Spécialité : Titrage des ions nitrate dans un engrais

Bac S 2010 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 La méthode met en jeu deux réactions successives. Comment appelle-t-on ce type de titrage ?

On fait réagir les ions nitrate avec un excès connu d'ions fer (II), puis on titre l'excès restant.

C'est un **titrage indirect**, ici un titrage en retour (ou titrage par différence).

COMPRENDRE
Dans un titrage direct, l'espèce cherchée réagit elle-même avec le réactif versé à la burette. Ici, les ions nitrate ne rencontrent jamais la solution titrante : on les dose par l'intermédiaire des ions Fe^{2+}.

1.2 D'après les conditions expérimentales, justifier que la réaction 1 ne peut pas servir directement de réaction de titrage.

Une réaction support de titrage doit être totale, rapide et unique.

Le protocole précise que la réaction 1 est lente : il faut porter le mélange à ébullition douce pour qu'elle se termine.

La réaction 1 est totale mais **lente** : elle ne peut pas servir de réaction de titrage.

PIÈGE
Répondre « elle n'est pas totale » : l'énoncé dit le contraire. Le seul critère en défaut est la rapidité, sans laquelle on ne peut pas repérer l'équivalence au fur et à mesure des ajouts.

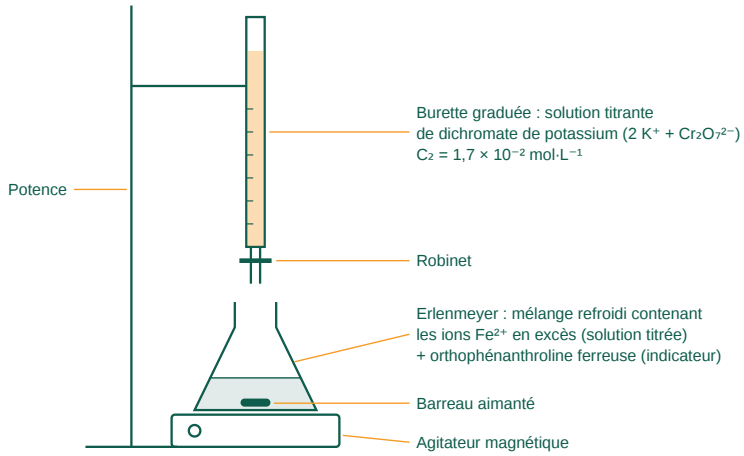
1.3 Faire le schéma annoté du dispositif de titrage.

Le titrage réalisé est celui des ions fer (II) en excès par les ions dichromate (réaction 2).

- Burette graduée : solution titrante de dichromate de potassium, $C_2 = 1{,}7 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.
- Erlenmeyer : mélange réactionnel refroidi contenant les ions Fe^{2+} en excès (espèce titrée) et quelques gouttes d'orthophénanthroline ferreuse.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté.

Schéma ci-dessous : burette (solution titrante), erlenmeyer (solution titrée et indicateur), agitation magnétique.

PIÈGE
Placer les ions nitrate ou la solution (S) seule dans l'erlenmeyer, ou le sel de Mohr dans la burette. Un schéma sans légende ni nom des solutions ne rapporte pas tous les points.



1.3 · Dispositif du titrage des ions fer (II) en excès

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

Les ions fer (II) introduits ont soit réagi avec les ions nitrate, soit sont restés en excès :

$$n_i(\mathrm{Fe^{2+}}) = n_R(\mathrm{Fe^{2+}}) + n_{ex}(\mathrm{Fe^{2+}})$$

$$\boxed{n_R(\mathrm{Fe^{2+}}) = n_i(\mathrm{Fe^{2+}}) - n_{ex}(\mathrm{Fe^{2+}})}$$

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

Données utiles $[\mathrm{Fe^{2+}}] = 0{,}20\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $V_1 = 20{,}0\ \mathrm{mL}$

Les ions fer (II) sont apportés par le volume V_1 de solution de sel de Mohr :

