

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

ABS : absorbance

d : densité

D.O : densité optique

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\rho_{20}$  : masse volumique relative à la température 20°C

N° : numéro

p.e. : prise d'essai

p.a : pour analyse

$r_{at}$  : rayon atomique

$r_i$  : rayon ionique

T.D.S : soluté totalement dissocié

> : Supérieure

UV : ultraviolet

~ : Voisine

VIS : visible

V/V : volume par volume

C.A.P.E.N : Certificat d'Aptitude Pédagogique de l'Ecole Normale

C.N.R.E : Centre National de Recherche sur l'Environnement

E.N.S : Ecole Normale Supérieure

I.S.T. : Institut Supérieur de Technologie

UV/VIS : ultraviolet visible.

## **LISTE DES UNITES UTILISEES**

°C : degré Celsius

°K : degré Kelvin (on utilise cette notation pour éviter la confusion avec le symbole K  
du potassium)

avec  $0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$

Pa: Pascal

Atm : atmosphere

Bar : bar

Avec 1atm = 1,013.105 Pa

bar : unité de mesure de pression valant  $10^5$  pascals. Soit environ 750 mm de mercure.

s : seconde

min : minute

j : jours

w : watt

$\Omega$  : ohm

eV : électron Volt

% : pourcentage

g : gramme

kg : kilogramme ( $1\text{kg} = 10^3\text{g}$ )

mg : milligramme ( $1\text{g} = 10^3\text{mg}$ )

$\mu\text{g}$  : microgramme ( $10^{-6}\text{g}$ )

g/100g : gramme pour cent gramme

m : mètre

cm : centimètre ( $10^{-2}\text{ m}$ )

mm : millimètre ( $10^{-3}\text{ m}$ )

nm : nanomètre ( $10^{-9}\text{ m}$ )

Å : angström ( $10^{-10}\text{ m}$ )

l : litre

Cl : centilitre ( $10^{-2}\text{ l}$ )

ml : millilitre ( $10^{-3}\text{ l}$ )

$\mu\text{l}$  : microlitre ( $10^{-6}\text{ l}$ )

S : siemens

ms : millisiemens ( $10^{-3}\text{s}$ )

$\mu\text{s}$  : microsiemens ( $10^{-6}\text{s}$ )

## LISTE DES PHOTOS



Photo 1 : MATRAS DE KJEDHAL

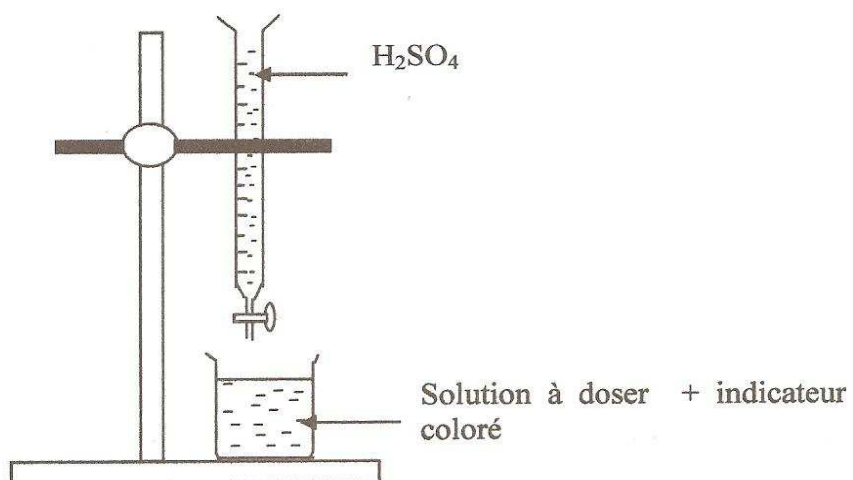
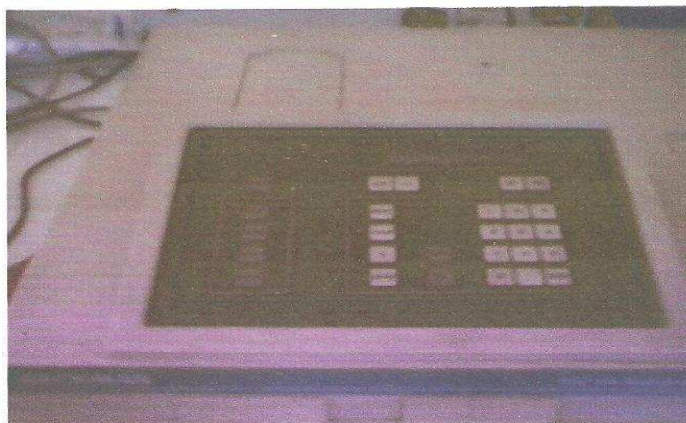
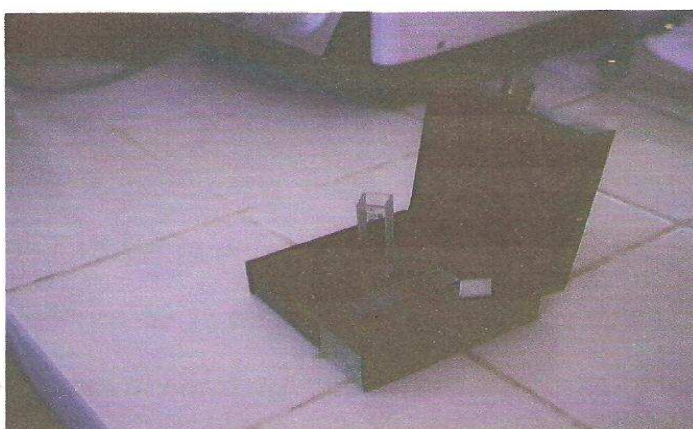


Photo 2 : TITRAGE PAR TITRIMETRIE

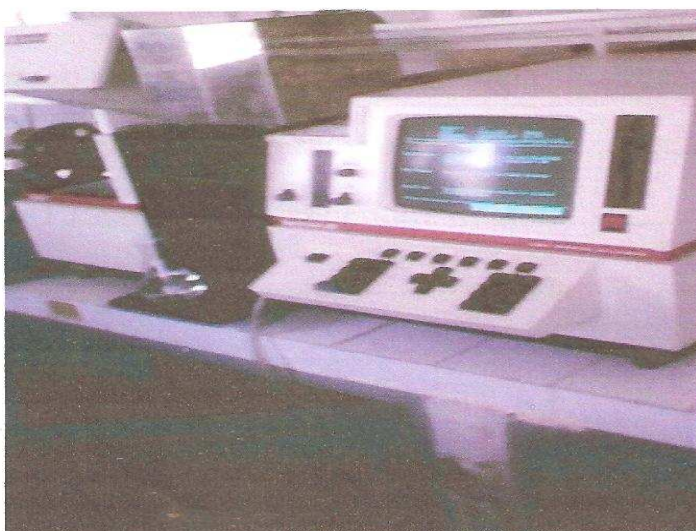
**Photo n° 3**



**Photo 3.1. : Spectrophotomètre UV/VIS**



**Photo 3.2. Cuve spécifique pour l'appareil spectrophotomètre UV/VIS**



**Photo 4 : Spectrophotomètre d'absorption atomique**

# TABLES DES MATIERES

## INTRODUCTION

## PREMIERE PARTIE :

### Etude théorique des éléments majeurs et mineurs de l'engrais chimique N.P.K

<b>I- GENERALITES .....</b>	<b>2</b>
<b>I – 1 Etudes des éléments majeurs .....</b>	<b>2</b>
<b><i>I-1-1 L'éléments potassium .....</i></b>	<b>3</b>
<i>1-1-1 Structure .....</i>	3
<i>1-1-2 Structure électronique .....</i>	3
<i>1-1-3 Propriétés physiques .....</i>	4
<i>1-1-4 Propriétés chimiques .....</i>	4
1-1-4-1 Action de l'air sur le potassium .....	5
1-1-4-2 Action de l'eau sur le potassium .....	5
<i>1-1-5 Mode de préparation du potassium .....</i>	6
<b><i>I-1-2 L'élément azote .....</i></b>	<b>6</b>
<i>1-2-1 Structure .....</i>	6
<i>1-2-2 Formation d'ion nitrate et d'ion ammonium .....</i>	7
<i>1-2-3 Préparation de l'ammoniac et du nitrate .....</i>	9
1-2-3-1 Préparation de l'ammoniac au laboratoire .....	9
<u><i>a- Traitement des sels ammoniacaux .....</i></u>	<u>9</u>
<u><i>b- Réduction de composés azotés .....</i></u>	<u>9</u>
1-2-3-2 Préparation de nitrate au laboratoire .....	10
1-2-3-3 Préparation industrielle du nitrate d'ammonium .....	10

<i>a- La synthèse de l'ammoniac</i> .....	10
<i>b- La synthèse de l'acide nitrique</i> .....	11
b-1- Passage de l'ammoniac $\text{NH}_3$ au monoxyde d'azote $\text{NO}$ .....	11
b-2 Passage au dioxyde d'azote $\text{NO}_2$ .....	11
b-3 Passage à l'acide nitrique $\text{HNO}_3$ .....	11
<i>c- L'obtention du nitrate d'ammonium</i> .....	12
<i>1-2-4 Propriétés physiques du nitrate et de l'ammoniac</i> .....	12
1-2-4-1 l'ammoniac .....	12
1-2-4-2 les nitrates .....	13
<i>1-2-5 Propriétés chimiques de l'ammoniac et du nitrate</i> .....	13
1-2-5-1- l'ammoniac .....	13
<i>a- Solvant – Réaction acide base</i> .....	13
<i>b- Aspect catalytique – Précipitation</i> .....	13
1-2-5-2 Nitrate .....	14
<b><i>I-1-3 L'élément Phosphore</i></b> .....	<b>14</b>
<i>1-3-1 Structure</i> .....	15
<i>1-3-2 Propriétés physiques</i> .....	16
<i>1-3-3 Propriétés chimiques</i> .....	18
1-3-3-1 Les principales réactions de $\text{P}_2\text{O}_5$ (ou $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ).....	18
1-3-3-2 Mécanisme réactionnel .....	19
<b>I- 2 ETUDES DES ELEMENTS MINEURS</b> .....	<b>21</b>
<b><i>I-2-1 Le Magnésium</i></b> .....	<b>21</b>
<i>2-1-1 Structure</i> .....	22

2-1-2 Préparation et extraction du magnésium .....	22
2-1-3 Propriétés physiques .....	23
2-1-4 Propriétés chimiques .....	23
<u>a- Action avec l'eau sur le magnésium</u> .....	23
<u>b- Action avec l'oxygène (Oxydation) sur le magnésium</u> .....	24
<u>c- Action avec l'hydrogène</u> .....	24
<u>d- Action avec l'azote</u> .....	24
<u>e- Action avec les halogènes</u> .....	24
<u>f- Action du carbone</u> .....	25
<b>I-2-2 Le fer</b> .....	25
2-2-1 Structure .....	25
2-2-2 Propriétés physiques .....	26
2-2-3 Propriétés chimiques .....	28
2-2-4 Mode d'extraction du fer .....	29

## DEUXIEME PARTIE : PARTIE PRATIQUE

### DETERMINATION DES TENEURS TOTALES

- ELEMENTS MAJEURS
- ELEMENTS MINEURS : magnésium et fer

## II- PARTIE PRATIQUE .....31

### INTRODUCTION .....31

#### II- 1 Préparations des réactifs, échantillons et les gammes d'étalon pour l'absorption atomique .....31

<b><i>II-1-1 Les réactifs</i></b> .....	<b>31</b>
<b>I-1-2 Les gammes d'étalon pour l'absorption atomique</b> .....	<b>33</b>
<i>1-2-1 Gamme d'étalon en potassium</i> .....	33
<i>1-2-2 Préparation de la gamme d'étalon de fer</i> .....	34
<i>1-2-3 Gamme d'étalon de magnésium</i> .....	35
<b><i>II-1-3 Préparation de l'échantillon</i></b> .....	<b>35</b>
<b>II-2 Etude de la solubilité des deux engrais</b> .....	<b>36</b>
<b><i>II-2-1 Définition</i></b> .....	<b>36</b>
<b><i>II-2-2 Expérience</i></b> .....	<b>36</b>
<b><i>II-2-3 Résultats et interprétation</i></b> .....	<b>36</b>
<b><i>II-2-4 Conductivité du filtrat obtenu</i></b> .....	<b>37</b>
<i>a- Sans dilution</i> .....	37
<i>b- avec dilution 5 fois.....</i>	37
<b>II- 3 Détermination des qualités de éléments dans deux engrais chimiques N.P.K</b> .....	<b>37</b>
<b><i>II-3-1 Détermination des quantités massiques des éléments majeurs dans deux engrais chimiques N.P.K</i></b> .....	<b>39</b>
<i>3-1-1 Teneur en azote totale dans l'engrais N.P.K</i> .....	39
<i>3-1-1-1 Objet et domaine d'application</i> .....	39
<i>3-1-1-2 Principe</i> .....	39
<i>3-1-1-3 Réactifs</i> .....	39
<i>3-1-1-4 Appareillage</i> .....	40
<i>3-1-1-5 Mode opératoire</i> .....	40



3-1-1-6 Calcul des résultat.....	42
<i>3-1-2 Les différents types de minéralisation .....</i>	<i>43</i>
3-1-2-1 Minéralisation par voie sèche .....	44
3-1-2-2 Minéralisation par voie humide .....	45
3-1-2-3 Mixte minéralisation .....	46
3-1-2-4 Mise en solution des cendres .....	47
<i>3-1-3 Dosage de phosphate total dans deux engrais .....</i>	<i>47</i>
3-1-3-1 Objet et domaine d'application .....	47
3-1-3-2 Principe .....	48
3-1-3-3 Appareillage .....	48
3-1-3-4 Réactifs .....	48
3-1-3-5 Mode opératoire .....	48
3-1-3-5 Calculs et résultats .....	49
<u>1- Minéralisation par voie sèche .....</u>	<u>49</u>
<u>2- Minéralisation par voie humide .....</u>	<u>50</u>
<u>3- Mixte minéralisation .....</u>	<u>50</u>
<u>4- Résultats définitifs .....</u>	<u>50</u>
<u>5- Interprétation des résultats .....</u>	<u>51</u>
<i>3-1-4 Dosage de potassium total dans les deux engrais .....</i>	<i>51</i>
3-1-4-1 Objet et domaine d'application .....	52
3-1-4-2 Principe .....	52
3-1-4-3 Réactifs .....	53
3-1-4-4 Appareillage .....	53
3-1-4-5 Mode opératoire .....	53

3-1-4-6 Courbe d'étalonnage et résultats .....	54
3-1-4-7 Interprétation des résultats et conclusion .....	55
<b><i>II-3-2 Détermination des éléments mineurs dans deux engrais chimiques NPK</i></b>	<b>56</b>
<i>3-2-1 Le fer</i> .....	56
- Objet et domaine d'application .....	56
- Principe .....	56
- Mode opératoire .....	56
- Calculs et résultats .....	56
<i>3-2-1 Le magnésium</i> .....	57
- Objet et domaine d'application .....	57
- Principe .....	57
- Mode opératoire .....	57
- Calculs et résultats .....	57
- Interprétation et conclusion.....	58

## TROISIEME PARTIE

### FICHE PEDAGOGIQUE

<b>Introduction</b> .....	<b>59</b>
<b>III-1 Objectifs spécifiques du cours</b> .....	<b>59</b>
<b>III-2 Méthodologie</b> .....	<b>59</b>
<b>III-3 Les prérequis.....</b>	<b>59</b>
<b>III-4 Exemple de fiche de préparation</b> .....	<b>60</b>
<b>III-5 Les rôles des engrais dans l'agriculture</b> .....	<b>66</b>
<b>III-6 Les engrais chimiques N.P.K</b> .....	<b>67</b>

<i>6-1 Fiche technique N.P.K : 11 22 16.....</i>	<i>68</i>
<i>6-2 L'engrais N.P.K 16 08 10.....</i>	<i>68</i>
<b>III-7 Proposition d'exercice et de solution.....</b>	<b>70</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>71</b>
<b>ANNEXES</b>	
<b>BIBLIOGRAPHIES</b>	

# INTRODUCTION

Dès l'antiquité, l'homme employa de façon empirique des substances fertilisantes comme les déchets végétaux, les déjections animales, les cendres..., ainsi qu'en témoignent des ouvrages : par exemple la BIBLE. De plus, pour compenser la faiblesse relative de ses apports au sol cultivable, l'homme pratiqua la jachère ou repos temporaire du sol. Ces méthodes permettent d'enrichir le sol de l'azote, le phosphore, le potassium et des autres éléments.

Jusqu'au XVI<sup>e</sup> siècle, la principale théorie portant sur l'alimentation reste celle de l'ARISTOTE (Philosophe Grec du IV<sup>e</sup> siècle avant J.C) : les plantes reçoivent du sol une nourriture totalement élaborée appelée "humus". En 1804, cette théorie évolue grâce aux travaux de Nicolas SAUSSURE. Il disait : la plante absorbe des sels minéraux dissous dans le sol et qu'il est possible de cultiver un végétal sur un milieu artificiel inorganique.

Vers 1838, un allemand "Jus tus Von Liebig" étudiant les sols, montra que les plantes y puisent l'azote, le phosphore et le potassium qui leur sont nécessaires sous forme d'ions minéraux solubles. Il prépara aussi des engrais artificiels appelés souvent engrais minéraux ou engrais chimiques. Ainsi, on a choisi comme sujet de mémoire de fin d'études : DOSAGE DES ELEMENTS MAJEURS ET MINEURS DES ENGRAIS CHIMIQUES N.P.K classé comme engrais artificiel.

Nous adoptons le plan suivant :

- la première partie traite les monographies des éléments qui se trouvent dans l'engrais chimiques N.P.K.
- la deuxième partie sera consacrée à la méthode de dosage des éléments majeurs et mineurs.
- la troisième partie est une fiche pédagogique sur les engrais N.P.K

Faute de moyens financiers, nous nous limiterons à cinq (5) éléments. Ce sont : l'azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K) qui constituent les élément majeurs, le magnésium (Mg) et le fer (Fe) pour les éléments mineurs. Ces travaux se font dans deux laboratoires de la ville d'Antananarivo :

- pour la miscibilité (laboratoire de chimie à Ampasampito)
- pour les dosages de N, P, K, Mg et Fe au laboratoire de Recherche sur l'Environnement et qualité de la vie (Centre National de Recherche sur l'Environnement ou C.N.R.E : 39 Rue Rasamimanana Fiadanana Tel : 22 264 69 B.P :1739).

**PREMIERE PARTIE :**

ETUDE THEORIQUE DES ELEMENTS  
MAJEURS ET MINEURS DE L'ENGRAIS  
CHIMIQUE N.P.K

Cette partie est consacrée à l'étude théorique des éléments majeurs : azote, phosphore et potassium, ainsi que les éléments mineurs : magnésium et fer qui se trouvent dans l'engrais chimique N.P.K.

## **I - GENERALITES.** [9]

En général, pour compenser la carence des éléments fertilisants des sols cultivables, l'une des méthodes les plus efficaces est l'utilisation des engrais : ce sont les fumiers, les composts, les déchets des animaux ou végétaux, les engrais chimiques... Le rôle primordial des engrais est d'apporter au sol les éléments nécessaires pour que les plantes puissent se développer aisément. Ils augmentent et améliorent les rendements obtenus.

Ce mémoire intitulé : DOSAGE DES ELEMENTS MAJEURS ET MINEURS DES ENGRAIS CHIMIQUES N.P.K nous permet de nous faire une idée sur les comportements de chaque élément qui constitue l'engrais. Ils peuvent être constitués par un seul corps ou sel apportant un seul élément fertilisant (N ou P ou K) ou exceptionnellement deux éléments fertilisants. Ce sont alors des engrais simples caractérisés par leur teneur minima en élément fertilisant. Au contraire, les engrais composés contiennent au moins deux éléments fertilisants principaux apportés par des corps différents. On les désigne au moyen d'une formule de 2 ou 3 nombres indiquant chacun la quantité d'élément fertilisant contenu dans 100kg d'engrais et dans l'ordre N.P.K sont l'en N,  $P_2O_5$  et  $K_2O$ . Ces chiffres indiquent l'équilibre des divers fertilisants dans l'engrais.

### **I.1 ETUDE DES ELEMENTS MAJEURS**

Grâce au travail de Mendeleïev sur la classification périodique, il y a deux possibilités d'étudier chaque élément : soit par groupe (verticalement) ou période (horizontalement). Nous avons également choisi le groupe comme base de notre exposé, car plusieurs

ouvrages les utilisent. On traite le groupe I<sub>A</sub> ou groupe des métaux alcalins et après le groupe V<sub>A</sub> contenant les éléments azote et phosphore.

### 1. 1.1 L'élément potassium K [1]

En 1807, DAVY [1, p.33] a trouvé le potassium par son expérience sur la décomposition par la pile électrique des hydroxydes alcalins.

