

Dosage de l'ammoniaque par titrage pH-métrique et colorimétrique - **CORRIGE**

1- Pour réaliser une dilution, on utilise toujours une pipette pour prélever la solution mère et une fiole jaugée pour préparer la solution fille : cela élimine le Lot 1.

D'autre part, la solution fille S₁ doit être 1000 fois moins concentrée que la solution mère commerciale. On en déduit donc que le volume de la solution mère à diluer sera 1000 fois moins grand que le volume de solution fille à préparer, c'est-à-dire que le volume de la pipette doit être 1000 fois moins grand que le volume de la fiole jaugée : **seul le Lot 3 vérifie cette condition**.

2- L'ammoniaque NH₃ qu'on souhaite doser est la base du couple NH₄⁺ / NH₃. Or, pour qu'il y ait dosage par titrage, il faut qu'une réaction chimique ait lieu. Une base ne pouvant réagir qu'avec un acide, c'est la **solution d'acide chlorhydrique** qu'il faut utiliser comme solution titrante.

3- L'ammoniaque NH₃ qui est une base va donc réagir avec les ions oxonium H₃O⁺ présents dans la solution d'acide chlorhydrique selon la réaction : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

La constante d'équilibre associée à cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) - \text{pKa}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})}$

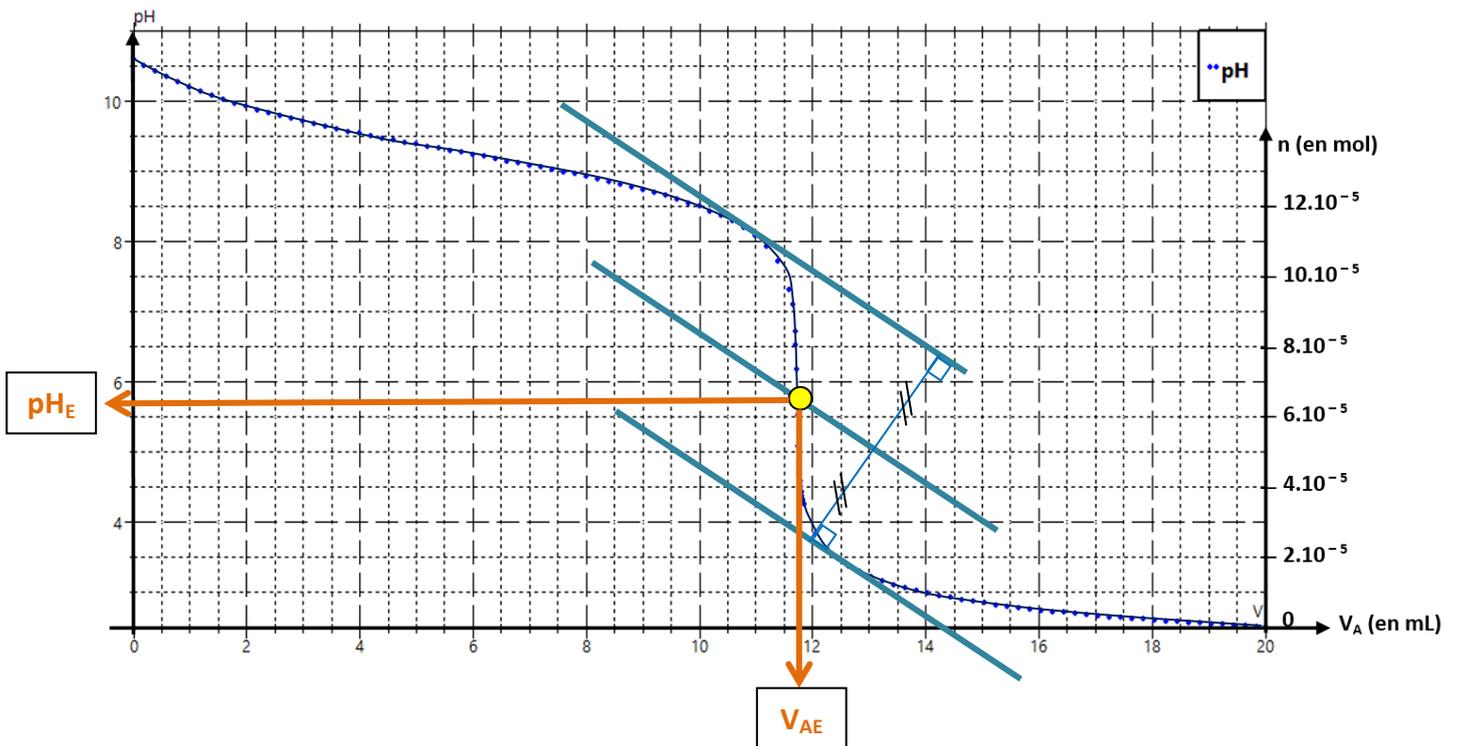
AN → $K^\circ = 10^{9,2 - 0}$, soit $K^\circ = 10^{9,2}$.

