Propriétés des solutions d'ammoniac

Bac S 2008 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 2 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

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

Données utiles S est 100 fois plus diluée que S_0

La quantité d'ammoniac se conserve lors de la dilution : $C_0\,V_0 = C_S\,V$ avec $C_S = \dfrac{C_0}{100}$, donc le volume de S_0 à prélever est

$$V_0 = \frac{V}{100} = \frac{1{,}00}{100} = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{L} = 10{,}0\ \text{mL}$$

Verrerie :

- un bécher, pour y verser un peu de S_0 (on ne pipette jamais dans le flacon) ;
- une pipette jaugée de 10,0 mL, avec sa propipette ;
- une fiole jaugée de 1,00 L, avec son bouchon.

Bécher, pipette jaugée de 10,0 mL (et propipette), fiole jaugée de 1,00 L.

PIÈGE
« Précisément » impose de la verrerie jaugée. Une éprouvette graduée ou un bécher gradué pour mesurer les volumes fait perdre les points.

MÉTHODE
Dilution : facteur $F = \dfrac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \dfrac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}}$. La pipette jaugée donne le volume prélevé, la fiole jaugée le volume final.

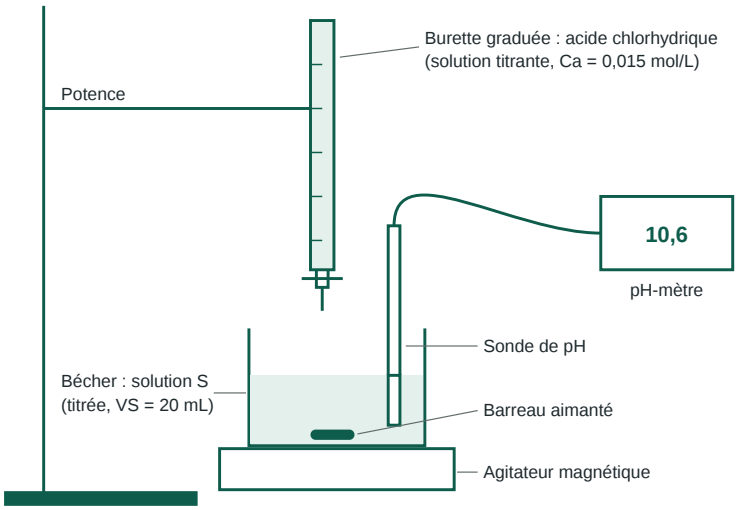
1.2.1 Faire un schéma légendé du dispositif expérimental de titrage.

Le schéma doit montrer, avec leur légende :

- la burette graduée, qui contient la solution titrante : acide chlorhydrique, $C_a = 0{,}015\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- le bécher, qui contient la solution titrée : $V_S = 20$ mL de solution S ;
- la sonde du pH-mètre, plongée dans le bécher et reliée au pH-mètre ;
- l'agitateur magnétique et son barreau aimanté.

Voir le schéma légendé ci-dessous.

PIÈGE
Les points vont à la légende : nom de chaque élément, mais aussi nature et place des deux solutions. Inverser solution titrante (burette) et solution titrée (bécher) est l'erreur classique.



1.2.1 · Dispositif du titrage pH-métrique de la solution S

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

L'acide chlorhydrique apporte les ions oxonium H_3O^+ ; ils réagissent avec la base NH_3 :

$$NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l) \qquad (1)$$

COMPRENDRE
Les ions chlorure sont spectateurs : ils n'apparaissent pas. La réaction est quasi totale, condition nécessaire à un titrage : sa constante vaut $\frac{1}{K_{A2}} = 10^{9,2}$.

1.2.3 a) Déterminer le volume d'acide versé à l'équivalence V_{aE} en précisant la méthode. b) En déduire C_S, puis C_0, et comparer à la valeur donnée dans l'énoncé.