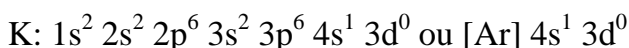
#### 1. 1. 1 Structure

Le potassium se trouve sur la première colonne et quatrième période dans le tableau périodique des éléments. Alors, il est :

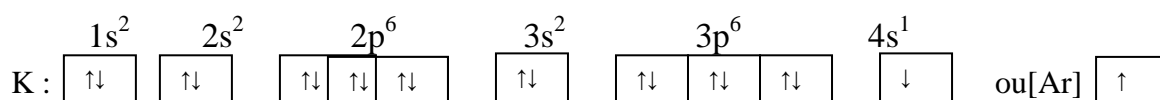
- un élément du groupe I<sub>A</sub>
- de symbole K
- de numéro atomique 19
- de masse atomique 39,0983

#### 1. 1. 2 Structure électronique

Sa structure à l'état fondamental est :

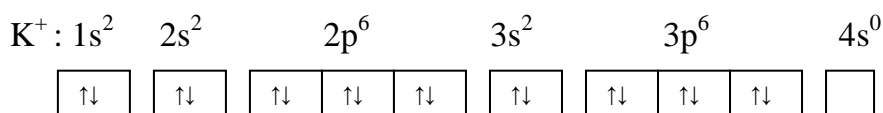


(REEMPLISSAGE SELON LA REGLE DE KLECHKOWSKY)



(REPRESENTATION PAR CASE QUANTIQUE)

A l'état ionisé, il devient un ion positif monovalent ou tout simplement cation : K<sup>+</sup>



#### 1. 1. 3 Propriétés Physiques. [1, p35]

Le potassium cristallise dans le système cubique à faces centrées avec  $a = 5,20 \text{ \AA}$

En chimie analytique, il donne un doublet dans le rouge ( $\lambda=7669$  et  $7665 \text{ \AA}$ ) et une raie dans le violet ( $\lambda=4044 \text{ \AA}$ )

Les températures d'ébullition et de fusion sont respectivement 757°C et 62°C, quelques propriétés physiques sont indiquées dans le tableau 1

Tableau1 : propriétés physiques du potassium

RAYON ATOMIQUE (Å)	RAYON IONIQUE (Å)	POTENTIEL D'IONISATION (Å)	$E^\circ_{K^+/K}$  V	ELECTRO- NEGATIVITE (échelle de PAULING)	DENSITE g/cm <sup>3</sup>
2,31	1,33	4,3	-2,92	0,8	0,86

D'après ce tableau :

- le potassium est donc fortement électropositif et toujours monovalent. C'est-à-dire ; cet unique électron dans la sous couche 4s<sup>1</sup> est plus facile à extraire et il a la même configuration que le gaz rare argon.
- le rayon du cation K<sup>+</sup> est plus petit que celui de l'atome K (diminution de l'importance du nuage électronique)

#### 1. 1. 4 Propriétés chimiques [1] [14]

Le potassium est un réducteur selon la réaction suivante :  $K \longrightarrow K^+ + e^-$   
car son potentiel normal est négative  $E^\circ_{K^+/K} = -2,92 \text{ V} < 0$

Nous avons déjà mentionné dans les généralités que le potassium est sous forme d'oxyde normal et de sel dans l'engrais chimique N.P.K. Le sel, le plus utilisé, est le chlorure de potassium (KCl)

##### 1.1. 4. 1 Action de l'air sur le potassium [14]

A la température ordinaire  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1\text{atm}$ , il devient un oxyde normal K<sub>2</sub>O de couleur blanche et de structure cubique selon la réaction suivante :



Avec K<sub>2</sub>O est de la forme K–O–K (structure cubique)

Sous l'action de l'oxygène de l'air, il peut former aussi de peroxyde KO (le peroxyde obtenu est sous forme de 2KO) et de super oxyde de K<sub>2</sub>O qui est essentiel dans

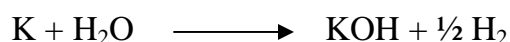


l'engrais chimique N.P.K.  $K_2O$  est paramagnétique et de couleur orange.  $K_2O$  contient les ions  $[O-O]^-$ ,  $K^+$  et paramagnétique et possède des électrons célibataires.

#### 1.1. 4. 2 Action de l'eau sur le potassium

La réaction de potassium avec l'eau donne toujours un dégagement de dihydrogène et de l'hydroxyde de potassium KOH selon la réaction suivante:

La réaction est :



Le potassium se présente sous forme d'un sel KCl, il sert comme point de départ à la fabrication de la plupart des sels potassiques : nitrate, carbonate, chlorate... L'agriculture utilise des grandes quantités de chlorure brut comme engrais.

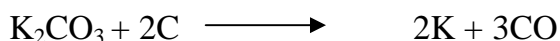
#### 1-1-5 Mode de Préparation. [1, p.34] [14]

On a deux méthodes de préparation de potassium : soit par voie industrielle, soit par voie chimique.

Industriellement, le potassium métallique est obtenu par électrolyse de l'hydroxyde de potassium fondu.

Le potassium est préparé par voie chimique ou par électrolyse. Il est aussi obtenu en décomposant le carbonate par le fer métallique à température élevée ou encore en le réduisant par le carbone selon la réaction chimique suivante :

La réaction est :



Pour terminer l'étude théorique de l'élément potassium, il y a plusieurs méthodes pour déterminer la teneur en potassium dans les produits ou composés.

L'absorption atomique est choisie comme procédure de dosage de potassium dans les engrais composés ternaires N.P.K. On le verra dans la deuxième partie de notre exposé de ce mémoire.

### **I.1. 2 L'élément azote : [1]**

L'azote est un élément assez répandu dans la nature. Il renferme 78,06% en volume environ de l'air atmosphérique. Il se représente sous diverses formes : à l'état libre, il est gazeux  $\text{N}_2$  (gaz) ; à l'état minéral, il se trouve principalement à l'état de nitrate  $\text{NO}_3^-$  et d'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

Dans les deux engrais chimiques N.P.K que nous avons étudiés, l'azote est de la forme ammoniaco- nitrique, c'est-à-dire les engrais sont constitués de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Les ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  assurent la fertilisation rapide car ils sont directement assimilables par les plantes. Les ions ammoniums ont une action durable car ils sont fixés par le complexe argilo humique, puis lentement transformés en ions nitrate avant d'être assimilés par les plantes.

L'azote a été découvert par *D.RUTHERFORD* [1, p.276] en 1772 et on le nomme aussi nitrogène dans plusieurs ouvrages.

Dans tout ce qui suit, on étudie l'élément azote sous deux formes minérales : nitrate  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  ammonium car les deux engrais étudiés les contiennent.

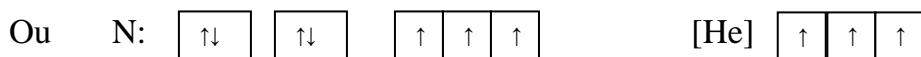
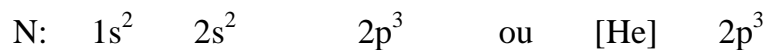
#### **1.2.1 Structure :**

A l'état libre, l'azote est gazeux  $\text{N}_2$  ( $\text{N} \equiv \text{N}$ )

L'azote est : - un élément du groupe V.A

- de symbole N
- de numéro atomique :  $Z=7$
- de masse atomique : 14,0067

Sa structure électronique sera :



### 1.2.2 Formation d'un ion nitrate et d'un ion ammonium. [1][8]

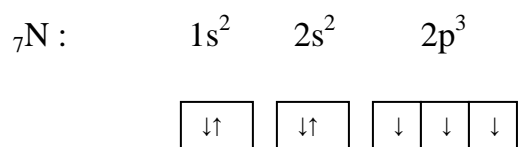
$\text{NH}_4^+$  : L'étude de la formation d'ion ammonium se fait en deux étapes :

- formation de la molécule  $\text{NH}_3$

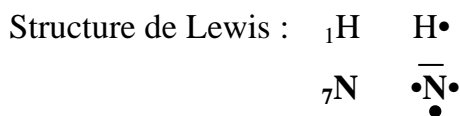
- réaction de  $\text{NH}_3$  avec  $\text{H}^+$

#### Formation de la liaison $\text{NH}_3$ [1, p286]

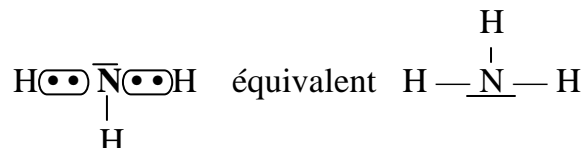
${}_1\text{H}$  :  $1s^1$  , la formation de  $\text{NH}_3$  nécessite trois hydrogènes et un azote.  
 $\boxed{\downarrow}$



Selon la théorie de LEWIS en 1916 pour l'établissement d'une liaison covalente.



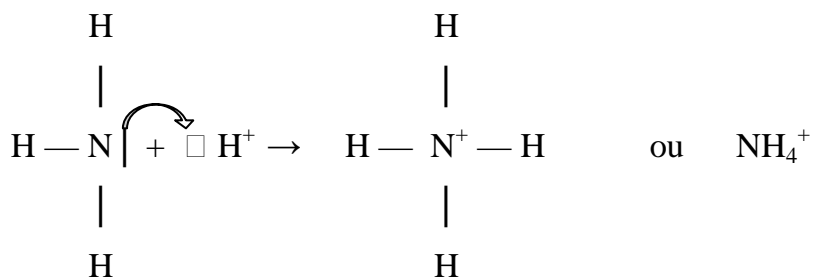
Formation de  $\text{NH}_3$



#### Réaction de $\text{NH}_3$ avec $\text{H}^+$ [8, p.4]

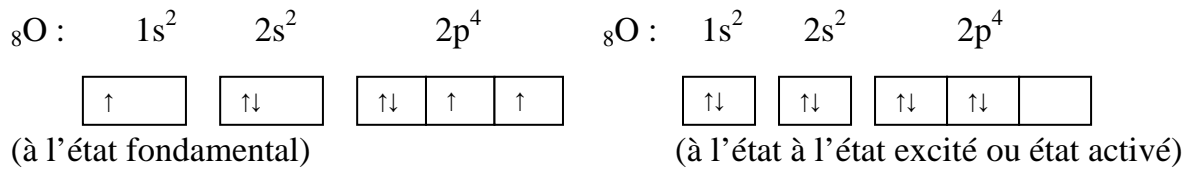
$\text{H}^+$  admet une orbital vacante.

$\text{H}^+$  ( $1s^0$  ou  $\square \text{H}^+$ )



(MECANISME REACTIONNEL)

$\text{NO}_3^-$  : La formation de  $\text{NO}_3^-$  nécessite un azote et trois oxygènes.



STRUCTURE DE LEWIS DE L'OXYGENE :

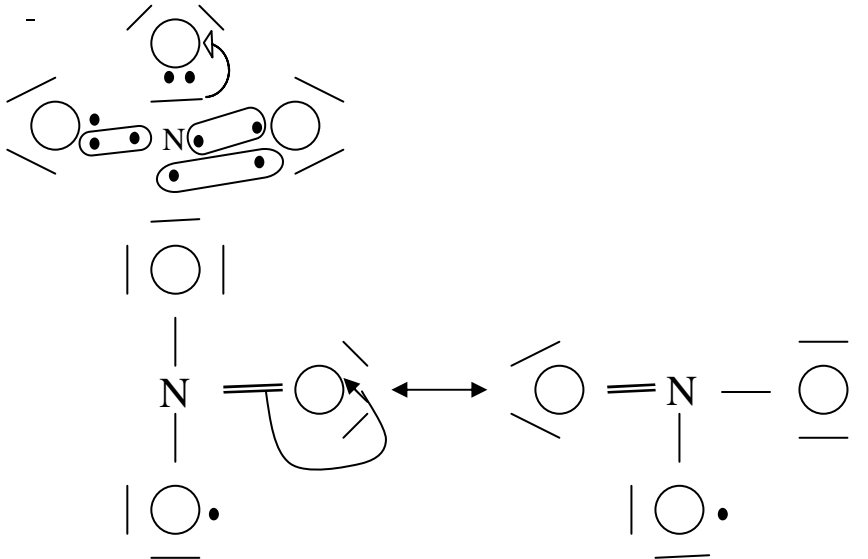


Structure électronique de N  $1s^2$      $2s^2$      $2p^3$

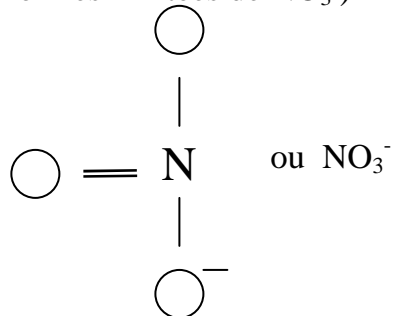
Lewis de  ${}_7\text{N}$  :



Formation d'un nitrate :  $\text{NO}_3^-$



(Deux formes limitées de  $\text{NO}_3^-$ )



(THEORIE DE LA LIAISON COVALENTE DELOCALISEE)

## 2. 3 Préparation de l'ammoniac et du nitrate : (NH<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [1]

L'ammoniac et le nitrate sont tous deux préparés au laboratoire et industriellement. Ce qui permet de séparer les deux modes de préparation. On verra dans les parties 1.2.3.1., 1.2.3.2.

### 1.2. 3. 1 Préparation de l'ammoniac au laboratoire :

Les principaux modes d'obtention de l'ammoniac au laboratoire sont par :

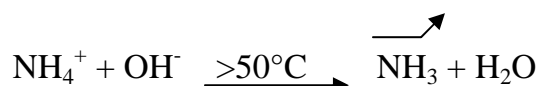
- traitement des sels ammoniacaux
- la réduction des composés azotés

N.B : Le gaz NH<sub>3</sub> s'écrit ammoniac. A ne pas confondre avec sa solution aqueuse ; l'écriture est ammoniacale

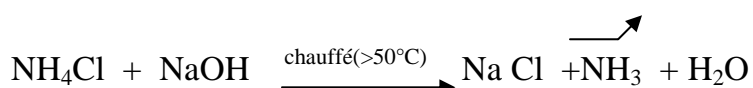
La solution aqueuse utilise comme solvant de l'eau.

#### **a-** Traitement de ses sels ammoniacaux. [1, p.282]

L'ammoniac est préparé en présence d'une base forte de sa solution aqueuse ou de celle de ses sels en chauffant selon la réaction bilan suivante :



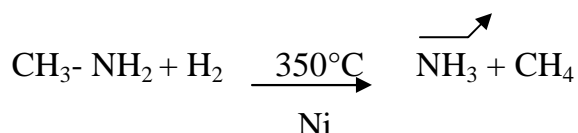
En pratique, on prend comme sel : le chlorure d'ammonium et la base forte (la soude NaOH). Selon le type d'équation suivante :



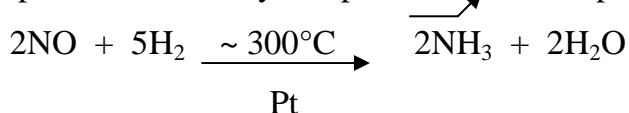
#### **b-** Réduction de composés azotés. [1, p.282]

D'une manière générale, on obtient l'azote par hydrogénation des composées organiques. Prenons comme exemple le méthylamine de formule CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>.

La réaction d'hydrogénation s'écrit :

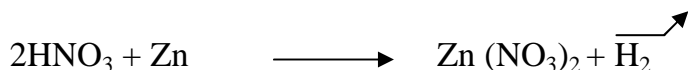


On le prépare aussi à partir de la réduction de tous les composés oxygénés de l'azote, en présence du catalyseur platine, à une température voisine de 300°C



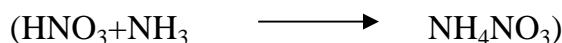
### 1.2. 3. 2 Préparation de nitrate au laboratoire [1, p.322]

Les nitrates se forment en dissolvant dans l'acide nitrique (50%) les oxydes ou les carbonates correspondants. On peut obtenir aussi à partir du métal et l'acide nitrique.



### 1. 2. 3. 3 Préparation industrielle du nitrate d'ammonium. [8]

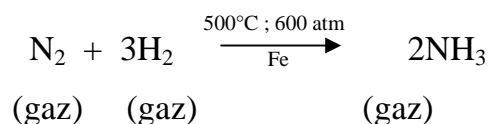
D'une manière générale, le nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est obtenu par réaction de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  avec l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$



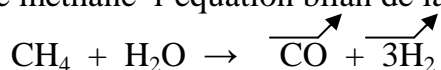
L'acide nitrique résulte de l'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène. L'ammoniac est obtenu par synthèse directe à partir du dihydrogène et du diazote. Nous étudions plus en détail ces trois réactions.

#### a- La synthèse de l'ammoniac [1, p.281]

L'ammoniac est un gaz obtenu par réaction du dihydrogène  $\text{H}_2$  avec le diazote  $\text{N}_2$ . L'équation bilan de synthèse s'écrit :



Or le diazote  $\text{N}_2$  provient de l'air. Le dihydrogène  $\text{H}_2$  est obtenu par la conversion, à la vapeur d'eau, du gaz naturel (essentiellement formé de méthane  $\text{CH}_4$ ) ou de dérivé du pétrole. Avec le méthane l'équation bilan de la réaction s'écrit :



La synthèse industrielle de l'ammoniac nécessite une température et une pression élevées vers  $500^\circ\text{C}$  et sous 600 atm.

Elle s'effectue en continu dans un réacteur chimique. La réaction entre le diazote et le dihydrogène est lente, la synthèse de  $\text{NH}_3$  se fait en présence d'un catalyseur : le fer ( $\text{Fe}$ )

Définition : Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique, mais qui ne figure pas dans l'équation bilan de la réaction.

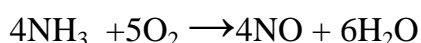
**b-** La synthèse de l'acide nitrique : [8]

Le diazote réagissant très difficilement avec le dioxygène, la synthèse industrielle de l'acide nitrique s'effectue à partir de l'ammoniac. On peut le décomposer en trois étapes :

- Passage de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  au monoxyde d'azote  $\text{NO}$
- Passage au dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$
- Passage à l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$

**b.1. PASSAGE DE L'AMMONIAC  $\text{NH}_3$  AU MONOXYDE D'AZOTE  $\text{NO}$**  [1, p.315]

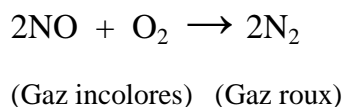
L'ammoniac et le dioxygène réagissent dans certaines conditions pour donner un gaz, le monoxyde d'azote  $\text{NO}$  et de l'eau. La réaction s'écrit :



Un mélange gazeux d'ammoniac et d'air est envoyé dans un réacteur. La réaction a lieu à une température voisine  $100^\circ\text{C}$  et sous une pression entre 2 et 5bar. Un catalyseur à base de platine qui accélère la réaction. La vapeur d'eau obtenue est condensée, puis éliminée.

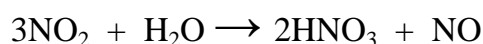
**b.2. PASSAGE AU DIOXYDE D'AZOTE  $\text{NO}_2$**  [1, p.315]

Le mélange gazeux obtenu lors de la première étape contient du diazote  $\text{N}_2$ , du monoxyde d'azote  $\text{NO}$  et du dioxygène  $\text{O}_2$  introduit en excès. En refroidissant à la température ambiante, ce mélange est le siège d'une réaction spontanée entre le monoxyde de d'azote et le dioxygène suivant la réaction :



**b.3. PASSAGE A L'ACIDE NITRIQUE  $\text{HNO}_3$**  [1, p.316]

Le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  réagit avec l'eau pour former de l'acide nitrique selon la réaction suivante :

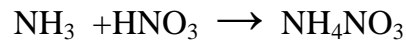


La réaction se fait sous une pression comprise entre 7 et 15 bars.

Le monoxyde de l'azote  $\text{NO}$  formé est recyclé pour être transformé en dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ . L'acide nitrique obtenu est liquide.

c- L'obtention du nitrate d'ammonium.

On a déjà parlé auparavant que le nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est obtenu par réaction de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  avec l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ . La réaction s'écrit :



Cette réaction est exothermique, c'est-à-dire, elle s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur. Le nitrate d'ammonium est un cristal blanc.

Le schéma ci-dessous récapitule la synthèse du nitrate d'ammonium.

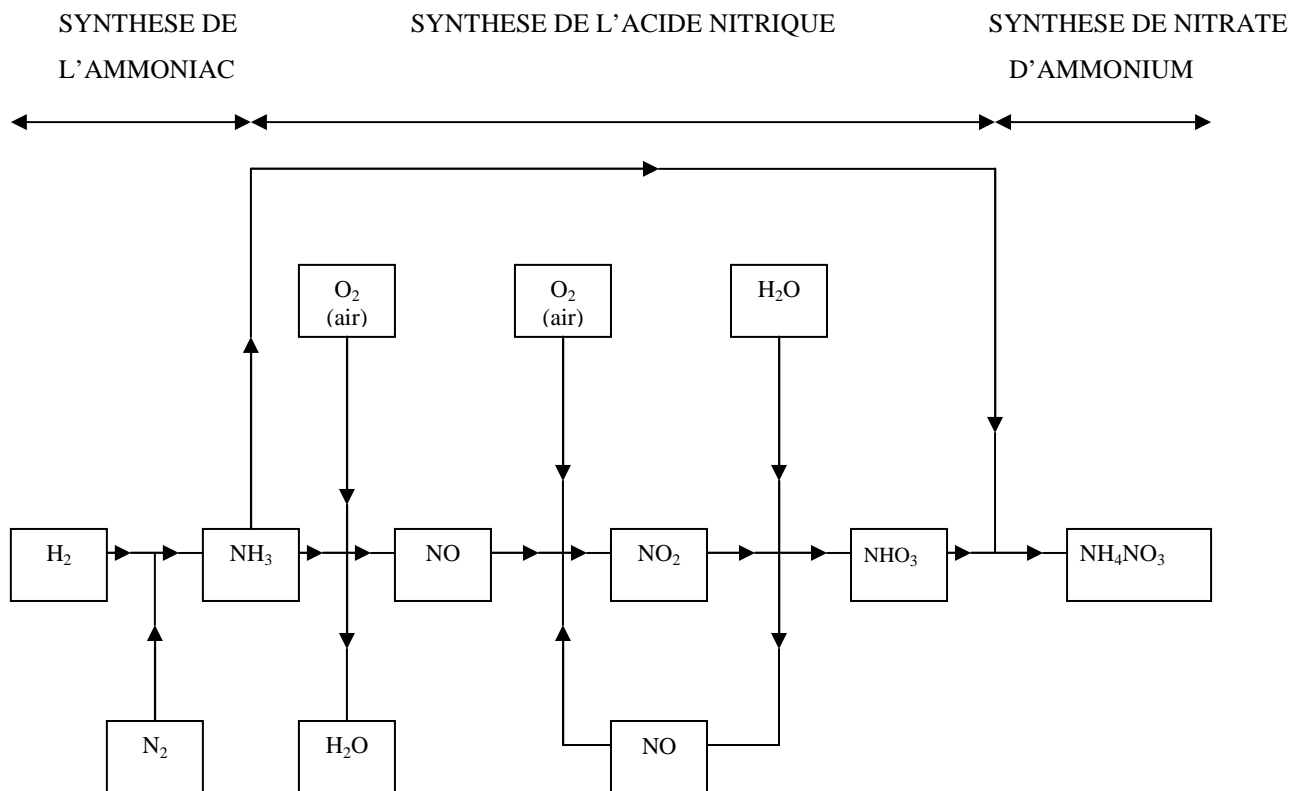


Figure 1 : Schéma récapitulatif de la synthèse du nitrate d'ammonium.

1. 2. 4 Propriétés physiques du nitrate et de l'ammoniac

L'ammoniac

L'ammoniac est un gaz incolore, d'odeur piquante et irritant fortement les muqueuses à la température ambiante. À l'état liquide, il se forme un liquide incolore. Sa densité est plus faible que l'eau, prenons comme exemple la solution commerciale, la densité vaut 0,92. Il est soluble dans : alcool, acétone, chloroforme, benzène.

À l'état solide, il se forme en cristaux transparents.



## Les nitrates

A l'état naturel, il est un corps solide blanc. La chaleur de décomposition varie suivant la nature du composé étudié.

Il est soluble dans l'eau.

### 1.2.5 Propriétés chimiques de l'ammoniac et du nitrate [14]

#### 1.2.5.1 L'ammoniac

##### **a-** Solvant – Réaction acide- base

L'ammoniac est très utilisé comme solvant dans des laboratoires, s'il est de la forme  $2\text{NH}_3$ .

