Détermination de la teneur en élément azote d'un engrais

Bac S 2007 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 L'ion ammonium $NH_4^+(aq)$ est-il un acide ou une base selon Brönsted ? Justifier.

Dans le couple $NH_4^+(aq)$ / $NH_3(aq)$, l'ion ammonium peut céder un ion H^+ : $NH_4^+ = NH_3 + H^+$.

NH_4^+ est un **acide** selon Brönsted : c'est une espèce capable de céder un ion H^+.

MÉTHODE
Dans l'écriture d'un couple acide/base, l'acide est toujours à gauche. La justification attendue reste la définition, appuyée sur la demi-équation.

1.2.1 Compléter, sans valeur numérique, le tableau d'avancement de l'annexe.

Les quantités initiales sont $C\,v$ pour NH_4^+ et $C_1\,v_1$ pour HO^- ; il n'y a pas d'ammoniac au départ. Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : chaque réactif perd x, l'ammoniac gagne x. L'eau est le solvant, en large excès.

Tableau complété : voir l'annexe ci-dessous.

Équation chimique		$NH_4^+(aq)$ + $HO^-(aq)$ = $NH_3(aq)$ + $H_2O(\ell)$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	C·v	C₁·v₁	0	solvant
État au cours de la transformation	x	C·v − x	C₁·v₁ − x	x	solvant
État final si transfo. totale	x_{max}	C·v − x_{max}	C₁·v₁ − x_{max}	x_{max}	solvant
État final réel	x_f	C·v − x_f	C₁·v₁ − x_f	x_f	solvant

1.2.1 · Annexe complétée (en orange, ce que l'élève écrit)

1.2.2 Calculer les quantités de matière des réactifs initialement introduites dans le bécher.

Données utiles $v = 20{,}0$ mL ; $C = 0{,}15\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $v_1 = 10{,}0$ mL ; $C_1 = 0{,}15\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

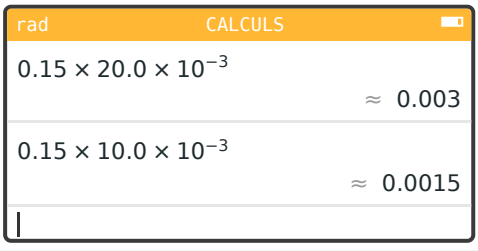
Ions ammonium : $n_i(NH_4^+) = C\,v = 0{,}15 \times 20{,}0 \times 10^{-3} = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol

Ions hydroxyde : $n_i(HO^-) = C_1\,v_1 = 0{,}15 \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol

$n_i(NH_4^+) = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol et $n_i(HO^-) = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les concentrations (0,15), qui sont les données les moins précises. Les volumes sont convertis en litres.

À LA CALCULATRICE



1.2.3 À partir de la mesure du pH, déterminer la quantité d'ions hydroxyde à l'état final. Montrer que l'avancement final x_f vaut $1{,}5 \times 10^{-3}$ mol.

Données utiles $\text{pH} = 9{,}2$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $v + v_1 = 30{,}0$ mL ; $n_i(\text{HO}^-) = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol (1.2.2)

$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}}$ et $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{HO}^-]_f$.

Donc $[\text{HO}^-]_f = \dfrac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$.

Dans le volume total $v + v_1$:

$$n_f(\text{HO}^-) = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \times (v + v_1)$$

$$n_f(\text{HO}^-) = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-9{,}2}} \times 30{,}0 \times 10^{-3} = 4{,}8 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

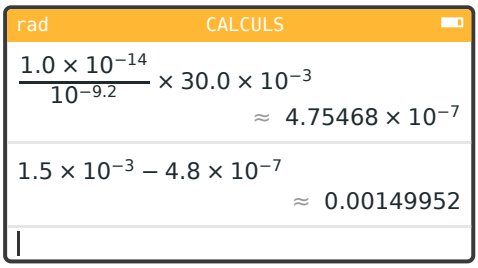
D'après le tableau : $n_f(\text{HO}^-) = C_1\, v_1 - x_f$, donc $x_f = C_1\, v_1 - n_f(\text{HO}^-) = 1{,}5 \times 10^{-3} - 4{,}8 \times 10^{-7}$.

$n_f(\text{HO}^-) = 4{,}8 \times 10^{-7}$ mol et $x_f = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Oublier que le volume du mélange est $v + v_1 = 30{,}0$ mL, et non 20,0 mL : la concentration finale se rapporte au volume total.

COMPRENDRE
La quantité restante d'ions hydroxyde est environ 3000 fois plus petite que la quantité introduite : elle ne modifie pas x_f à deux chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE



1.2.4 Calculer la valeur de l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

Données utiles $n_i(\text{NH}_4^+) = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol et $n_i(\text{HO}^-) = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol (1.2.2)

Si NH_4^+ est limitant : $C\, v - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

Si HO^- est limitant : $C_1\, v_1 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol.