Données utiles $C_a = 0{,}015\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_S = 20\ \text{mL}$; $C_0 = 1{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (énoncé)

a) À l'équivalence, le pH varie le plus vite : la dérivée $\frac{dpH}{dV_a}$ passe par un extremum, ici un minimum car le pH diminue. On lit l'abscisse de ce minimum :

$V_{aE} = 14\ \text{mL}$

(La méthode des tangentes parallèles, sur la courbe du pH, donne la même valeur.)

b) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de (1) : $n(H_3O^+)_{\text{versé}} = n(NH_3)_{\text{initial}}$, soit $C_a\,V_{aE} = C_S\,V_S$.

$$C_S = \frac{C_a\,V_{aE}}{V_S} = \frac{0{,}015 \times 14}{20} = 1{,}05 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

soit $C_S \approx 1{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec deux chiffres significatifs.

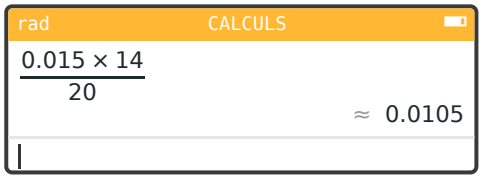
S est 100 fois plus diluée que S_0 : $C_0 = 100\,C_S = 100 \times 1{,}05 \times 10^{-2} = 1{,}05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

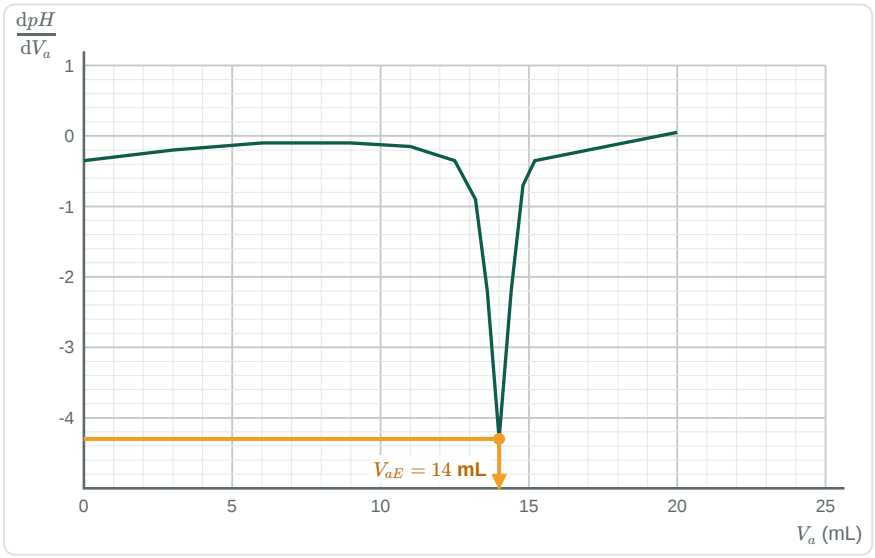
$C_S \approx 1{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_0 \approx 1{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: le titrage confirme la valeur de l'énoncé.

PIÈGE
Les volumes peuvent rester en mL dans le quotient $\frac{V_{aE}}{V_S}$, à condition d'utiliser la même unité pour les deux. Ne pas oublier ensuite le facteur de dilution 100.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_a et V_S : la lecture graphique de V_{aE} n'en permet pas davantage. Avec deux chiffres, $1{,}05$ et $1{,}1$ ne se distinguent pas (écart inférieur à 5 %).

À LA CALCULATRICE





1.2.3 · Courbe dérivée du sujet (allure) : le minimum repère l'équivalence

1.2.4 Choisir, parmi les indicateurs colorés proposés, celui qui convient le mieux à ce titrage. Justifier. Qu'observe-t-on autour de l'équivalence ?

Données utiles zones de virage : bleu de bromophénol 3,0 – 4,6 ; rouge de méthyle 4,2 – 6,2 (rouge / jaune) ; rouge de crésol 7,2 – 8,8

Un indicateur convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Sur la courbe, pour $V_{aE} = 14$ mL, le saut de pH est centré sur $pH_E \approx 6$ (méthode des tangentes parallèles). Cette valeur appartient à l'intervalle 4,2 – 6,2 seulement.

