

Dosages du phosphore et de l'azote dans un engrais NPK

MANIPULATION N° 1 DOSAGE DU PHOSPHORE DANS UN ENGRAIS PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE

Attention quelques questions sont posées de ci de là au fur et à mesure que l'énoncé progresse... Que cela ne vous traumatise pas, priorité à la manipulation ! (Bon... on est obligé d'y répondre si l'on veut conclure de façon cohérente...)

INTRODUCTION

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 est apporté sous forme de nitrate, ammonium, ammoniac ou urée. Le potassium est apporté sous forme d'ions K^+ . Le phosphore est apporté sous forme de phosphate, hydrogénophosphate, etc..

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

- N : c'est la masse d'azote en kg contenu dans 100 kg d'engrais ;
- P : c'est la masse de P₂O₅ (oxyde de phosphore) en kg qui contiendrait la même masse de phosphore que 100 kg d'engrais ;
- K : c'est la masse de K₂O (oxyde de potassium) en kg qui contiendrait la même masse de potassium que 100 kg d'engrais.

Exemple : on lit sur un emballage : NPK : 15-15-15 soit 15 kg d'azote, 15 kg de P₂O₅, 15 kg de K₂O.

Nous nous proposons de déterminer le titre en P₂O₅ 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.

QUELQUES QUESTIONS DE BASE SUR LA SPECTROPHOTOMETRIE

1. Définir l'absorbance notée A.

2. Dans certaines conditions, l'absorbance des solutions suit la loi de Beer-Lambert :

- *Enoncer cette loi par une phrase.*
- *Donner son expression mathématique en explicitant les notations des grandeurs*

utilisées.

- *Quelles sont les conditions de validité de cette loi (en citer au moins trois) ?*

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 ⁻¹)	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

Manipulation n°2 : dosages des ions nitrate dans un engrais (le même que pour la manipulation n°1)

I – L'ion nitrate, présentation

L'ion nitrate 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 qu'il contient) ;
- 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 : l'ion nitrate est réduit à l'ébullition en milieu acide (sulfurique) par une solution d'ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ en excès. L'excès de Fe^{2+} est dosé en retour par une solution S_3 de dichromate de potassium de concentration $\text{c}_3 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur d'oxydoréduction (l'orthophénantroline ferreuse ou ferroïne)

- On prépare 250 mL d'une solution S_1 d'engrais contenant environ 2 g d'engrais exactement pesés.
- On va vérifier la concentration de la solution S_2 de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (sel de Mohr) car l'ion Fe^{2+} n'est pas stable en solution aqueuse et a tendance à s'oxyder en ion Fe^{3+} .
 - o On mélange 10 mL de S_2 , 60 mL d'eau distillée, 10 mL d'acide sulfurique concentrée et une dizaine de gouttes de ferroïne.
 - o Par l'intermédiaire de la burette, on ajoute petit à petit la solution S_3 jusqu'au virage de l'indicateur. (un des groupes pourra démarrer avant les autres un dosage grossier afin d'avoir un idée de la zone d'équivalence du dosage)
- Réaction entre les ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et les ions $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ de la solution d'engrais :
 - o Mélanger dans un erlenmeyer 20,0 mL de S_1 , 20,0 mL de S_2 et 20 mL d'acide sulfurique concentré ;
 - o porter à ébullition légère (sur plaque chauffante) pendant environ 5 minutes ;
- Dosage des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ en excès et résultat final :
 - o Refroidir le mélange précédent, y ajouter 40 mL d'eau distillée et une dizaine de gouttes de ferroïne ;
 - o Doser à l'aide de S_3 (ici aussi, un des groupes pourra démarrer avant les autres un dosage grossier afin d'avoir un idée de la zone d'équivalence du dosage)

III- Calculs

- Déterminer la quantité de matière de nitrate dans la masse m d'engrais prélevée pour la réalisation de la solution S_1 .
- En déduire la masse d'azote N dans 100 g d'engrais. Comparer avec l'étiquette.

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

Fe²⁺ en excès par la solution de dichromate de potassium de concentration C₃ = 1/60 mol/L. Le volume V₃ de dichromate versé est V₃ = 7,4 mL

8. Montrer que la masse d'azote (m) contenue dans la solution préparée, sous forme de nitrate est : $m = \frac{14}{3} (C_2V_2 - 6C_3V_3) \frac{V_0}{V_1} 10^{-3}$ 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 P₂O₅ d'où : % massique P = $17 \cdot \frac{2M(P)}{M(P_2O_5)}$ avec M : masse molaire (g/mol)

17 % d'oxyde de potasse K₂O d'où : % massique K = $17 \cdot \frac{2M(K)}{M(K_2O)}$

Les nitrates s'accumulent dans notre environnement. Dans l'organisme ils peuvent être transformés en nitrites NO₂⁻ qui peuvent entraîner la formation de nitrosamines cancérigènes.

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

NO₃⁻ + 2H⁺ + 2e⁻ = NO₂⁻ + H₂O réduction de l'ion nitrate.

L'acide orthophosphorique H₃PO₄ peut être obtenu par combustion du phosphore dans le dioxygène : il se forme le tétraoxyde de tétraphosphore, dont l'hydratation donne l'acide orthophosphorique.

Equations de ces deux réactions :

4P + 5O₂ = P₄O₁₀.

P₄O₁₀ + 6H₂O = 4H₃PO₄

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

Ca₃(PO₄)₂ + 3H₂SO₄ = 2H₃PO₄ + 3CaSO₄ Une partie de ces ions est oxydée en ions Fe³⁺ tandis que les ions nitrate sont réduits en monoxyde d'azote :

3Fe²⁺ = 3Fe³⁺ + 3 e⁻.

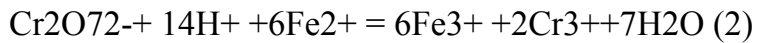
NO₃⁻ + 4H⁺ + 3 e⁻ = NO + 2H₂O

NO₃⁻ + 4H⁺ + 3Fe²⁺ = 3Fe³⁺ + NO + 2H₂O (1)

Les ions Fe²⁺ restants sont ensuite dosés par une solution de dichromate de potassium :

6Fe²⁺ = 6Fe³⁺ + 6 e⁻.

Cr₂O₇²⁻ + 14H⁺ + 6 e⁻ = 2Cr³⁺ + 7H₂O



concentration C_2 des ions 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 :

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

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

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

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

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

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