étude d'une solution de chlorure d'hydroxylammonium

Bac S 2009 Polynésie (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Écrire l'équation de dissolution du chlorure d'hydroxylammonium dans l'eau.

Le solide ionique se dissocie en ses deux ions, qui passent en solution :

$$NH_3OHCl\,(s) \longrightarrow NH_3OH^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

COMPRENDRE
Le solide est très soluble : la dissolution est totale. L'ion chlorure est spectateur dans toute la suite ; seul l'ion hydroxylammonium a des propriétés acido-basiques.

1.2.1 Donner la définition d'un acide au sens de Brønsted.

Un acide au sens de Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un ion hydrogène H^+ (un proton).

1.2.2 Écrire l'équation (1) de la réaction entre l'ion hydroxylammonium et l'eau.

L'ion NH_3OH^+ (acide) cède un proton à l'eau, qui joue le rôle de base (couple H_3O^+/H_2O) :

$$NH_3OH^+\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_2OH\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad (1)$$

MÉTHODE
Acide dans l'eau : acide $+\ H_2O \rightleftharpoons$ base conjuguée $+\ H_3O^+$. Vérifier ensuite la conservation des éléments et de la charge (ici $+1$ de chaque côté).

1.2.3 Déterminer le domaine de prédominance de chaque espèce du couple.

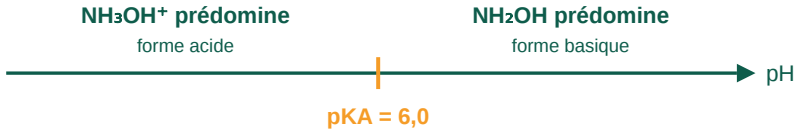
Données utiles $pK_A(NH_3OH^+ \,/\, NH_2OH) = 6{,}0$ à 25 °C

On a $\text{pH} = pK_A + \log \dfrac{[NH_2OH]}{[NH_3OH^+]}$.

Si $\text{pH} < pK_A$, le logarithme est négatif, donc $[NH_3OH^+] > [NH_2OH]$: l'acide prédomine. Si $\text{pH} > pK_A$, c'est la base qui prédomine.

NH_3OH^+ prédomine pour $\text{pH} < 6{,}0$; NH_2OH prédomine pour $\text{pH} > 6{,}0$.

COMPRENDRE
À $\text{pH} = pK_A$, les deux espèces ont la même concentration. Ce diagramme sert en 2.3.2 : à $\text{pH} = 9{,}1$, il ne reste pratiquement que la base NH_2OH.



1.2.3 · Diagramme de prédominance du couple

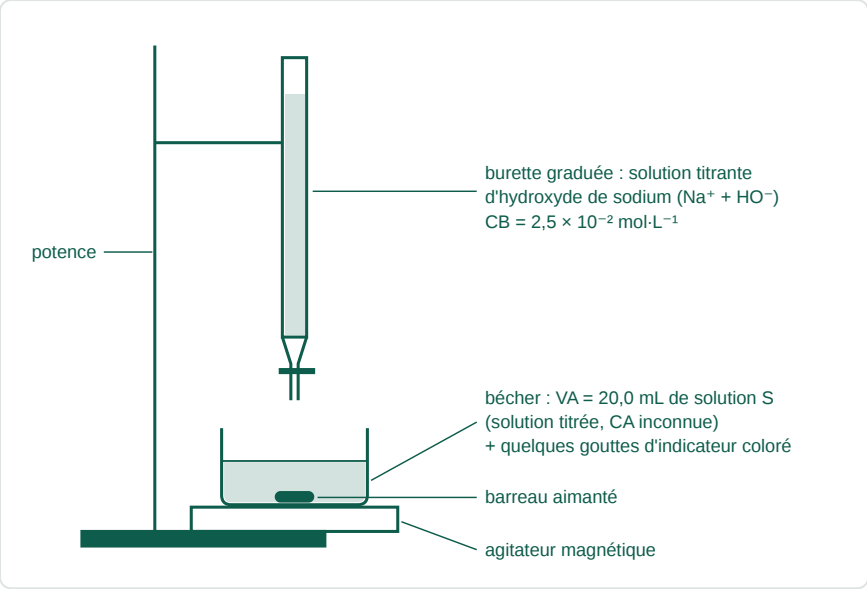
2.1 Faire un schéma annoté du montage nécessaire à ce dosage.

Le schéma doit faire apparaître, avec leurs légendes :

- la burette graduée, fixée à une potence, contenant la solution titrante d'hydroxyde de sodium ($C_B = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;
- le bécher contenant la solution titrée S ($V_A = 20{,}0$ mL, prélevés à la pipette jaugée) et quelques gouttes d'indicateur coloré ;
- le barreau aimanté et l'agitateur magnétique.

