**Pondichéry 2008 — Exercice 1 : Propriétés des solutions d'ammoniac (7 points)**

## Données et rappels :

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1{,}0.10^{-14}$.
- $pK_A$ des couples acide/base suivants :
  $H_3O^+(aq) / H_2O(\ell)$ : $pK_{A1} = 0$
  $NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$ : $pK_{A2} = 9{,}2$
  $H_2O(\ell) / HO^-(aq)$ : $pK_{A3} = 14$
- Conductimétrie :
  La conductivité $\sigma$ d'une solution contenant des espèces ioniques $X_i$ est fonction des concentrations molaires effectives $[X_i]$ de ces ions dans la solution selon la loi :

$$\sigma = \Sigma_i \lambda_i [X_i].$$

  $\sigma$ s'exprime en $S.m^{-1}$, $\lambda_i$ conductivité molaire ionique en $S.m^2.mol^{-1}$ et les concentrations $[X_i]$ en $mol.m^{-3}$.
- Valeurs des conductivités molaires ioniques (en $S.m^2.mol^{-1}$) :
  $\lambda(HO^-(aq)) = 199.10^{-4}$ $S.m^2.mol^{-1}$
  $\lambda(NH_4^+(aq)) = 73{,}4.10^{-4}$ $S.m^2.mol^{-1}$.

Une solution commerciale $S_0$ d'ammoniac $NH_3(aq)$ de concentration $C_0 = 1{,}1$ $mol.L^{-1}$ peut être utilisée, après dilution, comme produit nettoyant (éviers, lavabos, …) ou comme produit détachant (moquette, tapis, …).

On se propose d'étudier la solution S d'ammoniac de concentration $C_S$ : S est 100 fois plus diluée que $S_0$.

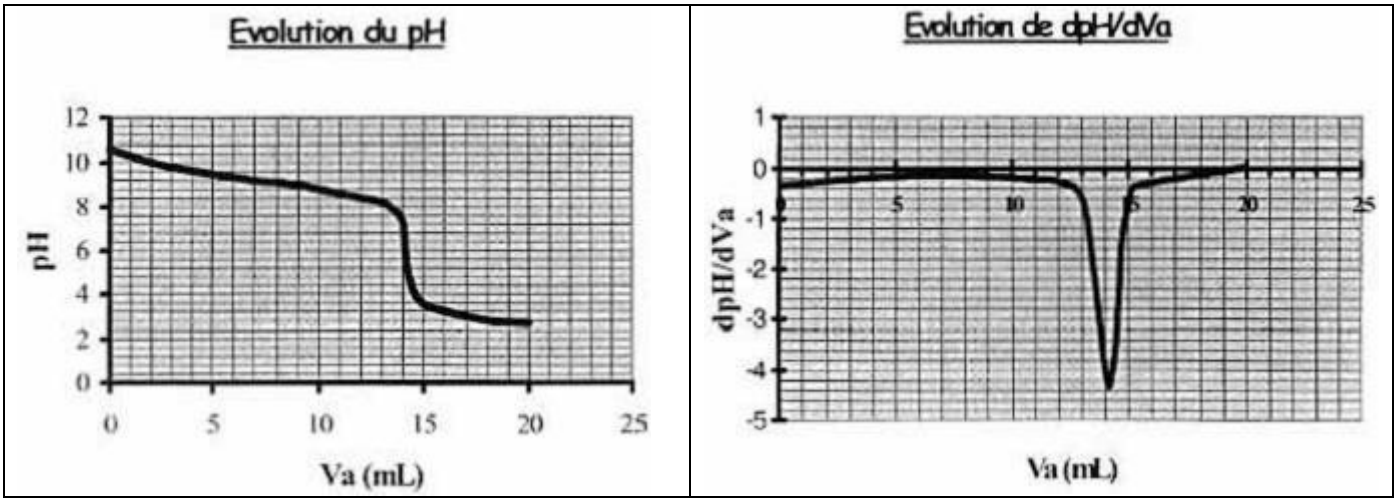
### 1.1 Préparation de la solution diluée S :

Faire la liste de la verrerie nécessaire pour préparer précisément un volume V = 1,00 L de S à partir de $S_0$.