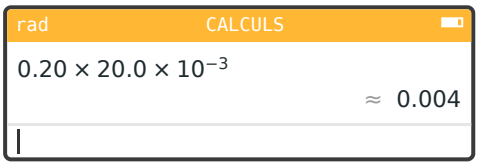
$$n_i(\mathrm{Fe^{2+}}) = [\mathrm{Fe^{2+}}] \times V_1 = 0{,}20 \times 20{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n_i(\mathrm{Fe^{2+}}) = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$$

PIÈGE
Laisser V_1 en millilitres, ou utiliser le volume total du mélange. Seul le volume de la solution qui apporte les ions $\mathrm{Fe^{2+}}$ compte.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs : le résultat a la précision de la donnée la moins précise, ici $0{,}20\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. La même règle s'applique à tous les calculs suivants.

À LA CALCULATRICE



2.3.1 Définir l'équivalence d'un titrage.

À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant ; après, c'est le réactif titré. L'équivalence est le moment du changement de réactif limitant.

2.3.2 Compléter le tableau d'avancement de la réaction 2 (figure 1 de l'annexe), montrer que $n_{ex}(\mathrm{Fe^{2+}}) = 6\,C_2\,V_E$, puis calculer $n_{ex}(\mathrm{Fe^{2+}})$.

Données utiles $C_2 = 1{,}7 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $V_E = 10{,}0\ \mathrm{mL}$

Tableau complété : voir la figure ci-dessous.

À l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés :

$n_E(\mathrm{Cr_2O_7^{2-}}) - x_E = 0$ et $n_{ex}(\mathrm{Fe^{2+}}) - 6\,x_E = 0$

donc $x_E = n_E(\mathrm{Cr_2O_7^{2-}})$ et $n_{ex}(\mathrm{Fe^{2+}}) = 6\,x_E = 6\,n_E(\mathrm{Cr_2O_7^{2-}})$.

Or $n_E(\mathrm{Cr_2O_7^{2-}}) = C_2\,V_E$, d'où $n_{ex}(\mathrm{Fe^{2+}}) = 6\,C_2\,V_E$.

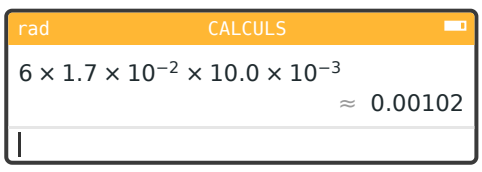
$$n_{ex}(\mathrm{Fe^{2+}}) = 6 \times 1{,}7 \times 10^{-2} \times 10{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n_{ex}(\mathrm{Fe^{2+}}) = 6\,C_2\,V_E = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$$

PIÈGE
Placer le coefficient 6 du mauvais côté et écrire $n_{ex} = C_2V_E/6$. Un ion dichromate consomme six ions $\mathrm{Fe^{2+}}$: il y a six fois plus d'ions fer (II) que d'ions dichromate versés.

MÉTHODE
À l'équivalence, diviser chaque quantité de réactif par son nombre stœchiométrique : $\frac{n(\mathrm{Fe^{2+}})}{6} = \frac{n(\mathrm{Cr_2O_7^{2-}})}{1}$. Le tableau d'avancement redonne cette égalité.

À LA CALCULATRICE



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

2.3.2 · Figure 1 de l'annexe complétée (en orange : ce que l'on écrit)

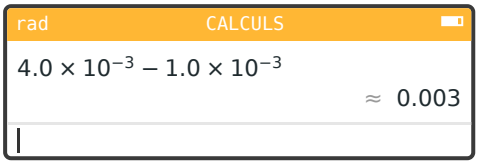
2.4 À l'aide de la question 2.1, en déduire la valeur de $n_R(Fe^{2+})$.