Attention, si le couple acide- base  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_2^-$  a lieu, il entre dans une réaction chimique selon l'équation fondamentale suivante :

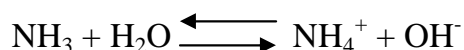


Pour le couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_2^-$  :



Ici l'ammoniac  $2\text{NH}_3$  est considéré comme solvant.

A ne pas confondre avec le réaction suivante :

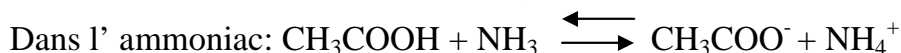
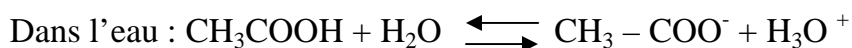


##### **b-** Aspect catalytique – Précipitation

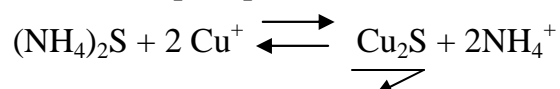
Dans plusieurs cas, il joue le rôle d'un acide moyennement fort car son équation s'écrit :



Exemple :



Il forme aussi des précipités comme  $\text{Cu}_2\text{S}$ . L'équation est



### 1.2.5.2 Nitrate

D'après la structure de formation de l'ion  $\text{NO}_3^-$ , le nitrate est un ion stable, dû à ses deux formes limites possibles.

Dans des conditions bien déterminées, le nitrate joue à des phénomènes d'oxydation énergétique lorsqu'il est mélangé avec de nombreux corps oxydables.

Pour terminer l'étude de l'élément azote, la détermination du teneur total en azote dans deux échantillons d'engrais composés N.P.K, nous utiliserons dans la deuxième partie de ce mémoire, la méthode de KJELDAHL PAR TITRIMETRIE (application de dosage d'un acide par une base).

#### I-1-3 L'élément phosphore [1] [11]

La mise en évidence du phosphore a été l'évaporation de l'urine et la distillation du résidu obtenu effectué par l'alchimiste Hambourg : Henning BRAND en 1669.

Dû aux travaux de KUNCKEL en 1674 et de Robert BOYLE en 1680, les propriétés du phosphore sont déjà établies. Il est un élément essentiel de l'os et nous avons mis au point un autre procédé de préparation.

A l'état naturel, le phosphore est principalement sous forme de PHOSPHORITE :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , D'APATITE [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaFCl}$ ] et de VIVIANITE [ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ]. Chez les végétaux, il joue un rôle très important :

- Contrôler les échanges d'énergie
- Favoriser la croissance et la reproduction.

C'est pourquoi les plantes demandent des quantités suffisantes de phosphore pour se développer. Alors, il est nécessaire d'utiliser les engrais à base de phosphore. Nous avons ici étudié un engrais chimique N.P.K, la quantité du phosphore dans cet engrais est exprimée par le pourcentage d'anhydride phosphorique y présent. Les plantes l'absorbent sous forme d'ion phosphaté  $\text{PO}_4^{3-}$ . L'anhydride phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous l'action des micro-organismes, des bactéries et de l'eau, se transforme en ion phosphate.

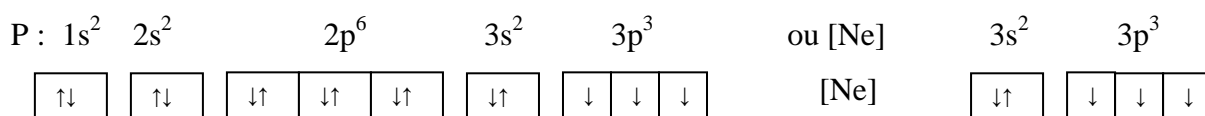
1-3-1 Structure [11, p.3]

D'après le tableau périodique des éléments, le phosphore est :

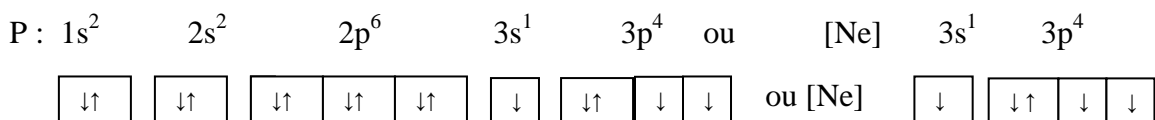
- Un élément du groupe V A
- De symbole P
- De numéro atomique 15
- De masse atomique 30, 97376

Sa structure électronique s'écrit :

A l'état fondamental :  $Z = 15$

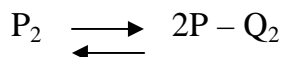


A l'état activé (excité)



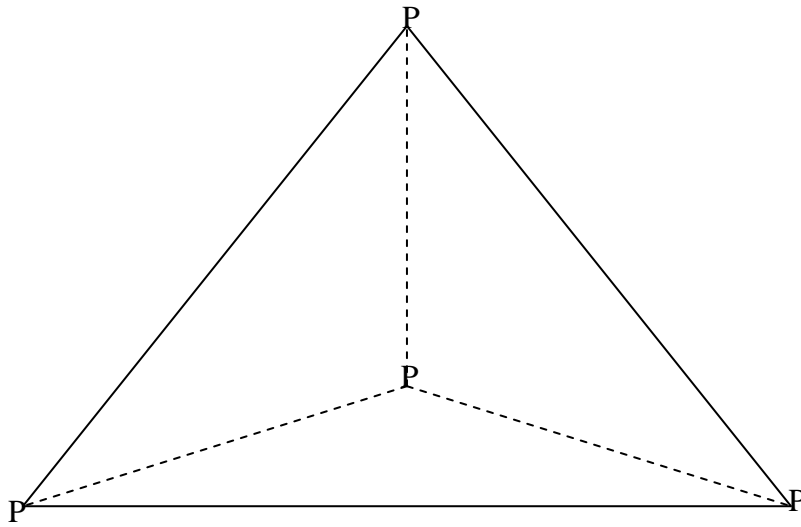
Cet état activé a été vérifié par la formule moléculaire du phosphore à l'état gazeux :  $\text{P}_4$  (gaz). La molécule de phosphore  $\text{P}_4$  se représente sous forme d'un tétraèdre. Chaque atome de phosphore occupe le sommet d'un tétraèdre et forme une liaison covalente avec les autres. La molécule  $\text{P}_4$  se dissocie facilement à la température supérieure à  $1\,000^\circ\text{C}$ . Selon les deux équations suivantes :

- à température  $1001^\circ\text{C}$  :  $\text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}_2 - Q_1$
- à la température supérieure à  $1700^\circ\text{C}$ , la dissociation est totale



avec  $Q_1$  et  $Q_2$  se sont respectivement l'énergie de dissociation de  $\text{P}_4$

Formule Moléculaire de  $\text{P}_4$  à  $900^\circ\text{C}$



*P<sub>4</sub> Structure tétraèdre*

### 1-3-2 Propriétés physiques [1, p.334]

Puisque, le phosphore n' existe pas à l'état libre dans la nature, alors il est difficile de l'étudier mais il se présente sous plusieurs formes, ayant des propriétés physiques différentes à l'état solide. Les variétés allotropiques du phosphore sont :

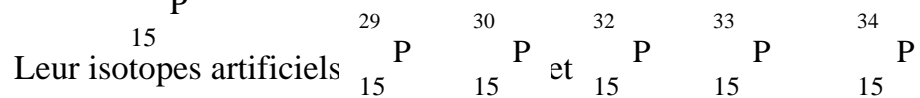
- Le phosphore violet
- Les phosphores blancs :  $\alpha$  et  $\beta$
- Le phosphore noir :

L'électronégativité du phosphore est 2,06

Les énergies d'ionisation du phosphore sont :

- la première ionisation correspond à : 10,9 eV,
- la deuxième ionisation correspond à : 19,8 eV,
- la troisième ionisation correspond à : 30,12 eV,
- la quatrième ionisation correspond à : 51,5eV.

c'est le phosphore.



et leurs durées de demi-vie radioactives sont respectivement 4,6s ; 2,5 mn ; 14,3j ; 25j ; 12,5s.

Les domaines de présence des variétés allotropiques du phosphore sont résumés dans la figure n°2.

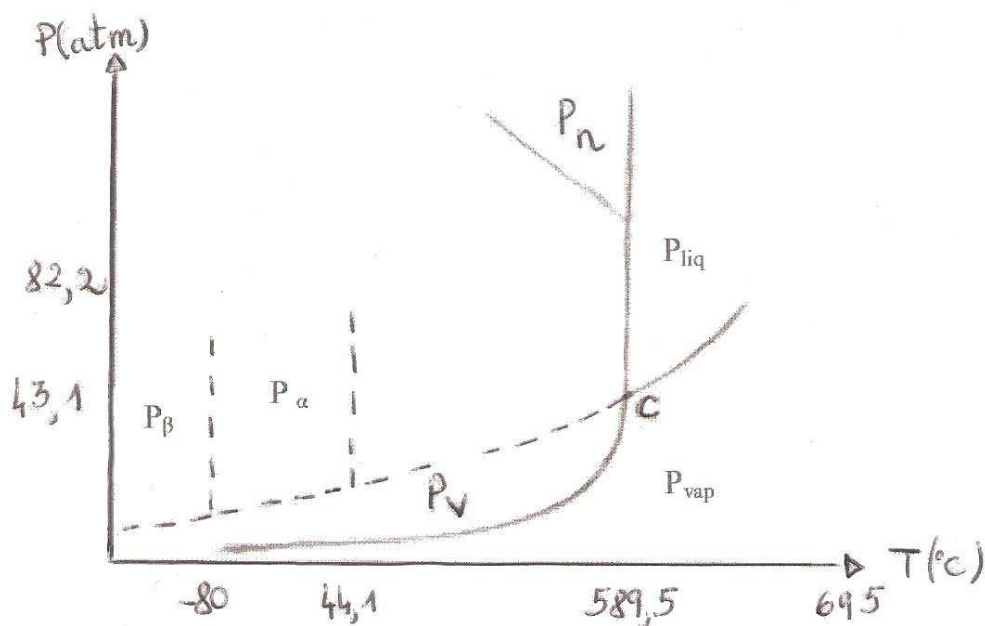


Fig n° 2 : Variétés allotropiques du phosphore [1, p.334]

### Interprétation et Légende

P<sub>β</sub>: phosphore β (solide)

P<sub>α</sub>: phosphore α (solide)

$P_v$  : phosphore violet (solide)

$P_n$  : phosphore noir (solide)

$P_{liq}$  : phosphore liquide

$P_{\text{vap}}$  : phosphore à l'état gazeux.

Le point C indique le point triple, c'est-à-dire les trois formes solides, liquide et gazeux sont en équilibre. Il se trouve à la température  $589,5^{\circ}\text{C}$  et à pression  $43,1\text{ atm}$ .

On constate aussi qu'à l'état solide, la forme violette est très stable( large domaine de température).

### 1-3-3- Propriétés chimiques

Le phosphore dans l'engrais composé ternaire N.P.K est sous la forme d'anhydride phosphorique (diphospho-pentoxyde ou pentoxyde de phosphore) de formule  $P_2O_5$  ou  $P_4O_{10}$ . En conséquence, l'étude concernant l'engrais chimique NPK se fait autour de  $P_2O_5$ .

Industriellement, le pentoxyde de phosphore est obtenu à partir de combustion vive du phosphore sec dans l'air sec. Le produit obtenu est impur. Puis on le chauffe dans un courant d'oxygène sec, on a un anhydride phosphorique pur.

Les plantes absorbent le phosphore sous forme d'ion phosphate  $PO_4^{3-}$ .

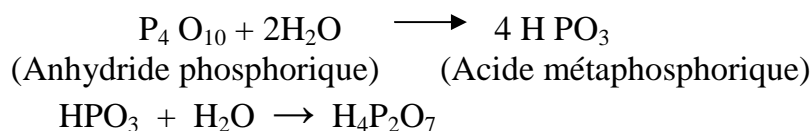
#### 1-3-3-1 Les principales réactions de $P_2O_5$ (ou $P_4O_{10}$ )

L'hydratation de pentoxyde de phosphore conduit à l'acide métaphosphorique qui se transforme successivement en absorbant de l'eau en acide pyro et ortho phosphorique.

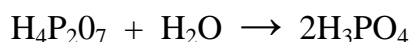
L'acide ortho phosphorique ou tétraoxo phosphorique  $H_3PO_4$  est un acide tribasique. En présence de l'eau, les trois anions se forment :

- dihydrophosphate  $H_2PO_4^-$
- hydrophosphate  $HPO_4^{2-}$
- et phosphate  $PO_4^{3-}$

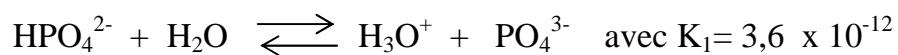
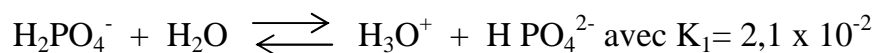
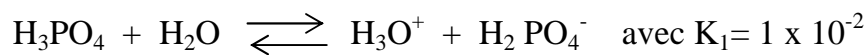
Les réactions de base sont les suivantes :



(Acide pyrophosphorique)



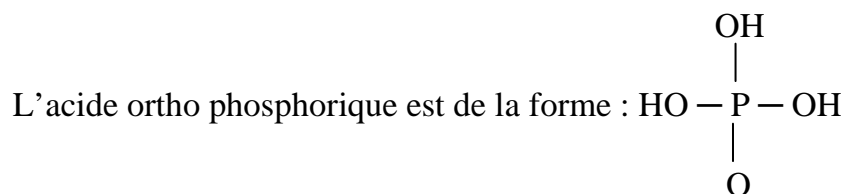
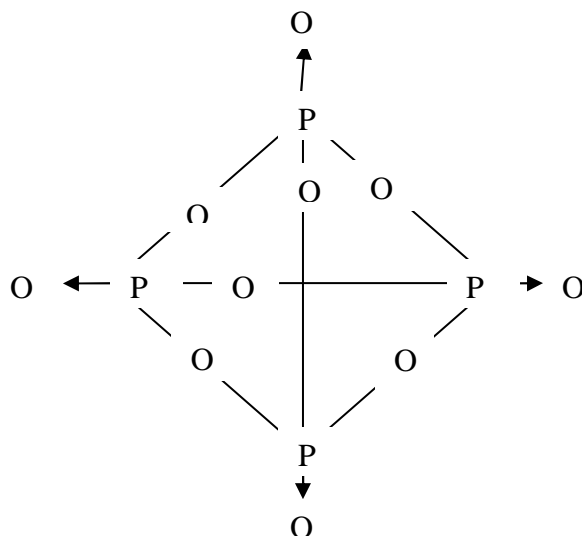
(Acide ortho phosphorique)



$K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont les constantes d'équilibre respectives et mesurées à 25°C

### 1. 3. 3. 2 Mécanisme réactionnel [11, p.6]

Le pentoxyde de phosphore  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  est de la forme :



Les mécanismes de formation de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à partir de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  sont résumés dans la figure n°3.

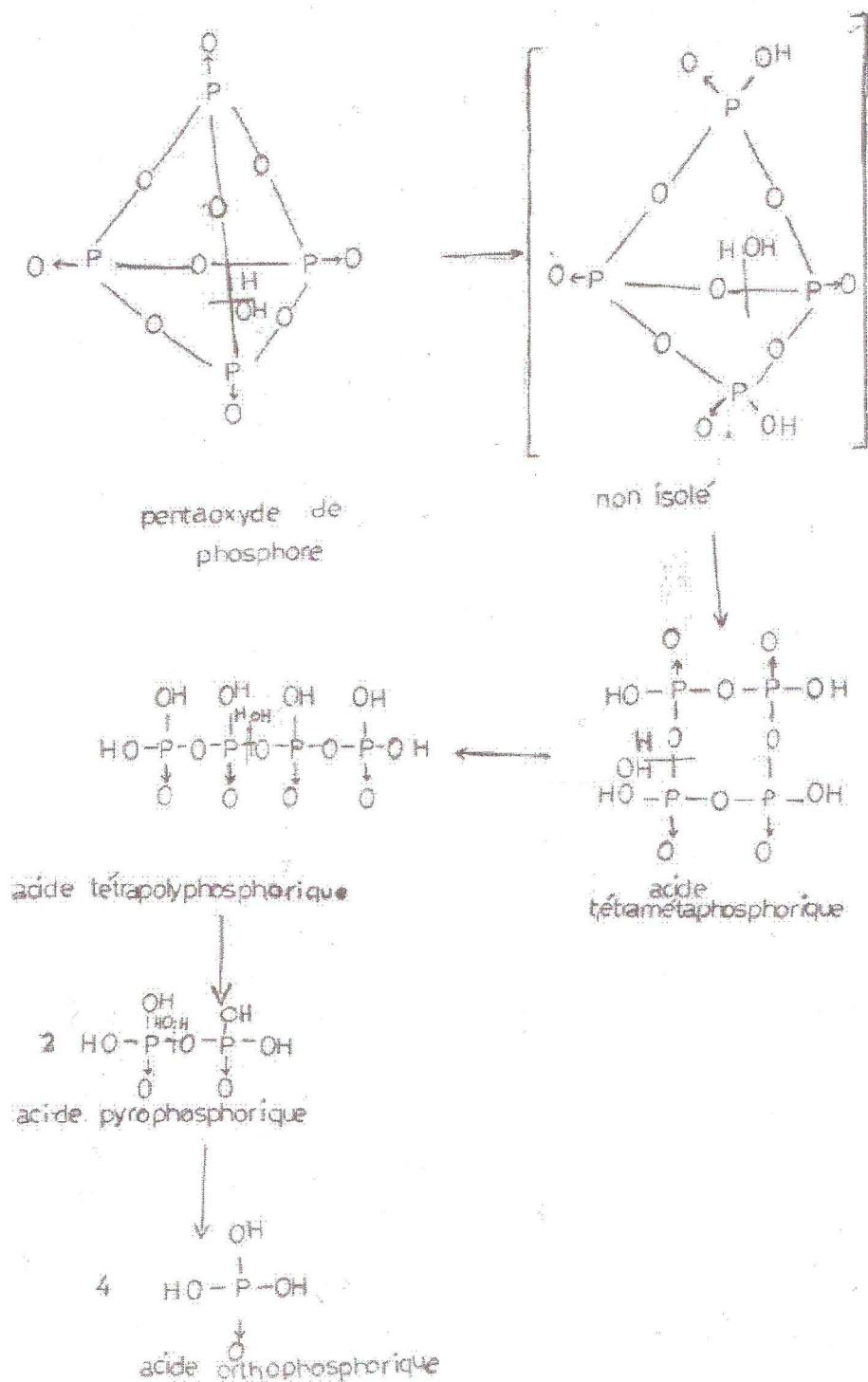


Figure n°3 : Mécanisme de formation de  $H_3PO_4$  à partir de  $P_4O_{10}$

Nous rappelons la méthode de COLORIMETRIE DANS LE SPECTRE DU VISIBLE permet de déterminer la teneur en phosphore total dans les deux engrais chimiques ternaires N.P.K.



## **I-2 ETUDE DES ELEMENTS MINEURS**

En plus des éléments majeurs, les engrais chimiques contiennent aussi des éléments secondaires et les oligo- éléments qui constituent les éléments mineurs.

Les éléments secondaires sont : le soufre (S), le magnésium (Mg) et le calcium (Ca). Ils sont aussi en quantité très importante. Tandis que les oligo-éléments sont en faibles dose mais très indispensable dans le métabolisme et physiologie végétal. Ce sont : le fer (Fe), le manganèse (Mn), le bore (B), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo) et le cobalt (Co)

Chacun des éléments ont des rôles différents dans la fertilisation.

Dans les trois éléments secondaires, nous étudions seulement le magnésium.

Pour les oligo-éléments, nous prenons le fer pour raison d'économie et la possibilité d'effectuer les travaux pratiques dans le laboratoire de C.N.R.E.

En premier lieu nous traitons le magnésium et le fer après.

### **I-2-1 *Le magnésium*** [14]

BUSSY et LIEBIG auraient obtenu pour la première fois la distinction de magnésie blanche MgO avec la chaux CaO en 1831. C'est l'ère de la découverte du magnésium.

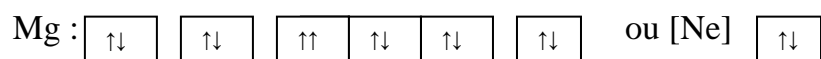
Le magnésium est nécessaire à la vie de développement de la plante car il entre dans les fruits et les feuilles. Il est assimilé par les plantes sous forme d'ions magnésium  $Mg^{2+}$ .

### 2-1-1 Structure :

Le magnésium est :

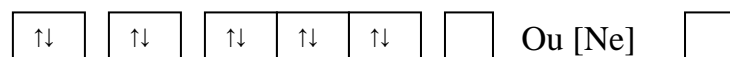
- Un élément du groupe II A (groupe des alcalino – terreux)
- De symbole Mg
- De numéro atomique  $Z = 12$
- De masse atomique 24,3050

Sa structure à l'état fondamental est de la forme



A l'état excité, il a tendance de perdre les deux électrons de la couche extérieure pour avoir la configuration de gaz rare voisin (le Néon). Il devient un électropositif  $\text{Mg}^{2+}$

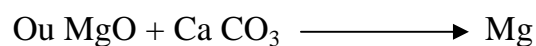
La structure électronique de  $\text{Mg}^{2+}$  sera :



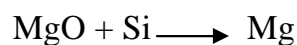
### 2-1-2 Préparation et extractions du magnésium

Il y a plusieurs façons d'obtenir et de préparer le magnésium, mais la plus utilisée est celle de la carbothermie et la silicothermie.

La carbothermie concerne l'action de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  ou de carbure de calcium  $\text{CaC}_2$  sur la magnésie blanche selon la réaction suivante :



Pour la silicothermie, on change le réactif  $\text{CaCO}_3$ , ou  $\text{CaC}_2$  en silice Si. L'équation devient :



Une autre façon de préparer le magnésium, c'est de chauffer à 2000°C le mélange de magnésie et le carbone.



### 2-1-3 Propriétés physiques [14]

D'une manière générale, si le numéro atomique  $Z$  croît, le rayon atomique ( $r_{\text{at}}$ ) et rayon ionique ( $r_{\text{i}}$ ) croîtront aussi, car ils sont en fonction croissant de  $Z$ .

Or, le potentiel d'ionisation, l'électronégativité, le potentiel d'électrode, la température de fusion et d'ébullition diminuent dans une même colonne.

On a étudié les propriétés de potassium. On compare le magnésium avec le potassium.