### 1.2 Titrage de la solution diluée S :

On se propose de vérifier la valeur de la concentration $C_0$ de $S_0$.
Pour cela, la solution S est titrée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $Ca = 0{,}015$ $mol.L^{-1}$.
Dans un volume $V_S = 20$ mL de la solution S, on verse progressivement la solution d'acide chlorhydrique et on mesure après chaque ajout le pH du mélange.
On peut alors tracer la courbe d'évolution du pH en fonction du volume de solution acide ajoutée Va à l'aide d'un logiciel approprié. On trace aussi la courbe d'évolution de la dérivée $\frac{dpH}{dVa}$ en fonction de Va.

## Évolutions de pH et de dpH / dVa :




**1.2.1** Faire un schéma légendé du dispositif expérimental de titrage.

**1.2.2** Réaction de titrage :
Écrire l'équation bilan de la réaction de titrage (1) de la solution d'ammoniac S.

**1.2.3** Détermination des concentrations :

**1.2.3.a** À partir des données expérimentales, déterminer le volume de solution acide versé à l'équivalence $Va_E$. Préciser la méthode employée.

**1.2.3.b** En déduire la valeur de la concentration $C_S$ de la solution diluée S.
Déterminer alors la valeur de la concentration $C_0$ de la solution $S_0$.
Comparer la valeur trouvée à la valeur $C_0$ donnée au début de l'énoncé.

Remarque : Pour la suite de l'exercice, on utilisera la valeur de $C_0$ donnée au début de l'énoncé et la valeur correspondante de $C_S$.

**1.2.4** Autre repérage de l'équivalence :
Parmi les indicateurs colorés du tableau ci-dessous, déterminer celui qu'il faut ajouter à la solution pour procéder le plus efficacement possible au titrage précédent par une méthode colorimétrique. Justifier ce choix. Qu'observe-t-on autour de l'équivalence dans ce cas ?

| Indicateur coloré | Teinte acide | Zone de virage | Teinte basique |
|---|---|---|---|
| Bleu de bromophénol | Jaune | 3,0 – 4,6 | Bleu-violet |
| Rouge de méthyle | Rouge | 4,2 – 6,2 | Jaune |
| Rouge de crésol | Jaune | 7,2 – 8,8 | Rouge |

### 1.3 Étude de l'équilibre dans la solution diluée S :

On considère maintenant un volume $U_S$ = 1,0 L de la solution S.

**1.3.1** Réaction acido-basique dans S :
L'équation bilan, notée (2) de la réaction entre l'ammoniac et l'eau est :

$$NH_3(aq) + H_2O(\ell) = NH_4^+(aq) + HO^-(aq) \quad (2)$$

**1.3.1.a** Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction (2).

**1.3.1.b** Exprimer K en fonction de $K_e$ et $K_{A2}$. Calculer K.

**1.3.2.** Composition de S :

**1.3.2.a** Reproduire puis compléter sur votre copie le tableau d'avancement, ci-dessous, associé à la transformation modélisée par la réaction d'équation (2).

| **Equation** | | **$NH_3(aq)$ + $H_2O(\ell)$ = $NH_4^+(aq)$ + $HO^-(aq)$** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Etat** | **Avancement (mol)** | **Quantité de matière (mol)** | | | |
| **Etat initial** | **0** | | **Excès** | **0** | **0** |
| **Etat final** | **$x_{éq}$** | | **Excès** | | |

**Tableau d'avancement**

Remarque :
A l'état initial, $[NH_3(aq)]_i = C_S$ (concentration de la solution S).
L'avancement à l'état final d'équilibre est noté $x_{éq}$.
Le volume de la solution $U_S$ est supposé constant (la dilution est négligée).

**1.3.2.b** En supposant que $x_{éq}$ est négligeable par rapport au produit $C_S.U_S$, montrer que

$$K \approx \frac{x_{éq}^2}{C_S.U_S^2}$$

**1.3.2.c** En déduire la valeur $x_{éq}$. L'hypothèse est-elle justifiée ?

**1.3.3** Etude conductimétrique :
La valeur de la conductivité de la solution diluée S est $\sigma = 8{,}52.10^{-3}$ S.m$^{-1}$.

**1.3.3.a** En déduire la valeur commune de la concentration (en mol.L$^{-1}$) des ions $NH_4^+(aq)$ et $HO^-(aq)$ dans la solution S.

**1.3.3.b** Déterminer alors la valeur du pH de la solution S. Ce résultat est-il en accord avec les données expérimentales ?