq) + 6H_2O(\ell) \qquad \textbf{Reaction 1}$$

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 ($2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) de concentration $C_2 = 1{,}7\times10^{-2}$ mol.L^{-1} en ions dichromate. L'équivalence de ce titrage est repérée grâce un indicateur coloré d'oxydoréduction : l'ortho-phénanthroline ferreuse.

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

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6Fe^{2+}(aq) + 14H_3O^+ = 2Cr^{3+}(aq) + 6Fe^{3+}(aq) + 21H_2O(\ell) \qquad \textbf{Réaction 2}$$

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 annoté du dispositif de titrage.

2. Exploitation des résultats

On note :

- n_i (Fe^{2+}) la quantité de matière initiale en ions fer (II) dans l'erlenmeyer ;
- n_R(Fe^{2+}) la quantité de matière en ions fer (II) réagissant dans la réaction 1 avec les ions nitrate ;
- n_{ex}(Fe^{2+}) la quantité de matière en ions fer (II) en excès ;
- n_E($Cr_2O_7^{2-}$) : la quantité de matière en ions dichromate versée à l'équivalence.

2.1. Exprimer n_R(Fe^{2+}) en fonction de n_i(Fe^{2+}) et n_{ex}(Fe^{2+}).

2.2. Calculer la valeur de la quantité de matière initiale en ions fer (II), n_i(Fe^{2+}).

2.3. Titrage des ions fer (II) en excès

2.3.1. Définir l'équivalence d'un titrage.

2.3.2. En complétant le tableau d'avancement de la réaction 2 sur la **FIGURE 1 DE L'ANNEXE**, montrer que la quantité de matière en ions fer (II) en excès n_{ex}(Fe^{2+}) dans l'erlenmeyer s'exprime par : $n_{ex}(Fe^{2+}) = 6\ C_2\ .\ V_E$.
Calculer n_{ex}(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 (Fe^{2+}) en ions fer (II).

2.5. On donne le tableau d'avancement de la réaction d'équation 1 ci-dessous :

Équation de la réaction étudiée	Avancement (mol)	$NO_3^-(aq) + 3Fe^{2+}(aq) + 4H_3O^+ = NO(g) + 3Fe^{3+}(aq) + 6H_2O(\ell)$					
État initial (mol)	0	$n_i(NO_3^-)$	$n_i(Fe^{2+})$	Excès	0	0	Excès
Au cours de la transformation (mol)	x	$n_i(NO_3^-) - x$	$n_i(Fe^{2+}) - 3x$	Excès	x	$3x$	Excès
État final (mol)	x_f	$n_i(NO_3^-) - x_f$	$n_i(Fe^{2+}) - 3x_f$	Excès	x_f	$3x_f$	Excès

2.5.1. Exprimer n_R(Fe^{2+}) en fonction de l'avancement final x_f.

2.5.2. Montrer que $x_f = 1{,}0\times10^{-3}$ mol.

2.5.3. Les ions nitrate étant l' espèce limitante, en déduire la valeur de la quantité de matière en ions nitrate $n_i(NO_3^-)$ dans l'erlenmeyer. En déduire la valeur de la quantité de matière en ions nitrate $n(NO_3^-)$ 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 où M(N) est la masse molaire atomique de l'azote :

$$P_m = \frac{n(NO_3^-).M(N)}{masse\ m\ d'engrais} \times 100$$

Calculer le pourcentage massique en azote nitrique de l'engrais titré.
Obtient-on le même ordre de grandeur que sur l'étiquette ?

Donnée :
- masse molaire atomique de l'azote : M(N) = 14 g.mol^{-1}.

ANNEXE DE L'EXERCICE III

Équation de la réaction de titrage	Avancement (mol)	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6Fe^{2+}(aq) + 14H_3O^+ = 2Cr^{3+}(aq) + 6Fe^{3+}(aq) + 21H_2O(\ell)$			
État initial (mol)	0	$n_E(Cr_2O_7^{2-})$	$n_{ex}(Fe^{2+})$	Excès	
État final (E) (mol)	x_E			Excès	

Figure 1. Tableau d'avancement à l'équivalence (titrage des ions Fe^{2+} en excès)