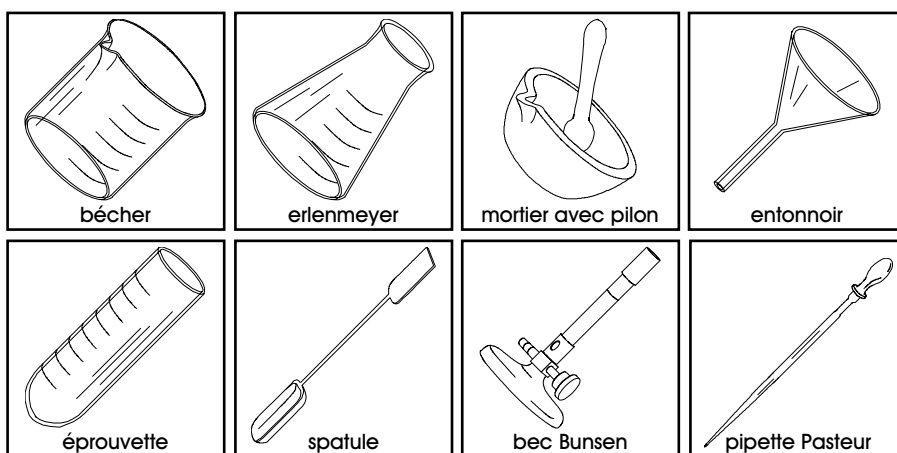


BUTS

Déterminer, au moyen d'une série de tests d'identification simples, la composition chimique d'un engrais vendu dans le commerce.

MATERIEL

1 bécher de 100 ml, 1 erlenmeyer de 100 ml, 1 mortier avec pilon, 1 entonnoir, 8 éprouvettes, 1 spatule, pipettes Pasteur, 1 bec Bunsen, allumettes, 1 rouleau de papier indicateur de pH, papier filtre, gants à usage unique.



REACTIFS

Engrais du commerce, cuivre en copeaux, acide sulfurique (H_2SO_4 98 %), hydroxyde de sodium (NaOH 50 %), acide nitrique (HNO_3 65 %), molybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M), acide perchlorique (HClO_4 10 %), chlorure de baryum ($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M), oxalate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.1 M), magnésion ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ 0.1 %).

<p>Cu</p> <p>étatsolide</p> <p>MM63.55 g/mol</p> <p>CH F</p> <p>récup S</p>	<p>H_2SO_4</p> <p>étatsolution 98 %</p> <p>MM98.08 g/mol</p> <p>CH 2</p>	<p>NaOH</p> <p>étatsolution 50 %</p> <p>MM40.00 g/mol</p> <p>CH 2</p>	<p>HNO_3</p> <p>étatsolution 65 %</p> <p>MM63.01 g/mol</p> <p>CH 2</p>
<p>$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$</p> <p>étatsolution 0.2 M</p> <p>MM1235.86 g/mol</p> <p>CH 4</p>	<p>HClO_4</p> <p>étatsolution 10 %</p> <p>MM100.46 g/mol</p> <p>CH 1</p>	<p>$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>étatsolution 0.1 M</p> <p>MM208.24 g/mol</p> <p>CH 3</p>	<p>$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$</p> <p>étatsolution 0.1 M</p> <p>MM142.12 g/mol</p> <p>CH 2</p>
<p>$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$</p> <p>étatsolution 0.1 %</p> <p>MM293.28 g/mol</p> <p>CH F</p>			

RECOMMANDATIONS Manipuler avec précautions, sous chapelle, et exclusivement en portant des lunettes de sécurité et des gants à usage unique, les solutions utilisées dans cette expérience, particulièrement les solutions d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'acide perchlorique, ainsi que la solution corrosive d'hydroxyde de sodium et les échantillons d'engrais: **Ne pas ingérer ou mettre en contact avec la peau ou les yeux.**

