
53^{èmes} Olympiades internationales de la chimie

TP de préparation – Chimie minérale

TP M2 : Formulation d'un engrais

Rappel des règles de sécurité

Le port de la *blouse* est obligatoire pendant toute la durée de présence au laboratoire, ainsi que celui de *lunettes de sécurité*, même si vous possédez des verres de correction. Les lentilles de contact ne sont pas autorisées au laboratoire. Les cheveux doivent être attachés.

Vous ne recevrez qu'un seul avertissement en cas de non-respect de ces règles élémentaires et serez ensuite expulsé du laboratoire si vous réitérez une de ces fautes.

Le port de gants est obligatoire pour la manipulation des espèces chimiques corrosives utilisées dans ce TP.

ATTENTION : porter des gants dans des situations inappropriées peut être plus dangereux que de ne pas en porter...

But de la manipulation

Les engrais contiennent trois éléments essentiels, qui ne sont pas directement disponibles dans les sols : ce sont des composés solubles d'azote, de phosphore et de potassium. Un label du type N-P-K (par exemple 15-30-15) est présent sur les boîtes d'engrais, qui renseigne sur les pourcentages massiques respectifs d'azote (15 % ici), de phosphore (30 % ramené à P_2O_5) et de potassium (15 % ramené à K_2O).



Le but de ce TP est de doser un engrais commercial, afin de déterminer sa composition en nitrates (apportés sous forme de nitrate d'ammonium), en phosphates (apportés sous forme d'hydrogénophosphate d'ammonium), ainsi qu'en ion potassium (apportés sous forme de chlorure de potassium).

Préambule

On trouvera en annexe les données de sécurité relatives à chacun des produits employés. On portera une attention toute particulière à ces données.

Les réactifs utilisés sont flaconnés et éventuellement pré-pesés, comme dans les conditions du concours international.

L'évaluation porte sur vos qualités de manipulateur (le rendement de votre synthèse, la précision de vos dosages) et **la manière avec laquelle vous respecterez les mesures de sécurité élémentaires**. Si aucune valeur n'est reportée dans les cases *valeur retenue*, aucun point ne vous sera attribué.

Quelques questions théoriques sont posées en complément, mais leur poids dans le barème de notation est relativement faible. Les résultats et les réponses aux questions seront consignés sur la feuille de rédaction jointe, dans les cadres prévus à cet effet.

Vous êtes entièrement responsables de la gestion de votre temps de travail.

Mode opératoire

Avant l'épreuve, on a procédé à la préparation d'une solution aqueuse de l'engrais dont on doit déterminer la composition. Pour cela, on a dissous 65,00 g de cet engrais dans de l'eau distillée pour obtenir un volume total de 6,500 L. Vous disposez donc de 200 mL d'une solution S_0 d'engrais de concentration massique $10,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

I) Détermination de la quantité d'ions nitrate

La détermination des ions nitrate proposée est fondée sur les propriétés oxydantes en milieu très acide des ions nitrate. On va effectuer un dosage en retour par manganimétrie de la solution contenant les ions nitrate. Les solutions de permanganate de potassium n'étant pas stables dans le temps, on procède au préalable à un étalonnage.

A. Étalonage de la solution de permanganate de potassium

- 1) Peser précisément une masse m_{Mohr} de sel de MOHR voisine de 400 mg. Reporter cette masse dans le compte-rendu et la faire signer par un examinateur.
- 2) Introduire quantitativement la masse m_{Mohr} de sel de Mohr dans un erlenmeyer de 100 mL et ajouter environ 15 mL d'eau distillée. Ajouter environ 1 mL d'acide sulfurique concentré (à $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
- 3) Titrer le contenu de l'erlenmeyer par la solution de permanganate de potassium de concentration voisine de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à persistance d'une couleur violette.
- 4) Noter le volume final lu sur la burette.
- 5) Recommencer le titrage jusqu'à obtention d'au moins deux valeurs concordantes.