On retient la plus petite valeur : l'ion hydroxyde est le réactif limitant.

$x_{max} = C_1\, v_1 = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol

1.2.5 Que peut-on dire de la transformation ?

Données utiles $x_f = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol (1.2.3) ; $x_{max} = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol (1.2.4)

Le taux d'avancement final vaut $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}} = \dfrac{1{,}5 \times 10^{-3}}{1{,}5 \times 10^{-3}} = 1{,}0$.

$x_f = x_{max}$: la transformation est **totale**.

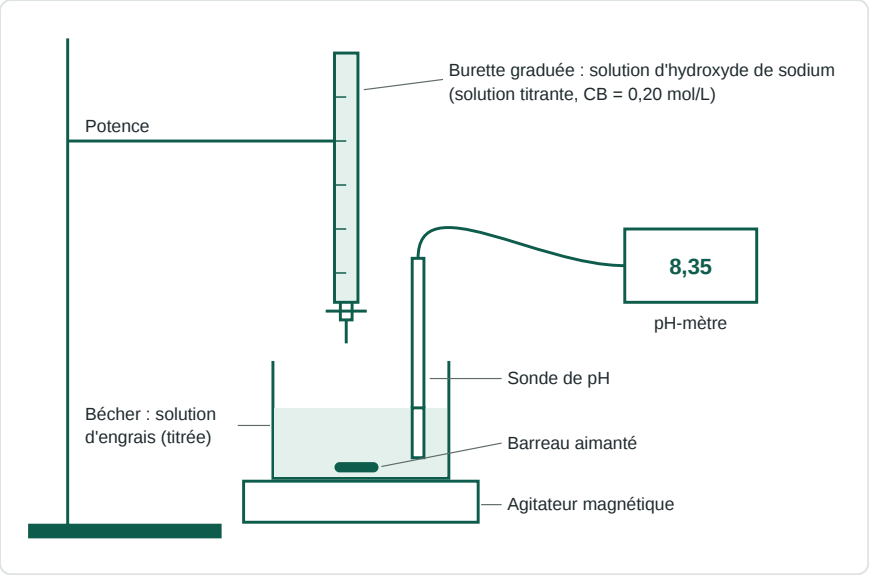
COMPRENDRE
C'est une condition indispensable pour qu'une réaction serve de support à un titrage : elle doit être totale (et rapide).

2.1 Schématiser et légender le montage permettant de réaliser un titrage pH-métrique.

La solution titrante d'hydroxyde de sodium est dans la burette graduée ; la solution d'engrais à titrer est dans le bécher, sous agitation magnétique ; la sonde du pH-mètre plonge dans le bécher.

Montage légendé : voir le schéma ci-dessous.

PIÈGE
Légendes souvent oubliées : le barreau aimanté, la sonde reliée au pH-mètre, et la nature des deux solutions (titrante dans la burette, titrée dans le bécher).



2.1 · Montage du titrage pH-métrique

2.2.1 Laquelle des deux courbes de l'annexe permet de déterminer les coordonnées du point d'équivalence avec le plus de précision ? Justifier.

Le saut de pH est nettement plus ample et plus raide sur la courbe du bécher B1 que sur celle du bécher B2, où la solution est très diluée. Le point d'équivalence se repère d'autant mieux que le saut est marqué.

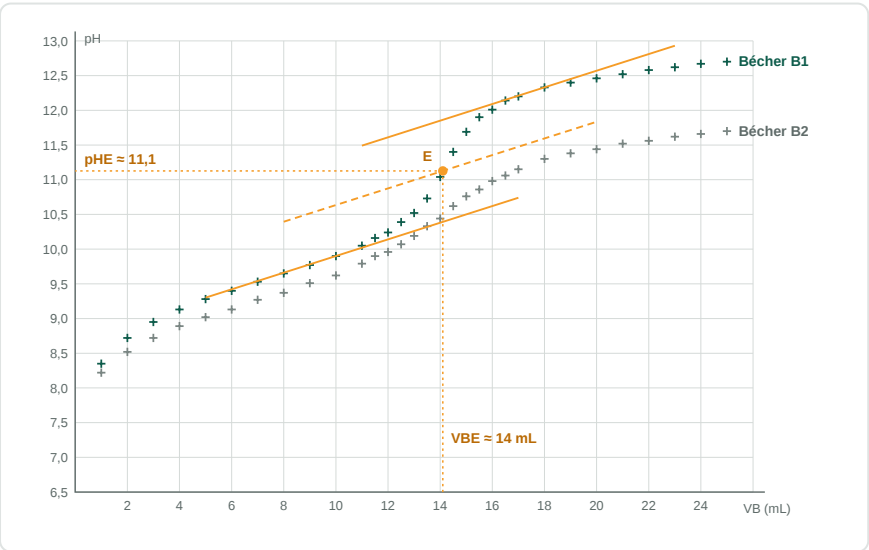
On choisit la courbe du **bécher B1**.