MANIPULATIONS ET DISCUSSION

- ◆ Depuis fort longtemps, l'homme utilise des engrais et intervient dans les cycles de plusieurs éléments en modifiant leurs équilibres naturels. Les engrais apportent, sous forme d'ions, les éléments fertilisants majeurs tels que l'**azote**, le **phosphore** ou le **potassium**, ainsi que des éléments secondaires comme le **magnésium**, le **soufre**, le **calcium** et les **oligo-éléments**. Il existe cinq grandes catégories d'engrais:
 - ◆ 1) **Les engrais azotés**: Ils contiennent de l'azote sous forme d'anions nitrate NO_3^- ou de cations ammonium NH_4^+ .
La terre arable est un mélange de plusieurs composés chimiques. Les nitrates ne sont pas retenus par certains composés du sol. Comme l'azote est un constituant essentiel des protéines végétales (et animales), il est directement assimilable par les plantes sous forme de nitrates NO_3^- (engrais "coup de fouet").
Si l'azote est présent sous forme de cations ammonium NH_4^+ , il doit être transformé en nitrates par des bactéries présentes dans le sol.
 - ◆ 2) **Les engrais phosphatés**: Ils sont assimilés par les plantes sous forme d'anions phosphate PO_4^{3-} , hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et dihydrogénophosphate H_2PO_4^- présents en quantités variables en fonction de l'acidité du sol.
Le phosphore favorise la fructification et permet les échanges d'énergie à l'intérieur des cellules végétales (par l'intermédiaire de l'adénosine triphosphate, ATP). Ces phosphates sont retenus dans le sol par les cations Ca^{2+} présents dans le sol, et forment un composé insoluble.
Les ions phosphates proviennent essentiellement de gisements naturels de phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ très peu soluble dans l'eau, donc difficilement assimilable par les plantes. Ils doivent donc être transformés en dihydrogénophosphate de calcium pour être utilisés en agriculture.
 - ◆ 3) **Les engrais potassiques**: Ils contiennent du potassium sous forme de cations K^+ qui contribuent à l'équilibre de la cellule et favorisent de ce fait la croissance des plantes.
Les ions K^+ sont retenus par certains composés chimiques du sol. Ces engrais proviennent de gisements d'origine marine (mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium).
 - ◆ 4) **Les engrais composés**: Ils renferment deux ou trois éléments fertilisants principaux (azote, phosphore, potassium).
 - ◆ 5) **Les engrais organiques**: Ils sont d'origine animale ou végétale. Ces engrais nécessitent le concours de micro-organismes pour être transformés en ions assimilables par les plantes. Ce sont principalement l'urée, les fumiers, le purin, la paille.
 - ◆ La **formule chimique d'un engrais** est exprimée par trois nombres n_1, n_2, n_3 , représentant respectivement la teneur en **azote** N_2 , en **pentoxyde de phosphore** P_2O_5 et en **oxyde de potassium** K_2O (potasse).
Par exemple, 100 kg d'un engrais 5.12.10 contiennent 5 kg d'azote, 12 kg de pentoxyde de phosphore et 10 kg d'oxyde de potassium.

PREPARATION DE LA SOLUTION D'ENGRAIS A ANALYSER

1. Noter le numéro de l'engrais inconnu à analyser.

Introduire 4-5 spatules de l'engrais dans un mortier et broyer soigneusement le solide au moyen d'un pilon.

Introduire l'engrais broyé dans un bécher, ajouter environ 50 ml d'eau et agiter la suspension pour dissoudre au mieux le solide.

2. Placer sur un erlenmeyer un entonnoir muni d'un papier filtre et filtrer la solution aqueuse d'engrais.

La solution limpide (filtrat) est prête pour les différentes analyses.

3. Introduire environ 1 ml de cette solution filtrée dans 8 éprouvettes (ce volume équivaut à une hauteur de solution de 1 cm approximativement).

Conserver le surplus de solution aqueuse d'engrais pour effectuer éventuellement une vérification en cours d'expérience.

Pour les manipulations qui suivent, chaque test sera effectué dans l'une des éprouvettes. Ne pas ajouter de nouveaux réactifs dans une éprouvette déjà analysée. Utiliser une nouvelle pipette Pasteur pour chaque nouveau réactif.

Noter les observations et les résultats des tests dans un tableau similaire au tableau ci-contre.

Ion testé	Observations
NO_3^-	
NH_4^+	
PO_4^{3-}	
K^+	
SO_4^{2-}	
Ca^{2+}	
Fe^{2+}	
Mg^{2+}	

TEST 1: PRESENCE D'ANIONS NITRATE NO_3^-



Introduire 1 copeau de cuivre métallique dans la solution à analyser.

Sous chapelle, en portant des lunettes de sécurité et des gants, ajouter le volume d'une pipette Pasteur d'acide sulfurique concentré; agiter.

Attendre environ 10 minutes et noter les observations (dégagement éventuel de gaz, coloration de la solution après réaction).

- ♦ En présence d'anions nitrate, la solution se colore en bleu turquoise ou en vert, avec dégagement d'un gaz brun-rouge toxique, le dioxyde d'azote NO_2 , et disparition du copeau de cuivre.