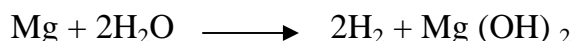
- Rayon atomique : le rayon atomique de Mg est petite devant le rayon atomique de K c'est -à- dire  $r_{\text{at}}(\text{Mg}) < r_{\text{at}}(\text{K})$
- Rayon ionique :  $r_{\text{ionique}}(\text{Mg}^{2+}) < r_{\text{ionique}}(\text{K}^+)$

Le magnésium est un métal blanc, très malléable et ductile mais peu tenace  $d = 1,75$ . Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement 650°C et 1110°C. Il cristallise dans le système hexagonal, avec  $a = 3,22 \text{ \AA}$  et  $c = 5,23 \text{ \AA}$

### 2-1-3 Propriétés chimiques [14]

#### a- Action sur l'eau

Le magnésium décompose l'eau à température ambiante en donnant d'hydrogène et de l'hydroxyde

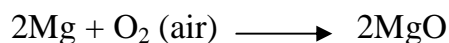


$\text{Mg}(\text{OH})_2$  est plus basique par rapport à  $\text{Be}(\text{OH})_2$

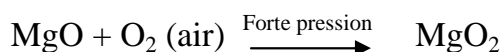
$\text{Mg}(\text{OH})_2$  obtenu se décompose à la surface du métal et empêche la réaction de se poursuivre.

**b- Action sur l'oxygène (OXYDATION)**

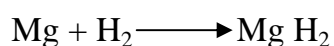
Le magnésium réagit avec l'oxygène de l'air et donne des oxydes normaux : MgO



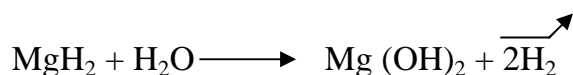
Mais, sous forte pression, il peut aussi donner de formation de peroxyde :

**c- Action avec l'hydrogène :**

Le magnésium se combine directement avec l'hydrogène pour donner des hydrures. Les hydrures formées sont de réducteur fort et réagit avec l'eau avec un dégagement d'hydrogène.



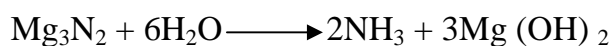
et

**d- Action avec l'azote :**

L'azote se combine avec le magnésium pour avoir un nitrure  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . la réaction s'écrit :

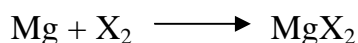


et le nitrure formé  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  réagit avec l'eau en donnant de l'hydroxyde et de l'ammoniac.

**e- Action avec les halogènes**

Notons par X les halogènes c'est-à-dire X peut être F, Cl, Br ou I

Par action directe sur les halogènes, le magnésium forme l'halogénure correspondante.



avec  $\text{MgX}_2$  soluble dans l'eau.

### f- Action du carbone :

En chauffant le métal de magnésium, on obtient un composé de formule  $\text{MgC}_2$  qui est un carbure ionique. La forme ionique sera  $(\text{Mg}^{2+}, (\text{C} \equiv \text{C})^{2-})$

Le carbure obtenu  $\text{MgC}_2$  peut être décomposé par la chaleur suivant la réaction ci-dessous.



#### Résumé:



### 1-2-2 Le fer [1] [2] [15]

Le fer a été trouvé trente siècles avant J.C [1, p.451] à partir de l'extraction de ces minerais. Sa découverte marque le départ d'une ère nouvelle dans le développement des arts et des techniques.

En général, le fer est formé, principalement de deux sortes de composés.

- Ce sont : - Les composés ferreux constitués essentiellement par les ions  $\text{Fe}^{2+}$
- Les composés ferriques qui correspondent à l'ion  $\text{Fe}^{3+}$

Les sels de fer sont indispensables pour les organismes vivants (animaux ou végétaux) :

- pour les plantes, le fer facilite la synthèse chlorophyllienne
- par exemple le corps humain, il renferme 0,005% c'est-à-dire 3 à 4g de Fer dont les trois quarts se trouvent combinés à l'hématine pour former l'hémoglobine.

#### 2-2-1 Structure

Le fer est : - Un élément du groupe VIII B (groupe des éléments de transition)

- De symbole : Fe
- De numéro atomique  $Z = 26$
- De masse atomique relative ( $^{12}\text{C} = 12,0000$ ) : 55,847

Point de fusion (°K)	Point d'ébullition (°K)	Densité (kg.m <sup>-3</sup> )	Conductivité thermique (Wm <sup>-10</sup> K <sup>-1</sup> )	Résistivité électrique (Ω.m)	Volume molaire (cm <sup>3</sup> )	Coefficient de dilatation linéaire (°K <sup>-1</sup> )
1088	3023	7874 à 293°K	80,2 à 300°K	9,71x10 <sup>-8</sup> à 298°K	7,09	12,310 <sup>-6</sup> °K <sup>-1</sup>

Il existe trois variétés allotropiques du fer, c'est :

- La ferrite  $\alpha$  : sous forme de cristaux cubiques (cubique centré) à température ordinaire et jusqu'à 770°C. elle est stable
- La ferrite  $\beta$ : entre 770 et 880°C, elle est stable et se cristallise dans le système cubique (cubique à face centré).
- La ferrite  $\gamma$  : elle est stable entre 880°C et 1411°C. Elle est paramagnétique et se présente en cristaux cubiques (cubique centré).
- La ferrites  $\delta$ , elle existe entre 1411°C et 1530°C

En refroidissant le fer à la température bien déterminée, ces variétés allotropiques se forment selon l'équation et le diagramme d'alliages fer- carbone suivants.



Pour les alliages fer- carbone voir (figure 4) ils représentent les différents alliages possibles entre le fer et le carbone.

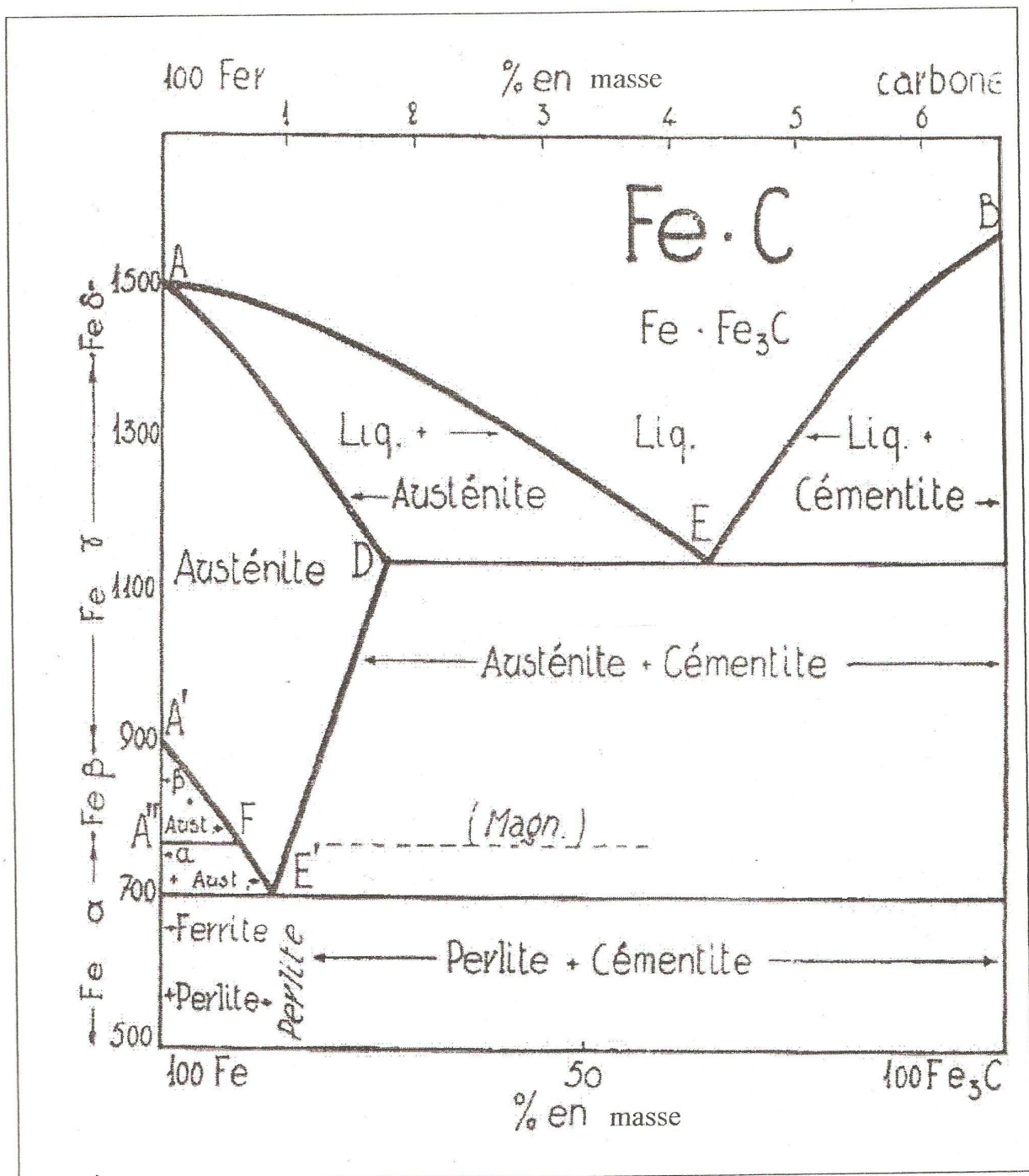


Figure 4 : Alliages fer- carbone [1, p.460] [15]

### 2-2-3 Propriétés chimiques : [1, p.464]

La principale réaction avec le fer est la formation de la rouille lorsqu'il est exposé à l'air humide, formation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

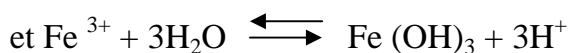
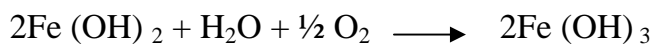


Dans les engrais chimiques, les sels de Fe(II) et Fe(III) sont très abondants car les plantes absorbent le fer sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Pour distinguer le fer bivalent avec le fer trivalent dans la solution :

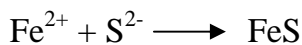
- le fer bivalent en solution est légèrement coloré en vert.
- pour le fer trivalent, on obtient une solution brune en raison de la formation d'hydroxyde de ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  par l'hydrolyse.

L'hydroxyde de Fer II :  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  et l'oxygène de l'air se transforme en hydroxyde de Fe(III) et l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  donne aussi un hydroxyde de fer III.

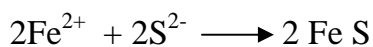
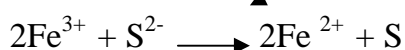
L'équation s'écrit:



L'ion  $\text{Fe}^{++}$  en présence de l'ion soufre  $\text{S}^{2-}$  donne un précipité de sulfure ferreux  $\text{FeS}$  selon l'équation suivante



La formation de  $\text{FeS}$  passe par l'intermédiaire de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , les équations sont :



#### 2-2-4 Mode d'extraction du Fer [1, p451]

A l'état naturel, le fer se trouve à l'état natif et aussi, sous forme de minerais de fer comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), le fer oligiste ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), la sidérose ( $\text{FeCO}_3$ )

Il est obtenu par la fusion des minerais de fer dans le haut fourneau.

La détermination de la teneur en fer se fait par absorption atomique.

La deuxième partie est consacrée au dosage de ces éléments suivant trois types de méthode :

- la méthode de KJELDHAL PAR TITRIMETRIE pour l'azote
- le procédé de COLORIMETRIE DANS LE SPECTRE VISIBLE pour l'élément phosphore
- l'absorption atomique pour le potassium, magnésium et le fer.

**DEUXIEME PARTIE :**

**PARTIE PRATIQUE**

**DETERMINATION DES TENEURS TOTALES :**

♣ **ELEMENTS MAJEURS**

♣ **ELEMENTS MINEURS :**

**(Magnésium et fer)**

## **II- PARTIE PRATIQUE**

### **Introduction :**

Un certain nombre de constituants sont présents chez les organismes vivants (homme, animaux, plantes). Ces constituants sont indispensables à la vie. Ce sont les protéines, les glucides, les sucres, les lipides, les sels minéraux, les vitamines et l'eau. On les appelle des nutriments car ils sont présents dans l'alimentation des plantes ou des animaux.

Ces différents nutriments peuvent être déterminés par l'analyse chimique. Dans ce mémoire, nous avons déterminé le pourcentage massique des éléments majeurs et mineurs dans deux engrais chimiques ternaires N.P.K

Dans le cas qui nous intéresse, nous allons étudier les méthodes pour déterminer la quantité des éléments qui se trouvent dans l'engrais. Ces éléments sont :

- éléments majeurs : azote, phosphore et le potassium
- éléments mineurs : le fer et le magnésium.

Dans cette partie pratique, nous avons trois méthodes des dosages pour connaître les teneurs des éléments, selon trois types de minéralisation : minéralisation par voie sèche, humide et mixte minéralisation (combinaison des deux).

### **II-1 Préparations des réactifs, des échantillons et des gammes d'étalon pour l'absorption atomique**

#### **II-1-1 Les réactifs :**

#### **REACTIFS VANADOMOLYBDIQUE [17]**

##### **a- Solution A : (Solution de molybdate d'ammonium à 10%)**

100g de molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}$  sont dissous dans l'eau distillée chaude, après refroidissement, 10ml d'ammoniaque sont ajoutés, le tout est complété à 1L avec de l'eau distillée.

b- Solution B : ( Métavanadate d'ammonium)

- Dissoudre 2,35g de métavanadate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) dans 400ml d'eau distillée.
- Puis, ajouter lentement 20ml d'acide nitrique dilué (7ml  $\text{HNO}_3$  concentré + 13ml  $\text{H}_2\text{O}$ )
- Compléter la solution obtenue à 1L avec de l'eau distillée.

Le réactif VANADOMOLYBDIQUE est obtenu en mélangeant :

- 200ml de la solution A (solution de molybdate d'ammonium à 10 %),
- 200ml de la solution B (solution de métavanadate d'ammonium) et 134ml d'acide nitrique concentré.

Compléter à 1 L avec de l'eau distillée le mélange.

SOLUTION TAMPON :

CHLORURE DE LANTHANE : [17]

Le Chlorure de Lanthane ( $\text{La}_2\text{Cl}_3$ ) est utilisé comme tampon pour le dosage du magnésium à raison de 10% du volume final. Il est obtenu par :

- Dissolution dans une fiole jaugée de 1000ml, 25g d'oxyde de lanthane à faible teneur en calcium, à l'aide de 75 ml d'acide chlorhydrique concentré ( $\rho_{20} = 1,18$  à  $1,19\text{g/ml}$ )
- Après la réaction, laisser refroidir
- Ajouter un peu d'eau distillée
- Agiter et ajuster au trait avec de l'eau distillée et homogénéiser

CHLORURE DE CESIUM ( $\text{CsCl}$ )

- Dissoudre dans l'eau 1,907g de chlorure de césium et 250g de nitrate d'aluminium  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}]$
- Compléter à 1 L avec de l'eau et homogénéiser

- Conserver en flacons de matière plastique

### II-1-2 Les gammes d'étalon pour l'absorption atomique

A partir d'une solution de concentration connue de l'élément à doser, on réalise des séries de gammes à différentes concentrations. On fait la mesure de l'absorption atomique et à partir de la courbe obtenue par cette mesure, on détermine la concentration inconnue après avoir mesuré la densité optique (D.O) (on mesure la densité optique à partir de l'appareil spectrophotomètre UV/VIS : Cf. photo n°3)

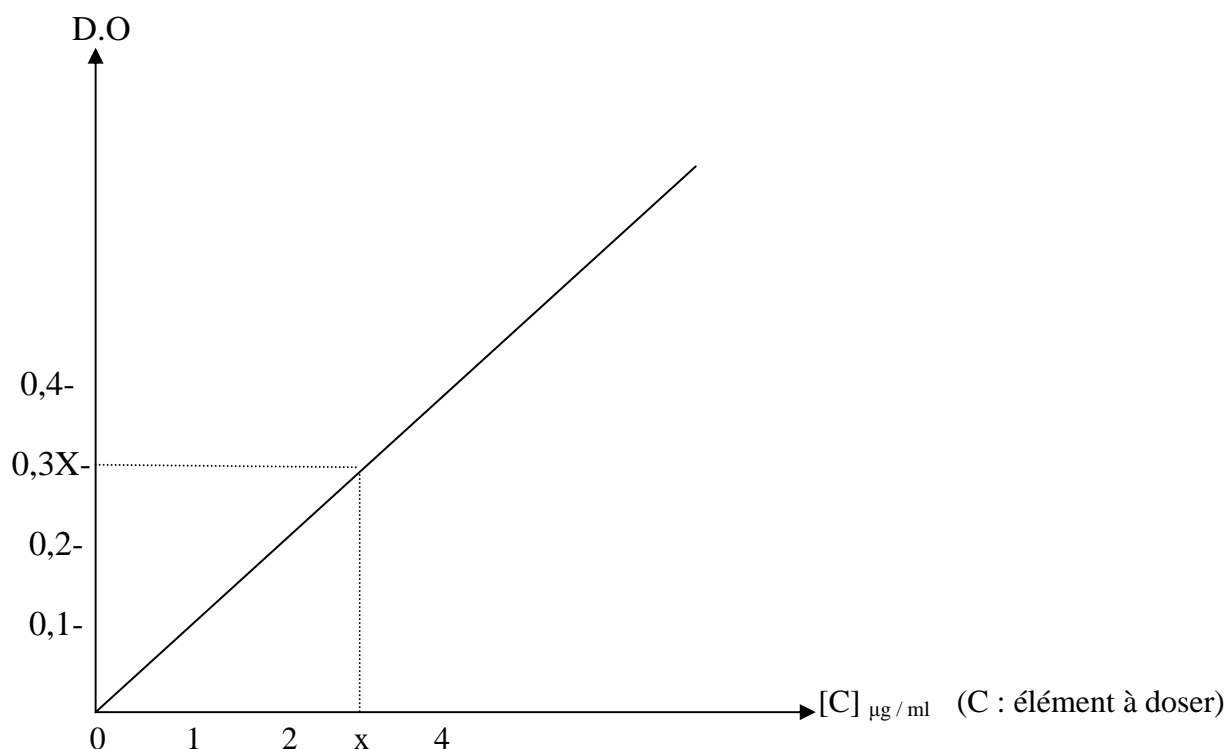
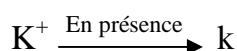


FIGURE 5 : Détermination de la concentration de la solution

#### 1-2-1 Gamme d'étalon en Potassium

Le potassium est très ionisable, en présence de la solution tampon, le chlorure de césium de 10% du volume final.

Le CsCl déplace l'équilibre vers la forme à l'état fondamental et on observe une absorbance plus grande par rapport à celle de la solution contenant uniquement du potassium.



Cs Cl

- Solution mère à préparer : 1g/l

$$M(\text{KCl}) = 74,56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Masse atomique en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  de K est égale 39,09 g/mol

Pour 1g de K. On a  $\frac{74,56 \text{ g/mol}}{39,09 \text{ g/mol}} \times 1 \text{ g} = 1,907 \text{ g}$

$$39,09 \text{ g/mol}$$

Peser 1,907 de KCl et mettre dans 1000ml  $\text{H}_2\text{O}$

- Solution intermédiaire à 20mg/ml

Soit 10ml / 500ml

- Tableau 3 : *Préparation de gamme d'étalon de potassium*

[C]	0 $\mu\text{g/ml}$	0,4	0,8	1,4	2
[V]ml	0	2	4	7	10
[CsCl] (ml)	10ml	10	10	10	10

Compléter à 500ml avec de l'eau distillée.

#### 1-2-2 Préparation de la gamme d'étalon de Fer

- Solution étalon mère de Fer est : 1g/l
  - Dissoudre 1g de fer en fil ou en poudre dans 200ml d'acide chlorhydrique (HCl) 6N
  - Ajouter 16ml d'eau oxygénée
  - Et compléter à 1 L avec de l'eau
- Solution étalon de travail à 100 $\mu\text{g}$  Fe /ml
  - Diluer la solution mère à 1+ 9 par de l'eau ou au 1/10

Tableau 4 : Préparation de gamme d'étalon de fer

[C] $\mu\text{g/ml}$	0	1	2	5	7	10
[V]ml Fe à 100 $\mu\text{g}$	0	1	2	5	7	10
V (HCl) ml 6N	7	7	7	7	7	7

Compléter à 100ml avec de l'eau distillée.

### 1-2-3 Gamme d'étalon de magnésium

- Solution mère à 1g de Mg par litre
  - o Peser 1g de magnésium à 1mg près (magnésium, en ruban ou en fil, ou sulfate de magnésium  $\text{Mg SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  séché sous vide à la température ambiante) préalablement débarrassé de sa pellicule d'oxyde ou de sulfate de magnésium.
  - o Introduire dans un ballon jaugé de 1000ml
  - o Ajouter 80ml HCl concentré
  - o Dissoudre dans l'eau et compléter à 1 000ml par de l'eau.
- A partir de cette solution, on prépare une solution de travail à 20 $\mu\text{g/ml}$
- $20 \times 250 = 1000 \times x \rightarrow x = \frac{20 \times 250}{1000} = 5\text{ml}$

C'est à dire 5ml dans 250ml d'eau ou encore 10ml si dans 500ml

Tableau 5 : Préparation de gamme d'étalon de magnésium

[C] $\mu\text{g/ml}$	0	0,2	0,4	0,8	1
[V] ml solution à 40 mg/l	0	1	2	4	5
$\text{La}_2\text{Cl}_3$ (ml)	10	10	10	10	10

### II-1-3 Préparation de l'échantillon

L'échantillon est constitué de deux engrais chimiques N.P.K dont les formes sont solides en petits grains. Les engrais sont spécifiés par leurs teneurs massiques des éléments fertilisants :

- NPK 11 22 16
- NPK 16 08 10

Pour chacun des éléments à doser, l'échantillon étudié doit être :

- o Broyé très finement et puis tamisé à 0,2mm pour les produits secs
- o Pour les feuilles vertes, haché finement
- o Mixé pour les produits très humides comme exemple les fruits
- En suite, on le met dans un bocal étiqueté.



