Réunion 2005 **(6,5 POINTS)**

EXERCICE 2 : EVOLUTION DE LA REACTION DE L'AMMONIAC AVEC L'EAU

Une bouteille d'ammoniaque du commerce comporte l'indication 22 ° Bé, ce qui correspond à une concentration molaire $C_0 = 10,9$ mol.L^{-1}.
Cette solution sera nommée S_0.
Dans une solution aqueuse d'ammoniac, l'équilibre entre l'ammoniac NH_3 et les ions ammonium NH_4^+ s'écrit :

$$\mathbf{NH_3\ (aq) + H_2O\ (l) = HO^-\ (aq) + NH_4^+\ (aq).}$$

Données (valeurs à 25 °C):
Quotient de la réaction de l'ammoniac avec l'eau à l'équilibre : $Q_{r,éq} = 1,58.10^{-5}$
Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,00.10^{-14}$

1ère partie : Détermination du quotient de réaction par pHmétrie :

La « basicité » de la solution S_0 étant trop élevée pour être mesurée directement au pHmètre, on prépare 50,0 mL d'une solution diluée S_1 de concentration $C_1 = C_0 /10$.

Le pH mesuré de S_1 est 11,62.

1) Quel volume de la solution S_0 doit-on prélever pour préparer la solution S_1 ?

2) Proposer un mode opératoire pour préparer la solution S_1.

3) Montrer que la concentration en ion hydroxyde dans la solution S_1 est : $[HO^-]_{(S1)} = 4,2.10^{-3}$ mol.L^{-1}

4) Compléter le tableau d'avancement donné en annexe pour la réaction de l'ammoniac avec l'eau dans la solution S_1 en considérant un volume $V'_1 = 1,0$ L.

5) En déduire la valeur du taux d'avancement final τ_1. Commenter le résultat obtenu.

6) Calculer le quotient de réaction $Q_{r,1}$ à l'état final et montrer que le système est à l'équilibre aux incertitudes de mesure près.

2ème partie : Détermination du taux d'avancement de la réaction de l'ammoniac sur l'eau par conductimétrie :

Valeurs des conductivités molaires ioniques à 25 °C :

$$\lambda°(HO^-) = 19,9.10^{-3}\ S.m^2.mol^{-1} \qquad \lambda°(NH_4^+) = 7,34.10^{-3}\ S.m^2.mol^{-1}$$

L'expression de la conductivité d'une solution $\sigma = \Sigma\ \lambda_i\ [X_i]$ n'est valide qu'en solution très diluée. A partir de la solution S_1 d'ammoniac, on prépare une solution fille, nommée S_2 de concentration $C_2 = C_1/100 = C_0/1000$.

A) Hypothèse: On fait l'hypothèse que les quantités de matière des espèces en solution n'ont pas changé lors de la dilution.

1) En déduire l'expression littérale de la concentration $[HO^-]_{(hyp)}$ en fonction de $[HO^-]_{(S1)}$, de même pour $[NH_4^+]_{(hyp)}$ en fonction de $[NH_4^+]_{(S1)}$ et $[NH_3]_{(hyp)}$ en fonction de $[NH_3]_{(S1)}$.

2) Montrer que le quotient de réaction $Q_{r,hyp}$ obtenu avec cette hypothèse est égal à $Q_{r,1}/100$.

3) Le comparer à $Q_{r,eq}$. En déduire si l'hypothèse est effectivement vérifiée.
Sinon dans quel sens évolue le système lors de la dilution ? Justifier.

B) Conductimétrie:

Pour confirmer ou infirmer l'hypothèse précédente, on mesure la conductivité σ de la solution S_2: $\sigma = 0{,}114$ mS.cm^{-1}.

1) Donner la valeur de σ dans le système international.

2) Exprimer la conductivité σ de la solution S_2 en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations effectives $[NH_4^+]_{(S2)}$ et $[HO^-]_{(S2)}$, dans cette solution.

3) En utilisant le tableau d'avancement de la réaction de l'ammoniac sur l'eau et les données du texte en déduire $[HO^-]_{(S2)}$,

4) Calculer le taux d'avancement final τ_2 de la réaction de l'ammoniac sur l'eau.

5) La dilution de la solution mère agit-elle sur le taux d'avancement de la réaction de l'ammoniac sur l'eau ? Si oui dans quel sens. L'hypothèse émise dans la partie 1 est-elle confirmée ?

ANNEXE DE L'EXERCICE 2
(A REMETTRE AVEC LA COPIE)

Tableau d'avancement exprimé en moles pour un volume $V'_1 = 1{,}0$ L.

Etat	Avancement	NH_3	+	H_2O	=	HO^-	+	NH_4^+
initial	0	n_1 =						
intermédiaire	x							
final	x_f =							
maximal	x_{max} =							

(eau en excès)