B. Titration de la solution d'engrais

- 1) Peser précisément une masse m_{Mohr} de sel de MOHR voisine de 400 mg. Reporter cette masse dans le compte-rendu et la faire signer par un examinateur.
- 2) Introduire dans un erlenmeyer de 100 mL une prise d'essai de 10,00 mL de la solution S_0 . Ajouter environ 15 mL d'acide sulfurique concentré (à $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Transvaser quantitativement à l'aide de 10 mL d'eau (au maximum) la masse de sel de MOHR prélevée.
- 3) Introduire un barreau aimanté et porter le mélange à ébullition sous agitation pendant 5 minutes.
- 4) Laisser refroidir l'erlenmeyer à l'air puis sous un filet d'eau du robinet.
- 5) Titrer le contenu de l'erlenmeyer par la solution de permanganate de potassium de concentration voisine de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à persistance d'une couleur violette.
- 6) Noter le volume final lu sur la burette.
- 7) Recommencer le titrage jusqu'à obtention d'au moins deux valeurs concordantes.

II) Détermination de la quantité d'ions phosphate

Pour doser les ions phosphate présents dans la solution aqueuse d'engrais, on procédera à un dosage gravimétrique basé sur la précipitation quantitative du phosphate de magnésium et d'ammonium (struvite), de formule $(\text{NH}_4)\text{Mg}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- 1) Introduire une prise d'essai de 50,00 mL de la solution S_0 dans un bécher de 250 mL.
- 2) Dissoudre environ 1,5 g de sulfate de magnésium heptahydrate dans le bécher contenant la prise d'essai de S_0 . Ajouter sous hotte 10 mL de solution d'ammoniac concentrée, puis agiter manuellement avec précaution. Vérifier que le pH de la solution est supérieur ou égal à 12. *Dans le cas contraire, ajouter de la solution d'ammoniac concentré jusqu'à atteindre un pH supérieur ou égal à 12.*
- 3) Collecter le solide obtenu dans un entonnoir BÜCHNER garni d'un papier filtre et le laver trois fois à l'eau distillée glacée. Laisser sécher sous flux d'air quelques minutes, puis laver le solide deux fois à l'aide d'éthanol glacé.
- 4) Essorer efficacement le solide et le collecter dans une boîte de PETRI préalablement tarée (noter la tare dans le compte-rendu) portant vos initiales.
- 5) Laisser sécher la struvite obtenue à l'étuve et peser à masse constante. Noter dans le compte-rendu la masse obtenue.

III) Détermination de la quantité d'ions potassium

Les ions chlorure étant apportés uniquement sous forme de chlorure de potassium (KCl), seule source de potassium dans l'engrais utilisé, la détermination de la quantité d'ions potassium se fera en titrant les ions chlorure de l'engrais.

Les titrages classiques des ions chlorure sont fondés sur des méthodes argentimétriques. Néanmoins, les méthodes de MOHR ou de FAJANS ne peuvent être utilisées ici car elles nécessitent un milieu respectivement neutre et basique. À de tels pH, le phosphate d'argent précipite et perturbe le dosage. On a donc choisi une méthode applicable en milieu acide : celle de CHARPENTIER-VOLHARD.

Au préalable, on propose un étalonnage de la solution de nitrate d'argent à l'aide d'une solution de thiocyanate de potassium de concentration connue et voisine de $0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (la concentration exacte sera indiquée dans la salle).

A. Étalonnage par conductimétrie de la solution de nitrate d'argent

- 1) Introduire une prise d'essai de 10,00 mL de la solution de nitrate d'argent à environ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un bécher de 150 mL. Ajouter 50,00 mL d'eau distillée.
- 2) Introduire un barreau aimanté et installer la cellule de conductimétrie.
- 3) Allumer le conductimètre et reporter la valeur de la conductivité dans le tableau du Compte-rendu.
- 4) Ajouter, à l'aide d'une burette graduée, environ 1 mL de solution de thiocyanate de potassium de concentration voisine de $0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Noter le volume ajouté et la valeur de la conductivité dans le tableau du Compte-rendu. Procéder de même (ajouts par pas de 1 mL) jusqu'à un volume total de 20 mL versés.