Voir le schéma : burette (solution titrante), bécher (solution S + indicateur coloré), agitation magnétique.

PIÈGE
Dessiner un pH-mètre et sa sonde : l'équivalence est ici repérée par un indicateur coloré. Oublier l'indicateur dans la légende du bécher fait perdre des points.



2.1 · Montage du dosage colorimétrique

2.2 Écrire l'équation (2) de la réaction de dosage entre les ions hydroxylammonium et les ions hydroxyde.

L'acide NH_3OH^+ cède un proton à la base HO^- :

$$NH_3OH^+(aq) + HO^-(aq) \longrightarrow NH_2OH(aq) + H_2O(l) \quad (2)$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage doit être totale et rapide, d'où la flèche simple. Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs et n'apparaissent pas.

2.3.1 Définir l'équivalence.

L'équivalence est l'état du système pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction (2) : ils sont tous deux entièrement consommés. Le réactif limitant change à cet instant.

2.3.2 Le pH à l'équivalence vaut 9,1. Choisir l'indicateur coloré convenant le mieux à ce dosage et préciser le changement de couleur à l'équivalence.

Données utiles zones de virage : hélianthine 3,1 – 4,4 ; rouge de méthyle 4,2 – 6,2 ; phénolphtaléine 8,2 – 10,0 (incolore → rose)

Un indicateur convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Seule la zone 8,2 – 10,0 contient $pH_E = 9{,}1$.

Avant l'équivalence le milieu est acide (pH inférieur à 8,2) : l'indicateur est sous sa forme acide, incolore. Après l'équivalence, il passe sous sa forme basique, rose.

Phénolphtaléine : la solution passe de l'incolore au rose à l'équivalence.

PIÈGE
Donner les couleurs dans le mauvais ordre. La solution titrée est dans le bécher : le pH augmente au cours du dosage, on va de la teinte acide vers la teinte basique.

2.3.3 Le virage est obtenu pour $V_{Béq} = 24{,}0$ mL. Déterminer la concentration molaire C_A en soluté apporté de la solution S.

Données utiles $V_A = 20{,}0$ mL ; $C_B = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{Béq} = 24{,}0$ mL

À l'équivalence, d'après l'équation (2) (une mole de HO^- pour une mole de NH_3OH^+) :

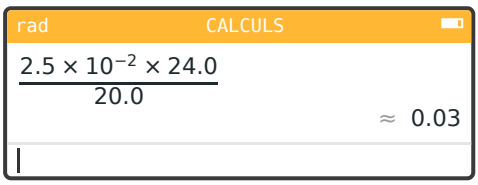
$$n(NH_3OH^+)_{\text{initial}} = n(HO^-)_{\text{versé}} \quad \text{soit} \quad C_A\,V_A = C_B\,V_{Béq}$$

$$C_A = \frac{C_B\,V_{Béq}}{V_A} = \frac{2{,}5 \times 10^{-2} \times 24{,}0}{20{,}0}$$

$$\boxed{C_A = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_B, la donnée la moins précise. Les deux volumes peuvent rester en mL puisqu'ils interviennent par leur rapport.

À LA CALCULATRICE



3.1 Le pH de la solution S est 3,8. En déduire la concentration des ions oxonium H_3O^+ dans cette solution.

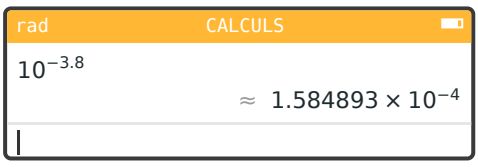
Données utiles $\text{pH} = 3{,}8$

$$[H_3O^+]_f = 10^{-\text{pH}}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3{,}8}$$

$$\boxed{[H_3O^+]_f = 1{,}6 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Oublier le signe « − » de l'exposant, ou l'unité. Un pH connu au dixième ne justifie pas plus de deux chiffres significatifs sur la concentration.

À LA CALCULATRICE



3.2 Compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction (1) en annexe.

Les produits NH_2OH et H_3O^+ se forment mole à mole pendant que NH_3OH^+ est consommé. Si la réaction était totale, l'acide serait entièrement consommé : $n_0 - x_{max} = 0$.

Tableau complété ci-dessous ; à l'état final : $n_f(NH_3OH^+) = n_0 - x_f$ et $n_f(NH_2OH) = n_f(H_3O^+) = x_f$.

COMPRENDRE
« Littéralement » : aucune valeur numérique n'est attendue. La quantité initiale d'ions H_3O^+ est prise nulle, celle due à l'autoprotolyse de l'eau étant négligeable.