Avant l'équivalence, le milieu est basique ($pH > 6{,}2$) : la solution est jaune. Après l'équivalence, $pH < 4{,}2$: elle est rouge.

Rouge de méthyle : la solution passe du jaune au rouge (teinte orangée au virage) à la goutte près.

PIÈGE
Le sens du changement de couleur : on part de la teinte basique (jaune), car le bécher contient la base et l'on verse l'acide.

COMPRENDRE
pH_E est inférieur à 7 : à l'équivalence, la solution contient l'acide faible NH_4^+. Le rouge de crésol virerait trop tôt, le bleu de bromophénol un peu trop tard.

1.3.1 a) Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation (2). b) Exprimer K en fonction de K_e et K_{A2}, puis calculer K.

Données utiles $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $pK_{A2} = 9{,}2$

a) L'eau est le solvant : elle ne figure pas dans l'expression.

$$K = \frac{[NH_4^+]_{éq}\,[HO^-]_{éq}}{[NH_3]_{éq}}$$

b) Pour le couple NH_4^+ / NH_3 : $K_{A2} = \dfrac{[NH_3]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}}$, et $K_e = [H_3O^+]_{éq}\,[HO^-]_{éq}$.

On multiplie le numérateur et le dénominateur de K par $[H_3O^+]_{éq}$:

$$K = \frac{[NH_4^+]_{éq}}{[NH_3]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}} \times [H_3O^+]_{éq}\,[HO^-]_{éq} = \frac{K_e}{K_{A2}}$$

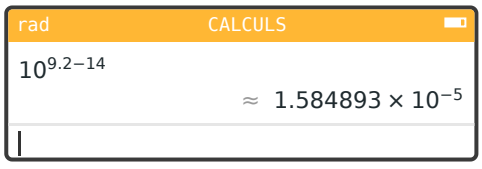
$$K = \frac{10^{-14}}{10^{-9{,}2}} = 10^{9{,}2-14} = 10^{-4{,}8} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

$$K = \frac{K_e}{K_{A2}} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

COMPRENDRE
K est très inférieur à 1 : la réaction de l'ammoniac avec l'eau est très limitée. NH_3 est une base faible, ce qui annonce un avancement final petit.

MÉTHODE
Pour relier une constante à K_e et K_A : écrire les trois expressions, puis faire apparaître $[H_3O^+]$ en haut et en bas du quotient.

À LA CALCULATRICE



1.3.2 a) Compléter le tableau d'avancement de la réaction (2). b) En supposant $x_{éq}$ négligeable devant $C_S\,U_S$, montrer que $K \approx \dfrac{x_{éq}^2}{C_S\,U_S^2}$. c) En déduire $x_{éq}$. L'hypothèse est-elle justifiée ?

Données utiles $C_S = \dfrac{C_0}{100} = 1{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $U_S = 1{,}0$ L ; $K = 1{,}6 \times 10^{-5}$ (1.3.1)

a) Quantités de matière, en mol :

État	NH_3	H_2O	NH_4^+	HO^-
initial ($x = 0$)	$C_S\,U_S$	excès	0	0
final ($x_{éq}$)	$C_S\,U_S - x_{éq}$	excès	$x_{éq}$	$x_{éq}$

b) Les concentrations à l'équilibre sont $[NH_4^+]_{éq} = [HO^-]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{U_S}$ et $[NH_3]_{éq} = \dfrac{C_S\,U_S - x_{éq}}{U_S}$, donc

$$K = \frac{\left(\dfrac{x_{éq}}{U_S}\right)^2}{\dfrac{C_S\,U_S - x_{éq}}{U_S}} = \frac{x_{éq}^2}{(C_S\,U_S - x_{éq})\,U_S}$$

Si $x_{éq} \ll C_S\,U_S$, alors $C_S\,U_S - x_{éq} \approx C_S\,U_S$:

$$K \approx \frac{x_{éq}^2}{C_S\,U_S \times U_S} = \frac{x_{éq}^2}{C_S\,U_S^2}$$

c) $x_{éq}$ est positif, donc $x_{éq} = \sqrt{K\,C_S\,U_S^2}$:

$$x_{éq} = \sqrt{1{,}6 \times 10^{-5} \times 1{,}1 \times 10^{-2} \times 1{,}0^2} = 4{,}2 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

Or $C_S\,U_S = 1{,}1 \times 10^{-2}$ mol : $\dfrac{x_{éq}}{C_S\,U_S} = \dfrac{4{,}2 \times 10^{-4}}{1{,}1 \times 10^{-2}} \approx 0{,}04$, soit environ 4 %.