B. Titrage de la solution d'engrais

- 1) Introduire dans un erlenmeyer de 100 mL une prise d'essai de 10,00 mL de la solution S_0 , puis ajouter environ 2 mL d'acide sulfurique concentré (à $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
- 2) Ajouter 20,00 mL de solution de nitrate d'argent à environ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On observe l'apparition d'un précipité blanc. Laisser décanter le précipité pendant deux minutes, puis ajouter environ 5 mL de dichlorométhane (disponible sous hotte).
- 3) Ajouter au contenu de l'erlenmeyer 1 mL de solution d'alun ferrique ammoniacal $((\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O})$ de concentration voisine de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 4) Titrer le contenu de l'erlenmeyer par la solution de thiocyanate de potassium de concentration voisine de $0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à persistance d'une couleur rouge sang (due à la présence du complexe $\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$).
- 5) Noter le volume final lu sur la burette.
- 6) Recommencer le titrage jusqu'à obtention d'au moins deux valeurs concordantes.

Compte-rendu

I) Détermination de la quantité d'ions nitrate

A. Étalonnage de la solution de permanganate de potassium

Repère retenu pour le zéro :

Signature :

Essai	Masse m_{MOHR} prélevée (mg)	Signature	Valeur initialement lue sur la burette (mL)	Signature (si différent de 0)	Valeur finale lue sur la burette (mL)	Signature	Rapport V/m (en mL·mg ⁻¹)
1							
2							
3							

Rapport (Volume de fin de titrage/ m_{KHP}) retenu : $\frac{V_{\text{Et},1}}{m_{\text{Mohr}}} =$ mL·mg⁻¹

Justification si la valeur retenue n'est pas la valeur moyenne :

B. Titrage de la solution d'engrais

Repère retenu pour le zéro :

Signature :

Essai	Masse m_{MOHR} prélevée (mg)	Signature	Valeur initialement lue sur la burette (mL)	Signature (si différent de 0)	Valeur finale lue sur la burette (mL)	Signature	Concentration calculée en ions nitrate (mol·L ⁻¹)
1							
2							
3							

Justification si la valeur retenue n'est pas la valeur moyenne :

II) Détermination de la quantité d'ions phosphate

Essai	Tare de la coupelle (g)	Signature	Masse mesurée avec le produit (g)	Signature
1				

III) Détermination de la quantité d'ions potassium

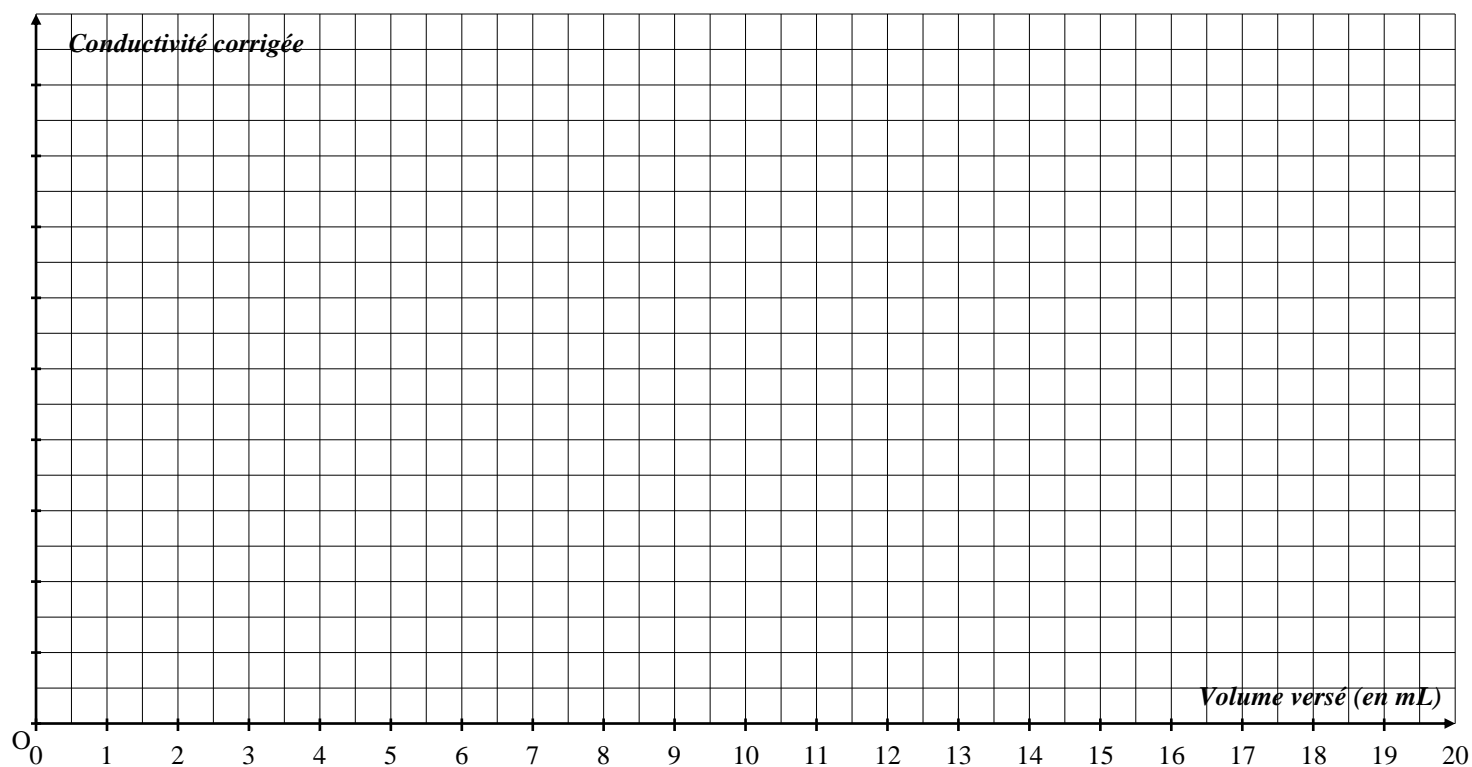
A. Étalonnage par conductimétrie de la solution de nitrate d'argent