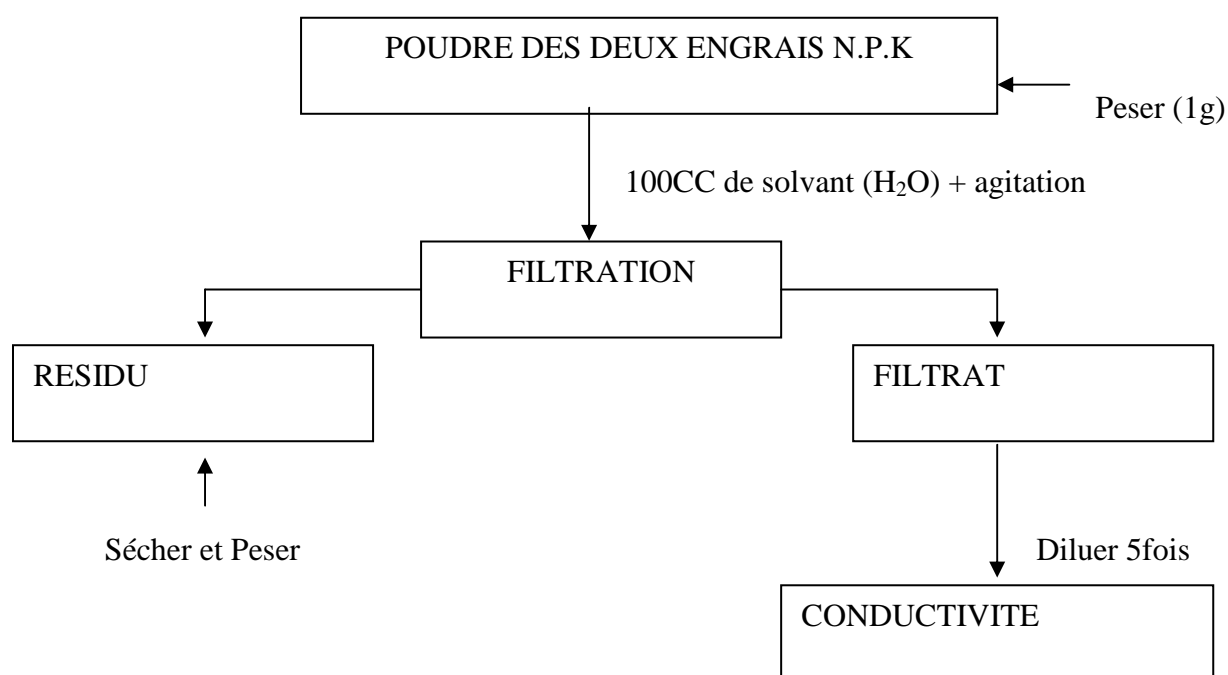
## II-2 ETUDE DE LA SOLUBILITE DES DEUX ENGRAIS [10]

### II-2-1 Définition :

On appelle solubilité d'un soluté dans un solvant, la quantité maximale de soluté qui peut être dissoute dans un volume bien déterminé de solvant à température et pression données.

### II-2-2 Expérience :

Nous avons traité les deux engrais chimiques N.P.K par un solvant : l'eau en adoptant un même procédé :



- Figure 6 : *organigramme de démarche pour la solubilité et la conductivité*

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant

### II-2-3 Résultats et interprétation

Tableau 6 : *Solubilité des deux engrais*

Echantillon	Masse (en g)	Solvant (en L)	Masse du résidu (en g)	Masse dissoute (en g)	Solubilité en g/L	Propriétés du filtrat
NPK 11 22 16	1	10 <sup>-1</sup>	0,07	0,93 (93%)	9,3	Couleur marron clair
NPK 16 08 13	1	10 <sup>-1</sup>	0,26	0,74 (74%)	7,4	Couleur laiteuse

Ce tableau nous permet de dire qu'il existe des composés insolubles dans l'eau.

#### II-2-4 CONDUCTIVITE DU FILTRAT OBTENU

On mesure la solution obtenue à partir d'un appareil conductimètre marque WTW cond.340i

##### a- SANS DILUTION LA SOLUTION OBTENUE

Tableau 7 : Conductivité des solutions des deux engrais sans dilution

Echantillon (Engrais)	CONDUCTIVITE (en ms/cm)	SALINITE	T.D.S.
NPK 11 22 16	12,94	7,5	Hors d'échelle
NPK 16 08 10	4,02	2,1	Hors d'échelle

##### b-AVEC DILUTION 5 fois LE FILTRAT

Tableau 8 : Conductivité des solutions des deux engrais diluées 5 fois

Echantillon (Engrais)	Conductivité (en mS/cm)	Salinité	T.D.S (*) (en mg/l)
NPK 11 22 16	7,97	0,1	649
NPK 16 08 10	2,93	0	239

T.D.S. : Total Dissociation Solute

D'après ces deux tableaux concernant la conductivité du filtrat obtenu, on constate que dans la solution on a plusieurs ions. Exemples  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

### **III.3. Détermination des quantités des éléments dans deux engrais chimiques N.P.K.**

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer les teneurs en éléments majeurs et mineurs dans deux engrais chimiques N.P.K. Les étapes des procédures de dosage sont représentées dans la figure n°7.

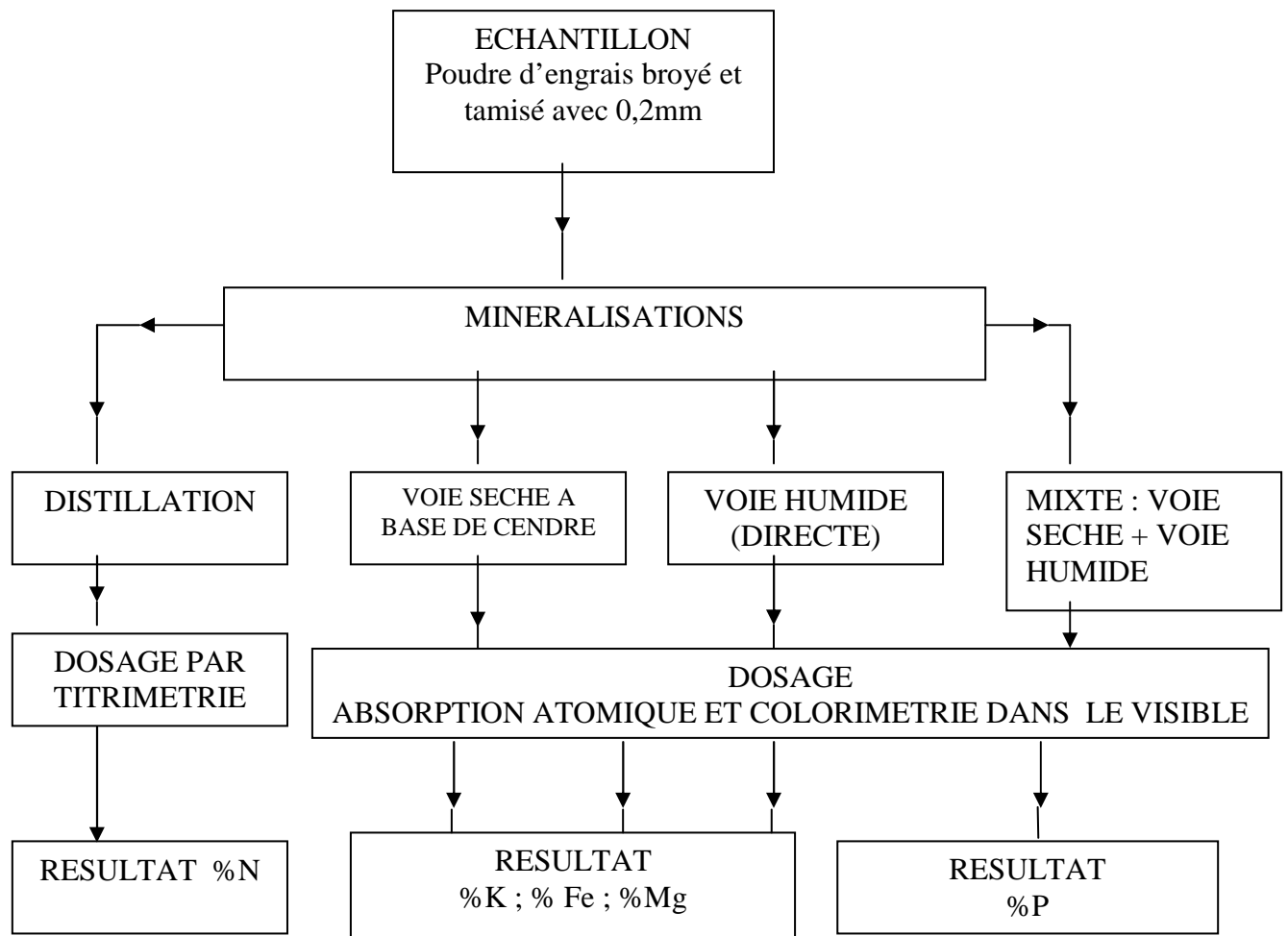


Figure 7 : Organigramme de méthode de dosage des éléments

D'après cet organigramme, les dosages K, P, Fe et Mg se font par 3 méthodes. Leurs différences sont au niveau de minéralisation. Mais on utilise une seule mesure pour déterminer les quantités qui se trouvent dans deux engrais. Pour simplifier l'étude des éléments majeurs, dans un premier temps nous avons effectué le dosage d'azote puis le phosphore et le potassium. Abordons maintenant la détermination des teneurs totales en éléments majeurs, puis les éléments mineurs Mg et Fe.

## II-3-1 Détermination des quantités massiques des éléments majeurs dans deux engrais chimiques N.P.K

### 3-1-1 Dosage de l'azote total dans deux engrais N.P.K [3] [13]

La méthode utilisée est celle de KJELDAHL PAR TITRIMETRIE. Elle est applicable aux substances dont la teneur en azote Kjeldahl exprimée en N est supérieure à 2mg.

#### 3-1-1-1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La méthode permet de déterminer conventionnellement la teneur en azote total, dosée selon Kjeldahl.

#### 3-1-1-2 PRINCIPE

Un échantillon à analyser contient aussi bien de l'azote minéral (ammoniacal et nitrique) que de l'azote organique. Le processus est le suivant :

- minéralisation des matières étudiées (engrais chimiques) en milieu acide et en présence de catalyseur.
- distillation ou entraînement à la vapeur en milieu alcalin de l'azote ammoniacal obtenu.
- dosage par titrimétrie (directe ou en retour)

#### 3-1-1-3 REACTIFS

Au cours de l'analyse et pour la préparation des réactifs, on utilise de l'eau récemment déminéralisée sur résine cationique forte ou de l'eau de pureté équivalente dont la teneur en azote est négligeable

Les réactifs eux- même doivent être purs.

- a- Acide sulfurique concentré ( $\rho_{20} = 1,84\text{g/ml}$ )
- b- Acide sulfurique en solution à 5g/l environ
- c- Hydroxyde de sodium solution à 400g/l
- d- Acide borique solution à 10g/l

- e- Acide sulfurique, solution titrée  $C(1/2 H_2SO_4) = 0,02 \text{ mol/l}$
- f- Hydroxyde de sodium, solution titrée  $C(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$
- g- Catalyseur de minéralisation

Préparer un mélange homogène de 995g de sulfate de potassium ( $K_2 SO_4$ ) et de 5g sélénium en poudre

- h- Solution rouge de méthyle et de vert de bromocresol dans l'éthanol.

Dissoudre 100mg de rouge de méthyle et 300mg de vert de bromocresol dans 500ml d'éthanol à 95% (V/V)

- i- Solution aqueuse de rouge de méthyle à 10g/l

#### 3-1-1-4 APPAREILLAGE :

- c- Matériel courant de laboratoire

La verrerie utilisée pour la préparation des réactifs pour effectuer le dosage ne doit pas servir à d'autres dosages ni entrer en contact avec de l'ammoniac ou dans des sels d'ammonium en forte concentration. Lorsqu'un nouveau matériel est utilisé, il est bon d'effectuer deux fois la réaction à blanc dans les fioles jaugées. Entre les analyses, on conserve les fioles ou les tubes bouchés remplis d'eau à l'obscurité.

- d- Ballon de Kjeldahl de 500ml de capacité et chauffe ballon (ou rampe de minéralisation)
- e- Appareil de distillation ou d'entraînement à la vapeur
- f- Burette au 1/20.

#### 3- 1- 1- 5- MODE OPERATOIRE

Prise d'essai : peser pour

	Prise d'essai (p.e)
N.P.K. 11 22 16	m= 0,2503 g
N.P.K. 16 08 10	m'= 0,2508 g

- Minéralisation :

- introduire la prise d'essai dans un ballon de Kjeldahl muni d'un dispositif régulateur d'ébullition (bille de verre, de céramique ou pierre de ponce)
- ajouter 1g de catalyseur le cas d'échéant un agent anti-moussant
- ajouter 10ml d'acide sulfurique concentré
- placer un entonnoir sur le ballon avec la tige plongeant dans le col.
- porter lentement à l'ébullition jusqu'à l'apparition de fumées blanches et laisser en suit à la température ambiante.

Remarque : si la minéralisation est incomplète (liquide trouble ou très coloré) l'opération doit être recommencée en diminuant la prise d'essai ou effectuant une dilution préalable (cas des échantillons à forte charge organique)

- Distillation

Introduire dans l'appareil de distillation le contenu du ballon ainsi que les eaux de rinçage (200 à 250ml en volume) et introduire 50 ml d'hydroxyde de sodium (©).

La vapeur qui assure l'entraînement de l'azote ammoniacal.

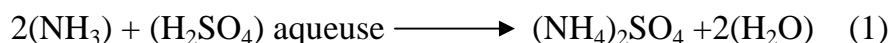
- Dosage

- recueillir 200ml du distillat dans un récipient contenant 10ml de solution d'acide borique (d) et de 3 à 4 gouttes d'indicateur (i)
- ajouter éventuellement un volume d'eau suffisante pour que l'extrémité du tube allongé du réfrigérant soit plongé dans la solution à titrer, en utilisant :
  - La solution titrée d'acide sulfurique (e) si la prise d'essai contient 2 et 20 mg d'azote exprimé en N, noter le volume  $v_1$  nécessaire.

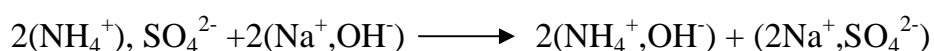
### 3- 1- 1- 5- CALCUL DES RESULTATS

Pour calculer la teneur en azote dans deux échantillons d'engrais ; N.P.K. Les étapes des réactions se divisent en trois : pour la minéralisation, déplacement par soude et enfin le titrage

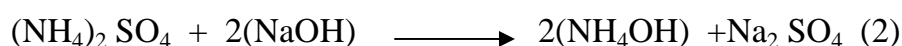
- Minéralisation



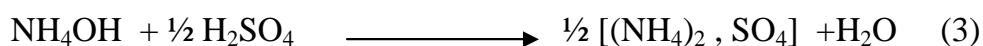
- Déplacement par la soude



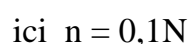
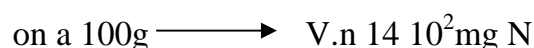
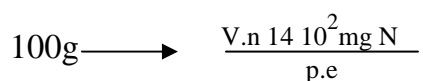
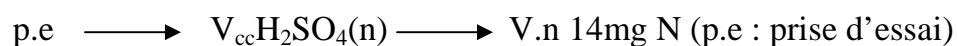
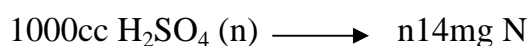
sous forme moléculaire



- Titration : (Cf photo 2)



$\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$  libère  $\text{H}^+$  de concentration N,



$$100\text{g} \longrightarrow \frac{V \times 0,1 \times 14 \times 10^{-2} \times 10^{-3} \text{ g N}}{\text{p.e}}$$

D'où

$$\%N = \frac{V \cdot 0,14}{\text{p.e}}$$

Le volume V est la descente de burette dans le titrage avec la soude.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau 9

TABLEAU 9 : résultats de la teneur totale en azote dans le titrage avec le soude.

ECHANTILLON NOM DES ENGRAIS	Descente de Burette (en cc)	RESULTAT DE CALCUL
N. P. K 11 22 16	19,9	%N = 11,13%
N. P. K 16 08 10	27	%N = 15,07

Après l'analyse des résultats sur le tableau, on constate que les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs théoriques dans deux engrais chimiques NPK étudiés. Malgré les erreurs expérimentales, ces résultats permettent de dire que, la méthode de KJEDAHN PAR TITRIMETRIE est applicable à l'analyse de la teneur totale en azote dans les engrais.

### 3. 1. 2. Les différents types de minéralisation.

La préparation des solutions à doser se différencie par les modes de minéralisation. Pour nos travaux, il existe trois modes :

- la minéralisation par voie sèche (à base de cendre)
- la minéralisation par voie humide (directe)
- la double minéralisation (voie sèche + voie humide)

Dans tout ce qui suit, ces trois minéralisations sont utilisées pour la détermination de la teneur en P, K, Fe et Mg. Elles permettent d'avoir aussi trois résultats de dosage.



### 3. 1. 2. 1. Minéralisation par voie sèche.

Elle comporte deux étapes :

- détermination des cendres
- mise en solution

#### Détermination des cendres.

##### a- Objet et domaine d'application.

La méthode permet de déterminer la teneur en cendre brute des engrais.

##### b- Principe.

L'échantillon est incinéré à 550°C, le résidu est pesé

##### c- Appareillage.

Plaque chauffante

.Four à moufle électrique, avec thermostat

.Creusets à incinération en platine ou en alliage de platine et or (10 % en Pt, 90 % en Au), rectangulaires (60x40x25mm) ou ronds (diamètre : 60 à 75mm, hauteur : 20 à 25mm)

.Balance de précision.

##### d- Mode opératoire [13] [17]

Peser exactement 5g de produit, quand cela est possible dans une capsule de platine préalablement tarée : ( $M_1$ ). Placer la capsule à l'entrée du four (1<sup>er</sup> tiers), le pyromètre réglé pour obtenir 550°C à l'intérieur du four et laisser fumer le produit.

Quand le dégagement de fumée a cessé, placer la capsule dans le 3<sup>ème</sup> tiers du four (fond). Laisser jusqu'à obtention de cendres blanches ou grises (en général une nuit)

Le lendemain, sortir les capsules et les mettre à refroidir dans un dessiccateur, et ensuite les peser ( $M_2$ ).

e- Calcul et Résultat

La teneur en cendre est  $(\%) = \frac{M_2 - M_1}{p.e} \times 100$

p.e : Prise d'essais (en général 5g)

Les résultats sont indiqués dans le tableau 10

TABLEAU 10 : Teneur en cendres par voie sèche

ECHANTILLON		CAPSULE VIDE (M <sub>1</sub> )	PRISE D'ESSAI (p.e)	CAPSULE APRES FOUR (M <sub>2</sub> )	CENDRE (unité g/00g)	MOYENNE (en %)
NPK 112216	F	67,9451	5,3863	70,9004	54,86%	54,82
	4	64,4437	5,3830	67,3934	54,79%	
NPK 160810	5	64,4437	5,2098	66,7594	44,45%	44,42
	2	42,7162	5,2173	45,0323	44,39%	

3- 1- 2- 2- Mise en solution des cendres

Transférer les cendres dans un bécher de 250ml. Ajouter 20ml d'eau distillée, puis 15ml de l'acide chlorhydrique concentré (HCl 37%, 12N), jusqu'à cessation de l'effervescence. Rincer les capsules avec de l'eau distillée. Porter sur une plaque chauffante et vaporiser à sec pour insolubiliser la silice.

Porter à l'ébullition pendant cinq minutes sur plaque chauffante sans aller à sec.

En fin, transférer le liquide dans un ballon jaugé de 500ml. Laver le bécher à l'eau chaude, à plusieurs reprises, puis, après refroidissement, compléter le volume avec de l'eau distillée ; homogénéiser et filtrer.

3- 1- 2- 3- Minéralisation par voie humide [3] [17]

- Peser au mg près, 2g de substance à analyser. Transférer cette prise d'essai dans une fiole.
- Ajouter 20ml d'acide sulfurique, agiter pour bien imprégner toute la matière et éviter toute adhérence aux parois du ballon.

- Faire bouillir pendant 10 minutes. Après un léger refroidissement
- Ajouter 2ml d'acide nitrique concentré (d : 1,40) ; chauffer doucement, laisser refroidir légèrement et ajouter de nouveau un peu d'acide nitrique.
- Porter à l'ébullition et répéter ces opérations jusqu'à destruction complète de la matière organique.
- Refroidir, ajouter un peu d'eau distillée et transférer le liquide dans un ballon jaugé de 500ml.
- Laver le fiole avec de l'eau distillée chaude.
- Après refroidissement, compléter au volume avec de l'eau distillée.
- Homogénéiser et filtrer.
- On obtient une solution claire pour les différents dosages.

### 3- 1- 2- 4- Double (mixte) minéralisation

La cendre est minéralisée par voie humide. C'est-à-dire la cendre subit l'attaque de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique.

TABLEAU 11 : *Détermination de cendre pour la préparation d'une solution par double minéralisation*

ECHANTILLON	CAPSULE VIDE (M <sub>1</sub> )		PRISE D'ESSAI (p.e)	CAPSULE APRES FOUR (M <sub>2</sub> )	CENDRE (unité g/00g)	MOYENNE (en %)
NPK 112216	B	61,0074	3,0640	62,6796	54,57	54,61
	10	36,8306	4,0983	39,0709	54,65	
NPK 160810	4	64,4389	3,5981	66,0356	44,376	44,93
	9	38,3977	3,8394	40,1061	47,48	

Interprétation : lorsqu'on diminue les prises d'essais de l'échantillon, les moyennes en % des cendres restent constantes.

Si on obtient les cendres grises ou blanches, la minéralisation par voie humide s'en suit (c'est-à-dire procédé 3122)

### 3-1- 3- Dosage du phosphore total dans deux engrais [3] [12] [13] [14]

Le procédé de dosage utilisé est celui de la COLORIMETRIE DANS LE SPECTRE DU VISIBLE.

#### 3- 1- 3- 1- Objet et domaine d'application

La méthode utilise la coloration du complexe phosphovanadomolybdate ; elle est appliquée aux deux échantillons d'engrais.

#### 3- 1- 3- 2- Principe

La colorimétrie est une méthode de dosage basée sur les propriétés qu'ont certaines composées chimiques, (molécules, ions...) à développer une réaction colorée au contact d'une certaine substance. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration de la molécule ou de l'élément à doser. Elle est mesurée à l'aide d'un colorimétrie ou spectrophotomètre UV/VIS.

Les substances chimiques absorbent un faisceau de radiation envoyé par une source lumineuse.

Une cellule photoélectrique mesure l'intensité du faisceau lumineux transmis, c'est -à- dire l'absorbance ou la densité optique (D.O) selon la loi de *BEER-*

*LAMBERT* :

$$D.O = \varepsilon l c$$

avec D.O : densité optique

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction moléculaire d'un soluté donné dans un solvant donné et à une longueur d'onde donnée.

$l$  : épaisseur de la solution traversée en cm.

$c$  : concentration de la soluté ou élément à doser.

L'échantillon est traité par voie sèche ou par voie humide, et ou mixte (cf. : paragraphe 3.1.2). On combine ensuite le phosphore sous forme de complexe

phosphovanadomolybdique jaune. L'intensité de coloration est proportionnelle à la teneur en phosphore de la solution.