TEST 2: PRESENCE DE CATIONS AMMONIUM NH_4^+



Sous chapelle, en portant des lunettes de sécurité et des gants, ajouter au moyen d'une pipette Pasteur quelques gouttes de la solution d'hydroxyde de sodium dans une nouvelle solution à analyser; agiter rapidement.

Humidifier une bande de 4-5 cm de papier indicateur de pH avec quelques gouttes d'eau et positionner ce papier au-dessus de l'embouchure de l'éprouvette. Le papier indicateur de pH ne doit pas toucher les parois de l'éprouvette. Noter les observations (coloration du papier indicateur de pH).

- ♦ En présence de cations ammonium, de l'ammoniac gazeux NH_3 est formé; ses vapeurs colorent le papier pH en vert-bleu (milieu basique; $\text{pH} > 7$).

TEST 3: PRESENCE D'ANIONS PHOSPHATE PO_4^{3-}



Sous chapelle, en portant des lunettes de sécurité et des gants, ajouter le volume d'une pipette Pasteur d'acide nitrique concentré dans une nouvelle solution à analyser.

Ajouter le volume d'une pipette Pasteur de solution de molybdate d'ammonium; agiter.

Allumer un bec Bunsen et le régler pour obtenir une combustion modérée. Chauffer légèrement et rapidement l'éprouvette (ne pas faire bouillir la solution).

Ajouter à nouveau le volume d'une pipette Pasteur d'acide nitrique concentré dans cette solution et agiter. Noter les observations (formation éventuelle d'un précipité).

- ◆ En présence d'anions phosphate, on observe la formation d'un précipité jaune contenant des ions phosphate et du molybdate d'ammonium, mais dont la structure n'est pas élucidée.

TEST 4: PRESENCE DE CATIONS POTASSIUM K^+



Sous chapelle, en portant des lunettes de sécurité et des gants, ajouter au moyen d'une pipette Pasteur quelques gouttes d'acide perchlorique dans une nouvelle solution à analyser; agiter. Noter les observations (formation éventuelle d'un précipité).

- ◆ En présence de cations potassium, on observe la formation d'un précipité blanc de perchlorate de potassium $KClO_4$.

TEST 5: PRESENCE D'ANIONS SULFATE SO_4^{2-}

Ne pas effectuer ce test si le test de la présence d'anions phosphate s'est révélé positif (les phosphates interfèrent dans l'identification des sulfates). Ajouter au moyen d'une pipette Pasteur quelques gouttes de solution de chlorure de baryum dans une nouvelle solution à analyser; agiter. Noter les observations (formation éventuelle d'un précipité).

- ◆ En présence d'anions sulfate, on observe la formation d'un précipité blanc de sulfate de baryum $BaSO_4$; ce précipité ne se dissout pas si de l'acide chlorhydrique est ajouté.

TEST 6: PRESENCE DE CATIONS CALCIUM Ca^{2+}

Ajouter au moyen d'une pipette Pasteur quelques gouttes de solution d'oxalate d'ammonium dans une nouvelle solution à analyser; agiter. Noter les observations (formation éventuelle d'un précipité).

- ◆ En présence de cations calcium, le précipité blanc d'oxalate de calcium CaC_2O_4 se forme.

TEST 7: PRESENCE DE CATIONS FER FERREUX Fe^{2+}



Sous chapelle, en portant des lunettes de sécurité et des gants, ajouter le volume de 2 pipettes Pasteur de solution d'hydroxyde de sodium dans une nouvelle solution à analyser; agiter. Noter les observations (formation éventuelle d'un précipité).

- ◆ En présence de cations ferreux, on observe la formation d'un précipité vert d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$.

TEST 8: PRESENCE DE CATIONS MAGNESIUM Mg^{2+}

Ajouter au moyen d'une pipette Pasteur quelques gouttes de solution de magnésion dans une nouvelle solution à analyser; agiter. Noter les observations (formation éventuelle de cristaux).

- ◆ En présence de cations magnésium, on observe l'apparition de cristaux bruns (espèce complexe entre le magnésium et le magnésion).

