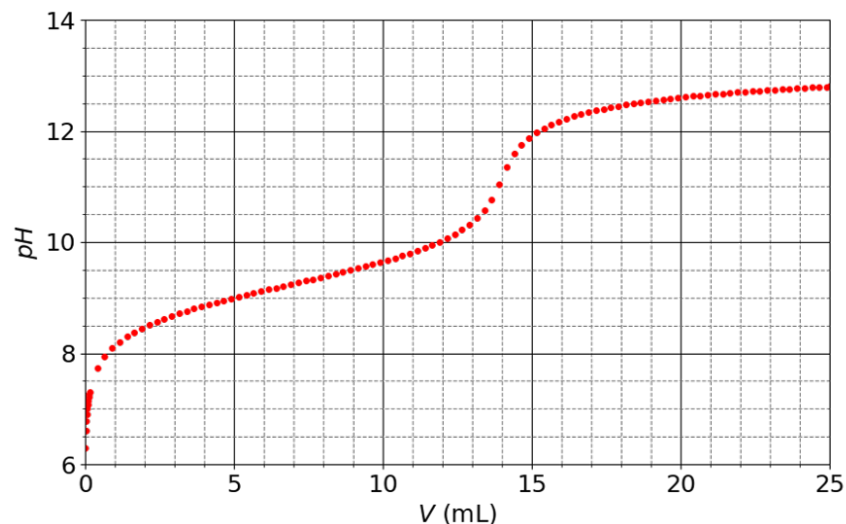


Teneur en azote d'un engrais

L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(s)$. Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse de l'élément azote N est de 34 %. Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium NH_4^+ présents dans l'engrais en introduisant dans un bécher $V_1 = 10,0$ mL d'une solution préparée en dissolvant 6,00 g d'engrais dans une fiole jaugée de $V_0 = 250$ mL. Cette solution est dosée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}(s)$ de concentration $c = 0,200$ mol·L⁻¹.



Donnée : masse molaire de l'azote $M_N = 14,0$ g·mol⁻¹

- 1) Le nitrate d'ammonium se dissout totalement dans l'eau. Écrire la réaction de dissolution correspondante.
- 2) L'ion ammonium NH_4^+ est-il un acide ou une base ? Justifier la réponse.
- 3) Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.
- 4) La figure ci-après représente la courbe pH en fonction du volume V de soude ajouté. Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées ce point.
- 5) Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
- 6) Déterminer la quantité de nitrate d'ammonium présente dans le bécher utilisé pour le titrage.

7) Déterminer graphiquement le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

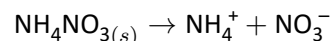
8) Déterminer par le calcul le pH du bécher avant le début du titrage ($V = 0$ mL) et au moment de l'équivalence.

9) Calculer la masse d'azote (arrondie au gramme près) présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes ?



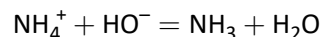
Correction

1) Réaction :



2) C'est l'acide du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Il ne peut pas être une base car pour cela l'atome d'azote devrait capter un ion H^+ , ce qui est impossible car il ne possède pas de doublet non liant.

3) Réaction de titrage :



4) On peut tracer la dérivée ou la dérivée seconde. On regarde quand est-ce que la dérivée est maximale, ou quand est-ce que la dérivée seconde passe par 0. Graphiquement, on trouve :

$$V_e = 14 \text{ mL} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 11,1$$

5) À l'équivalence, les réactifs de la réaction de titrage sont dans les proportions stœchiométriques. La réaction de titrage étant supposée totale, ces espèces chimiques sont absentes du milieu réactionnel. Il reste donc : NO_3^- , Na^+ , NH_3 et H_2O .

6) À l'équivalence :

$$n_{\text{NH}_4^+} = cV_e$$

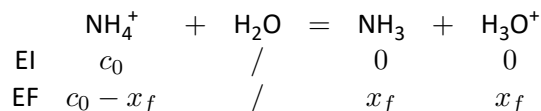
Or, la quantité d'ion ammonium dans le bécher est égale à la quantité de nitrate d'ammonium dans le bécher :

$$n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \Rightarrow n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^{\text{bécher}} = cV_e = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

7) On utilise le fait que $\text{pH} = \text{p}K_a$ à la demi-équivalence.

$$\text{p}K_a = 9,25$$

8) Dans l'état initial, NH_4^+ , NO_3^- et H_2O sont présents. La seule réaction acido-basique possible est :



La constante d'équilibre de la réaction vaut :

$$K = 10^{-9,25}$$

La concentration initiale vaut :

$$c_0 = \frac{n_{\text{NH}_4^+}}{V_1} = 0,28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

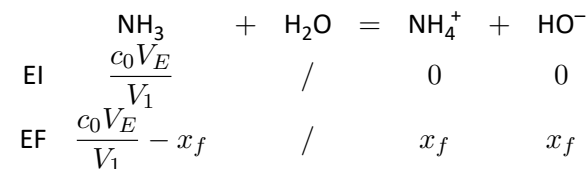
On écrit la LAM et on se place dans l'hypothèse d'une réaction peu avancée :

$$K = \frac{x_f^2}{(c_0 - x_f) C^\circ} \simeq \frac{x_f^2}{c_0 C^\circ} \Rightarrow x_f = \sqrt{K c_0 C^\circ} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On en déduit :

$$\text{pH}(V = 0) = 4,9$$

À l'équivalence, NO_3^- , Na^+ , NH_3 et H_2O sont présents. La seule réaction acido-basique possible est :



La constante d'équilibre de la réaction vaut :

$$K = 10^{9,25-14} = 10^{-4,75}$$

La concentration initiale vaut $\frac{c_0 V_E}{V_1}$ puisqu'il faut prendre en compte la dilution du titrage. On écrit la LAM et on se place dans l'hypothèse d'une réaction peu avancée :

$$K \simeq \frac{x_f^2}{\frac{c_0 V_E}{V_1} C^\circ} \Rightarrow x_f = \sqrt{K \frac{c_0 V_E}{V_1} C^\circ} = 2,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On en déduit :

$$\text{pOH} = 2,6 \Rightarrow \text{pH}(V = V_E) = 11,4$$

C'est approximativement cohérent avec la lecture graphique.

9) On repart du résultat de la question 6. Le bécher ne contenait que 10 des 250 mL de la fiole. Donc :

$$n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^{\text{fiole}} = 25 \times n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^{\text{bécher}} = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Or, pour chaque mole de NH_4NO_3 il y a 2 moles de N. Donc :

$$n_{\text{N}}^{\text{fiole}} = 2 \times n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^{\text{fiole}} = 0,14 \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{N}}^{\text{fiole}} = M_{\text{N}} \times n_{\text{N}}^{\text{fiole}} \simeq 2,0 \text{ g}$$

Cela correspond à $1/3 = 33,3\%$ de la masse d'engrais introduite. On est proche de la valeur indiquée par le vendeur.