

Dosage d'une solution d'ammoniaque par titrage pH-métrique et colorimétrique

☛ **But du TP :** Déterminer la concentration molaire d'une solution aqueuse d'ammoniaque en réalisant un titrage pH-métrique puis un titrage colorimétrique.

I- Complément sur les dosages par titrages

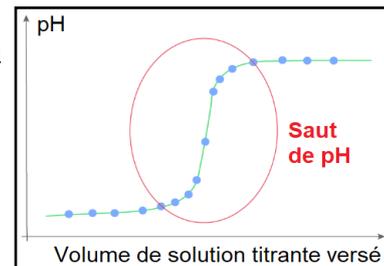
Le suivi conductimétrique étudié dans le TP de Chimie 05 était une première méthode de suivi des dosages par titrage : elle permettait de repérer facilement l'équivalence par une rupture de pente dans le graphique représentant la conductivité du mélange réactionnel en fonction du volume de réactif titrant versé.

Dans ce TP, nous allons nous intéresser à deux autres méthodes de suivi des dosages par titrage : le suivi pH-métrique puis le suivi colorimétrique.

1) Le suivi pH-métrique

Ce type de suivi est particulièrement adapté **pour les réactions de titrage de type ACIDE-BASE** car un brusque saut de pH caractérise l'équivalence : on peut alors repérer précisément les coordonnées du point équivalent (volume équivalent V_E et pH du mélange à l'équivalence pH_E) sur la courbe $pH = f(V_{\text{titrant}})$ par l'une des méthodes ci-dessous.

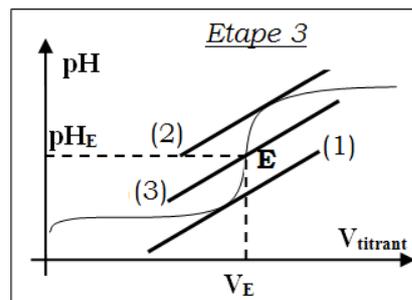
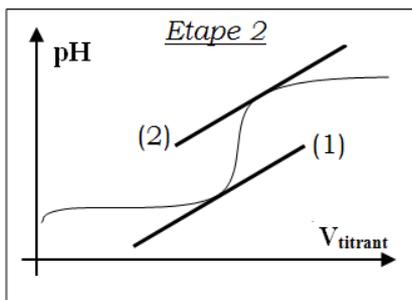
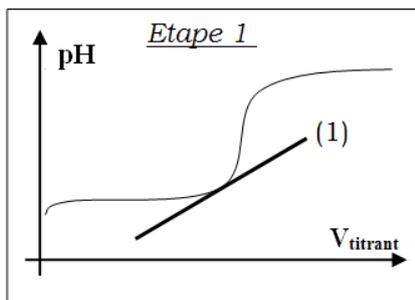
👉 **Technique :** Les méthodes ci-dessus nécessitent d'être très vigilantes et de réduire les volumes de réactif titrant versés autour de l'équivalence, sous peine de la rater !



Méthode des tangentes parallèles

La méthode des tangentes parallèles n'est rigoureusement applicable que si la courbe est symétrique par rapport au point équivalent (cas du dosage acide fort - base forte). Dans les autres cas, il permet de déterminer avec une bonne approximation la valeur du volume de solution titrante versé à l'équivalence sur le graphique $pH = f(V_{\text{titrant}})$.

- **Etape 1 :** Tracer une tangente (1) à la courbe juste avant le saut de pH.
- **Etape 2 :** Tracer une deuxième tangente (2) à la courbe juste après le saut de pH de façon à ce que cette tangente soit parallèle à la première.
- **Etape 3 :** Tracer une troisième droite (3) parallèle aux deux tangentes précédentes et située à équidistance de celles-ci.

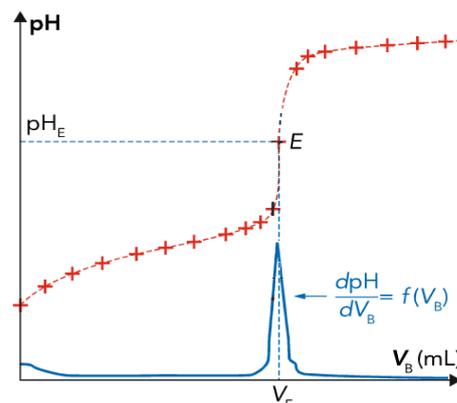


La droite (3) coupe la courbe $pH = f(V_{\text{titrant}})$ au point équivalent E : son abscisse donne le volume V_E de solution titrante versé à l'équivalence du dosage. Son ordonnée pH_E indique le pH du mélange réactionnel à l'équivalence.