### 3.1. 3. 3. Appareillage.

- Capsules réfractaires
- Fiole de 200ml ou 250ml ou matras de kjeldahl
- Four à moufle à régulation de température
- Plaque chauffante ou appareil similaire
- Spéctrophotomètre de précision ou photolorimètrie permettant d'obtenir des résultats identiques.

### 3.1. 3. 4. Réactifs :

- Acide chlorhydrique 6N, d = 1,1
- Acide nitrique concentré d = 1,38 à 1,42
- Acide nitrique d = 1,32
- Acide nitrique d = 1,045
- Acide sulfurique d = 1,84
- Ammoniaque d = 0,90
- Réactif de phosphovanadomolybdique.

### 3. 1. 3. 5. Mode opératoire :

#### • Minéralisation.

3 minéralisations

(Cf : 3121 ; 3122 ; 3123)

#### • Préparation de la solution.

(Cf : 312.2 ; 3122 ; 3.1.2.3)

• Dosage.

La coloration suit la loi de *BEER -LAMBERT* pour solution dont les teneurs en phosphore sont compromises entre 0 et 40mg/ml. Il sera donc nécessaire de diluer la solution obtenue ci- dessous selon la teneur présumée en phosphore, de telle manière que la concentration finale de la prise soit comprise entre ces limites.

Introduire dans un tube à essai 10ml de la solution ainsi préparée et ajouter 10ml de vanadomolybdique.

Homogénéiser et laisser reposer au moins 10 minutes en maintenant le tube à une température voisine de 20°C.

Mesurer l'intensité de la coloration à 430nm par rapport à un essai à blanc obtenu par l'adition de 10ml de réactif à 10ml d'eau distillée.

L'appareil donne la concentration ou l'absorbance.

3.1. 3. 5. Calculs et Résultats.

Pour calculer P, la formule utilisée est celle de :

$$P = \frac{X \cdot 10^{-6} \cdot \text{dil} \cdot V \cdot 100}{\text{p.e. (exprimé en g)}} \quad \text{Unité (g / 100g)}$$

Les résultats sont donnés dans les tableaux 12,13,14 et 15:

1- Minéralisation par voie sèche.

TABLEAU-12 : Préparation et résultats de dosage du phosphore par voie sèche

ECHANTILLON	NUMEROTATION X (mg/l)		dil	absorbant	V (ml)	p.e	Teneur en P (g/00g)	MOYENNE (%)
N .P.K 11 22 16	F	8,57	1/250	0,178	500	5,3863	19,89	19,895
	4	8,57	1/250	0,178	500	5,3830	19,90	
N .P.K 16 08 10	5	3,58	1/200	0,075	500	5,2098	6,86	6,66
	2	3,58	1/200	0,071	500	5,2173	6,46	

## 2- Minéralisation par voie humide

**TABLEAU 13 : Préparation et résultat de dosage de phosphore par voie humide**

ECHANTILLON	NUMEROTATION X (mg/l)	dil	absorbant	V (ml)	p.e	Teneur en P (g/00g)	RESULTATS (%)
N .P.K 11 22 16	X 7,506328	1/120	0,156	500	2,0579	18,24	21,89
N .P.K 16 08 10	Y 4,450009	1/110	0,093	500	3,2361	6,87	7,56

## 3- Minéralisation mixte:

**TABLEAU 14 : Préparation et résultat de dosage de phosphore par voie mixte**

ECHANTILLON	NUMEROTATION X (mg/l)	dil	absorbant	V (ml)	p.e	Teneur en P (g/00g)	MOYENNE (%)
11 22 16	B 5,5650	1/230	0,116	500	3,0640	20,88	20,56
N .P.K	10 7,21525	1/230	0,150	500	4,0983	20,24	
16 08 10	4 2,36395	1/210	0,50	500	3,5981	6,862	6,86
N .P.K	9 2,50948	1/210	0,53	500	3,8394	6,862	

<sup>1</sup> F, 4, 5, 2, X, Y, B, 10, 9 sont respectivement des numérotations des fioles qui contiennent les solutions à doser

## 4- Résultat définitif

**TABLEAU 15 : Résultat définitif du dosage du phosphore**

ECHAN- TILLON	Minéralisation pour voie sèche	Minéralisation pour voie humide	Mixte minéralisation
N.P.K 11 22 16	P = 19,895 ‰	P = 21,89 ‰	P = 20,56 ‰
N.P.K 16 08 10	P = 6,66 ‰	P = 7,56 ‰	P = 6,86 ‰

Remarques :

X : concentration de la solution

dil : inverse du facteur de dilution

V : volume de la reprise des matières minérales

p.e : prise d'essai

5- Interprétations des résultats

D'après ce tableau 15, nous constatons tout de suite qu'il existe un écart (2% environ) entre les résultats obtenus à base de cendre et les valeurs commerciales de l'élément phosphore dans les deux engrais N.P.K. Plusieurs facteurs doivent être pris en considération pour justifier et expliquer cet écart :

- la volatilité de l'élément phosphore pendant la minéralisation à base de cendre (température voisine de 500°C du four à moufle pour la préparation du cendre)
- l'existence des matières insolubles par HCl concentré, lors de la mise en solution des cendres. C'est-à-dire des phosphores entrent dans les sites des matières insolubles.

Par rapport aux valeurs obtenues expérimentalement, la méthode utilisant la minéralisation par voie humide est acceptable car tous les composés insolubles par HCl concentré sont minéralisés par le mélange ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ) concentré.

3.1.4. Dosage de potassium total dans les deux engrais [3] [4] [5] [6] [7] [17]

Le mode de dosage utilisé est celui de l'ABSORPTION ATOMIQUE avec la longueur d'onde 766,5 nm (spectromètre d'absorption atomique : Cf. photo n°4).

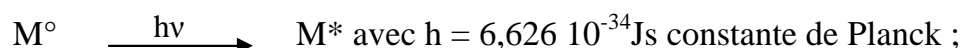


### 3.1.4.1. Objet et domaine d'application

La méthode permet de déterminer la teneur en potassium des engrais, des aliments.

### 3.1.4.2. Principe

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse utilisant les propriétés qu'ont les atomes, c'est-à-dire les éléments minéraux, à absorber une quantité bien définie d'énergie ou de photons de fréquence bien définie pour passer d'un état fondamental à un état excité.



Plus, il y a d'atomes ou des éléments minéraux dans la solution, plus, il y a une énergie sous forme de rayonnement absorbée.

Si dans une source d'atomisation, c'est-à-dire dans une solution, se trouve un nombre  $N_0$  d'atomes par unité de volume à l'état fondamental, l'absorbance  $A$  par ces atomes de leur radiation, est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser dans la solution.

$A = K' \cdot C \cdot L$  avec :  $K'$  est le coefficient qui définit la capacité des atomes à produire des transitions électroniques (c'est aussi leur section efficace de capture de photons)

-  $L$  : est l'épaisseur de la source d'atome

-  $C$  : Concentration de l'élément à doser dans la solution.

Un spectromètre d'absorption atomique comprend :

- un générateur de photon (lampe à cathode creuse) qui émet la raie de résonance de l'élément à doser (une lampe pour chaque élément).

- Un générateur d'atomes (flamme) qui nébulise l'échantillon, transforme aussi l'élément en atome capable d'absorber le photon, l'énergie ou la lumière envoyée par la lampe à cathode creuse.
- Un photomultiplicateur qui mesure la quantité de lumière absorbée ou absorbance et transforme les informations en données exploitables.

On mesure ainsi, les concentrations de l'élément à doser.

L'échantillon est minéralisée, soit : par voie sèche, par voie humide ou par double minéralisation. La mise en solution est la même selon le type de minéralisation. Le filtrat obtenu est dosé dans l'absorption atomique pour avoir la teneur en K. Pour le dosage de la solution, on introduit dans le filtrat une solution de chlorure de sodium et de nitrate d'aluminium (solution tampon). L'addition de ces substances élimine dans une large mesure, l'interférence d'éléments perturbateurs.

#### 3.1.4.3. Réactifs :

- Acide chlorhydrique  $d = 1,12$
- Chlorure de césium
- Nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , chimiquement pur
- Chlorure de potassium anhydre
- Solution tampon (Cf. II.1.1 CsCl)
- Solution étalon de potassium (Cf. II.1.2.1)

#### 3.1.4.4. Appareillage

- Creusets à incinération en quartz ou en porcelaine, éventuellement muni de couvercles
- Four à moufle électrique, avec thermostat
- Photomètre de flamme

#### 3.1.4.5. Mode opératoire :

- Minéralisations (par voie sèche, humide, double minéralisation) Cf. paragraphe II.3.1.2

- Mise en solutions pour obtenir un filtrat
- Lecture sur l'absorption atomique.

#### 3.1.4.6. Courbe d'étalonnage et résultats :

Courbe d'étalonnage de K

Tracer la fonction de  $ABS = f(c)$

**TABLEAU 16 :** *Données expérimentales pour tracer la courbe d'étalonnage de potassium*

CONCENTRATION (mg/ml)	0,000	0,400	0,800	1,400	2,000
ABSORBANCE	0,00 BLANK (eau distillée)	0,108	0,215	0,345	0,484

Formule de calcul de la teneur en K.

$$\%K = \frac{x \cdot 10^{-6} \cdot \text{dil} \cdot V \cdot 100}{p.e \text{ (exprimé en g)}}$$

Avec x : concentration de la solution en µg/ml

dil : inverse du facteur de dilution

V : volume de reprise des matières minérales

Les résultats du dosage de potassium sont donnés dans les tableaux 17, 18, 19, 20.

#### -Minéralisation par voie sèche

**TABLEAU 17 :** *Préparation et résultats du dosage de potassium par voie sèche.*

ECHANTILLON	Numérotation x (µg/ml)		Dil	V (ml)	p.e (g)	Teneur en K (g/00g)	M (%)
NPK 112216	F	1,196	$\frac{1}{1300}$	500	5,3863	14,43291313	14,62
	4	1,226	$\frac{1}{1300}$	500	5,3860	14,804401263	
NPK 160810	5	1,330	$\frac{1}{650}$	500	5,2098	8,296863604	7,95
	2	1,220	$\frac{1}{650}$	500	5,2173	7,599716328	

- Minéralisation par voie humide:

- Courbe d'étalonnage et résultats du dosage (voir annexe III)
- Après calcul, on obtient le tableau 18

**TABLEAU 18 : Résultats du dosage de potassium par voie humide**

Echantillon	Résultats
N P K 11 22 16	16,11 %
N P K 16 08 10	8,10 %

- Minéralisation mixte

- Courbe d'étalonnage et résultats du dosage (Voir Annexe IV).
- Après calcul, on obtient le tableau 19.

**TABLEAU 19 : Résultats de dosage par voie mixte du potassium**

Echantillon	Résultats de calcul
N P K 11 22 16	14,98 %
N P K 16 08 10	8,02%

**TABLEAU. 20 : Résultat définitif du dosage du potassium dans deux engrais**

ECHANTILLON	MINERALISATION (voie sèche)	VOIE Humide	Double
N P K 11 22 16	14,62%	16,11 %	14,98%
N P K 110810	7,95%	8,10%	8,02%

### 3.1.4.7 Interprétation des résultats et conclusion

D'après le tableau 20, on constate que, les valeurs qui suivent la minéralisation par voie humide sont en accord avec les résultats théoriques. On prend comme méthode de référence pour les deux autres.

### II.3.2. Détermination des éléments mineurs dans deux engrais chimiques N.P.K

Pour les dosages des deux éléments mineurs choisis, on utilise la méthode d'absorption atomique. Ces éléments sont : Mg et Fe. Le mode de dosage est identique à celui de l'analyse des éléments K, mais la différence, c'est au niveau de courbe d'étalonnage et la longueur d'onde utilisée :

Pour Mg :  $\lambda = 0,520 \text{ nm}$

Pour Fe :  $\lambda' = 0,224 \text{ nm}$

#### 3.2.1. Le Fer [4] [5] [6] [7]

Objet et domaine d'application :

Détermination de teneur en élément fer dans deux engrais chimiques NPK

Principe

Celle de K

Mode opératoire :

On utilise le même filtrat de K

Lecture sur l'absorption atomique

Calculs et résultats :

Même formule pour le calcul du potassium

Les résultats sont donnés dans les tableaux 21, 22, 23, 24

Tableau 21 : *Préparation et résultats du dosage de fer par voie sèche.*

ECHANTILLON	X ( $\mu\text{g/ml}$ )	Dil	V (ml)	p.e (g)	Teneur en Fe (g/100g)	M (%)
N.P.K 11.22.16	4, 535	1/5	500	5,3863	0,21048	0,22
	5, 008	1/5	500	5,3860	0,23629	
N.P.K 16.08.10	4, 061	1/5	500	5,2098	0,19487	0,19
	4, 022	1/5	500	5,2173	0,19272	

Tableau 22 : Résultats du dosage de fer par voie humide

ECHANTILLON	RESULTATS
NPK 11.22.16	Fe = 0,33 %
N.P.K 16.08.10	Fe = 0,18 %

Tableau 23 : Résultats du dosage de fer par double minéralisation

ECHANTILLON	RESULTATS
NPK 11.22.16	Fe = 0,44 %
N.P.K 16.08.10	Fe = 0,20 %

Tableau 24 : Résultats définitifs du dosage de fer

ECHANTILLON	VOIE SECHE	VOIE HUMIDE	MIXTE
NPK 11 22 16	0,22 %	0,33%	0,44
NPK 16 08 10	0,19%	0,18 %	0,20

Pendant la mise en solution des cendres, on observe des fumées blanches. Ceci entraîne la diminution valeurs numériques correspondant à la minéralisation à base de cendre, car des éléments minéraux se volatilisent, les températures d'ébullition sont inférieures à celle des cendres.

### 3.2.1. Le magnésium [4][5][6][7] ( $\lambda = 285,2\text{nm}$ )

La méthode utilisée est celle de l'absorption atomique on utilise les même filtrats pour K, Mg, Fe et P.

#### Objet et domaine d'application :

Détermination des teneurs en Mg dans deux engrais NPK

Principe : même que K et Fe

Mode opératoire : même que K et Fe

Calculs et résultats :

$$\text{Formule : \% Mg} = \frac{x \cdot 10^{-6} \cdot \text{dil} \cdot V \cdot 100}{\text{pe (exprimé en g)}}$$

V : Volume de reprise des matières minérales

dil : inverse du facteur de dilution

X : Concentration de la solution en  $\mu\text{g/ml}$

Les résultats du dosage de magnésium, sont indiqués dans le tableau 25, 26 et

27

Tableau 25 : *Données expérimentales pour tracer la courbe d'étalonnage en Mg*

CONCENTRATION (C) (mg/ml)	1	0,200	0,400	0,800	0,1
ABSORBANCE (ABS)	-0,003 BLANK (eau distillée)	0,188	0,374	0,7040	0,863

Tableau 26 : *Préparation et résultats du dosage de magnésium par voie sèche.*

ECHANTILLON	Numérotation x (µg/ml)		Dil	V (ml)	Pe (g)	Teneur en K (g/00g)	M (%)
NPK 112216	F	0,353	1/50	500	5,3863	0,16384	0,17
	4	0,365	1/50	500	5,3830	0,16951	
NPK 160810	5	0,524	1/500	500	5,2098	2,85519	2,68
	2	0,595	1/500	500	5,2173	2,51087	

TABLEAU. 27 : *Résultat définitif du dosage du magnésium*

	Voie humide	Voie sèche	Voie sèche + voie humide
NPK 11 22 16	0,65 %	0,17 %	0,13%
NPK 16 08 10	5,63 %	2,68 %	2,80 %

### Interprétation et résultat

Après l'analyse des résultats, on constate que le résultat qui suit la minéralisation par voie humide trois fois plus que les résultats qui utilisent les minéralisations par voie sèche et double minéralisation. Donc, il est nécessaire d'utiliser la minéralisation par voie humide comme préparation de l'échantillon car toutes les composés sont tous minéralisés et elle ne demande pas trop de température comme la préparation des cendres.

**TROISIEME PARTIE :**

**FICHE PEDAGOGIQUE**



## **Introduction :**

Du point de vue pédagogique, nous allons proposer un cours sur les engrais chimiques pour la classe de première scientifique : série C et D, pour laquelle les engrais figurent dans le programme de chimie générale.

En tenant compte de ce programme, nous essayerons de définir ce qu'est un engrais, son rôle dans l'agriculture, les différents types d'engrais et enfin les engrais chimiques N.P.K.

### **III.1. Objectifs spécifiques du cours**

Après avoir fait le cours, les élèves doivent être capable de :

- définir ce qu'est un engrais,
- comprendre l'importance de chacun des éléments chimiques qui se trouve dans un engrais et leur rôle dans l'agriculture.
- informer /sensibiliser les gens des communautés villageoises sur l'utilisation des engrais chimiques.

### **III.2. Méthodologie**

Pour atteindre ces objectifs, nous utilisons comme méthode d'enseignement la démarche : **questions-réponses**.

Comme évaluation nous avons opté pour des discussions et échange d'idée entre enseignant élèves après le cours à partir d'un résultat d'essai cultural de haricot en utilisant deux engrais différents (fumiers de ferme et engrais composé N.P.K. 11.22.16).

### **III.3. Prérequis**

Les prérequis demandés sont :

- Question origine des éléments : carbone, hydrogène, oxygène, azote, phosphore, potassium, magnésium, fer, calcium ;
- écriture des quelques formules chimiques.

### III.4. Exemple de fiche pédagogique

- Titre : Les engrais chimiques
- Classe : 1<sup>ère</sup> C et D
- Objectifs spécifique : Les élèves doivent être formés à l'utilité des engrais chimiques N.P.K.
- Durée : 45mn

TIMING	CONTENUS DU COURS	QUESTIONNAIRES (Professeur)	REPOSES ENTENDUS AUX ELEVES
5min	<p><b><u>Introduction</u></b></p> <p>En 2004, pendant la période de soudure, il y avait une grande pénurie de riz à Madagascar.</p>	- D'après vous, quels sont les facteurs qui ont engendré cette pénurie ?	<p><b><u>CAUSES</u></b> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Catastrophes naturelles (grêle, cyclone, sécheresse...)</li> <li>- Pratique de la culture traditionnelle (ketsa saritaka, fumier ,engrais biologique...)</li> </ul> <p><b><u>SOLUTION</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pratique de culture moderne (ketsa valo andro....)</li> <li>- Fertilisation du sol cultivable : utilisation d'engrais appropriés.</li> </ul>
3 min	<p><b>a- <u>Définition</u></b> [9] [11, p.33]</p> <p>D'après la norme AFNOR *, les engrais sont : « des matières fertilisantes dont la fonction principale est d'apporter aux plantes des éléments directement utiles à leur nutrition ». Ces éléments sont des éléments majeurs (N, P et K) et mineurs (Mg, S, Na, Fe, Mo, Mn). Chacun des éléments a des rôles très importants dans le développement d'une plante (synthèse chlorophyllien, physiologie, photosynthèse....)</p>		
2 min	<p><b>b- <u>Les différents types d'engrais</u></b>[9] [11]</p> <p>En général, il existe deux types d'engrais : les engrais simples et les engrais composés.</p> <p><b><u>b.1. Les engrais simples</u></b></p> <p>Les engrais qui ne contiennent qu'un seul élément fertilisant (N ou P ou K), sont dits simples. Ils sont différenciés par leurs éléments fertilisants</p>		

TIMING	CONTENUS DU COURS	QUESTIONNAIRES (Professeur)	REPONSES ENTENDUS AUX ELEVES
12min	<p>• <b><u>LES ENGRAIS AZOTES</u></b></p> <p>L'élément azote est dominant. L'azote joue un rôle très important dans le développement végétatif rapide d'une plante et assure la couleur verte d'une feuille de plante</p> <p><u>Exemple ①</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sulfate d'ammonium</li> <li>- Nitrate de calcium</li> </ul> <p>• <b><u>LES ENGRAIS PHOSPHATES</u></b></p> <p>Ils apportent l'élément phosphore (P) au sol et aux cultures. Le phosphore favorise le développement radicalaire (exemple : tige, racine,...)</p> <p><u>Exemple ②</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- le phosphate de calcium</li> <li>- le superphosphate simple</li> </ul> <p>• On venait de voir Les caractéristiques des engrais azotés et des engrais phosphatés</p>	<p>Donnez la formule chimique correspondant à chaque exemple ① et ② donné.</p> <p>Pouvez-vous me donner la définition des engrais potassiques ?</p>	<p><u>Exemple ①</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4</math></li> <li>- <math>\text{Ca}(\text{HNO}_3)_2</math></li> </ul> <p><u>Exemple ② :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2</math></li> <li>- <math>\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2</math></li> </ul> <p><u>ENGRAIS POTASSIQUE</u></p> <p>L'élément prioritaire en pourcentage est le potassium</p>




TIMING	CONTENUS DU COURS	QUESTIONNAIRES (Professeur)	REPONSES ENTENDUS AUX ELEVES
	<p><b><u>LES ENGRAIS POTASSIQUES</u></b></p> <p>L'élément dominant en pourcentage est le potassium.</p> <p><u>Rôle :</u></p> <p>Le potassium accroît la résistance des végétaux aux maladies et aide dans la formation des fleurs et la conservation de la graine.</p> <p><u>Exemple :</u></p> <p>Sulfate de potassium : <math>K_2SO_4</math></p>		
5min	<p><b><u>b.2. Les engrais composés</u></b></p> <p>Il est souvent nécessaire d'apporter aux sols ou aux plantes plusieurs éléments fertilisants. la méthode la plus simple est d'utiliser l'engrais contenant ces différents éléments.</p>		
	Il y a deux méthodes pour préparer un engrais chimique composé	- D'après vous, quelles sont ces deux méthodes ?	<p>- Mélanger les engrais simples en proportion convenables.</p> <p>- Synthétiser directement les engrais contenant au moins deux éléments fertilisants.</p>

12min	<b>C. <u>Application et évaluation du cours</u></b> C.1. Le tableau suivant donne un résultat d'essai cultural de haricot. Interpréter les résultats obtenus.		
	CRITERE	TEMOIN (utilisation des fumiers de ferme)	AVEC ENGRAIS N.P.K. 11.22.16
	<b><u>Développement :</u></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiges (taille)</li> <li>• Feuilles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Haut de 30 à 35cm, moins développé.</li> </ul> <b>→ Réponse : manque essentiellement phosphore et de potassium</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Assez grandes, un peu jaunies et dressées.</li> </ul> <b>→ Réponse : manque d'azote (N)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Haut de 40 à 50cm, plus développé avec plusieurs branches.</li> <li>• Plus grandes que celle du témoin et elles sont vertes et normales</li> </ul>
	<b><u>Floraison</u></b>  <b><u>Maturité</u></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• retardée de quelques jours (3j)</li> <li>• fleurs peu nombreuses</li> </ul> <b>→ Réponse : Manque de potassium</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Retardée d'une semaine</li> </ul> <b>→ Réponse : manque essentiellement de potassium</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Avancée de quelques jours.</li> <li>• Fleurs abondantes et on peut voir la formation des gousses.</li> <li>• Avancée d'une semaine</li> </ul>

	<p><u>C.2.</u> Sur un sac d'engrais N.P.K., on trouve l'étiquette suivant : N.P.K. 11 22</p> <p>16. Que signifie ces trois chiffres ?</p> <p><u>Réponse</u> : Ces chiffres indiquent les pourcentages massiques des éléments correspondants :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 11% d'azote</li> <li>- 22% du phosphore</li> <li>- 16% du potassium</li> </ul>
6 min	<p>Les constituants de deux engrais peuvent donner lieu à des réactions plus ou moins violentes qui se soldent :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- soit par des dégagements gazeux de matières fertilisants qui seront en partie perdues avant l'emploi.</li> <li>- soit par une modification de l'état physique entraînant une impossibilité pratique d'utilisation.</li> <li>- soit par une élévation de température si forte qu'elle peut entraîner des incendies.</li> </ul> <p>Exemple : mélange de nitrate de calcium avec sulfate d'ammoniac la réaction s'écrit :</p> $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Q}$ <p>Cette réaction est très exothermique (élévation de température forte, elle peut entraîner des incendies aux plantes. Alors on a un mélange impossible.</p> <p>Ainsi, la résolution des problèmes de fertilisation du sol conduit à remarquer que certains mélanges simples sont efficaces (mélange possible) alors que d'autres sont inefficaces (mélange impossible). Le tableau 28 donne les mélanges des engrais qui pourraient être possibles ou impossibles.</p>

Tableau 28 : *Mélanges d'engrais possibles ou impossibles* [11]

[illegible]

	MELANGE INTERDIT
	MELANGE AU MOMENT DE L'EPANDAGE
	MELANGE POSSIBLE A TOUT MOMENT

### **III.5. Les rôles des engrais dans l'agriculture [9]**

L'engrais a pour rôle :

- d'apporter aux plantes des éléments directement assimilables car au cours de sa croissance, les plantes absorbent des éléments (majeurs et mineurs) en les puisant soit dans le sol, soit dans l'atmosphère
- de compenser l'insuffisance en éléments fertilisants dans les sols cultivables
- d'augmenter les rendements obtenus

Chacun des éléments joue des rôles spécifiques pour la plante et la fertilisation du sol.