V / mL	0							
Conductivité								
Conductivité corrigée								

V / mL								
Conductivité								
Conductivité corrigée								

V / mL								
Conductivité								
Conductivité corrigée								

Une feuille quadrillée est disponible page suivante. On se reportera à la question 4 page 9 pour la définition de la conductivité corrigée.



Volume de fin de titrage retenu : $V_{Et,2} =$ mL

B. Titrage de la solution d'engrais

Repère retenu pour le zéro :

Signature :

Essai	Valeur initialement lue sur la burette (mL)	Signature (si différent de 0)	Valeur finale lue sur la burette (mL)	Signature
1				
2				
3				

Volume de fin de titrage retenu : $V =$ mL

Justification si la valeur retenue n'est pas la valeur moyenne :

Questions théoriques

I) Détermination de la quantité d'ions nitrate

A. *Étalonnage de la solution de permanganate de potassium*

- 1) Écrire l'équation de la réaction de titrage et déterminer la concentration de la solution de permanganate de potassium utilisée.

B. *Titration de la solution d'engrais*

- 2) Écrire l'équation de la réaction de titrage et déterminer la concentration en ions nitrate dans la solution d'engrais S_0 .

II) Détermination de la quantité d'ions phosphate

- 3) Déterminer la concentration en ions phosphate dans la solution d'engrais S_0 .

III) Détermination de la quantité d'ions potassium

A. Étalonnage de la solution de nitrate d'argent

- 4) Écrire l'équation de la réaction de titrage. Justifier alors l'allure de la courbe de conductivité corrigée : $\sigma_{corr} = \sigma \frac{V+V_0}{V_0}$ (où σ_{corr} désigne la conductivité corrigée, σ la conductivité mesurée, V le volume de réactif titrant versé et V_0 le volume initial de la solution avant ajout de réactif titrant) en fonction du volume V de réactif titrant versé. **Reporter les valeurs de conductivité corrigée dans le tableau et sur le graphe de la partie Compte-rendu.**

- 5) Déterminer la concentration de la solution de nitrate d'argent utilisée.

B. Titrage de la solution d'engrais

- 6) À quoi sert l'ajout de dichlorométhane ? Cet ajout serait-il nécessaire pour un dosage sur le même principe des ions iodure ?

- 7) Écrire les équations des réactions ayant lieu avant et au cours du titrage (réaction de titrage et explication du changement de couleur à la fin du titrage).

- 8) Déterminer la concentration en ions chlorure, puis potassium dans la solution d'engrais S_0 .