Cette constante d'équilibre est supérieure à 10³, faisant de cette réaction une **réaction totale**, un des critères attendus pour une réaction de titrage.

4- Commencez par relier à la main les points de la courbe pH = f(V_A), sans quoi les futures lectures graphiques sur celle-ci risquent d'être imprécises.

On repère ensuite le **point équivalent E** en utilisant la méthode des tangentes (voir I.1-) ; l'abscisse et l'ordonnée de ce point E donneront respectivement accès au volume équivalent V_{AE} et au pH équivalent pH_E.

On lit ainsi : V_{AE} = 11,75 mL et pH_E = 5,75



5- Soit C₁ la concentration molaire en ammoniaque dans le volume V₁ = 20,0 mL de solution S₁. Il est nécessaire de verser un volume V_{AE} = 11,75 mL d'acide chlorhydrique apportant des ions H₃O⁺ à la concentration molaire C_A = 8,50.10⁻³ mol.L⁻¹ pour atteindre l'équivalence.

A l'équivalence, le réactif titré NH₃ et le réactif titrant H₃O⁺ sont mélangés dans les proportions stoechiométriques, ce qui permet d'écrire : $\frac{n(\text{NH}_3)_{\text{dosé}}}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}}}{1}$, c'est-à-dire C₁.V₁ = C_A.V_{AE}.

On en déduit donc que $C_1 = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_1}$.

Or, la solution commerciale d'ammoniaque de concentration C₀ est 1000 fois plus concentrée que la

solution S_1 . On en déduit donc que $C_0 = 1000 C_1$, c'est-à-dire $C_0 = 1000 \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_1}$.

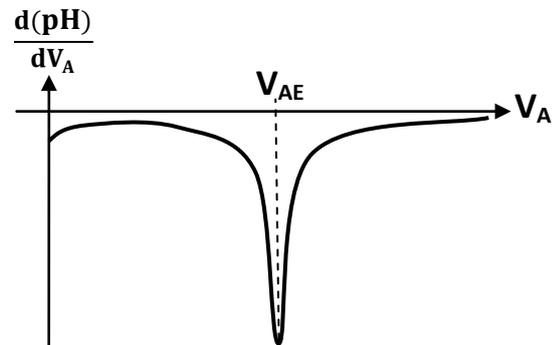
$$AN \rightarrow C_0 = 1000 \times \frac{8,50 \cdot 10^{-3} \times 11,75}{20,0} \quad \text{soit } C_0 = 4,99 \text{ mol.L}^{-1}$$

6- Le terme $\frac{d(\text{pH})}{dV_A}$ représente la dérivée du pH en fonction du volume V_A . On peut donc qualitativement prévoir l'allure de la courbe en raisonnant sur la **manière dont évolue le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\text{pH} = f(V_A)$** .

Tout d'abord, quel que soit le point de la courbe, cette tangente à un coefficient directeur négatif : **la valeur de $\frac{d(\text{pH})}{dV_A}$ sera donc toujours négative**.

D'autre part, avant et après le saut de pH, cette tangente est quasiment horizontale, donc son coefficient directeur est proche de 0. Enfin, c'est au niveau du point équivalent E que la tangente est la plus verticale, c'est-à-dire là où son coefficient directeur (en valeur absolue) est le plus fort.

D'où l'allure suivante.



7- D'après la question 5-, la quantité de matière d'ammoniaque initialement présente dans le bécher est égale à la quantité de matière $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ d'ions oxonium qui seront versés à l'équivalence. Donc $n_1 = C_A \cdot V_{AE}$.

$$AN \rightarrow n_1 = 8,50 \cdot 10^{-3} \times 11,75 \cdot 10^{-3} \quad \text{soit } n_1 = 9,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

