

DM – Oxydoréduction, tableau d'avancement et titrage

Titration en retour des nitrates d'un engrais (20 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 suivre trois élèves de 1ère qui vont déterminer le pourcentage massique en azote nitrique d'un engrais azoté et comparer la valeur trouvée à l'extrait d'étiquette donné ci-contre. La détermination de ce pourcentage est obtenue par le titrage « en retour » 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 (9 points)

Une masse $m = 2,5 \text{ g}$ 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 $V_0 = 25,0 \text{ mL}$ de la solution d'engrais précédente (S) puis un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de « sel de Mohr » de concentration en ions fer (II) : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

Puis un ajout d'acide sulfurique est réalisé.

L'ensemble est légèrement chauffé afin d'accélérer la réaction relativement lente entre les ions nitrate $\text{NO}_3^-_{(aq)}$ de l'engrais, les ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ de la solution de sel de Mohr ainsi que les ions $\text{H}^+_{(aq)}$ provenant de l'ajout d'acide. Cette réaction produit un dégagement gazeux de monoxyde d'azote $\text{NO}_{(g)}$, des ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ et de l'eau.

Données : Couples redox : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et NO_3^-/NO

- 1) Identifier dans le texte les **3 réactifs** et les **3 produits** de la réaction redox. (0,5 point)
- 2) Donner l'équation redox entre les ions Fe^{2+} et les ions nitrate NO_3^- . Faire apparaître la méthode d'équilibrage des équations redox. Cette réaction est la **réaction 1**. (2 points)

Après refroidissement, les ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ **introduit en excès** (ceux qui n'ont pas réagi avec les ions nitrate) sont titrés par une solution de dichromate de potassium (K^+ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de concentration $C_2 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). On a alors la réaction entre les ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ restant, les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)}$ ainsi que les ions $\text{H}^+_{(aq)}$ provenant de l'ajout d'acide initial. Cette réaction produit des ions $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$, des ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ et de l'eau.

Données : Couples redox : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

- 3) Identifier la solution titrante. (0,25 point)
- 4) Identifier l'espèce titrante. (0,25 point)
- 5) Identifier l'espèce titrée. (0,25 point)
- 6) Identifier dans le texte précédent les **3 réactifs** et les **3 produits** de la réaction redox. (0,5 point)
- 7) Donner l'équation redox entre les ions Fe^{2+} et les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Faire apparaître la méthode d'équilibrage des équations redox. Cette réaction est la **réaction 2**. (2 points)

DM – Oxydoréduction, tableau d'avancement et titrage

- 8) Faire le schéma du titrage ainsi réalisé. (1,5 points)
- 9) Rappeler les caractéristiques d'une réaction de titrage. (0,75 points)
- 10) Pourquoi ne peut-on pas titrer directement les ions nitrates NO_3^- par les ions fer Fe^{2+} ? (0,5 point)

Le volume V_E de dichromate de potassium versé dans l'erlenmeyer est $V_E = 10,0 \text{ mL}$.

2. Exploitation des résultats (11 points)

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 ajouté.
- 1) Exprimer $n_R(\text{Fe}^{2+})$ en fonction de $n_i(\text{Fe}^{2+})$ et $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$. (0,5 point)
 - 2) Calculer la valeur de la quantité de matière initiale en ions fer (II), $n_i(\text{Fe}^{2+})$. (0,5 point)
 - 3) Exprimer la quantité de matière initiale en ions dichromate ajouté, $n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ en fonction de V_E et C_2 et calculer sa valeur. (1 point)
 - 4) Compléter le tableau d'avancement de la **réaction 2** ci-dessous à l'aide des notations adéquates. (2 points)

Équation 2	Avancement + + ... $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ → + +		
État initial	$X = \dots\dots\dots$	excès
En cours	x	excès
État final (E)	$X_E = \dots\dots\dots$	excès

- 5) A 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'erlenmeyer s'exprime par : $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6 C_2 X V_E$. (1 point)
- 6) Calculer $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$. (0,25 point)
- 7) 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). (0,25 point)
- 8) Compléter le tableau d'avancement de la **réaction 1** ci-dessous à l'aide des notations adéquates. (2 points)

Équation 1	Avancement + + ... H^+ → + + $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$					
État initial	$X = \dots\dots\dots$	excès	excès
En cours	x	excès	excès
État final (f)	$X_f = \dots\dots\dots$	excès	excès

- 9) A l'aide du tableau d'avancement précédent exprimer $n_R(\text{Fe}^{2+})$ en fonction de l'avancement final x_f puis montrer que $x_f = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. (1 points)
- 10) Les ions nitrate étant l'espèce limitante dans la **réaction 1**, en déduire la valeur de la quantité de matière en ions nitrate $n_i(\text{NO}_3^-)$ dans l'erlenmeyer. (1 point)

DM – Oxydoréduction, tableau d'avancement et titrage

- 11) En déduire la valeur de la quantité de matière en ions nitrate $n(\text{NO}_3^-)$ dans la solution (S) et donc dans les 2,5 g d'engrais liquide. (0,5 point)

Le pourcentage massique P_m en azote nitrique de l'engrais peut s'exprimer par la relation ci-dessous où $M(\text{N})$ est la masse molaire atomique de l'azote :

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

- 12) Calculer le pourcentage massique en azote nitrique de l'engrais titré et le comparer à l'étiquette. (1 point)

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