

« L'ammoniaque », un produit ménager courant

« L'ammoniaque » est une solution obtenue en dissolvant du gaz ammoniac, NH_3 (g), dans l'eau. Cette solution est présente dans de nombreux produits d'entretien.

On dispose d'une bouteille « d'ammoniaque » achetée dans le commerce dont l'étiquette précise : « Ammoniaque concentration 13% ».

« 13% » correspond au titre massique de la solution commerciale en ammoniac.

On souhaite mettre en œuvre un protocole permettant de déterminer la concentration en ammoniac dans la solution commerciale.

Données (à 25°C)

- masse molaire de l'ammoniac : $M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$
- densité de la solution d'ammoniaque commerciale : $d = 0,97$
- $\text{pK}_a = -\log(K_a)$
- couple acide-base : $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ $\text{pK}_a = 9,2$
- NH_4^+ est la formule chimique de l'ion ammonium

Etude préliminaire : étude du couple ion ammonium/ammoniac

L'ammoniac est très soluble dans l'eau.

- 1 Préciser si l'ammoniac est un acide ou une base en solution aqueuse. Justifier.
- 2 Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation mise en jeu entre l'ammoniac dissous, $\text{NH}_3(\text{aq})$, et l'eau.
- 3 Donner la valeur de la constante d'acidité K_a du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$. Rappeler la relation liant, à l'équilibre, aux concentrations des espèces.
- 4 Tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$.
- 5 Expliquer comment retrouver le pK_a du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ à partir du diagramme de distribution représenté en figure 1.

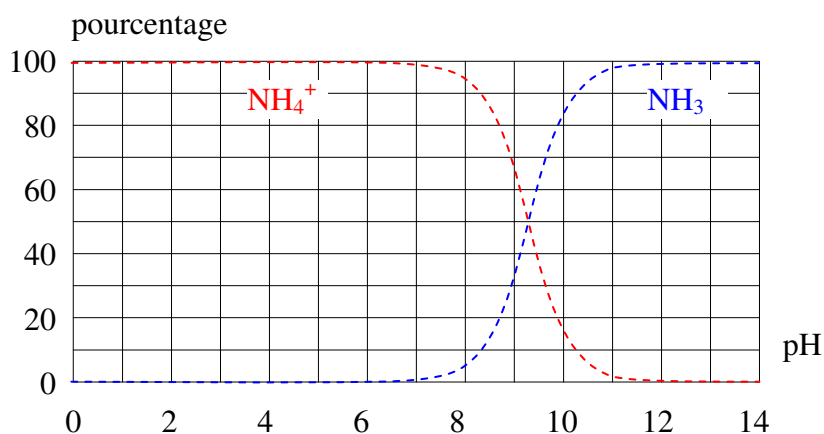


figure 1
diagramme de distribution du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ en fonction du pH

Concentration attendue en ammoniac dans la solution commerciale

- 6 A partir de la donnée figurant sur l'étiquette, montrer que la concentration en quantité de matière de l'ammoniac dans la solution commerciale est de l'ordre de $7,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

Titration de la solution « d'ammoniaque » commerciale

La solution S_0 de la bouteille « d'ammoniaque » étant trop concentrée pour réaliser le titrage, une solution S_d , 100 fois moins concentrée est préparée et on réalise un titrage suivi par pH-métrie de cette solution

diluée.

- on prélève un volume $V_d = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_d
- on titre ce prélèvement par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}), \text{Cl}^- (\text{aq})$) de concentration $C_A = (5,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Les résultats des mesures effectuées au cours du titrage et leur exploitation sont présentés dans la figure 2.

