

## Dosages de l'azote nitrique dans un engrais NPK

### « DOSER »

*Doser, c'est déterminer une quantité. Par exemple, c'est déterminer combien il y a de sel dissous dans l'eau de mer.*

*Précisons un peu les choses :*

- *On considère plutôt une concentration, c'est à dire une quantité de sel dissous par litre d'eau de mer.*
- *Le sel en question, on sait lui associer une formule chimique : NaCl.*
- *On décide de mesurer cette quantité sous la forme d'une masse.*

*Le résultat (on donne un exemple numérique) sera donc présenté sous la forme :*

$$35 \text{ g.L}^{-1} \text{ (ou } 35 \text{ g/L)}$$

*Ce qui signifie :*

*Dans 1 litre de notre eau de mer il y a 35 g de sel NaCl dissous.*

## Nous allons doser des éléments chimiques apportés par un engrais

### Introduction : les engrais NPK

Les éléments fertilisants majeurs apportés par les engrais sont l'azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K). Certains engrais apportent un seul de ces éléments (engrais simples) ou plusieurs. (engrais composés)

- L'azote (élément chimique de symbole N) est apporté sous forme d'ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ou urée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ).
- Le potassium (élément chimique de symbole K) est apporté sous forme d'ions  $\text{K}^+$ .
- Le phosphore élément chimique de symbole P) est apporté sous forme de phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), hydrogénophosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), etc..

La formule d'un engrais est donnée par trois nombres NPK :

- N : c'est la masse d'élément azote N en kg contenu dans 100 kg d'engrais ;
- P : c'est la masse de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (oxyde de phosphore) en kg qui contiendrait la même masse de phosphore que 100 kg d'engrais ;
- K : c'est la masse de  $\text{K}_2\text{O}$  (oxyde de potassium) en kg qui contiendrait la même masse de potassium que 100 kg d'engrais.

Exemple : on lit sur un emballage : NPK : 5-10-15, ce qui signifie que 100 kg de cet engrais contiennent l'équivalent de 5 kg d'azote N, 10 kg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et 15 kg de  $\text{K}_2\text{O}$ .

## Choix de manipulation : dosage des ions nitrate dans cet engrais

## I – L'ion nitrate, présentation

L'ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) est l'aliment azoté de base de la plante et la clé des rendements élevés. Les nitrates que les racines trouvent dans le sol ont trois origines principales :

- la dégradation de l'humus (les nitrates étant le stade ultime de la minéralisation de, par exemple un groupe amine contenu dans l'acide humique) ;
- la matière organique fraîche contenue dans le sol (résidus de récolte, engrais verts) et la matière organique fraîche ou compostée apportée comme fertilisant ;
- les engrais azotés chimiques.

Si les nitrates sont dangereux, ce n'est pas par eux-mêmes, mais parce qu'ils peuvent donner naissance à des composés beaucoup plus toxiques : les nitrites et les nitrosamines.

## II- Manipulation

Principe :

- On a préparé 250 mL d'une solution  $S_1$  d'engrais contenant 2 g d'engrais. Tous les ions nitrate contenu dans ces 2 g d'engrais sont maintenant dissous dans la solution  $S_1$ .
- On prélève 20 mL de cette solution (qui contiennent donc 0,16 g d'engrais) et, dans un erlenmeyer, on les mélange à 20 mL d'une solution contenant 0,22 g d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ .
- On ajoute au mélange 20 mL d'acide sulfurique concentré (**attention : précautions à respecter rigoureusement, voir pendant la séance**). Cette addition d'acide permet à la transformation souhaitée de se réaliser correctement.
- Le mélange est légèrement chauffé (**sur une plaque chauffante, là aussi, bien écouter les instructions**) pendant une dizaine de minutes. Cette opération de chauffage permet d'accélérer la transformation qui est en train de se réaliser : les ions fer réagissent avec les ions nitrate.
- L'ion nitrate contenu dans l'engrais réagit complètement avec les ions  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  apportés en excès (il vont faire réagir tous les nitrates et il va en rester à la fin).
- L'excès restant de  $\text{Fe}^{2+}$  est dosé en retour par une solution  $S_3$  d'ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  parce que l'on connaît une réaction qui marche bien entre ces deux espèces.
- Si la réaction sert au dosage, c'est qu'il ne faut pas balancer tous les ions dichromate au hasard, il faut les verser petit à petit et trouver l'état où l'on a apporté pile la quantité de dichromate nécessaire pour faire réagir tous les  $\text{Fe}^{2+}$  qui restaient. **Il faudra disposer d'un moyen de détecter cet état du mélange (on l'appelle l'équivalence du dosage).**