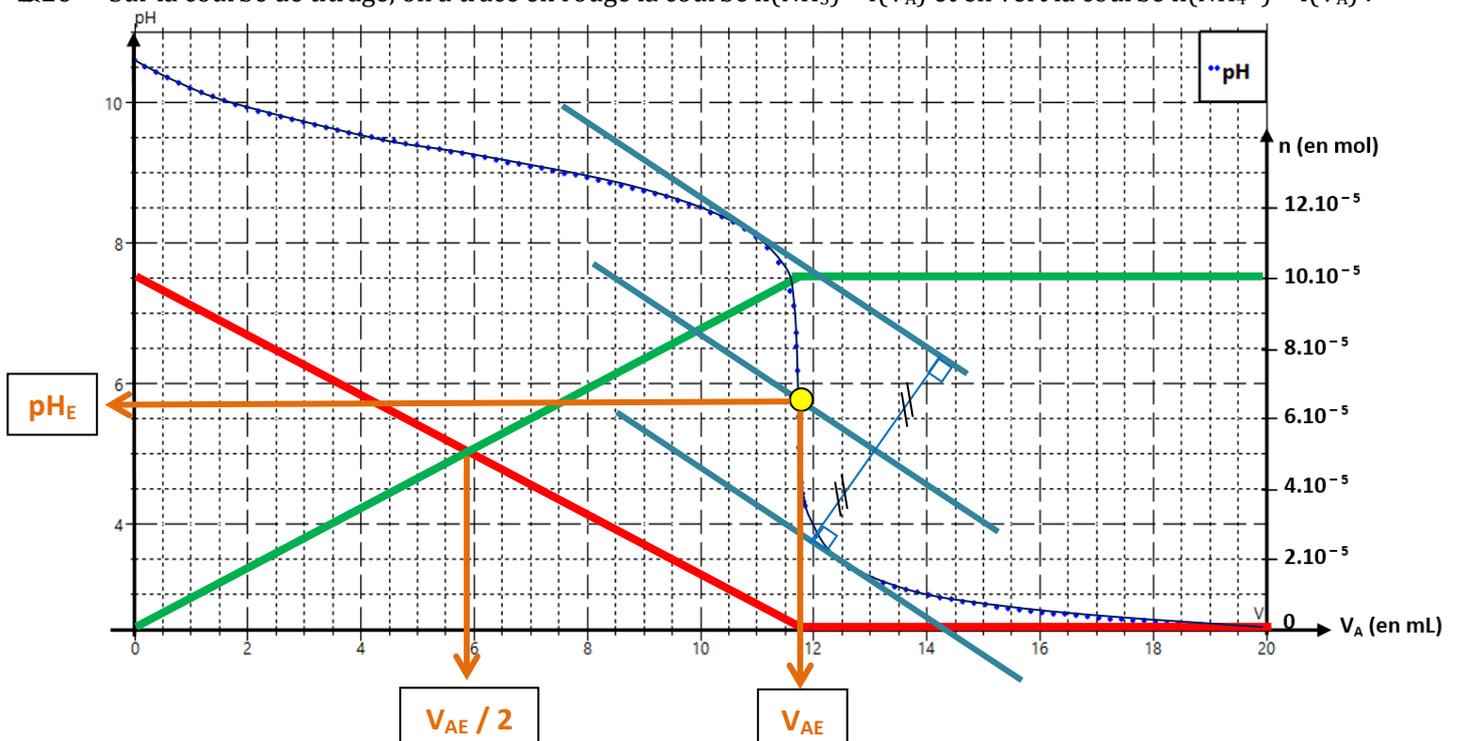
8- # **AVANT l'équivalence** : le réactif titré NH_3 est progressivement consommé par les ions H_3O^+ . Sa quantité va donc progressivement diminuer.

APRES l'équivalence : le réactif titré NH_3 n'existe plus puisqu'il a été totalement consommé par les ions H_3O^+ à l'équivalence. Sa quantité de matière est donc nulle.

9- # **AVANT l'équivalence** : les ions ammonium NH_4^+ se forment à chaque ajout de réactif titrant : sa quantité va donc augmenter.

APRES l'équivalence : les ions ammonium NH_4^+ ne se forment plus puisque tout le réactif titré a été consommé à l'équivalence. Il en reste donc une quantité constante égale à n_1 (en effet, il s'est formé autant de NH_4^+ qu'il y avait initialement de NH_3).

10- Sur la courbe de titrage, on a tracé en rouge la courbe $n(\text{NH}_3) = f(V_A)$ et en vert la courbe $n(\text{NH}_4^+) = f(V_A)$:



11- A l'équivalence, le volume d'acide versé vaut $V_{AE} = 11,75 \text{ mL}$. Par définition, à la demi-équivalence, ce volume vaudra $\frac{V_{AE}}{2} = 5,9 \text{ mL}$.

On constate que pour cette valeur particulière de volume, les courbes $n(\text{NH}_3) = f(V_A)$ et $n(\text{NH}_4^+) = f(V_A)$ se croisent, ce qui signifie **qu'il y a autant de NH_3 que de NH_4^+ dans le bécher de titrage**.

Or, **quand il y a autant d'une base que de son acide conjugué, le pH du milieu est égal au pK_A du couple acide/base en question**. On en déduit ici que lorsque $V_A = 5,9 \text{ mL}$, **le pH du mélange réactionnel est égal au pK_A du couple $(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)$** .

