Exercice 1 : Détermination de la teneur en élément azote d'un engrais (6,5 points)

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 (NH4NO3 (s)). Sur le sac, on peut lire « pourcentage en masse de l'élément azote N 34,4% ».

Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium NH_4^+ présents dans l'engrais à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na⁺_(ao) + HO⁻_(ao)).

Données:

Couples acide/base:

 $NH_{4}^{+}_{(aq)} / NH_{3(aq)}$

 $H_2O_{(l)}$ / $HO_{(aq)}$ Produit ionique de l'eau : $K_e = 1.0 \times 10^{-14}$ dans les conditions de l'expérience. Masse molaire en g.mol⁻¹ : Azote N : 14 ; Oxygène O : 16 ; Hydrogène H : 1

Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau, sa dissolution dans l'eau est totale selon la réaction :

$$NH_4NO_{3(s)} = NH_4^+_{(aq)} + NO_{3(aq)}^-$$

1. Étude de la réaction de titrage

L'équation support du titrage est :

$$NH_4^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

- 1.1 L'ion ammonium NH₄+(aq) est-il un acide ou une base selon Brönsted ? Justifier la réponse.
- 1.2 On introduit dans un bécher un volume v = 20.0 mL d'une solution contenant des ions ammonium à la concentration molaire apportée C = 0,15 mol.L-1 et un volume v₁ = 10,0 mL de solution d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire apportée $C_1 = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de la solution obtenue est 9,2.
 - 1.2.1 Compléter, sans valeur numérique, le tableau d'avancement se trouvant en annexe, page 11, à rendre avec la copie.
 - 1.2.2 Calculer les quantités de matière des réactifs initialement introduites dans le bécher.
 - 1.2.3 À partir de la mesure du pH, déterminer la quantité en ions hydroxyde à l'état final. Montrer que l'avancement final de la réaction x_f vaut 1.5×10^{-3} mol.
 - 1.2.4 Calculer la valeur de l'avancement maximal de la réaction x_{max} .
 - 1.2.5 Que peut-on dire de la transformation?

2. Titrage pH-métrique

Une solution d'engrais S est obtenue en dissolvant m = 6,0 g d'engrais dans une fiole jaugée de volume V = 250 mL. On prépare ensuite les deux béchers B_1 et B_2 suivants :

Bécher	B ₁	B ₂
Volume de S (mL)	10	10
Volume d'eau déminéralisée (mL)	0	290
Volume total de la solution (mL)	10	300

Les solutions contenues dans ces béchers sont titrées par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$) à la concentration molaire apportée $C_B = 0,20$ mol.L⁻¹. On obtient les courbes pH = $f(V_B)$ se trouvant **en annexe** à **rendre avec la copie**.

- 2.1 Schématiser et légender le montage permettant de réaliser un titrage pH-métrique.
- 2.2. Détermination du point équivalent.
 - 2.2.1 Parmi les deux courbes se trouvant en annexe, quelle est celle qui permet de déterminer les coordonnées du point d'équivalence avec le plus de précision ? Justifier le choix de la courbe.
 - 2.2.2 Déterminer graphiquement les coordonnées du point équivalent sur la courbe choisie.
 - 2.2.3 L'ajout d'eau déminéralisée a-t-il une influence sur le volume versé à l'équivalence ? Expliquer.
- 2.3 Quelle autre méthode, plus précise, peut-on utiliser pour déterminer le point d'équivalence ?

3. Détermination du pourcentage massique en élément azote dans l'engrais.

- 3.1 Définir l'équivalence d'un dosage.
- 3.2 Quelles sont les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
- 3.3 En vous aidant, éventuellement, d'un tableau descriptif de l'évolution de la réaction, déterminer la relation entre la quantité de matière d'ions ammonium dosés n₀(NH₄⁺) et la quantité d'ions hydroxyde versés à l'équivalence n_e(HO⁻).
- 3.4 En déduire la valeur de n₀(NH₄⁺).

- 3.5 Quelle quantité de matière d'ions ammonium n(NH₄⁺) a-t-on dans la fiole jaugée de 250 mL ? En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.
- 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.
- 3.7 Le pourcentage massique en élément azote est le rapport entre la masse d'azote présente dans l'échantillon et la masse de l'échantillon. Calculer le pourcentage massique en azote de l'échantillon. Le comparer à celui fourni par le fabricant et conclure.

Exercice I : Annexe à rendre avec la copie Question 1.2.1

Équation chimique		$NH_4^+_{(aq)} + HO_{(aq)}^- = NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$	
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière	
État initial	0		
État au cours de la transformation	x		
État final si la transformation est totale	X _{max}		
État final réel	X _f		

Question 2.3 $pH = f(V_B)$