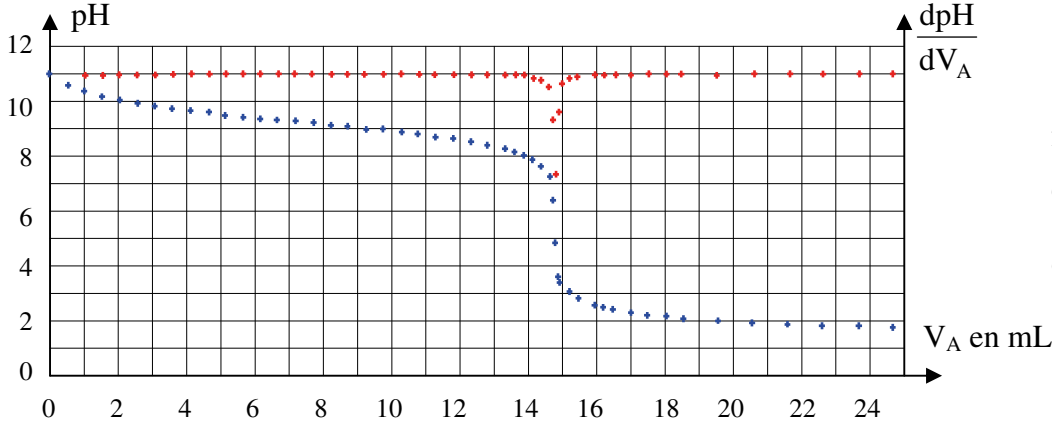
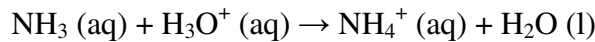


figure 2
évolution du pH et de sa dérivée en fonction de V_A

- 7 A partir des résultats expérimentaux,
- déterminer la valeur du pH de la solution S_d
 - déterminer l'espèce de couple ammonium/ammoniac prédominante au début du titrage, et celle prédominante à la fin du titrage
 - en déduire que l'équation de la réaction acide-base support du titrage est la suivante :



- 8 Définir l'équivalence du titrage et déterminer le volume équivalent V_E de ce titrage.
- 9 Déterminer la valeur de la concentration C_d en ammoniac dans la solution S_d .

Les incertitudes-types sur les volumes prélevés sont estimées à 0,2 mL.

Par ailleurs, l'incertitude-type $U(C_d)$ sur la concentration C_d se déduit des grandeurs mesurées par :

$$\frac{U(C_d)}{C_d} = \sqrt{\left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(C_A)}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{U(V_d)}{V_d}\right)^2}$$

Enfin, dans ces conditions expérimentales, le rapport entre la concentration C de la solution S_0 de la bouteille « d'ammoniaque » et son incertitude $U(C)$ est considéré comme étant le même qu'entre la concentration C_d de la solution diluée S_d et son incertitude $U(C_d)$:

$$\frac{U(C)}{C} = \frac{U(C_d)}{C_d}$$

- 10 Déterminer la valeur de l'incertitude-type $U(C)$ sur la concentration en ammoniac de la solution S_0 commerciale. Ecrire le résultat de la mesure de cette concentration C avec son incertitude.
- 11 Confronter la valeur de la concentration déterminée expérimentalement avec l'indication de l'étiquette de la bouteille « d'ammoniaque » commerciale. Commenter.

Corrigé

« L'ammoniaque », un produit ménager courant

« L'ammoniaque » est une solution obtenue en dissolvant du gaz ammoniac, NH_3 (g), dans l'eau. Cette solution est présente dans de nombreux produits d'entretien.

On dispose d'une bouteille « d'ammoniaque » achetée dans le commerce dont l'étiquette précise : « Ammoniaque concentration 13% ».

« 13% » correspond au titre massique de la solution commerciale en ammoniac.

On souhaite mettre en œuvre un protocole permettant de déterminer la concentration en ammoniac dans la solution commerciale.

Données (à 25°C)

- masse molaire de l'ammoniac : $M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$
- densité de la solution d'ammoniaque commerciale : $d = 0,97$
- $\text{pK}_a = -\log(K_a)$
- couple acide-base : NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq) $\text{pK}_a = 9,2$
- NH_4^+ est la formule chimique de l'ion ammonium

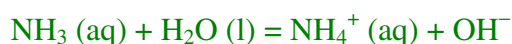
Etude préliminaire : étude du couple ion ammonium/ammoniac

L'ammoniac est très soluble dans l'eau.

- 1 Préciser si l'ammoniac est un acide ou une base en solution aqueuse. Justifier.

l'ammoniac NH_3 est la base du couple NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq) pour lequel $0 < \text{pK}_a < 14$
c'est donc une base faible

- 2 Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation mise en jeu entre l'ammoniac dissous, NH_3 (aq), et l'eau.



- 3 Donner la valeur de la constante d'acidité K_a du couple NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq). Rappeler la relation liant, à l'équilibre, aux concentrations des espèces.

$$K_a = 10^{-\text{pK}_a} = 10^{-9,2} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

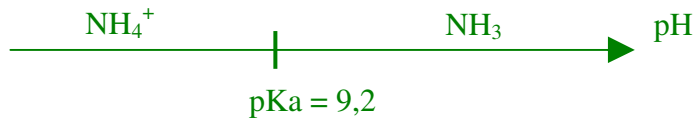
- 4 Tracer le diagramme de prédominance du couple NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq).