2.2.2 Déterminer graphiquement les coordonnées du point équivalent sur la courbe choisie.

Méthode des tangentes parallèles sur la courbe B1 : on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la droite parallèle et équidistante des deux. Elle coupe la courbe au point équivalent E.

E : $V_{BE} \approx 14$ mL et $\text{pH}_E \approx 11{,}1$

COMPRENDRE
La lecture est délicate, car le saut reste peu marqué : V_{BE} est connu à environ 0,5 mL près. Toute valeur voisine de 14 mL, avec les tracés apparents, est acceptée.



2.2.2 · Annexe : méthode des tangentes parallèles sur la courbe du bécher B1 (tracés de l'élève en orange)

2.2.3 L'ajout d'eau déminéralisée a-t-il une influence sur le volume versé à l'équivalence ? Expliquer.

Ajouter de l'eau diminue la concentration des ions ammonium, mais ne change pas leur quantité de matière dans le bécher : les deux béchers contiennent les mêmes 10 mL de solution S. Il faut donc verser la même quantité d'ions hydroxyde pour atteindre l'équivalence. Les deux courbes le confirment : les sauts de pH se situent au même volume.

Non : le volume équivalent est le même pour B1 et B2.

PIÈGE
Confondre dilution et changement de quantité de matière. La dilution modifie l'allure de la courbe (pH, hauteur du saut), pas l'abscisse de l'équivalence.

2.3 Quelle autre méthode, plus précise, peut-on utiliser pour déterminer le point d'équivalence ?

On fait calculer par un tableur la dérivée $\frac{\mathrm{dpH}}{\mathrm{d}V_B}$ et on trace sa courbe en fonction de V_B.

Méthode de la courbe dérivée : V_{BE} est l'abscisse de l'extremum (ici le maximum) de $\frac{\mathrm{dpH}}{\mathrm{d}V_B}$.

COMPRENDRE
À l'équivalence, la pente de la courbe $\mathrm{pH} = f(V_B)$ est la plus forte : sa dérivée y passe donc par un maximum.

3.1 Définir l'équivalence d'un dosage.

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

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant ; après, c'est le réactif titré. L'équivalence correspond donc au changement de réactif limitant.

3.2 Quelles espèces chimiques sont présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.

À l'équivalence, $\mathrm{NH_4^+}$ et $\mathrm{HO^-}$ ont été consommés. Le mélange contient : l'ammoniac $\mathrm{NH_3}$ formé, l'eau, et les ions spectateurs $\mathrm{Na^+}$ (apportés par la burette) et $\mathrm{NO_3^-}$ (apportés par l'engrais).

L'ammoniac est une base (couple $\mathrm{NH_4^+}$ / $\mathrm{NH_3}$) ; les ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{NO_3^-}$ n'ont pas de propriétés acido-basiques. La base réagit avec l'eau : $\mathrm{NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-}$.

Espèces : $\mathrm{NH_3}$, $\mathrm{H_2O}$, $\mathrm{Na^+}$, $\mathrm{NO_3^-}$. La solution contient une base, $\mathrm{NH_3}$: le pH est basique.

PIÈGE
Oublier les ions spectateurs. Ils n'apparaissent pas dans l'équation du titrage, mais ils sont bien présents dans le bécher.

3.3 Déterminer la relation entre la quantité d'ions ammonium dosés $n_0(\mathrm{NH_4^+})$ et la quantité d'ions hydroxyde versés à l'équivalence $n_e(\mathrm{HO^-})$.

On note x_E l'avancement à l'équivalence. Les deux réactifs y sont entièrement consommés :

- $n_0(\mathrm{NH_4^+}) - x_E = 0$, soit $x_E = n_0(\mathrm{NH_4^+})$;
- $n_e(\mathrm{HO^-}) - x_E = 0$, soit $x_E = n_e(\mathrm{HO^-})$.

