# Evolution de la réaction de l'ammoniac avec l'eau

Bac S 2005 La Réunion (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

**1** 1re partie. Quel volume de la solution $S_0$ doit-on prélever pour préparer la solution $S_1$ ?

**Données utiles** $C_1 = \dfrac{C_0}{10}$ ; volume de $S_1$ à préparer : $V_1 = 50{,}0$ mL

Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté est conservée : $C_0\,V_0 = C_1\,V_1$.

$$V_0 = \frac{C_1\,V_1}{C_0} = \frac{V_1}{10} = \frac{50{,}0}{10}$$

$V_0 = 5{,}00$ mL

**COMPRENDRE**
Diluer dix fois, c'est prélever un volume dix fois plus petit que celui de la fiole. La valeur de $C_0$ n'est pas nécessaire : seul le facteur de dilution compte.

**2** 1re partie. Proposer un mode opératoire pour préparer la solution $S_1$.

**Données utiles** $V_0 = 5{,}00$ mL (question 1) ; $V_1 = 50{,}0$ mL

La solution $S_0$ est très concentrée : on travaille sous la hotte, avec des gants et des lunettes.

- Verser un peu de solution $S_0$ dans un bécher.
- Y prélever $5{,}00$ mL avec une **pipette jaugée de 5 mL** munie d'une propipette.
- Introduire ce prélèvement dans une **fiole jaugée de 50,0 mL**.
- Ajouter de l'eau distillée aux trois quarts environ, boucher, agiter.
- Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, agiter de nouveau.

Pipette jaugée de 5 mL, fiole jaugée de 50,0 mL, eau distillée jusqu'au trait de jauge, homogénéisation.

**PIÈGE**
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée donne la précision attendue. Ne jamais pipeter directement dans le flacon du commerce.

**3** 1re partie. Montrer que la concentration en ions hydroxyde dans la solution $S_1$ est $[\mathrm{HO^-}]_{(S_1)} = 4{,}2 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

**Données utiles** $\mathrm{pH} = 11{,}62$ ; $K_e = 1{,}00 \times 10^{-14}$

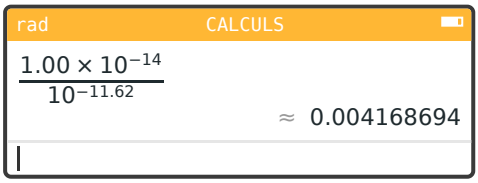
Produit ionique de l'eau : $K_e = [\mathrm{H_3O^+}]\,[\mathrm{HO^-}]$, avec $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}}$ (concentrations en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$).

$$[\mathrm{HO^-}]_{(S_1)} = \frac{K_e}{10^{-\mathrm{pH}}} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{10^{-11{,}62}} = 4{,}17 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$[\mathrm{HO^-}]_{(S_1)} = 4{,}2 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ : c'est la valeur annoncée.

**COMPRENDRE**
Un pH donné au centième fournit deux chiffres significatifs sur la concentration : on écrit $4{,}2 \times 10^{-3}$, mais on garde la valeur non arrondie en mémoire pour les calculs suivants.

**À LA CALCULATRICE**



**4** 1re partie. Compléter le tableau d'avancement de l'annexe pour la réaction de l'ammoniac avec l'eau dans la solution $S_1$, pour un volume $V_1' = 1{,}0$ L.

**Données utiles** $C_0 = 10{,}9\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $[\text{HO}^-]_{(S_1)} = 4{,}2\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (question 3)

Quantité initiale d'ammoniac : $n_1 = C_1\,V_1' = \dfrac{C_0}{10}\,V_1' = \dfrac{10{,}9}{10}\times 1{,}0 = 1{,}09$ mol.

État final : les ions hydroxyde proviennent de la réaction, donc $x_f = n(\text{HO}^-)_f = [\text{HO}^-]_{(S_1)}\,V_1' = 4{,}2\times10^{-3}$ mol.

État maximal : l'ammoniac serait entièrement consommé, $n_1 - x_{max} = 0$, donc $x_{max} = 1{,}09$ mol.

$n_1 = 1{,}09$ mol ; $x_f = 4{,}2\times10^{-3}$ mol ; $x_{max} = 1{,}09$ mol (tableau complété ci-dessous).