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_f * [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}\right)$$

$$\text{si } [\text{NH}_3]_f > [\text{NH}_4^+]_f \quad \frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} > 1 \quad \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}\right) > 0 \quad \text{pH} > \text{pK}_a$$

$$\text{si } [\text{NH}_3]_f < [\text{NH}_4^+]_f \quad \frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} < 1 \quad \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}\right) < 0 \quad \text{pH} < \text{pK}_a$$



- 5 Expliquer comment retrouver le pKa du couple NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq) à partir du diagramme de distribution représenté en figure 1.

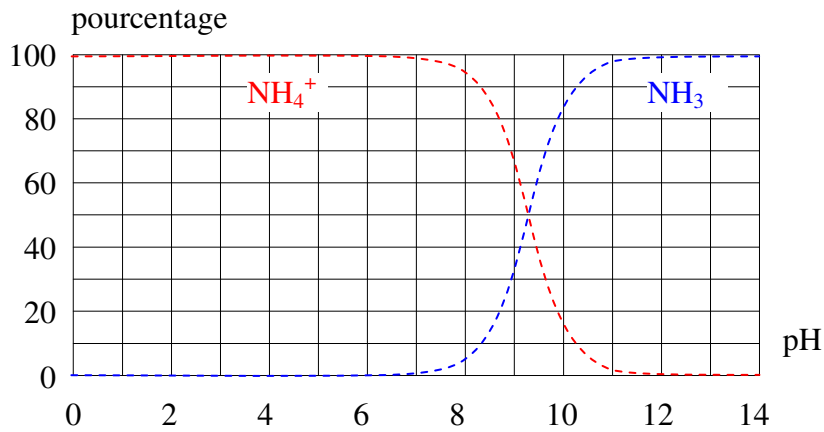


figure 1
diagramme de distribution du couple NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq) en fonction du pH

question 4

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} \right)$$

$$\text{si } [\text{NH}_3]_f = [\text{NH}_4^+]_f \quad \frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} = 1 \quad \log \left(\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f} \right) = 0 \quad \text{pH} = \text{pKa}$$

au croisement des deux courbes (rouge et bleue) les deux espèces NH_3 (aq) et NH_4^+ (aq) ont la même concentration $[\text{NH}_3]_f = [\text{NH}_4^+]_f$ et donc $\text{pH} = \text{pKa} = 9,2$

Concentration attendue en ammoniac dans la solution commerciale

- 6 A partir de la donnée figurant sur l'étiquette, montrer que la concentration en quantité de matière de l'ammoniac dans la solution commerciale est de l'ordre de $7,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

« 13% » correspond au titre massique de la solution commerciale en ammoniac.

$$w(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{m(\text{ammoniaque})}$$

$$w(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{\rho(\text{ammoniaque}) * V(\text{ammoniaque})}$$

$$w(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3) * M(\text{NH}_3)}{\rho(\text{ammoniaque}) * V(\text{ammoniaque})}$$

$$w(\text{NH}_3) = \frac{M(\text{NH}_3)}{\rho(\text{ammoniaque})} * \frac{n(\text{NH}_3)}{V(\text{ammoniaque})}$$

$$w(\text{NH}_3) = \frac{M(\text{NH}_3)}{\rho(\text{ammoniaque})} * c(\text{NH}_3)$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{\rho(\text{ammoniaque})}{M(\text{NH}_3)} * w(\text{NH}_3)$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{970}{17,0} * 0,13 = 7,42 \text{ mol.L}^{-1}$$

Titration de la solution « d'ammoniaque » commerciale

La solution S_0 de la bouteille « d'ammoniaque » étant trop concentrée pour réaliser le titrage, une solution S_d , 100 fois moins concentrée est préparée et on réalise un titrage suivi par pH-métrie de cette solution diluée.

- on prélève un volume $V_d = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_d
- on titre ce prélèvement par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}), \text{Cl}^- (\text{aq})$) de concentration $C_A = (5,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Les résultats des mesures effectuées au cours du titrage et leur exploitation sont présentés dans la figure 2.