Méthode de la courbe dérivée

On note que la courbe $\frac{dpH}{dV} = f(V_{\text{titrant}})$ présente un extrémum à l'équivalence. Il suffit ensuite de projeter cet extrémum sur la courbe $pH = f(V_{\text{titrant}})$ pour repérer le point équivalent E.

Cette méthode est toujours valable quel que soit le titrage et nécessite seulement, pour avoir une bonne précision, un nombre de mesures suffisantes au voisinage du saut de pH, ce qui implique de réduire drastiquement les volumes de réactif titrant versés dans cette zone. De plus, ce traitement n'est possible qu'informatiquement.



2) Le suivi colorimétrique

Ce type de suivi nécessite de **rajouter dans la solution à doser un indicateur coloré** : il s'agit d'une espèce acido-basique dont la forme acide HInd et la forme basique Ind^- ont des couleurs différentes. Une solution contenant un indicateur coloré peut ainsi prendre trois couleurs selon les proportions relatives des formes HInd et de Ind^- :

- Si $[\text{HInd}] \gg [\text{Ind}^-]$: l'indicateur coloré prend la couleur de la forme acide HInd : on parle de **teinte ACIDE** ;
- Si $[\text{HInd}] \ll [\text{Ind}^-]$: l'indicateur coloré prend la couleur de la forme basique Ind^- : on parle de **teinte BASIQUE** ;
- Si $[\text{HInd}] \approx [\text{Ind}^-]$: l'indicateur coloré prend une couleur qui est le mélange de celles des formes acide HInd et basique Ind^- : on parle de **teinte SENSIBLE** ;

Les tables mentionnent pour chaque indicateur coloré l'intervalle de pH pour lequel on observe la teinte sensible : cet intervalle porte le nom de **zone de VIRAGE**. En voici quelques exemples ci-dessous.

	Couleur de la teinte acide	pH limites de la zone de virage	Couleur de la teinte basique
Bleu de thymol	Rouge	1,2 - 2,8	Jaune
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 - 4,6	Bleu
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 - 5,4	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 - 6,2	Jaune
Rouge de bromophénol	Jaune	5,2 - 6,8	Rouge
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 - 7,6	Bleu
Rouge de phénol	Jaune	6,4 - 8,0	Rouge
Rouge de crésol	Jaune	7,2 - 8,8	Rouge
Bleu de thymol	Jaune	8,0 - 9,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,0 - 9,9	Rose
Thymolphthaléine	Incolore	9,3 - 10,5	Bleu
Jaune d'alizarine	Jaune	10,1 - 12,0	Rouge

Un indicateur coloré ne permet de déterminer précisément l'équivalence que s'il est convenablement choisi. Deux précautions sont à respecter pour cela :

- ♦ Il ne doit pas être introduit en trop grande quantité : ayant des propriétés acido-basiques, il peut en effet fausser les résultats du dosage ; **quelques gouttes d'indicateur coloré suffisent ...**
- ♦ C'est le changement de couleur de l'indicateur coloré qui permet de repérer visuellement l'équivalence : il faut donc choisir un **indicateur coloré dont la zone de virage encadre la valeur du pH à l'équivalence** ; si plusieurs indicateurs colorés répondent à ce critère, on privilégiera celui dont la zone de virage contient pH_E le plus en son centre possible.

*👉 **Technique** : Pour avoir plus de précision, on réalise généralement deux dosages colorimétriques à la goutte près puis on calcule la moyenne des volumes équivalents obtenus.*

II- Application : titrages d'une solution aqueuse d'ammoniaque

1) Préparation du titrage

L'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$ est un gaz qui, dissous dans l'eau, donne une solution basique d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$. Des solutions d'ammoniaque sont vendues dans le commerce. Ces solutions, après dilution, sont utilisées comme produit nettoyant et détachant. On se propose de déterminer la concentration en ammoniaque dans un de ces produits.

Données : Masse molaire de l'ammoniac : $17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
Constante d'acidité du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ à 25°C : $\text{pK}_{A1} = 9,2$.

Afin de déterminer la concentration molaire C_0 en ammoniaque de la solution commerciale, on propose de réaliser un titrage acido-basique de celle-ci. Mais comme elle est trop concentrée, on fabrique par dilution une solution S_1 de concentration molaire C_1 mille fois plus petite.