$x_{éq} = 4{,}2 \times 10^{-4}$ mol, environ 26 fois plus petit que $C_S\,U_S$: l'hypothèse est justifiée.

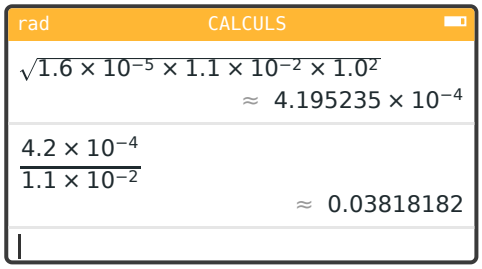
PIÈGE

La remarque de l'énoncé impose $C_S = \dfrac{1{,}1}{100}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et non la valeur $1{,}05 \times 10^{-2}$ issue du titrage. Dans le tableau, on écrit des quantités de matière ($C_S\,U_S$), pas des concentrations.

MÉTHODE

Valider une approximation : calculer le rapport de la grandeur négligée à celle qui est conservée. En dessous de quelques pour cent, l'hypothèse est acceptable.

À LA CALCULATRICE



1.3.3 a) Déduire de la conductivité la valeur commune de la concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) des ions NH_4^+ et HO^- dans S. b) Déterminer le pH de S. Ce résultat est-il en accord avec les données expérimentales ?

Données utiles $\sigma = 8{,}52 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\lambda(\text{HO}^-) = 199 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{NH}_4^+) = 73{,}4 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$

a) Les seuls ions en quantité notable sont NH_4^+ et HO^-, de même concentration c d'après (2) :

$$\sigma = \lambda(\text{HO}^-)\,[\text{HO}^-]_{\text{éq}} + \lambda(\text{NH}_4^+)\,[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = \left(\lambda(\text{HO}^-) + \lambda(\text{NH}_4^+)\right) c$$

$$c = \frac{\sigma}{\lambda(\text{HO}^-) + \lambda(\text{NH}_4^+)} = \frac{8{,}52 \times 10^{-3}}{(199 + 73{,}4) \times 10^{-4}} = 0{,}313\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 3{,}13 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

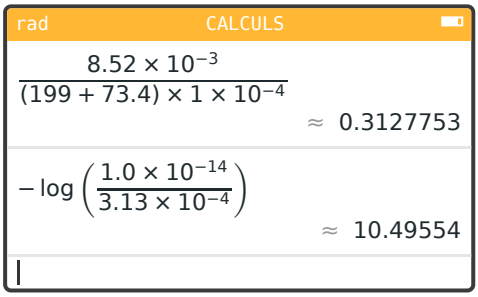
b) $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \dfrac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$, donc

$$pH = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}\right) = -\log\left(\frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{3{,}13 \times 10^{-4}}\right) = 10{,}5$$

Sur la courbe de titrage, pour $V_a = 0$ mL (solution S seule), on lit un pH compris entre 10 et 11, proche de 10,5.

$pH = 10{,}5$: résultat en accord avec le pH initial de la courbe de titrage.

À LA CALCULATRICE



PIÈGE

La loi donne des concentrations en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Comme $1\ \text{m}^3 = 10^3$ L, on divise par 1000 pour passer en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: oublier cette conversion donne un pH de 13,5.

COMPRENDRE

Le modèle de la question 1.3.2 donne $\frac{x_{\text{éq}}}{U_S} = 4{,}2 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $pH \approx 10{,}6$: même ordre de grandeur que la mesure conductimétrique, les deux étant compatibles avec la courbe.