- ? 1. En se basant sur l'ensemble des observations, indiquer tous les cations et anions identifiés dans l'engrais analysé.
- ? 2. En consultant les étiquettes des différents engrais disponibles, indiquer un engrais dont la composition chimique pourrait correspondre à l'engrais analysé (mentionner le numéro de l'engrais inconnu).
- ? 3. En combinant judicieusement les cations et les anions identifiés dans l'engrais analysé, proposer au moins une molécule qui peut être présente dans cet engrais. Indiquer pour chaque molécule sa formule brute et son nom.
- ? 4. Le superphosphate normal est obtenu par attaque du minerai marocain (phosphate de calcium) par l'acide sulfurique (procédé Liebig, 1840). Les produits obtenus sont le dihydrogénophosphate de calcium (superphosphate normal) et le sulfate de calcium. Déterminer l'équation équilibrée de cette réaction chimique.
- ? 5. Sur l'emballage d'un engrais pour géraniums, les informations suivantes sont indiquées:
"ENGRAIS POUR GERANIUMS 17.18.20 (17 % d'azote, 18 % d'acide phosphorique, 20 % de potasse)"
Corriger cette étiquette si elle contient des informations erronées.
- ? 6. Le fabricant de l'engrais pour géraniums conseille de dissoudre cet engrais dans de l'eau, dans les proportions de 1 gramme par litre, et d'arroser chaque plant de géraniums avec 0.25 litre de cette solution tous les 15 jours.
Calculer la masse d'azote qu'un plant de géranium reçoit s'il est traité par cet engrais durant trois mois.

**RECUPERATION
ET NETTOYAGE**

Evacuer le contenu de toutes les éprouvettes dans l'évier, sous fort courant d'eau.
Récupérer les pipettes Pasteur utilisées dans la poubelle pour verre usagé.
Laver la verrerie utilisée à l'eau, puis la rincer à l'eau déminéralisée.

PREPARATION

Expérience pour un groupe de 2 étudiants.**1. Cuivre en copeaux:**

Utiliser tel quel le cuivre en copeaux de quelques millimètres de côté.

2. Acide sulfurique 98 %:

Utiliser tel quel l'acide sulfurique concentré. Pour éviter tout risque lors de l'utilisation, placer un flacon de petit volume sous chapelle.

3. Solution d'hydroxyde de sodium 50 %:

Pour 100 ml de solution (suffisant pour environ 20 groupes), peser environ 50 g de NaOH, dissoudre dans de l'eau déminéralisée (cette solution fortement concentrée chauffe lors de la lente dissolution); après dissolution et refroidissement, compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

4. Acide nitrique 65 %:

Utiliser tel quel l'acide nitrique concentré. Pour éviter tout risque lors de l'utilisation, placer un flacon de petit volume sous chapelle.

5. Solution de molybdate d'ammonium 0.2 M:

Pour 100 ml de solution (suffisant pour environ 25 groupes), peser environ 25 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

6. Acide perchlorique 10 %:

Utiliser tel quel l'acide perchlorique 10 %, ou diluer en conséquence l'acide perchlorique concentré (solutions 20 %, 60 %, 70 % disponibles chez les fournisseurs). Conserver la solution au frais. Pour éviter tout risque lors de l'utilisation, placer un flacon de petit volume sous chapelle.

7. Solution de chlorure de baryum 0.1 M:

Pour 100 ml de solution (suffisant pour environ 25 groupes), peser environ 2.1 g de $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

8. Solution d'oxalate d'ammonium 0.1 M:

Pour 100 ml de solution (suffisant pour environ 25 groupes), peser environ 1.4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

9. Solution de magnésion 0.1 % M:

Pour 100 ml de solution (suffisant pour environ 25 groupes), peser 0.1 g de $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (magnésion II; 4-(4-nitrophénylazo)-1-naphtol), dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

10. Engrais:

Les engrais suivants sont utilisables pour cette expérience:

Nitrate d'ammonium: engrais à base de nitrate d'ammonium.

Longaflor (pour rosiers): 9 % d'azote (4.5 % nitrique, 4.5 % ammoniacal), 10 % de phosphate, 15 % de potasse (K_2O) et 1.5 % de magnésium.

Duraflor: nitrate d'ammonium ("nitrate d'ammoniac" sur l'étiquette) et sulfate de potassium ("sulfate de potasse" sur l'étiquette); 16 % d'azote, 11 % de pentoxyde de phosphore (P_2O_5), 14 % de potasse.

Hauert Kali-Magnésia: sulfate de potassium et sulfate de magnésium.

Wolf (engrais pour gazons): 15 % de sulfate de fer ferreux, sulfate d'ammonium.