**PIÈGE**
Confondre $x_f$ et $x_{max}$. L'avancement final se déduit de la mesure du pH ; l'avancement maximal suppose la disparition totale du réactif limitant, ici l'ammoniac puisque l'eau est en excès.

| État | Avancement | $NH_3$(aq) | + | $H_2O$(l) | = | $HO^-$(aq) | + | $NH_4^+$(aq) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| initial | 0 | $n_1 = 1{,}09$ | | excès | | 0 | | 0 |
| intermédiaire | $x$ | $1{,}09 - x$ | | | | $x$ | | $x$ |
| final | $x_f = 4{,}2\times10^{-3}$ | $1{,}09 - x_f \approx 1{,}09$ | | | | $4{,}2\times10^{-3}$ | | $4{,}2\times10^{-3}$ |
| maximal | $x_{max} = 1{,}09$ | $1{,}09 - x_{max} = 0$ | | | | 1,09 | | 1,09 |

**4** · Annexe complétée : tableau d'avancement en moles pour un volume de 1,0 L de S1 (ajouts en orange)

**5** 1re partie. En déduire la valeur du taux d'avancement final $\tau_1$. Commenter le résultat obtenu.

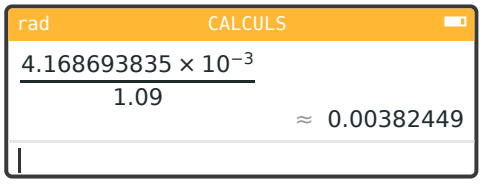
**Données utiles** $x_f = 4{,}2\times10^{-3}$ mol et $x_{max} = 1{,}09$ mol (question 4)

$$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{4{,}2\times10^{-3}}{1{,}09} = 3{,}8\times10^{-3}$$

$\tau_1$ est très inférieur à 1 : la transformation est très limitée. Moins de quatre molécules d'ammoniac sur mille ont réagi avec l'eau ; l'ammoniac est une base faible.

$\tau_1 = 3{,}8\times10^{-3}$, soit 0,38 % : transformation très limitée.

**À LA CALCULATRICE**




**6** 1re partie. 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.

**Données utiles** $Q_{r,\text{éq}} = 1{,}58\times10^{-5}$ ; $n_1 = 1{,}09$ mol, $x_f = 4{,}17\times10^{-3}$ mol, $V_1' = 1{,}0$ L (question 4)

L'eau est le solvant, elle n'apparaît pas dans le quotient de réaction :

$$Q_{r,1} = \frac{[\text{HO}^-]_f\,[\text{NH}_4^+]_f}{[\text{NH}_3]_f} = \frac{\dfrac{x_f}{V_1'}\times\dfrac{x_f}{V_1'}}{\dfrac{n_1 - x_f}{V_1'}} = \frac{x_f^2}{(n_1 - x_f)\,V_1'}$$

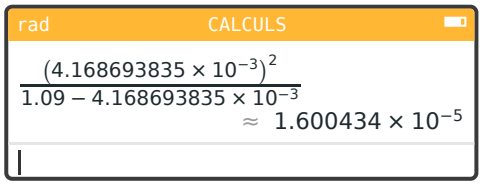
$$Q_{r,1} = \frac{(4{,}17\times10^{-3})^2}{(1{,}09 - 4{,}17\times10^{-3})\times 1{,}0} = 1{,}6\times10^{-5}$$

L'écart avec $Q_{r,\text{éq}} = 1{,}58\times10^{-5}$ est de l'ordre de 1 %, inférieur à ce que permet la précision du pH-mètre.

$Q_{r,1} = 1{,}6\times10^{-5} \approx Q_{r,\text{éq}}$ : le système est à l'équilibre.

**COMPRENDRE**
Une variation de 0,01 sur le pH change $[\text{HO}^-]$ d'environ 2 % et donc $Q_{r,1}$ d'environ 5 % : il est compris entre $1{,}5\times10^{-5}$ et $1{,}7\times10^{-5}$, intervalle qui contient $Q_{r,\text{éq}}$.

**À LA CALCULATRICE**



**1** 2e partie, A. Avec l'hypothèse de quantités de matière inchangées lors de la dilution, exprimer $[HO^-]_{(hyp)}$, $[NH_4^+]_{(hyp)}$ et $[NH_3]_{(hyp)}$ en fonction des concentrations dans $S_1$.