Quelques données très utiles :

- 10 mg d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent faire réagir 3,7 mg d'ions nitrate.
- 1 mL de la solution d'ions dichromate permet de faire réagir 11,4 mg d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Pour détecter le moment crucial de la réaction de dosage, on ajoute un indicateur (qui indique qu'il n'y a plus d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le milieu, qui indique donc que l'on a apporté pile la quantité de solution de dichromate pour les faire réagir)
- Si dans un engrais il est écrit 5 % d'azote nitrique, cela veut dire que dans 100 g de cet engrais, 5 g d'azote sont apportés sous formes d'ions nitrate. On peut même aller plus loin en considérant que 1g d'azote apporté correspond à 4,4 g de nitrates.

## III- Calculs

- Déterminer la masse de nitrate dans les 20 mL de solution  $S_1$ . Puis la masse de nitrate dans 2 g d'engrais.
- En utilisant les données, déduire du résultat précédent la masse, en g, d'azote N dans 100g d'engrais. Comparer avec l'étiquette.

*Annexe correction et mise en œuvre*

*Si engrais 5 % nitrique, 0,44 g de nitrates dans 2 g d'engrais (dans 250 mL de  $S_1$ )  
 $3,5 \cdot 10^{-2}$  g (35 mg) dans 20 mL de  $S_1$  qui sont censés réagir avec 95 mg de fer (II)  
Il doit donc rester  $220 - 95 = 125$  mg de fer  
Il faudra  $125/11,4 = 11$  mL de solution de dichromate pour atteindre l'équivalence.*

*Préparer :*

*Solution de dichromate à  $3,4 \cdot 10^{-2}$  M*

*Sel de mohr à 0,2 M prélèvement 20 mL*

*Acide sulfurique concentré prélèvement 20 mL*

*Engrais 8 g/L, prélèvement 20 mL*

## MANIPULATION N° 2 DOSAGE DU PHOSPHORE DANS UN ENGRAIS PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE

Nous nous proposons de déterminer le titre en  $P_2O_5$  d'un engrais pour géraniums par spectrophotométrie.

### PRINCIPE

Les ions phosphates forment en présence du réactif phosphomolybdique un complexe jaune (de formule présumée  $(NH_4)_3PO_4 \cdot NH_4VO_3 \cdot 16(MoO_3)$ ) qui est coloré et qui peut être dosé par spectrophotométrie visible.

Réactif phosphomolybdique (noté R) : mélange de solutions d'acide nitrique concentré, de vanadate d'ammonium et de molybdate d'ammonium. Ce réactif est disponible et prêt à l'emploi.

### MODE OPERATOIRE

Fabrication d'une solution mère M : On a pesé 1,905 g de dihydrogénophosphate de potassium  $KH_2PO_4$  que l'on a dissous dans une fiole jaugée de 5,0 L et on a complété au trait de jauge à l'eau distillée. Soit M la solution obtenue.

### 3. Calculer la concentration molaire CM en phosphore P dans cette solution M.

Fabrication de la solution S d'engrais :

- Peser avec précision une masse d'engrais  $m = 2,5$  g.
- Transvaser sans perte dans une fiole jaugée de volume  $V_p = 100$  mL.
- Compléter au trait de jauge à l'eau distillée.
- Diluer 10 fois la solution obtenue afin d'obtenir 50 mL de solution S.