1- Parmi les lots de verrerie proposés, choisir, en justifiant, celui que l'on doit utiliser pour réaliser au mieux cette dilution.

Lot 1	Lot 2	Lot 3	Lot 4
Pipette jaugée 1 mL Becher 100 mL Becher 50 mL	Pipette graduée 10 mL Fiole jaugée 1 L Becher 50 mL	Pipette jaugée 1 mL Fiole jaugée 1 L Becher 50 mL	Pipette jaugée 10 mL Fiole jaugée 1 L Becher 50 mL

On réalise un titrage pH-métrique de $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution diluée S_1 . On dispose pour cela de trois solutions de concentration connue et qui pourrait éventuellement servir de solution titrante :

- une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire $C_A = 8,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire $C_B = 8,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- une solution aqueuse d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ de concentration molaire en soluté apporté $C_C = 8,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

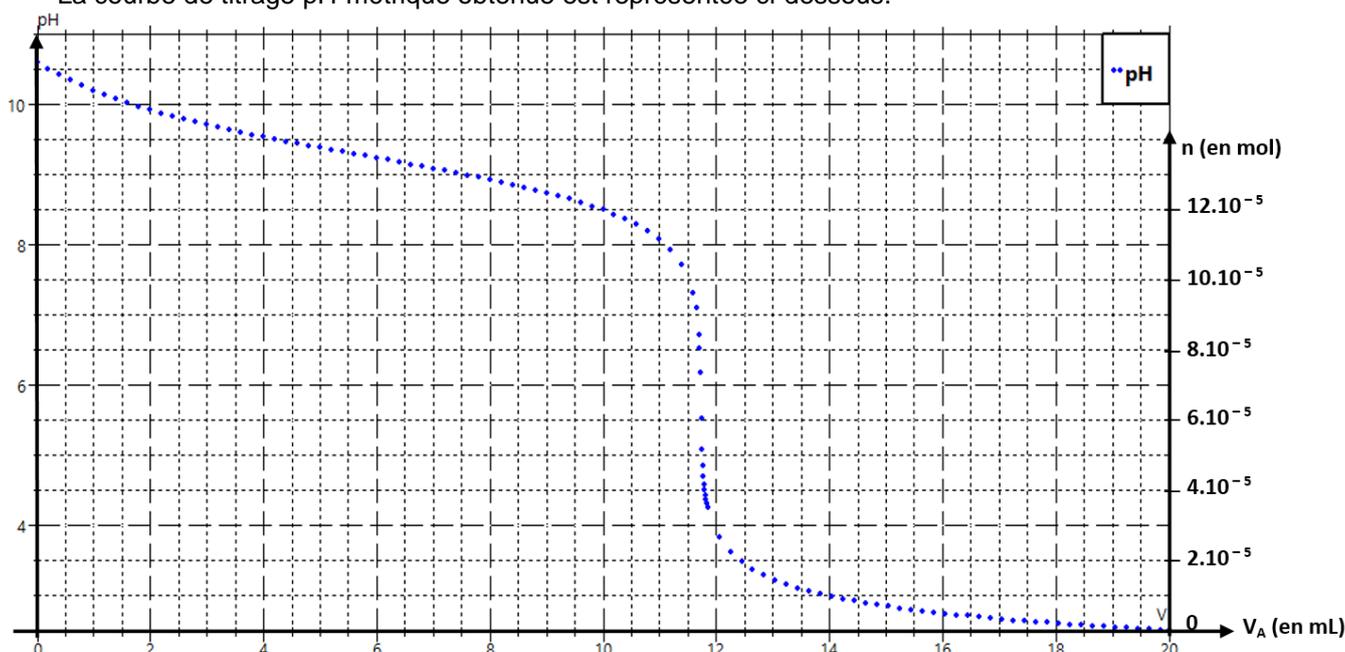
2- Quelle solution titrante doit-on utiliser ? Justifier.

3- En déduire l'équation chimique de la réaction se produisant lors du titrage et calculer sa constante d'équilibre. Commenter.

2) Le titrage **pH-métrique**

a/ La courbe pH-métrique et son exploitation

La courbe de titrage pH-métrique obtenue est représentée ci-dessous.