Équation chimique (1)		$NH_3OH^+(aq)$ + $H_2O(l)$ = $NH_2OH(aq)$ + $H_3O^+(aq)$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	n_0	Solvant	0	0
État final réel	x_f	$n_0 - x_f$	Solvant	x_f	x_f
État final si la réaction est totale	x_{max}	$n_0 - x_{max} = 0$	Solvant	x_{max}	x_{max}

3.2 · Annexe complétée (en orange : ce que l'on écrit)

3.3 Exprimer le taux d'avancement final τ en fonction de n_0 et $n_f(\mathrm{H_3O^+})$, puis de C_A et $[\mathrm{H_3O^+}]_f$. Calculer sa valeur. Cette réaction est-elle totale ?

Données utiles $C_A = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.3.3) ; $[\mathrm{H_3O^+}]_f = 10^{-3{,}8}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (3.1)

Par définition $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$. D'après le tableau, $x_f = n_f(\mathrm{H_3O^+})$ et $x_{max} = n_0$:

$$\tau = \frac{n_f(\mathrm{H_3O^+})}{n_0}$$

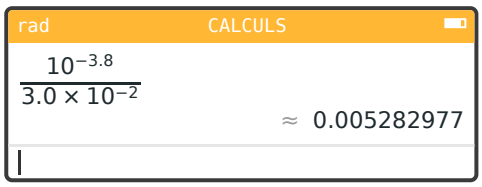
Pour un volume V de solution, $n_f(\mathrm{H_3O^+}) = [\mathrm{H_3O^+}]_f\, V$ et $n_0 = C_A\, V$, donc :

$$\tau = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_f}{C_A} = \frac{10^{-3{,}8}}{3{,}0 \times 10^{-2}} = 5{,}3 \times 10^{-3}$$

$\tau = 5{,}3 \times 10^{-3}$, soit environ 0,5 % : $\tau < 1$, la réaction (1) n'est pas totale (elle est très limitée).

COMPRENDRE
τ est sans unité. Seuls 0,5 % des ions hydroxylammonium ont réagi avec l'eau : c'est un acide faible, d'où la double flèche de l'équation (1).

À LA CALCULATRICE



3.4 Exprimer la constante d'acidité K_A de la réaction (1) puis la calculer.

Données utiles $C_A = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.3.3) ; $\mathrm{pH} = 3{,}8$

$$K_A = \frac{[\mathrm{NH_2OH}]_f\,[\mathrm{H_3O^+}]_f}{[\mathrm{NH_3OH^+}]_f}$$

D'après le tableau (3.2), en divisant par le volume V : $[\mathrm{NH_2OH}]_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f = 10^{-\mathrm{pH}}$ et $[\mathrm{NH_3OH^+}]_f = \dfrac{n_0 - x_f}{V} = C_A - [\mathrm{H_3O^+}]_f$.

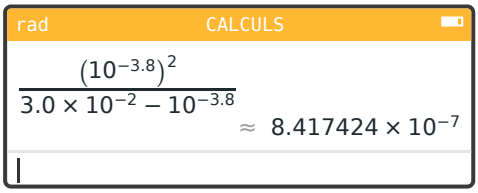
$$K_A = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_f^2}{C_A - [\mathrm{H_3O^+}]_f} = \frac{\left(10^{-3{,}8}\right)^2}{3{,}0 \times 10^{-2} - 10^{-3{,}8}}$$

$K_A = 8{,}4 \times 10^{-7}$

PIÈGE
Faire figurer $[\mathrm{H_2O}]$ dans K_A : l'eau est le solvant et n'apparaît pas. Autre erreur : prendre $[\mathrm{NH_3OH^+}]_f = C_A$ sans le justifier.

COMPRENDRE
Calculer avec $10^{-3{,}8}$ et non avec la valeur arrondie $1{,}6 \times 10^{-4}$, qui donnerait $8{,}6 \times 10^{-7}$. Les concentrations sont divisées par $c^0 = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: K_A est sans unité.

À LA CALCULATRICE



3.5 En déduire la valeur du $\mathrm{p}K_A$ puis la comparer à celle donnée dans l'énoncé.

Données utiles $K_A = 8{,}4 \times 10^{-7}$ (3.4) ; valeur de l'énoncé : $\mathrm{p}K_A = 6{,}0$

$$\mathrm{p}K_A = -\log K_A = -\log\left(8{,}4 \times 10^{-7}\right) = 6{,}1$$

L'écart avec la valeur de l'énoncé est de 0,1 unité, soit moins de 2 %.

$\mathrm{p}K_A = 6{,}1$, valeur très proche de celle de l'énoncé (6,0) : les deux résultats sont compatibles.

COMPRENDRE
Le petit écart vient surtout de la mesure du pH, connue à 0,1 près : K_A dépend du carré de $[\mathrm{H_3O^+}]_f$, donc une erreur de 0,1 sur le pH décale le $\mathrm{p}K_A$ d'environ 0,2.

À LA CALCULATRICE