### 4. Quelle est la masse d'engrais par litre de solution S ?

Préparation d'une échelle de teintes :

Préparer 5 tubes à essai numérotés de 0 à 4 et un tube noté X. Remplir à la burette les tubes de la façon suivante :

Tube	0	1	2	3	4	X
$V_{eau}$ (mL)	7,5	7	6,5	5,5	5	6,5
$V_M$ (mL)	0	0,5	1	2	2,5	0
$C_i$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_X$

- Dans le tube X ajouter 1 mL de solution S.
- Dans chaque tube ajouter à la pipette graduée 2,5 mL de réactif R.

### 5. A quoi sert le tube 0 ? Justifier.

### 6. Exprimer et calculer les concentrations molaires $C_i$ en phosphore des solutions étalons de l'échelle de teintes.

Mesure au spectrophotomètre : Régler le spectrophotomètre à 470 nm. Mesurer les absorbances des 6 tubes et remplir un tableau de résultats.

Exploitation : Tracer la droite moyenne  $A = f(C_i)$ .

7. Déterminer la concentration molaire  $C_X$  en phosphore de la solution X.
8. A partir de la concentration  $C_x$ , calculer la concentration molaire  $C_s$  en phosphore de la solution d'engrais S.
9. Quelle est la quantité de matière de phosphore contenue dans 100 kg d'engrais ?
10. Calculer la masse de  $P_2O_5$  correspondante à cette quantité de matière de Phosphore.
11. Comparer votre résultat aux indications données par le fabricant. Evaluer l'écart relatif entre ces deux valeurs.

Données : Masses molaires atomiques en g/mol. P : 31.0 O : 16.0 K : 39.1 H : 1.0

On réalise l'étude d'un engrais solide portant comme indications : engrais NPK 17.17.17

17 % d'azote total ; 17 % d'anhydride phosphorique  $P_2O_5$  ; 17 % d'oxyde de potasse  $K_2O$ .

1. Donner les expressions littérales permettant de déterminer les pourcentages massiques en phosphore et en potassium de cet engrais.

Les nitrates s'accumulent dans notre environnement. Dans l'organisme ils peuvent être transformés en nitrites  $NO_2^-$  qui peuvent entraîner la formation de nitrosamines cancérigènes.

2. Ecrire la demi-équation électronique de transformation des ions nitrate en ions nitrite en milieu acide.

L'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  peut être obtenu par combustion du phosphore dans le dioxygène : il se forme le décaoxyde de tétraphosphore, dont l'hydratation donne l'acide orthophosphorique.

3. Ecrire et équilibrer les équations de ces deux réactions.

Cet acide est obtenu industriellement par action de l'acide sulfurique sur le phosphate de calcium.

4. Ecrire et équilibrer l'équation de cette réaction.

Dosages des nitrates dans un engrais :

Principe du dosage : il s'agit d'un dosage retour.

On porte à ébullition en milieu acide, une masse connue d'engrais en présence d'une quantité connue et en excès d'ion  $Fe^{2+}$ . Une partie de ces ions est oxydée en ion  $Fe^{3+}$  tandis que les ions nitrate sont réduits en monoxyde d'azote.

5. Ecrire les deux demi-équations puis le bilan de cette réaction.

Les ions  $Fe^{2+}$  restants sont ensuite dosés par une solution de dichromate de potassium de concentration  $C_3$ .

6. Ecrire les deux demi-équations puis le bilan de cette réaction.

Préparation de la solution d'engrais :

l'engrais commercial se présente sous la forme de granulés. On pèse 1,25 g de granulés. on les écrase au mortier et on dissout la poudre obtenue dans 100 mL d'eau. Soit  $V_0$  le volume de cette solution.

Préparation de la solution de  $Fe^{2+}$ :

On pèse avec précision 7,845 g de sel de Mohr ( $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) qu'on dissout dans 100 mL d'eau acidifiée par  $H_2SO_4$ .

7. Calculer la concentration  $C_2$  des ions  $Fe^{2+}$  de la solution ainsi préparée.

Dosage des nitrates :

Dans un becher on verse :  $V_1 = 10$  mL de la solution d'engrais ;  $V_2 = 10$  mL de la solution de sel de Mohr ; 15 mL d'acide sulfurique dilué.