Pour les éléments majeurs :

- **AZOTE (N)**

L'azote :

- assure le développement végétatif rapide
- est un aliment de base d'une plante (constitution des protéines et des acides nucléiques)
- augmente la capacité d'échange radicalaire

- **PHOSPHORE (P)**

- Le phosphore joue un double rôle de véhicule et moteur dans la photosynthèse
- Il favorise le développement radicalaire
- Il est très abondant dans les organes jeunes et les fruits

- **POTASSIUM (K)**

Le potassium :

- intervient comme régulateur des fonctions, dans l'assimilation chlorophyllienne
- accroît la résistance des végétaux aux maladies cryptogamiques

Pour les éléments mineurs :

- **MAGNESIUM (Mg)**

Le magnésium : - est un élément constitutif de la chlorophylle



- est nécessaire au développement de la plante

- SOUFRE (S)

Le soufre est un aliment important pour les végétaux, constituant de certaines protéines et enzymes, activateurs de la respiration.

- SODIUM (Na)

Il est indispensable à certaines plantes (exemple coton).

Un excès du sodium entraînera des modifications défavorables de la structure du sol.

- CALCIUM (Ca)

Il joue un rôle non négligeable dans la physiologie de la plante surtout les rapports entre Ca/Mg et Ca/K.

Il favorise les maturités des fruits et des organes

- Le FER (Fe)

Il intervient comme enzyme et catalyseur dans la formation de la chlorophylle.

Il entre dans le phénomène d'oxydoréduction des nitrates et des nitrites dans les feuilles

- MOLYBDENE (Mo)

Il joue un rôle dans l'assimilation des nitrates et dans la fixation de l'azote de l'air.

- MANGANESE (Mn)

Il sert de catalyseur du métabolisme (synthèse de protéine et de vitamine C dans les fruits et les organes chlorophylliens).

### III.6. Les engrais chimiques NPK [11]

Les engrais chimiques NPK sont des engrais composés ternaires. Dans ce mémoire, on utilise deux engrais N.P.K.

### 6.1. Fiche Technique N.P.K 11-22-16

- Engrais complexes titrant :

- 11 unités d'azote (en N)
- 22 unités de phosphore (en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)
- 16 unités de potassium (en K<sub>2</sub>O)

- Nom commercial : NPK 11 22 16

- Forme : Granulé

- Prix : 1.100 Ariary/kg (détail) (année 2005)

- Utilisation : Culture de riz, maïs, légumes

- Dose à l'hectare : de 200kg à 500kg

- Mode d'application :

De préférence, épandage avant le labour et avant l'émottage, pulvérisage et hersage, repiquage ou au moment de semis.

Il faut toujours enfouir l'engrais.

- Rôle :
- assure le développement végétatif et racinaire
  - lutte contre les maladies et sécheresse
  - favorise la croissance de la plante et la fructification

- Recommandation :

- ne pas avaler
- stocker dans un endroit sec (engrais hygroscopique)
- laver les mains et les pieds après utilisation

### 6.2. L'engrais NPK 16 08 10

- Composition de l'engrais :

- ELEMENTS MAJEURS :

N : 16% d'AZOTE dont 13,7% nitrique et 2,2% ammoniacal

P : 8% d'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE  $P_2O_5$  soluble dans le citrate  
d'ammoniaque alcalin

K : 10% d'Oxyde de Potassium  $K_2O$  soluble dans l'eau

- ELEMENTS MINEURS

• Eléments secondaires :

- ANHYDRIDE SULFURIQUE  $SO_3$  dont 8% soluble dans l'eau
- 1 % d'Oxyde de Magnésium  $MgO$  (soluble dans l'eau)

• Oligo-éléments : - B : 0,008%

- Mo : 0,02%

- Mn : 0,03%

- Cu : 0,04%

- Zn : 0,008%

- Fe : 0,08%

• Modes d'emploi :

L'engrais ternaire spécial NPK 16 08 10 s'utilise :

- En fumure de fond avant de planter :

100g à 150g d'engrais (2 ou 3 poignées) par  $m^3$  de terre à mélanger de façon homogène

- En fumure d'entretien, au printemps et en automne :

1. Epandre 50 à 60g d'engrais (1 poignée) par  $m^2$  sur la surface occupée par les racines (cette surface est légèrement supérieure à celle des branches)

Remarque : pour les plantes de terre de bruyère + azalées, hortensias

- Il ne modifie pas le pH du sol ou du substrat dans lequel il se trouve incorporé
- Dosage à l'hectare : 4kg/80m<sup>2</sup>
- Recommandation : - ne pas avaler

- laver les mains et les pieds après utilisation

### III.7. Propositions d'exercice et de solution

Cet exercice est destiné aux élèves de première pour évaluer la compréhension sur la synthèse de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ .

Enoncé :

L'organigramme ci-dessous représente les principales étapes de la synthèse de  $\text{HNO}_3$ . Complétez cet organigramme et nommez les différents corps purs qui interviennent dans cette synthèse.

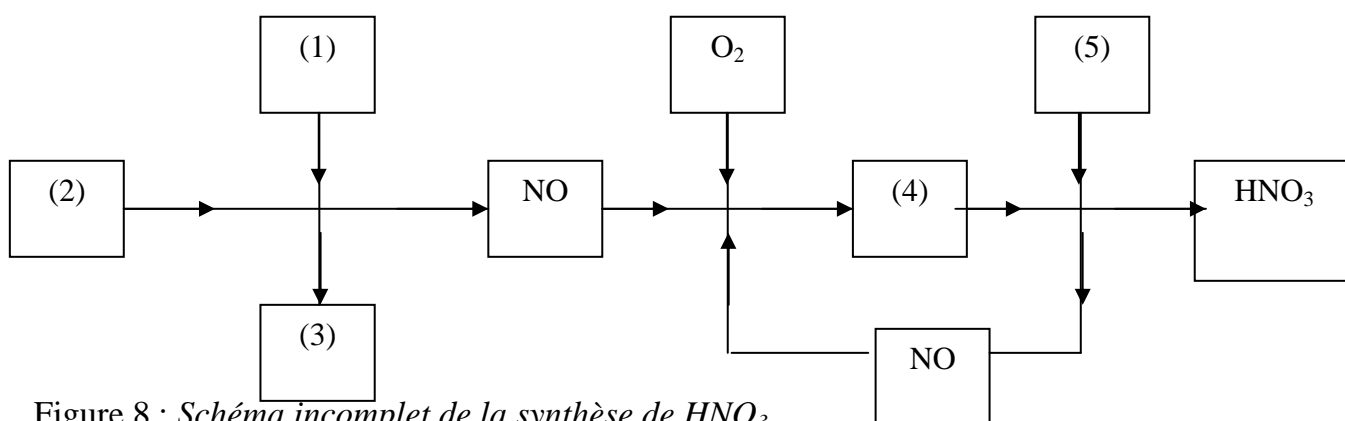


Figure 8 : Schéma incomplet de la synthèse de  $\text{HNO}_3$

Solution :

Les réponses attendues sont :

(1) :  $\text{O}_2$  air : oxygène de l'air

(2) :  $\text{NH}_3$

(3) :  $\text{H}_2\text{O}$

(4) :  $\text{NO}_2$

(5) :  $\text{H}_2\text{O}$

Ainsi se termine la troisième partie de ce mémoire

## CONCLUSION

Notre sujet de mémoire consiste à doser les éléments majeurs et mineurs dans l'engrais chimique N.P.K. Pour arriver à nos fins, nous avons divisé notre étude en trois grandes parties. Dans la première partie, nous avons expliqué théoriquement les propriétés physico-chimiques et les modes d'extractions des éléments qui constituent l'engrais. La seconde partie, nous avons procédé à l'expérience pratique pour déterminer les teneurs des éléments dans deux échantillons d'engrais N.P.K. La méthode d'absorption atomique, reste la même pour la détermination de la teneur des éléments : potassium, magnésium et le fer, qui utilise certaines propriétés des atomes : « plus il y a d'atomes ou des éléments minéraux dans la solution, plus, il y a une énergie sous forme de rayonnement qui est absorbée pour passer, d'un état à un autre ». De plus, le procédé de KJELDHALL par titrimétrie qui est une application du dosage acide base permet de connaître la teneur en azote total dans des produits chimiques. Pour le pourcentage en phosphore total, on utilise la méthode de colorimétrie dans le spectre du visible qui est basée sur une réaction colorée au contact d'une certaine substance. La troisième partie est consacrée à la fiche pédagogique qui décrit l'engrais chimique N.P.K.

Il est nécessaire de déterminer les pourcentages massiques de chaque élément dans les engrais chimiques NPK, vérifier, contrôler les produits industriels et améliorer les modes de dosage des éléments.

Partant du résultat de l'analyse du dosage des éléments dans les échantillons, nous pouvons dire que le mode de dosage qui suit la minéralisation par voie humide est très acceptable aux analyses des engrais car tous les composés insolubles par HCl sont tous minéralisés et ses résultats sont plus proches des valeurs commerciales des éléments dans les engrais chimiques N.P.K.

A titre d'indication très générale et sous réserve de très nombreuses exceptions, nous ne prétendons pas avoir fait un travail parfait. Mais nous espérons que ce travail puisse intéresser les élèves et les agriculteurs sensibilisés car ils semblent aussi prometteurs de développement du mode rural de notre pays.

## BIBLIOGRAPHIE

1. BRUYLANTS, A. et JUNGERS, J. C. et VERHULST, J. *Chimie générale minérale*, Louvain : Librairie universitaire, 1961, 502p.
2. MORLAËS, P. et MORLAËS, J.-C., *structure de la matière*, Paris, bd St Germain, 1982, 224p.
3. BARTOS, Henriette. *Analyse élémentaire*. In ROTH, Etienne., Dir., *Analyse Chimique et Caractérisation* © Technique de l'Ingénieur P4, Paris : Cassette, 1985, p.3225-1-p.3225-12.
4. PINTA, Maurice. *Spectrométrie d'absorption Atomique*. In ROTH, Etienne., Dir. *analyse chimique et caractérisation : mesure et analyse* © Technique de l'ingénieur P3, Paris : Cassette, 1985, p.2835-1 – p.2825-22.
5. PINTA, Maurice. *Spectrométrie d'absorption atomique : application à l'analyse chimique* – Tome 2, Paris : MASSON, 1979, 262p.
6. PINTA, Maurice, *Spectrométrie d'absorption atomique : application à l'analyse chimique* – Tome 2, Paris : MASSON, 1980, 696p.
7. Atomic Absorption Spectrometry, *Methods manuel*, Thermo Elemental SOLAAR House  
PO BOX 207, St Andrews Road, 27 section
8. LAFFITTE, M. et ROUQUEROL, F. *la réaction chimique – tome 1 : aspects structuraux et thermodynamique*, Paris : Masson, 1990, 306p.
9. Ministère de la Coopération et du Développement : *Mémento de l'Agronome*, Collection « Techniques rurales en Afrique », ISSN, 1991, 1635p.
10. ANDRIAMIALANA Ramorasata : *Mesure du pH des sols agricoles*, Mémoire de CAPEN, 1993, 51p. CER – PC n° d'ordre : 119 –PC.
11. RAVALIARISOA Fanjanirina : *Le phosphore et ses applications agricoles*, Mémoire de CAPEN, 1993, 76p. CER – PC n° d'ordre : 117 –PC
12. RIVONARY Nirina : *Détermination du phosphore du sol à partir de la méthode colorimétrie*, Mémoire de CAPEN, 1994, 90p. CER – PC n° d'ordre : 136 –PC
13. RASOAMAMPIONONA Berthe : *Contribution à l'étude de la biomasse microbienne des sols de rizeries inondés par la mesure de l'activité deshydronasique (ADH). Influence des critères de la fertilité*, mémoire de DEA, 1996, en Science Biologique appliqué (Physiologie végétale), Département de biologie et écologie végétale.

14. ANDRIANARIMANANA Jean Claude Omer : *cours de chimie minérale*, 2<sup>ème</sup> année universitaire, Ecole Normale Supérieure d'Antananarivo, année universitaire 2001-2002.
15. RAZANAMPARANY Bruno Richard : *cours de chimie minérale*, quatrième année, Ecole Normale Supérieure d'Antananarivo, année universitaire 2003-2004.
16. [http : //perso.wanadoo.Fr Lump/ Ferti.htm](http://perso.wanadoo.fr/Lump/Ferti.htm)
17. Protocole au laboratoire de C.N.R.E., spécifique pour tous les appareils, année 2005.

**ANNEXE I : LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1 : Propriétés physiques du potassium

Tableau 2 : Propriétés physiques du Fer

Tableau 3 : Préparation de gamme d'étalon de potassium

Tableau 4 : Préparation de gamme d'étalon de Fer

Tableau 5 : Préparation de gamme d'étalon de Magnésium

Tableau 6 : Solubilité des deux engrais

Tableau 7 : Conductivité des deux engrais sans dilution

Tableau 8 : Conductivité des deux engrais sans dilution

Tableau 9 : Résultats de la teneur totale en azote dans deux engrais

Tableau 10 : Teneur en cendres par voie sèche

Tableau 11 : Détermination de cendre par la double minéralisation

Tableau 12 : Préparation et résultats de dosage du phosphore par voie sèche

Tableau 13 : Préparation et résultats de dosage du phosphore par voie humide

Tableau 14 : Préparation et résultats de dosage du phosphore par voie mixte

Tableau 15 : Résultats définitifs du dosage du phosphore

Tableau 16 : Données expérimentales pour tracer la courbe d'étalonnage de potassium.

Tableau 17 : Préparation et résultats du dosage de potassium par voie sèche

Tableau 18 : Résultats du dosage de potassium par voie humide.

Tableau 19 : Résultats de dosage par voie mixte du potassium

Tableau 20 : Résultats définitifs du dosage du potassium dans deux engrais

Tableau 21 : préparation et résultats du dosage de fer par voie sèche

Tableau 22 : Résultats du dosage de fer par voie humide

Tableau 23: Résultats du dosage de fer par double minéralisation.



Tableau 24 : Résultats définitifs du dosage de fer

Tableau 25 : Données expérimentales pour tracer la courbe d'étalonnage de Mg

Tableau 26 : Préparation et résultats du dosage du magnésium par voie sèche

Tableau 27 : Résultats définitif du dosage du magnésium

Tableau 28 : Mélanges d'engrais possibles ou impossibles.

## **ANNEXE II : LISTE DES FIGURES**

Figure 1 : Schéma récapitulatif de la synthèse du nitrate d'ammonium

Figure 2 : Variétés allotropiques du phosphore

Figure 3 : Mécanisme de formation de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à partir de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$

Figure 4 : Alliages Fer – Carbone

Figure 5 : Détermination de la concentration de la solution

Figure 6 : Organigramme de démarche pour la solubilité et la conductivité

Figure 7 : Organigramme de méthode de dosage des éléments

Figure 8 : Schéma incomplet de la synthèse de  $\text{HNO}_3$

## ANNEXE III : COURBE D'ETALONNAGE ET RESULTATS DU DOSAGE DE POTASSIUM PAR ABSORPTION

## ATOMIQUE (MINERALISATION PAR VOIE HUMIDE)

K

0.494

SAMPLE 1	REPLICATE 1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION	BC OFF
INTEGRATION	5.0 (sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

	CONC	% RSD	CALIBRATION			
			MEAN		READING	
			ABS			
BLANK	0.000		0.000	0.000	0.000	0.001
STANDARD 1	0.400	0.5	0.109	0.110	0.109	0.110
STANDARD 2	0.800	0.6	0.219	0.218	0.218	0.220
STANDARD 3	1.400	0.2	0.358	0.357	0.359	0.358
STANDARD 4	2.000	0.5	0.494	0.496	0.492	0.496

RESLOPE 0.400 0.0

SOLUTION
TYPE

PROGRAM	CALIBRIN	ANALYTICAL
STORAGE	GRAPH	RESULTS

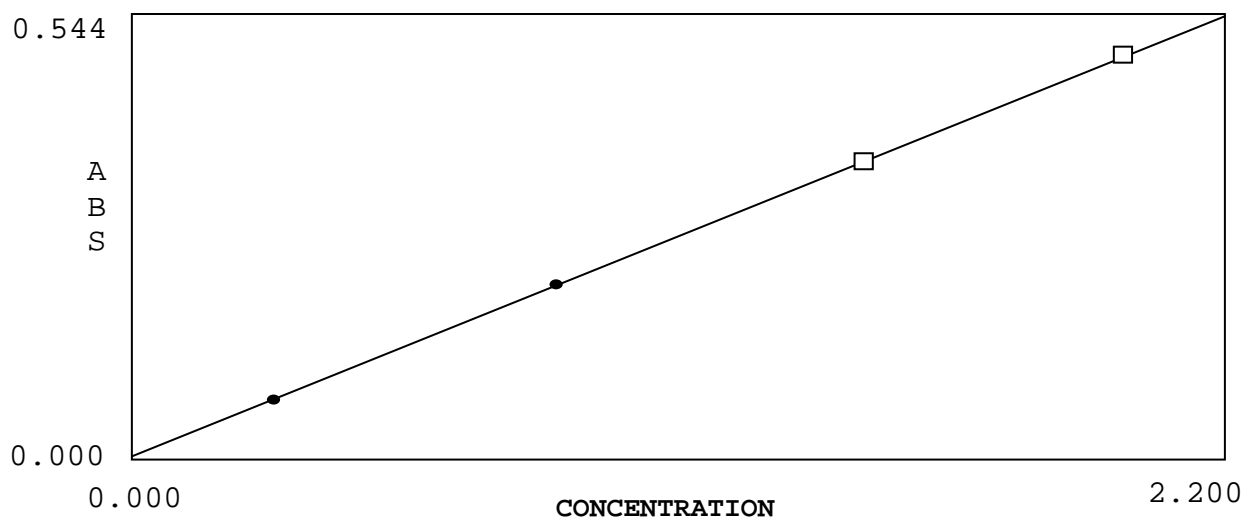
K

0.494

SAMPLE 1	REPLICATE 1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION	BC OFF
INTEGRATION	5.0 (sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

## CALIBRATION DE GRAPH



	SOLUTION		GRAPHICS		CALIBRI- TION	ANALYTICAL RESULTS
	TYPE		CURSOR			
SAMPLE 1	1.048	1.4	0.281	0.278	0.279	0.285
SAMPLE 2	0.663	0.5	0.181	0.182	0.181	0.180

## ANNEXE IV : COURBE D'ETALONNAGE ET RESULTATS DU DOSAGE DE POTASSIUM PAR ABSORPTION

## ATOMIQUE (DOUBLE MINERALISATION)

K

0.490

SAMPLE 1	REPLICATE	1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION	BC	OFF
INTEGRATION	5.0	(sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

		CALIBRATION			
	CONC	% RSD	MEAN	READING	
			ABS		
BLANK	0.000		0.007	0.007	0.008
STANDARD 1	0.400	0.9	0.104	0.105	0.104
STANDARD 2	0.800	0.3	0.211	0.212	0.210
STANDARD 3	1.400	0.5	0.349	0.348	0.351
STANDARD 4	2.000	0.5	0.490	0.488	0.491
RESLOPE	0.400	0.0			