Données utiles $n_i(Fe^{2+}) = 4{,}0 \times 10^{-3}$ mol (2.2) ; $n_{ex}(Fe^{2+}) = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol (2.3.2)

$$n_R(Fe^{2+}) = n_i(Fe^{2+}) - n_{ex}(Fe^{2+}) = 4{,}0 \times 10^{-3} - 1{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n_R(Fe^{2+}) = 3{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

À LA CALCULATRICE



2.5.1 À partir du tableau d'avancement de la réaction 1, exprimer $n_R(Fe^{2+})$ en fonction de l'avancement final x_f.

Dans l'état final de la réaction 1, il reste $n_i(Fe^{2+}) - 3\,x_f$ d'ions fer (II) : c'est la quantité en excès $n_{ex}(Fe^{2+})$.

La quantité qui a réagi est donc $n_R(Fe^{2+}) = n_i(Fe^{2+}) - n_{ex}(Fe^{2+}) = 3\,x_f$.

$$\boxed{n_R(Fe^{2+}) = 3\,x_f}$$

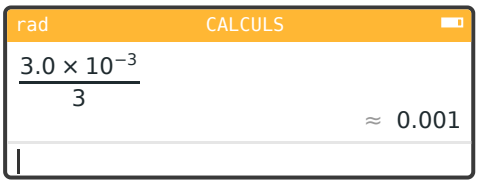
2.5.2 Montrer que $x_f = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

Données utiles $n_R(Fe^{2+}) = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol (2.4)

$$x_f = \frac{n_R(Fe^{2+})}{3} = \frac{3{,}0 \times 10^{-3}}{3}$$

$\boxed{x_f = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol}}$: c'est bien la valeur attendue.

À LA CALCULATRICE



2.5.3 Les ions nitrate étant limitants, en déduire $n_i(NO_3^-)$ dans l'erlenmeyer, puis la quantité $n(NO_3^-)$ dans la solution (S), donc dans 2,5 g d'engrais.

Données utiles $x_f = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol (2.5.2) ; $V_0 = 25{,}0$ mL ; volume de (S) : 250 mL

Les ions nitrate sont limitants et la réaction 1 est totale : $n_i(NO_3^-) - x_f = 0$, donc

$n_i(NO_3^-) = x_f = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol dans l'erlenmeyer, c'est-à-dire dans $V_0 = 25{,}0$ mL de (S).

La fiole contient 250 mL de solution (S), soit $\frac{250}{25{,}0} = 10$ fois le volume prélevé :

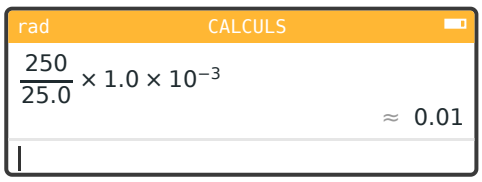
$$n(NO_3^-) = 10 \times n_i(NO_3^-) = 10 \times 1{,}0 \times 10^{-3}$$

$\boxed{n_i(NO_3^-) = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol et } n(NO_3^-) = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol dans 2,5 g d'engrais.}}$

PIÈGE

S'arrêter à $1{,}0 \times 10^{-3}$ mol : seul un dixième de la solution (S) a été titré. Toute la masse d'engrais se trouve dans les 250 mL de la fiole.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $n(NO_3^-) = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.5.3) ; $M(N) = 14$ g · mol^{-1} ; $m = 2{,}5$ g ; étiquette : 6 % d'azote nitrique

$$P_m = \frac{n(NO_3^-) \times M(N)}{m} \times 100 = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 14}{2{,}5} \times 100 = 5{,}6\ \%$$

L'étiquette annonce 6 % d'azote nitrique. L'écart relatif vaut $\frac{6 - 5{,}6}{6} \approx 7\ \%$.

$P_m = 5{,}6\ \%$: même ordre de grandeur que les 6 % de l'étiquette, le titrage confirme l'indication du fabricant.

COMPRENDRE

On multiplie par $M(N)$ et non par $M(NO_3^-)$: l'étiquette exprime la masse de l'élément azote. Chaque ion nitrate contient un seul atome d'azote, donc $n(N) = n(NO_3^-)$.

À LA CALCULATRICE