**Données utiles** $C_2 = \dfrac{C_1}{100}$

La solution $S_2$ est obtenue en diluant 100 fois la solution $S_1$ : le volume est multiplié par 100. Si la quantité de matière de chaque espèce reste la même, chaque concentration est divisée par 100.

$$[HO^-]_{(hyp)} = \frac{[HO^-]_{(S_1)}}{100} \; ; \quad [NH_4^+]_{(hyp)} = \frac{[NH_4^+]_{(S_1)}}{100} \; ; \quad [NH_3]_{(hyp)} = \frac{[NH_3]_{(S_1)}}{100}$$

**2** 2e partie, A. Montrer que le quotient de réaction $Q_{r,hyp}$ obtenu avec cette hypothèse est égal à $\dfrac{Q_{r,1}}{100}$.

$$Q_{r,hyp} = \frac{[HO^-]_{(hyp)}\,[NH_4^+]_{(hyp)}}{[NH_3]_{(hyp)}} = \frac{\dfrac{[HO^-]_{(S_1)}}{100} \times \dfrac{[NH_4^+]_{(S_1)}}{100}}{\dfrac{[NH_3]_{(S_1)}}{100}}$$

Les facteurs 100 se simplifient en partie :

$$Q_{r,hyp} = \frac{1}{100} \times \frac{[HO^-]_{(S_1)}\,[NH_4^+]_{(S_1)}}{[NH_3]_{(S_1)}}$$

$$\boxed{Q_{r,hyp} = \frac{Q_{r,1}}{100}}$$

**MÉTHODE**
Deux concentrations au numérateur, une seule au dénominateur : le facteur 100 apparaît deux fois en haut et une fois en bas, il en reste un. Diluer modifie le quotient dès que les nombres d'espèces dissoutes diffèrent de part et d'autre.

**3** 2e partie, A. Comparer $Q_{r,hyp}$ à $Q_{r,éq}$. L'hypothèse est-elle vérifiée ? Sinon, dans quel sens évolue le système lors de la dilution ? Justifier.

**Données utiles** $Q_{r,1} = 1{,}6 \times 10^{-5}$ (question 6 de la 1re partie) ; $Q_{r,éq} = 1{,}58 \times 10^{-5}$

$$Q_{r,hyp} = \frac{Q_{r,1}}{100} = \frac{1{,}6 \times 10^{-5}}{100} = 1{,}6 \times 10^{-7}$$

$Q_{r,hyp} < Q_{r,éq}$ : juste après la dilution, le système n'est plus à l'équilibre. D'après le critère d'évolution spontanée, il évolue dans le **sens direct** jusqu'à ce que le quotient de réaction atteigne $Q_{r,éq}$.

Des ions $HO^-$ et $NH_4^+$ se forment et de l'ammoniac est consommé : les quantités de matière changent.

$Q_{r,hyp} = 1{,}6 \times 10^{-7} < Q_{r,éq}$ : l'hypothèse n'est pas vérifiée, le système évolue dans le sens direct (formation de $HO^-$ et $NH_4^+$).

**PIÈGE**
Comparer $Q_{r,hyp}$ à $Q_{r,1}$ au lieu de $Q_{r,éq}$, ou inverser la conclusion : $Q_r < Q_{r,éq}$ signifie sens direct, $Q_r > Q_{r,éq}$ sens inverse.

**1** 2e partie, B. Donner la valeur de la conductivité $\sigma$ dans le système international.

**Données utiles** $\sigma = 0{,}114 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

$1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$ et $1 \text{ cm}^{-1} = 10^{2} \text{ m}^{-1}$, donc

$$\sigma = 0{,}114 \times 10^{-3} \times 10^{2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\boxed{\sigma = 1{,}14 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$$

**PIÈGE**
Diviser par 100 au lieu de multiplier. Un centimètre vaut $10^{-2}$ m, donc « par centimètre » vaut $10^{2}$ « par mètre ».

**2** 2e partie, B. Exprimer la conductivité $\sigma$ de la solution $S_2$ en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations effectives $[NH_4^+]_{(S_2)}$ et $[HO^-]_{(S_2)}$.

Les seuls ions présents en quantité notable sont $HO^-$ et $NH_4^+$ (les ions $H_3O^+$ sont ultra-minoritaires en milieu basique).

$$\sigma = \lambda^\circ(HO^-)\,[HO^-]_{(S_2)} + \lambda^\circ(NH_4^+)\,[NH_4^+]_{(S_2)}$$

**COMPRENDRE**
L'ammoniac $NH_3$ et l'eau sont des molécules, électriquement neutres : elles ne transportent pas le courant et n'apparaissent pas dans la somme.

**3** 2e partie, B. En utilisant le tableau d'avancement de la réaction de l'ammoniac sur l'eau et les données du texte, en déduire $[HO^-]_{(S_2)}$.