$n_0(\mathrm{NH_4^+}) = n_e(\mathrm{HO^-})$

3.4 En déduire la valeur de $n_0(\mathrm{NH_4^+})$.

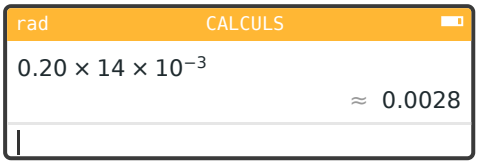
Données utiles $C_B = 0{,}20\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_{BE} = 14\ \mathrm{mL}$ (2.2.2)

$$n_0(\mathrm{NH_4^+}) = n_e(\mathrm{HO^-}) = C_B\, V_{BE}$$
$$n_0(\mathrm{NH_4^+}) = 0{,}20 \times 14 \times 10^{-3} = 2{,}8 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

$n_0(\mathrm{NH_4^+}) = 2{,}8 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$ dans les 10 mL de solution S titrés.

PIÈGE
Utiliser le volume total du bécher (10 mL ou 300 mL) dans le calcul : seuls C_B et V_{BE} interviennent ici.

À LA CALCULATRICE



3.5 Quelle quantité d'ions ammonium $n(\mathrm{NH_4^+})$ a-t-on dans la fiole jaugée de 250 mL ? En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.

Données utiles $n_0(\mathrm{NH_4^+}) = 2{,}8 \times 10^{-3}$ mol dans 10 mL de S (3.4) ; $V = 250\ \mathrm{mL}$

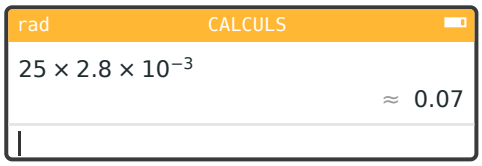
La fiole contient 250 mL de solution S, soit $\dfrac{250}{10} = 25$ fois le volume titré :

$$n(\mathrm{NH_4^+}) = 25 \times n_0(\mathrm{NH_4^+}) = 25 \times 2{,}8 \times 10^{-3} = 7{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

La dissolution $\mathrm{NH_4NO_3\,(s) = NH_4^+\,(aq) + NO_3^-\,(aq)}$ est totale : une mole de nitrate d'ammonium libère une mole d'ions ammonium.

$n(\mathrm{NH_4NO_3}) = n(\mathrm{NH_4^+}) = 7{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

À LA CALCULATRICE



3.6 Quelle masse d'azote y a-t-il dans une mole de nitrate d'ammonium ? En déduire la masse d'azote présente dans l'échantillon.

Données utiles $M(\mathrm{N}) = 14\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $n(\mathrm{NH_4NO_3}) = 7{,}0 \times 10^{-2}$ mol (3.5)

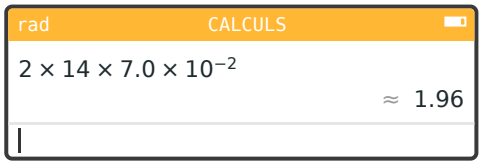
La formule $\mathrm{NH_4NO_3}$ compte deux atomes d'azote : une mole de nitrate d'ammonium contient 2 mol d'azote, soit une masse $2 \times M(\mathrm{N}) = 2 \times 14 = 28$ g.

Dans l'échantillon : $m(\mathrm{N}) = 2 \times M(\mathrm{N}) \times n(\mathrm{NH_4NO_3}) = 28 \times 7{,}0 \times 10^{-2} = 1{,}96$ g.

28 g d'azote par mole de $\mathrm{NH_4NO_3}$; $m(\mathrm{N}) \approx 2{,}0$ g dans l'échantillon.

PIÈGE
Ne compter qu'un seul atome d'azote. Le titrage ne dose que l'azote de $\mathrm{NH_4^+}$, mais l'ion nitrate $\mathrm{NO_3^-}$ en apporte autant.

À LA CALCULATRICE



3.7 Calculer le pourcentage massique en azote de l'échantillon. Le comparer à celui fourni par le fabricant et conclure.

Données utiles $m(\mathrm{N}) = 1{,}96$ g (3.6) ; $m = 6{,}0$ g ; indication du fabricant : 34,4 %

$$\%(\mathrm{N}) = \frac{m(\mathrm{N})}{m} \times 100 = \frac{1{,}96}{6{,}0} \times 100 = 33\ \%$$

Écart relatif avec l'indication du sac : $\dfrac{34{,}4 - 32{,}7}{34{,}4} \times 100 \approx 5\ \%$.

Cet écart est faible, de l'ordre de l'imprécision sur la lecture de V_{BE} (0,5 mL sur 14 mL, soit près de 4 %).

$\%(\mathrm{N}) \approx 33\ \%$, proche des 34,4 % annoncés : l'indication du fabricant est vérifiée, à la précision du titrage près.

MÉTHODE

Pour comparer une mesure à une valeur de référence, calculer l'écart relatif $\dfrac{|\text{mesure} - \text{référence}|}{\text{référence}}$, puis le confronter à la précision de la mesure.

À LA CALCULATRICE