11. Matériel nécessaire pour un groupe de 2 étudiants:

1 bécher de 100 ml
 1 erlenmeyer de 100 ml
 1 mortier avec pilon
 1 entonnoir
 8 éprouvettes
 1 support pour éprouvettes
 1 spatule
 10-15 pipettes Pasteur avec poirettes
 1 bec Bunsen, allumettes
 1 rouleau de papier indicateur de pH
 1-2 papiers filtre
 3-4 paires de gants à usage unique.

12. Durée de l'expérience:

Environ 60 min de manipulations.

DISCUSSION

? 1. En se basant sur l'ensemble des observations, indiquer tous les cations et anions identifiés dans l'engrais analysé.

Les résultats dépendent de l'engrais analysé. Le tableau ci-dessous résume les résultats qui doivent être obtenus pour tous les engrais.

	Nitrate d'ammonium $\text{NO}_3^- \cdot \text{NH}_4^+$	Longaflor $\text{NO}_3^- \cdot \text{NH}_4^+$ $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{K}^+ \text{Mg}^{2+}$	Duraflor $\text{NO}_3^- \cdot \text{NH}_4^+$ $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{K}^+$	Hauert Kali-Magnésia $\text{K}^+ \text{SO}_4^{2-} \text{Mg}^{2+}$	Wolf $\text{NH}_4^+ \text{SO}_4^{2-}$ Fe^{2+}
NO_3^-	coloration bleu-vert	coloration bleu-vert	coloration bleu-vert	-	-
NH_4^+	coloration du papier pH	coloration du papier pH	coloration du papier pH	-	coloration du papier pH
PO_4^{3-}	-	précipité jaune	précipité jaune	-	-
K^+	-	précipité blanc	précipité blanc	précipité blanc	-
SO_4^{2-}	-	-	-	précipité blanc	précipité blanc
Ca^{2+}	-	-	-	-	-
Fe^{2+}	-	-	-	-	précipité vert
Mg^{2+}	-	cristaux bruns	-	cristaux bruns	-

? 2. En consultant les étiquettes des différents engrais disponibles, indiquer un engrais dont la composition chimique pourrait correspondre à l'engrais analysé (mentionner le numéro de l'engrais inconnu).

La réponse dépend de l'engrais analysé; voir le tableau ci-dessus.

? 3. En combinant judicieusement les cations et les anions identifiés dans l'engrais analysé, proposer au moins une molécule qui peut être présente dans cet engrais. Indiquer pour chaque molécule sa formule brute et son nom.

Les molécules suivantes peuvent être proposées, selon l'engrais analysé:

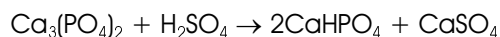
nitrate d'ammonium NH_4NO_3 ,

nitrate de potassium KNO_3 ,

phosphate de potassium K_3PO_4 ,
phosphate de magnésium $Mg_3(PO_4)_2$,
sulfate de potassium K_2SO_4 ,
sulfate de magnésium $MgSO_4$,
sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$,
sulfate de fer $FeSO_4$.

- ? 4. Le superphosphate normal est obtenu par attaque du minerai marocain (phosphate de calcium) par l'acide sulfurique (procédé Liebig, 1840). Les produits obtenus sont le dihydrogénophosphate de calcium (superphosphate normal) et le sulfate de calcium.

Déterminer l'équation équilibrée de cette réaction chimique.



- ? 5. Sur l'emballage d'un engrais pour géraniums, les informations suivantes sont indiquées:

"ENGRAIS POUR GERANIUMS 17.18.20 (17 % d'azote, 18 % d'acide phosphorique, 20 % de potasse)"

Corriger cette étiquette si elle contient des informations erronées.

Il s'agit de pentoxyde de phosphore P_2O_5 et non d'acide phosphorique.

- ? 6. Le fabricant de l'engrais pour géraniums conseille de dissoudre cet engrais dans de l'eau, dans les proportions de 1 gramme par litre, et d'arroser chaque plant de géraniums avec 0.25 litre de cette solution tous les 15 jours.

Calculer la masse d'azote qu'un plant de géranium reçoit s'il est traité par cet engrais durant trois mois.

En trois mois, chaque plant reçoit $[3 \text{ mois}] \times [2 \text{ arrosages/mois}] \times [0.25 \text{ litre/arrosage}] = 1.5 \text{ L}$ de solution d'engrais.

Cette solution contient 1 g/L d'engrais; chaque plant reçoit donc 1.5 g d'engrais.

Comme cet engrais contient 17 % d'azote, chaque plant reçoit $[1.5 \text{ g d'engrais}] \times [17 \% \text{ d'azote}] = 0.25 \text{ g d'azote}$ en trois mois de traitement.