Données numériques

Élément	H	C	N	O	Mg	P	Cl	K	Fe
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0	24,3	31,0	35,5	39,1	55,8

Struvite $((\text{NH}_4)\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O})$: $M = 245,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Sel de MOHR $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$: $M = 392,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dichlorométhane : $d = 1,33$

Constante de complexation : $\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ $\log \beta = 2,0$

Précipité	AgCl	AgI	AgSCN
$\text{p}K_s$	9,8	16,1	12,0

Ion	Ag^+	NO_3^-	K^+	SCN^-
$\lambda^0 / \text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (à 25 °C)	6,2	7,1	7,3	6,6

Couple redox	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$
E° / V (à 25 °C)	0,96	0,77	1,51

Sécurité

- Solution de permanganate de potassium : **Danger** H411 ; P273.
- Acide sulfurique concentré : **Danger (corrosif)** H290, H314 ; P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338.
- Solution d'ammoniac concentrée : **Danger (toxique pour l'environnement aquatique)** H302, H314, H335, H400 ; P273, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338, P391.
- Nitrate d'argent : **Attention (toxique pour l'environnement aquatique)** H315, H319, H410 ; P273, P305+P351+P338, P501.
- Thiocyanate de potassium : **Attention** H302, H312, H332, H412 ; P273, P280.
- Sel de MOHR : **Attention** H315, H319, H335 ; P261, P305+P351+P338.
- Sulfate de magnésium heptahydrate : pas d'étiquetage spécifique.
- Alun ferrique ammoniacal : **Attention** H315, H319 ; P305+P351+P338.
- Dichlorométhane : **Danger (potentiellement cancérigène, toxique par inhalation)** H315, H319, H335, H336, H351, H373 ; P261, P281, P305+P351+P338.
- Éthanol : **Danger (facilement inflammable)** H225, H329 ; P210, P280, P305+P351+P338, P337+P313, P403+P235.

Matériel

Par poste

Déjà présent sur chaque paillasse

- 1 pissette d'eau distillée
- 1 agitateur magnétique chauffant
- 1 bécher poubelle
- 2 burettes de 25 mL
- Papier pH

Sur les chariots

- 1 baguette en verre
- 1 boîte de PETRI (le bas seulement)
- 1 éprouvette graduée de 10 mL
- 2 éprouvettes graduées de 25 mL
- 3 erlenmeyers de 100 mL à col large
- 6 coupelles de pesée
- 3 béchers de 100 mL
- 1 bécher de 150 mL
- 2 béchers de 250 mL
- 1 pipette jaugée de 10 mL
- 1 pipette jaugée de 20 mL
- 1 pipette jaugée de 50 mL
- 1 entonnoir à solide adapté aux erlenmeyers de 100 mL
- 1 fiole à vide + entonnoir BÜCHNER + papiers filtre ronds + tapon
- 1 potence + 1 noix + 1 pince (pour la fiole à vide) + 1 tuyau à vide
- 1 cellule de conductimétrie + support + conductimètre
- 4 pipettes plastique jetables

Matériel commun

- 4 béchers de 250 mL par salle
- 3 béchers de 100 mL par salle
- 2 éprouvettes de 10 mL par salle

Produits

Par poste, flacons individuellement

PRODUIT	Par poste	Global
Solution S_0 d'engrais	200 mL	6 L
Sel de MOHR	3 g	90 g
Sulfate de magnésium heptahydrate	3 g	90 g
Solution de permanganate de potassium à environ $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution de nitrate d'argent à environ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	100 mL	3 L
Solution de thiocyanate de potassium à $0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentration exacte à indiquer sur la bouteille)	100 mL	3 L
Solution d'alun ferrique ammoniacal à environ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	5 mL	150 mL
Acide sulfurique à environ $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	65 mL	2 L
Solution d'ammoniac concentrée (28 %)	20 mL	600 mL
Dichlorométhane	20 mL	600 mL
Éthanol à 95 %	25 mL	750 mL

Solutions à préparer

Solution de permanganate de potassium à environ $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution S_0 d'engrais	200 mL	6 L
Solution de nitrate d'argent à environ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	100 mL	3 L
Solution de thiocyanate de potassium à $0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentration exacte à indiquer sur la bouteille)	100 mL	3 L
Solution d'alun ferrique ammoniacal à environ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	5 mL	150 mL
Acide sulfurique à environ $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	65 mL	2 L

Solution S_0 d'engrais (pour 1 L de solution) : dissoudre 1,00 g de nitrate d'ammonium ($(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$), 5,85 g d'hydrogénophosphate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) et 3,15 g de chlorure de potassium.