SOLUTION

TYPE

PROGRAM

STORAGE

CALIBRIN

GRAPH

ANALYTICAL

RESULTS

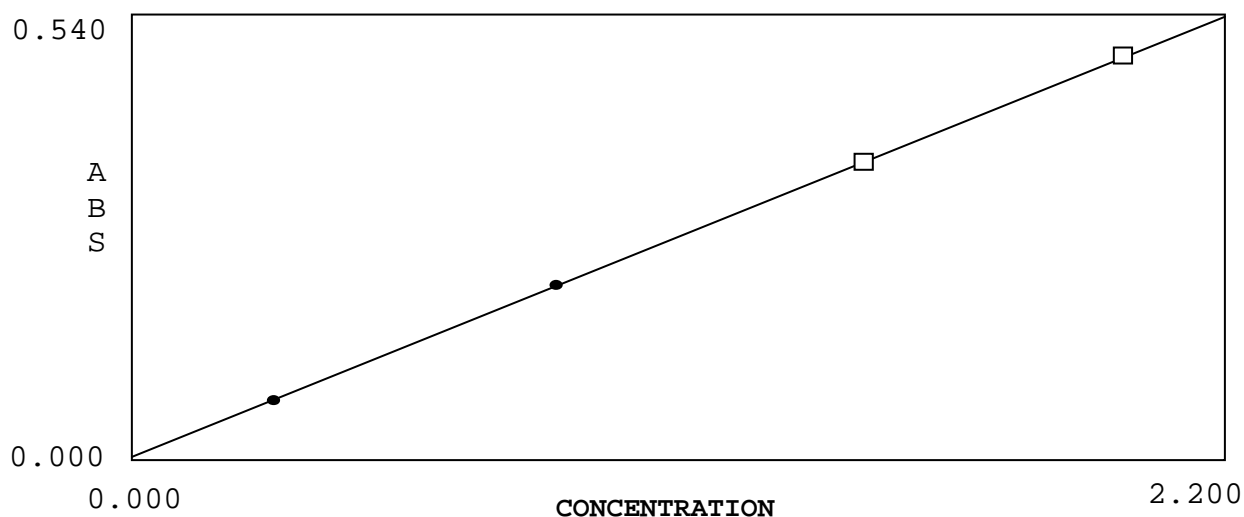
K

0.490

SAMPLE 1	REPLICATE	1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION	BC	OFF
INTEGRATION	5.0	(sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

## CALIBRATION DE GRAPH



SOLUTION		GRAPHICS		CALIBRI- TION	ANALYTICAL RESULTS
	TYPE		CURSOR		
SAMPLE 1	1.052	0.4	0.273	0.272	0.274
SAMPLE 2	0.185	0.4	0.304	0.303	0.304
SAMPLE 3	0.890	0.6	0.234	0.234	0.233
SAMPLE 4	1.206	0.9	0.309	0.311	0.308

**ANNEXE V: COURBE D'ETALONNAGE ET RESULTATS DU DOSAGE DU FER PAR ABSORBITION ATOMIQUE  
(MINERALISATION PAR VOIE SECHE)**

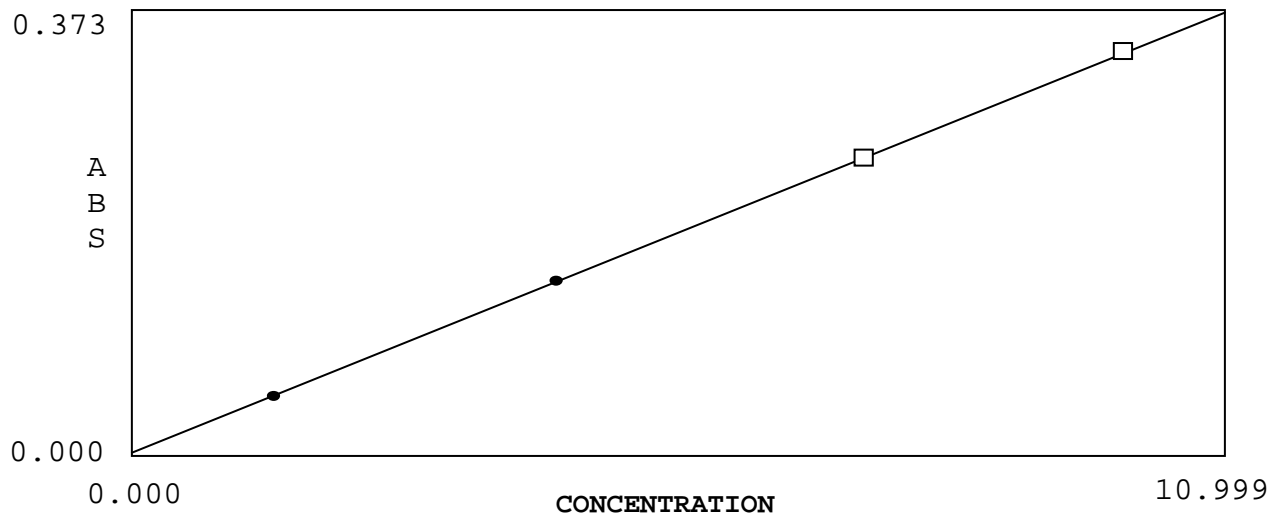
Fe				
0.339	SAMPLE 1	REPLICATE	1	MANUAL
	ABSORBANCE	CONCENTRATION		BC OFF
	INTEGRATION	5.0	(sec)	AIR-ACETYLENE
PRINTING				

		CALIBRATION				
	CONC	% RSD	MEAN	READING		
			ABS			
BLANK	0.000		0.003	0.004	0.003	0.003
STANDARD 1	1.000	1.5	0.044	0.043	0.044	0.044
STANDARD 2	2.000	0.4	0.084	0.085	0.84	0.084
STANDARD 3	5.000	0.9	0.197	0.198	0.195	0.198
STANDARD 4	9.999	0.5	0.339	0.339	0.341	0.337
RESLOPE	1.000	0.0				

SOLUTION	PROGRAM	CALIBRIN	ANALYTICAL
TYPE	STORAGE	GRAPH	RESULTS

Fe				
0.339	SAMPLE 1	REPLICATE	1	MANUAL
	ABSORBANCE	CONCENTRATION		BC OFF
	INTEGRATION	5.0	(sec)	AIR-ACETYLENE
	PRINTING			

**CALIBRATION DE GRAPH**



SOLUTION			GRAPHICS		CALIBRI-	ANALYTICAL
TYPE			CURSOR		TION	RESULTS
SAMPLE 1	4.061	1.2	0.162	0.160	0.164	0.163
SAMPLE 2	4.022	1.1	0.161	0.159	0.163	0.161
SAMPLE 3	45.535	0.7	0.180	0.179	0.180	0.181
SAMPLE 4	5.008	1.1	0.197	0.196	0.200	0.196

## ANNEXE VI: COURBE D'ETALONNAGE ET RESULTATS DU DOSAGE DU FER PAR ABSORPTION ATOMIQUE

## (MINERALISATION PAR VOIE HUMIDE)

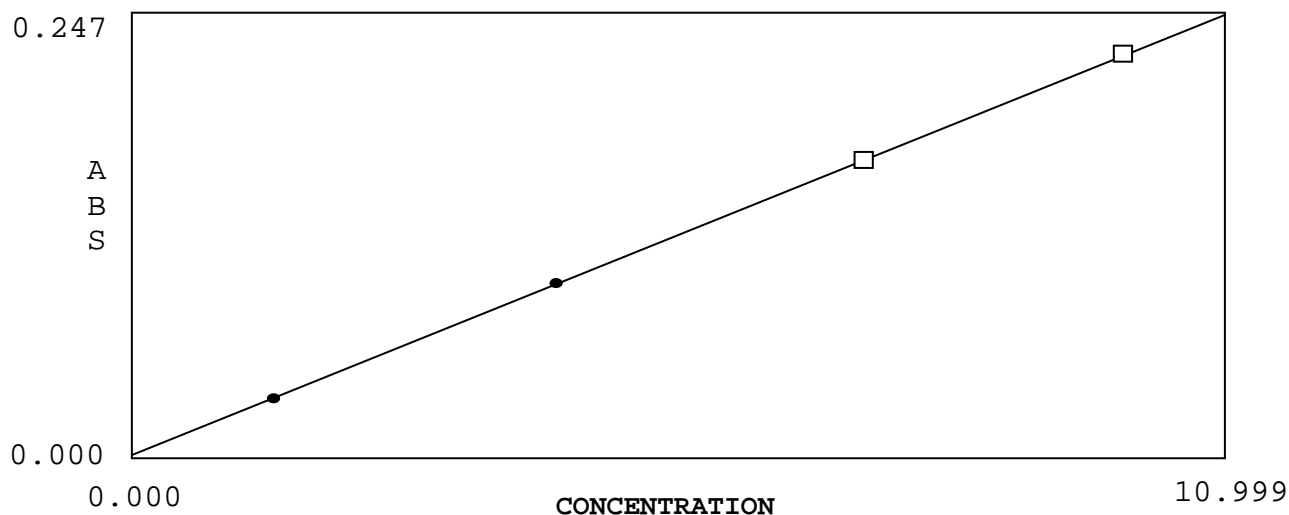
Fe				
0.224	SAMPLE 1	REPLICATE	1	MANUAL
	ABSORBANCE	CONCENTRATION		BC OFF
	INTEGRATION	5.0	(sec)	AIR-ACETYLENE
PRINTING				

	CONC	% RSD	CALIBRATION			
			MEAN		READING	
			ABS			
BLANK	0.000		-0.005	-0.002	-0.007	-0.005
STANDARD 1	1.000	2.6	0.026	0.025	0.026	0.026
STANDARD 2	2.000	5.2	0.051	0.053	0.051	0.048
STANDARD 3	5.000	0.1	0.114	0.114	0.114	0.113
STANDARD 4	9.999	0.5	0.224	0.224	0.225	0.223

RESLOPE	1.000	0.0				
SOLUTION			PROGRAM	CALIBRIN	ANALYTICAL	
TYPE			STORAGE	GRAPH	RESULTS	

Fe				
0.224	SAMPLE 1	REPLICATE	1	MANUAL
	ABSORBANCE	CONCENTRATION		BC OFF
	INTEGRATION	5.0	(sec)	AIR-ACETYLENE
	PRINTING			

## CALIBRATION DE GRAPH



	SOLUTION		GRAPHICS		CALIBRI- TION	ANALYTICAL RESULTS
	TYPE		CURSOR			
SAMPLE 1	2.402	3.1	0.061	0.058	0.061	0.062
SAMPLE 4	2.755	3.0	0.069	0.70	0.066	0.069

(E51) : UPWARD CURVATURE

## ANNEXE VII: COURBE D'ETALONNAGE ET RESULTATS DU DOSAGE DU FER PAR ABSORBITION ATOMIQUE

## (DOUBLE MINERALISATION)

Fe

0.450

SAMPLE 1	REPLICATE 1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION	BC OFF
INTEGRATION	5.0 (sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

	CONC	% RSD	CALIBRATION			
			MEAN		READING	
			ABS			
BLANK	0.000		0.001	0.001	0.001	0.002
STANDARD 1	1.000	5.5	0.049	0.050	0.046	0.051
STANDARD 2	2.000	0.9	0.098	0.097	0.099	0.097
STANDARD 3	5.000	1.0	0.236	0.238	0.234	0.236
STANDARD 4	9.999	0.2	0.450	0.450	0.449	0.450
RESLOPE	1.000	0.0				

SOLUTION  
TYPE

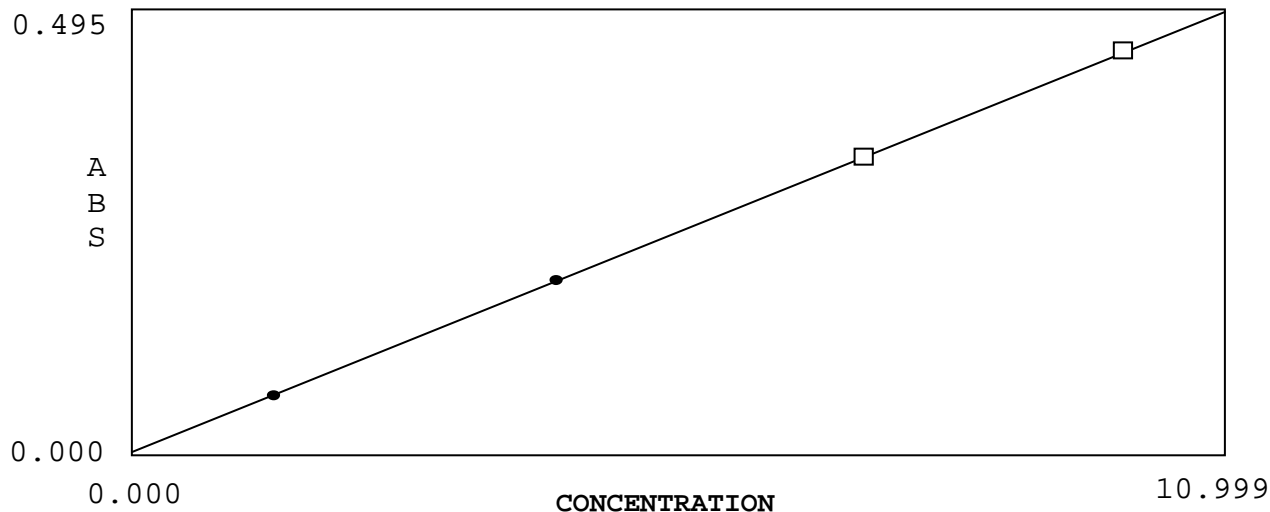
PROGRAM	CALIBRIN	ANALYTICAL
STORAGE	GRAPH	RESULTS

0.450

SAMPLE 1	REPLICATE 1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION	BC OFF
INTEGRATION	5.0 (sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

## CALIBRATION DE GRAPH



	SOLUTION		GRAPHICS		CALIBRI- TION	ANALYTICAL RESULTS
	TYPE		CURSOR			
SAMPLE 1	3.002	0.7	0.145	0.146	0.145	0.144
SAMPLE 2	3.043	2.6	0.147	0.143	0.150	0.148
SAMPLE 3	5.307	0.8	0.250	0.251	0.248	0.251
SAMPLE 4	7.175	0.5	0.331	0.330	0.333	0.331

## ANNEXE VIII: COURBE D'ETALONNAGE ET RESULTATS DU DOSAGE DU MAGNESIUM PAR

## ABSORBTION ATOMIQUE (MINERALISATION PAR VOIE HUMIDE)

Mg

0.520

SAMPLE 1	REPLICATE	1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION		BC OFF
INTEGRATION	5.0	(sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

		CALIBRATION			
	CONC	% RSD	MEAN	READING	
			ABS		
BLANK	0.000		0.001	0.002	0.001 -0.000
STANDARD 1	0.200	3.4	0.104	0.108	0.103 0.101
STANDARD 2	0.400	1.0	0.187	0.187	0.185 0.189
STANDARD 3	0.800	1.1	0.413	0.408	0.414 0.417
STANDARD 4	1.000	0.4	0.520	0.517	0.522 0.520
RESLOPE	0.200	0.0			

SOLUTION  
TYPE

PROGRAM	CALIBRIN	ANALYTICAL
STORAGE	GRAPH	RESULTS

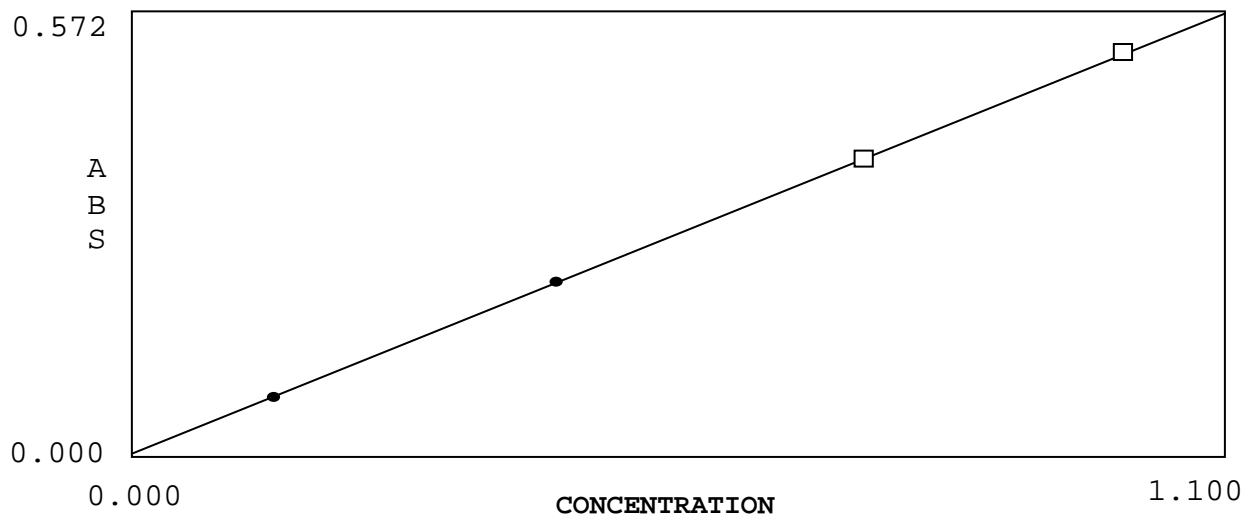
Mg

0.520

SAMPLE 1	REPLICATE	1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION		BC OFF
INTEGRATION	5.0	(sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

## CALIBRATION DE GRAPH



		SOLUTION		GRAPHICS		CALIBRI-	ANALYTICAL
		TYPE		CURSOR		TION	RESULTS
SAMPLE 1	0.729	0.7	0.370	0.367	0.371	0.371	0.371
SAMPLE 2	0.534	6.9	0.258	0.238	0.266	0.270	0.270

## ANNEXE IX: COURBE D'ETALONNAGE ET RESULTATS DU DOSAGE DU MAGNESIUM PAR ABSORBITION

## ATOMIQUE (MINERALISATION PAR VOIE SECHE PLUS VOIE HUMIDE)

Mg

0.747

SAMPLE 1	REPLICATE 1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION	BC OFF
INTEGRATION	5.0 (sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

	CONC	% RSD	CALIBRATION			
			MEAN		READING	
			ABS			
BLANK	0.000		-0.001	-0.001	-0.001	-0.001
STANDARD 1	0.200	0.7	0.208	0.209	0.207	0.207
STANDARD 2	0.400	0.7	0.320	0.319	0.319	0.323
STANDARD 3	0.800	0.5	0.620	0.620	0.617	0.623
STANDARD 4	1.000	0.4	0.747	0.746	0.751	0.745
RESLOPE	2.00	0.0				

SOLUTION
TYPE

PROGRAM	CALIBRIN	ANALYTICAL
STORAGE	GRAPH	RESULTS

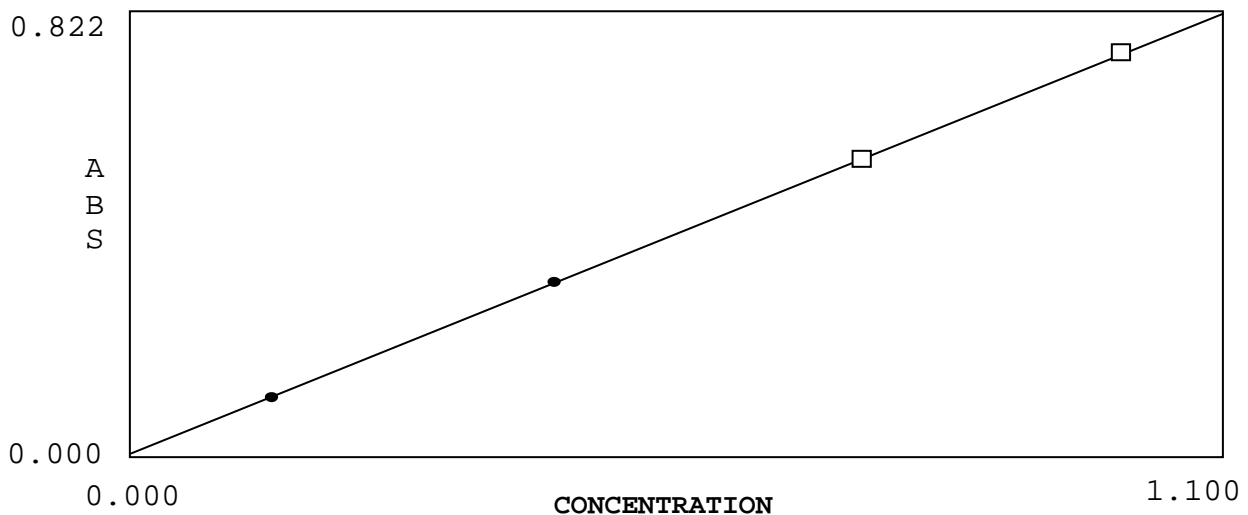
Mg

0.747

SAMPLE 1	REPLICATE 1	MANUAL
ABSORBANCE	CONCENTRATION	BC OFF
INTEGRATION	5.0 (sec)	AIR-ACETYLENE

PRINTING

## CALIBRATION DE GRAPH



	SOLUTION		GRAPHICS		CALIBRI- TION	ANALYTICAL RESULTS
	TYPE		CURSOR			
SAMPLE 1	OVER	0.2	1.674	1.672	1.677	1.672
SAMPLE 9	0.154	1.2	0.160	.161	0.161	0.158
SAMPLE 10	0.216	0.5	0.220	0.220	0.220	0.218
SAMPLE 12	0.423	0.3	0.323	0.323	0.328	0.323



# ANNEXE X : TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES

ÉLÉMENT

26 FER (Fe)

Masse atomique : 55,845

Groupe : éléments de transition

Configuration électronique : 2-8-14-2

Date de la découverte : Antiquité

Découvert par : inconnu

1 H																		2 He																												
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																													
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																													
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																													
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																													
55 Cs	56 Ba	57-70 Lanthanides	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																												
87 Fr	88 Ra	89-102 Actinides	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub		114 Uuq		116 Uuh																														
		<table> <tr> <td>57 La</td><td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td></tr> <tr> <td>89 Ac</td><td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td></tr> </table>																	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No																																	

● Non-métaux   
 ● Métaux alcalino-terreux   
 ● Autres métaux   
 ● Actinides   
 ● Gaz rares

● Métaux alcalins   
 ● Éléments de transition   
 ● Halogènes   
 ● Lanthanides

## ANNEXE XI : ATTESTATION DU STAGE AU LABORATOIRE DE C.N.R.E

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT  
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

CENTRE NATIONAL DE RECHERCHES  
SUR L'Environnement

DEPARTEMENT « ENVIRONNEMENT  
ET QUALITE DE LA VIE »

39, Rue Rasamimanana  
Fiadanana  
Tél : 22 264 69 - BP . 1739

LABORATOIRE D'ANALYSE ET DE CONTROLE  
DE LA QUALITE DES ALIMENTS ET DES EAUX

### A T T E S T A T I O N

Je soussigné, REJO Roger Andrianalimanana, Chef de Département « Environnement et Qualité de la vie » du Centre National de Recherches sur l'Environnement (C.N.R.E.), atteste par la présente que Monsieur **MISAHARIJAONA Barinjaka**, étudiant en 5<sup>ème</sup> Année à l'Ecole Normale Supérieure de l'Université d'Antananarivo, option Physique-Chimie, a effectué un stage pratique dans le Laboratoire dudit département dans le cadre de la préparation de son mémoire de fin d'études en vue de l'obtention de CAPEN.

En foi de quoi, lui est délivrée cette attestation pour servir et faire valoir ce que de droit.

Fait à Antananarivo, le 12 JUL 2005

**Le Chef de Département**  
« Environnement et Qualité de la vie »