12- A la question 4-, on a montré que le pH équivalent vaut $\text{pH}_E = 5,75$. Si on veut suivre ce titrage de manière colorimétrique, il faut donc choisir un **indicateur coloré dont la zone de virage encadre cette valeur de pH**. Ici, deux indicateurs colorés sont possiblement utilisables : **le rouge de méthyle** dont la zone de virage est 4,2-6,2 et le **rouge de bromophénol** dont la zone de virage est 5,2-6,8.

D'après la courbe $\text{pH} = f(V_A)$, on constate que $\text{pH} > \text{pH}_E$ avant l'équivalence puis $\text{pH} < \text{pH}_E$ après l'équivalence. On en déduit que **l'indicateur coloré aura sa teinte basique avant l'équivalence et sa teinte acide après l'équivalence**. On peut donc prévoir :

une évolution **du jaune vers le rouge si on utilise le rouge de méthyle** ;

une évolution **du rouge vers le jaune si on utilise le rouge de bromophénol**.

13- La conductivité mesurée par la sonde conductimétrique ne tient compte que des espèces NH_4^+ , H_3O^+ et Cl^- mais pas de l'espèce NH_3 qui est dosée car celle-ci n'est pas un **ion**.

* **AVANT l'équivalence :**

- H_3O^+ est le réactif **limitant** : donc dès que ces ions arrivent dans le mélange réactionnel, ils sont immédiatement **consommés** par NH_3 . Par conséquent, avant l'équivalence, la concentration molaire des ions H_3O^+ dans le mélange réactionnel **est nulle** ;

- Cl^- est un ion qui accompagne l'ion H_3O^+ quand on verse le réactif titrant. Or, ces ions sont **spectateurs** puisqu'ils n'interviennent pas dans l'équation chimique support du titrage. A chaque ajout de solution titrante, ces ions s'accumulent donc dans le bécher sans être **consommés** ; par conséquent, avant l'équivalence, la concentration molaire des ions Cl^- dans le mélange réactionnel **augmente** ;

- NH_4^+ est **formé** à chaque ajout de réactif titrant. Par conséquent, avant l'équivalence, la concentration molaire des ions NH_4^+ dans le mélange réactionnel **augmente** ;

Finalement, avant l'équivalence, les seuls ions dont les concentrations varient sont les ions NH_4^+ et Cl^- dont la concentration **augmente**. Donc, d'après la loi de Kohlrausch, avant l'équivalence, la conductivité du mélange réactionnel ne peut que **augmenter**.

* **APRES l'équivalence :**

- H_3O^+ n'est désormais plus **limitant** lorsqu'il est introduit dans le mélange réactionnel. En effet, à l'équivalence, la totalité de l'espèce titrée NH_3 a été consommée. Le réactif titrant versé à partir de l'équivalence s'accumule donc dans le bécher sans être **consommé** ; par conséquent, après l'équivalence, la concentration molaire des ions H_3O^+ dans le mélange réactionnel **augmente** ;

- Cl^- garde le même comportement avant et après l'équivalence. C'est en effet toujours un ion **spectateur** et depuis le début du titrage, ils s'accumulent dans le bécher sans être **consommés** ; par conséquent, après l'équivalence, la concentration molaire des ions Cl^- dans le mélange réactionnel **augmente** ;

- NH_4^+ était **formé** dans le mélange réactionnel tant qu'il y avait l'espèce titrée NH_3 présente dans celui-ci. Or, à l'équivalence, la totalité de cette espèce a été **consommée**. A partir de l'équivalence, l'espèce NH_4^+ ne se forme donc plus. Par conséquent, après l'équivalence, la concentration molaire des ions NH_4^+ dans le mélange réactionnel **est constante** ;

Finalement, après l'équivalence, les seuls ions dont les concentrations varient sont les ions H_3O^+ et Cl^- dont la concentration **augmente**. Donc, d'après la loi de Kohlrausch, après l'équivalence, la conductivité du mélange réactionnel ne peut que **augmenter**.

* **Comparaison AVANT/APRES l'équivalence :**

Avant l'équivalence, la conductivité du mélange réactionnel varie à cause de l'augmentation de la concentration des ions NH_4^+ et Cl^- ;

Après l'équivalence, la conductivité du mélange réactionnel varie à cause de l'augmentation de la concentration des ions H_3O^+ et Cl^- ;

Or, d'après les valeurs de conductivités molaires ioniques, les ions responsables de l'évolution de la conductivité du mélange réactionnel APRES l'équivalence sont globalement **plus** conducteurs que les ions responsables de l'évolution de la conductivité du mélange réactionnel AVANT l'équivalence (en effet $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) > \lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{Cl}^-)$). L'augmentation de conductivité observée APRES l'équivalence est donc **plus** importante qu'AVANT l'équivalence, les deux augmentations étant modélisables par des droites si on a pris les précautions expérimentales nécessaires (grand volume d'eau rajouté dans le bécher de titrage avant de commencer le titrage).

D'où l'allure du graphique :