On chauffe le becher et on maintient à une ébullition une dizaine de minutes. On refroidit ensuite, on ajoute un peu d'eau, quelques gouttes d'indicateur et on dose les ions  $Fe^{2+}$  en excès par la solution de dichromate de potassium de concentration  $C_3 = 1/60$  mol/L. Le volume  $V_3$  de dichromate versé est  $V_3 = 7,4$  mL

8. Montrer que la masse d'azote (m) contenue dans la solution préparée, sous forme de nitrate est :  $m = 14/3 (C_2V_2 - 6C_3V_3)V_0/V_1 \cdot 10^{-3}$  si les volumes sont exprimés en mL.

9. Calculer le pourcentage d'azote sous forme de nitrate dans cet engrais.

H : 1 ; O : 16 ; N : 14 ; K : 39,1 ; S : 32 ; P : 31 ; Fe : 55,85 g/mol

corrige Expressions littérales permettant de déterminer les pourcentages massiques en phosphore et en potassium de cet engrais :

17 % d'anhydride phosphorique  $P_2O_5$  d'où : % massique P =  $17 \cdot 2M(P) / M(P_2O_5)$  avec M : masse molaire (g/mol)

17 % d'oxyde de potasse  $K_2O$  d'où : % massique K =  $17 \cdot 2M(K) / M(K_2O)$

Les nitrates s'accumulent dans notre environnement. Dans l'organisme ils peuvent être transformés en nitrites  $NO_2^-$  qui peuvent entraîner la formation de nitrosamines cancérigènes.

Demi-équation électronique de transformation des ions nitrate en ions nitrite en milieu acide :

$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O$  réduction de l'ion nitrate.

L'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  peut être obtenu par combustion du phosphore dans le dioxygène : il se forme le décaoxyde de tétraphosphore, dont l'hydratation donne l'acide orthophosphorique.

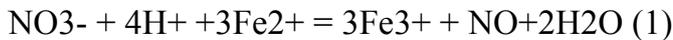
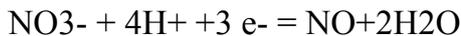
Equations de ces deux réactions :

$4P + 5O_2 = P_4O_{10}$ .

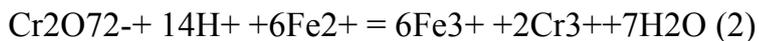
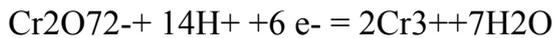
$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$

Cet acide est obtenu industriellement par action de l'acide sulfurique sur le phosphate de calcium.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4$  Une partie de ces ions est oxydée en ions  $\text{Fe}^{3+}$  tandis que les ions nitrate sont réduits en monoxyde d'azote :



Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  restants sont ensuite dosés par une solution de dichromate de potassium :



concentration  $C_2$  des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution ainsi préparée :  $M(\text{ sel de Mohr}) = 391,85 \text{ g/mol}$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = m/M = 7,845 / 391,85 = 0,02 \text{ mol dans } 0,1 \text{ L soit } C_2 = 0,2 \text{ mol/L.}$$

masse d'azote (m) contenue dans la solution préparée :

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = V_3 C_3 \text{ d'où } n(\text{Fe}^{2+}) \text{ excès} = 6 V_3 C_3 \text{ d'après les coefficients de (2)}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) \text{ total} = V_2 C_2 ; n(\text{Fe}^{2+}) \text{ réagit} = V_2 C_2 - 6 V_3 C_3 ;$$

$$n(\text{NO}_3^-) = 1/3 n(\text{Fe}^{2+}) \text{ réagit d'après les coefficients de (1)}$$

$$\text{masse d'azote : } n(\text{NO}_3^-) * 14 = 14 / 3 (V_2 C_2 - 6 V_3 C_3) = 4,67 (V_2 C_2 - 6 V_3 C_3)$$

$$m(\text{azote}) = 4,67 (10 * 0,2 - 6 * 7,4 * 0,01) 10^{-3} = 7,26 10^{-3} \text{ g dans } 10 \text{ mL de la solution d'engrais}$$

$$\text{soit } 7,26 10^{-2} \text{ dans } 100 \text{ mL ou dans } 1,25 \text{ g d'engrais ou } 7,26/1,25 = 5,8 \text{ \%}.$$