- ☞4- Repérer les valeurs V_{AE} du volume équivalent et pH_E du pH équivalent en appliquant la méthode du Document 1.
- ☞5- En déduire la valeur C_0 de la concentration molaire en ammoniacque de la solution commerciale.
- ☞6- Quelle serait l'allure de la courbe $\frac{d(pH)}{dV_A} = f(V_A)$? La tracer en y indiquant V_{AE} .

b/ Evolution des quantités de matière au cours du titrage

- ☞7- Calculer la quantité de matière n_0 d'ammoniacque $NH_3(aq)$ présente dans le bécher de titrage au tout début du titrage.
- ☞8- Expliquer qualitativement comment évolue la quantité de matière $n(NH_3)$ d'ammoniacque dans le bécher de titrage AVANT l'équivalence puis APRES l'équivalence.
- ☞9- De même, expliquer qualitativement comment évolue la quantité de matière $n(NH_4^+)$ d'ions ammonium dans le bécher de titrage AVANT l'équivalence puis APRES l'équivalence.
- ☞10- Sur la courbe de titrage ci-dessus, tracer en rouge la courbe $n(NH_3) = f(V_A)$ et en vert la courbe $n(NH_4^+) = f(V_A)$ en accord avec les réponses aux questions 7- à 9- (voir l'échelle des quantités de matière sur l'axe vertical de droite).

A la **demi-équivalence**, le volume de solution titrante versé est égal à la moitié du celui versé à l'équivalence ; à ce moment particulier du titrage, **le pH du mélange réactionnel est égal au pK_A du couple acido-basique auquel appartient l'espèce titrée.**

- ☞11- Que vaut V_A à la demi-équivalence ? Quelle particularité constate-t-on alors concernant $n(NH_3)$ et $n(NH_4^+)$ sur le graphique complété précédemment ? Justifier qu'on puisse alors retrouver le pK_A du couple (NH_4^+ / NH_3) .

2) Le titrage **colorimétrique**

- ☞12- A l'aide du paragraphe I-2), choisir parmi la liste d'indicateurs colorés celui qui pourrait être utilisé pour réaliser ce titrage de façon colorimétrique puis, indiquer les couleurs successivement prises par le mélange réactionnel au cours du titrage.

3) Et si on réalisait un titrage **conductimétrique** ?

On souhaite prévoir l'allure de la courbe qui aurait été obtenue si on avait suivi le titrage précédent par conductimétrie (en ayant au préalable rajouté un grand volume d'eau dans le bécher de titrage).

Données : Conductivités molaires ioniques des ions à 25 °C (en $mS.m^2.mol^{-1}$)

ion	H_3O^+	NH_4^+	Cl^-
λ_i	34,98	7,35	7,63

- 13- Compléter le texte à trous ci-dessous à l'aide des mots ou des formules d'espèces chimiques suivants :
 « augmente(nt) », « diminue(nt) », « constant(e)(s) », « est(sont) nulle(s) », « en excès », « limitant », « ion »,
 « consommé(e)(s) », « formé(e)(s) », « spectateurs », « plus », « moins », « H_3O^+ », « NH_3 », « Cl^- » ou « NH_4^+ ».

La conductivité mesurée par la sonde conductimétrique ne tient compte que des espèces et mais pas de l'espèce qui est dosée car celle-ci n'est pas un

*** AVANT l'équivalence :**

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

- Cl^- est un ion qui accompagne l'ion quand on verse le réactif titrant. Or, ces ions sont 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 ; par conséquent, avant l'équivalence, la concentration molaire des ions Cl^- dans le mélange réactionnel

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

Finalement, avant l'équivalence, les seuls ions dont les concentrations varient sont les ions dont la concentration Donc, d'après la loi de Kohlrausch, avant l'équivalence, la conductivité du mélange réactionnel ne peut que

*** APRES l'équivalence :**

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

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

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

Finalement, après l'équivalence, les seuls ions dont les concentrations varient sont les ions dont la concentration Donc, d'après la loi de Kohlrausch, après l'équivalence, la conductivité du mélange réactionnel ne peut que

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

Avant l'équivalence, la conductivité du mélange réactionnel varie à cause de l'augmentation de la concentration des ions

Après l'équivalence, la conductivité du mélange réactionnel varie à cause de l'augmentation de la concentration des ions

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 conducteurs que les ions responsables de l'évolution de la conductivité du mélange réactionnel AVANT l'équivalence (en effet >). L'augmentation de conductivité observée APRES l'équivalence est donc 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 :