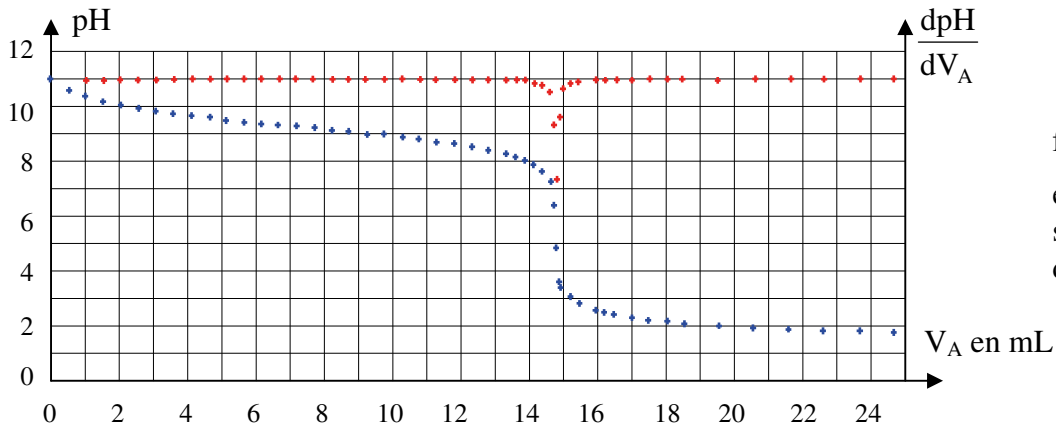
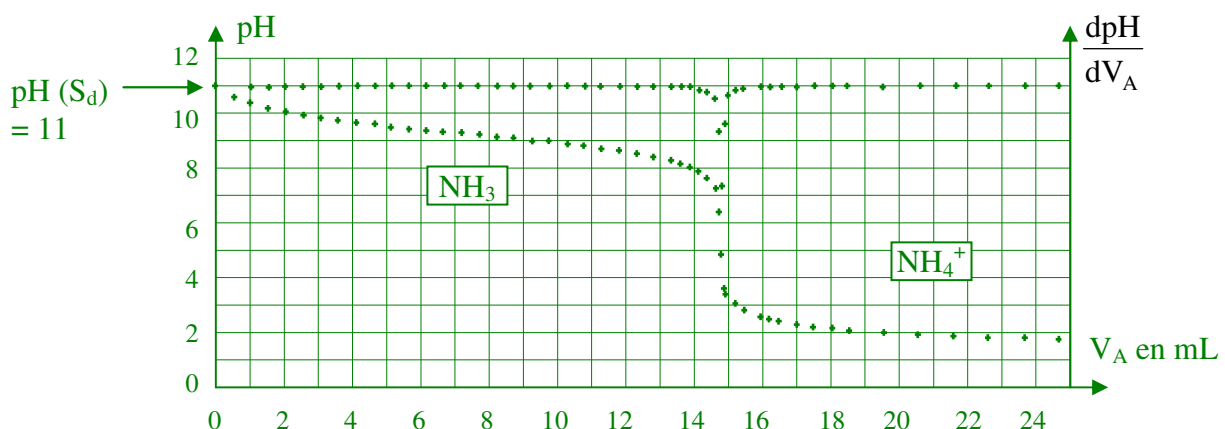
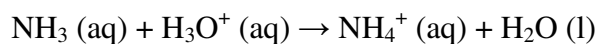


figure 2
évolution du pH et de sa dérivée en fonction de V_A

7 A partir des résultats expérimentaux,

- déterminer la valeur du pH de la solution S_d
- déterminer l'espèce de couple ammonium/ammoniac prédominante au début du titrage, et celle prédominante à la fin du titrage
- en déduire que l'équation de la réaction acide-base support du titrage est la suivante :



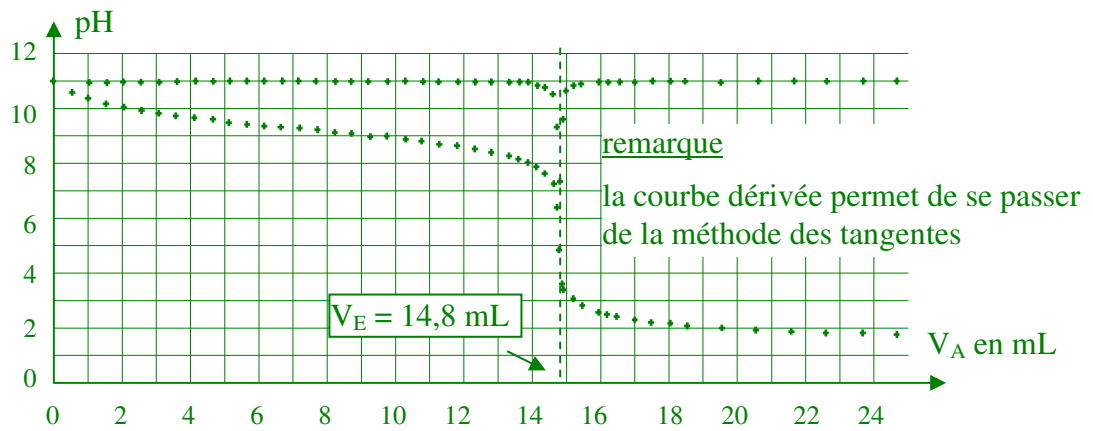
l'espèce prédominante au début du titrage est NH_3 qui est progressivement transformé en NH_4^+
 NH_3 est donc un réactif et NH_4^+ un produit de la réaction
 le réactif NH_3 réagit avec un autre réactif qui est l'espèce versée depuis la burette : la solution d'acide chlorhydrique (les ions Cl^- n'ont pas de propriétés acido-basique et sont donc spectateurs)

résumé : NH_3 et H_3O^+ sont les réactifs et NH_4^+ est un produit (d'où l'équation de réaction

proposée)

- 8 Définir l'équivalence du titrage et déterminer le volume équivalent V_E de ce titrage.

à l'équivalence du titrage tout le réactif titré a été consommé



- 9 Déterminer la valeur de la concentration C_d en ammoniac dans la solution S_d .

à l'équivalence
$$\frac{n_i(\text{NH}_3)}{1} = \frac{C_A * V_E}{1}$$

$$n_i(\text{NH}_3) = C_A * V_E = 5,00 \cdot 10^{-2} * 14,8 \cdot 10^{-3} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$n_i(\text{NH}_3) = C_d * V(S_d)$$

$$C_d = n_i(\text{NH}_3) / V(S_d) = 7,4 \cdot 10^{-4} / 10,0 \cdot 10^{-3} = 0,074 \text{ mol.L}^{-1}$$

Les incertitudes-types sur les volumes prélevés sont estimées à 0,2 mL.

Par ailleurs, l'incertitude-type $U(C_d)$ sur la concentration C_d se déduit des grandeurs mesurées par :

$$\frac{U(C_d)}{C_d} = \sqrt{\left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(C_A)}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{U(V_d)}{V_d}\right)^2}$$

Enfin, dans ces conditions expérimentales, le rapport entre la concentration C de la solution S_0 de la bouteille « d'ammoniacque » et son incertitude $U(C)$ est considéré comme étant le même qu'entre la concentration C_d de la solution diluée S_d et son incertitude $U(C_d)$:

$$\frac{U(C)}{C} = \frac{U(C_d)}{C_d}$$

- 10 Déterminer la valeur de l'incertitude-type $U(C)$ sur la concentration en ammoniac de la solution S_0 commerciale. Ecrire le résultat de la mesure de cette concentration C avec son incertitude.

$$U(C) = C * \sqrt{\left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(C_A)}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{U(V_d)}{V_d}\right)^2}$$

$$U(C) = 100 * C_d * \sqrt{\left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(C_A)}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{U(V_d)}{V_d}\right)^2}$$

$$U(C) = 7,4 * \sqrt{\left(\frac{0,2}{14,8}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{10}\right)^2} = 0,18 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (arrondi à 0,2)}$$

$$C = (7,4 \pm 0,2) \text{ mol.L}^{-1}$$

- 11 Confronter la valeur de la concentration déterminée expérimentalement avec l'indication de l'étiquette de la bouteille « d'ammoniaque » commerciale. Commenter.

question 6

$$C_{\text{calc}} = 7,42 \text{ mol.L}^{-1}$$

question 10

$$7,2 \text{ mol.L}^{-1} \leq C_{\text{exp}} \leq 7,6 \text{ mol.L}^{-1}$$

la valeur indiquée sur l'étiquette est dans l'intervalle d'incertitude du titrage