**Données utiles** $\sigma = 1{,}14 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}$ (question 1) ; $\lambda^\circ(HO^-) = 19{,}9 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ; $\lambda^\circ(NH_4^+) = 7{,}34 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

D'après le tableau d'avancement, la réaction forme autant d'ions $HO^-$ que d'ions $NH_4^+$ : $[NH_4^+]_{(S_2)} = [HO^-]_{(S_2)}$.

Alors $\sigma = \left(\lambda^\circ(HO^-) + \lambda^\circ(NH_4^+)\right)[HO^-]_{(S_2)}$, donc

$$[HO^-]_{(S_2)} = \frac{\sigma}{\lambda^\circ(HO^-) + \lambda^\circ(NH_4^+)}$$

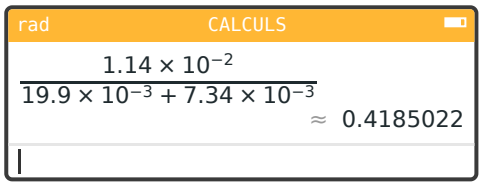
$$[HO^-]_{(S_2)} = \frac{1{,}14 \times 10^{-2}}{19{,}9 \times 10^{-3} + 7{,}34 \times 10^{-3}} = 0{,}419\ mol \cdot m^{-3}$$

Comme $1\ m^3 = 10^3\ L$ :

$$[HO^-]_{(S_2)} = 4{,}19 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

**PIÈGE**
Avec $\sigma$ en $S \cdot m^{-1}$ et $\lambda^\circ$ en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, la concentration sort en $mol \cdot m^{-3}$. Oublier de diviser par 1000 pour passer en $mol \cdot L^{-1}$ fausse toute la suite.

**À LA CALCULATRICE**




**4** 2e partie, B. Calculer le taux d'avancement final $\tau_2$ de la réaction de l'ammoniac sur l'eau.

**Données utiles** $C_2 = \frac{C_0}{1000}$ avec $C_0 = 10{,}9\ mol \cdot L^{-1}$ ; $[HO^-]_{(S_2)} = 4{,}19 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$ (question 3)

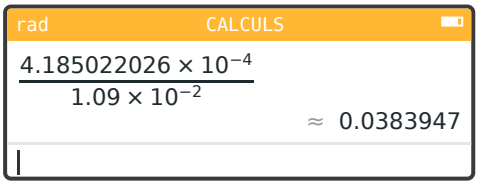
Pour un volume $V_2$ de solution $S_2$, de concentration $C_2 = \frac{10{,}9}{1000} = 1{,}09 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ : $x_f = [HO^-]_{(S_2)}\,V_2$ et $x_{max} = C_2\,V_2$.

$$\tau_2 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[HO^-]_{(S_2)}}{C_2} = \frac{4{,}19 \times 10^{-4}}{1{,}09 \times 10^{-2}} = 3{,}84 \times 10^{-2}$$

$$\tau_2 = 3{,}84 \times 10^{-2}, \text{ soit } 3{,}84\ \%$$

**MÉTHODE**
Pour une réaction qui forme une mole d'ion par mole de réactif, le volume se simplifie : le taux d'avancement final est le rapport de la concentration de l'ion formé à la concentration apportée.

**À LA CALCULATRICE**



**5** 2e partie, B. 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 est-elle confirmée ?

**Données utiles** $\tau_1 = 3{,}8 \times 10^{-3}$ (question 5 de la 1re partie) ; $\tau_2 = 3{,}84 \times 10^{-2}$ (question 4)

$\tau_2 > \tau_1$ : $\dfrac{\tau_2}{\tau_1} = \dfrac{3{,}84 \times 10^{-2}}{3{,}8 \times 10^{-3}} \approx 10$. La dilution agit donc sur le taux d'avancement final : elle l'**augmente**. En diluant 100 fois, il est multiplié par 10 environ.

Si les quantités de matière n'avaient pas changé, on aurait $[\mathrm{HO}^-]_{(hyp)} = \dfrac{4{,}2 \times 10^{-3}}{100} = 4{,}2 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $\tau$ serait resté égal à $\tau_1$. La mesure donne une concentration dix fois plus grande : des ions se sont formés lors de la dilution.

$\tau_2 \approx 10\,\tau_1$ : la dilution augmente le taux d'avancement final ; l'hypothèse de quantités de matière inchangées est infirmée, le système a bien évolué dans le sens direct.

**COMPRENDRE**

La constante d'équilibre, elle, ne dépend pas de la dilution : dans $S_2$, $Q_r = \dfrac{(4{,}19 \times 10^{-4})^2}{1{,}09 \times 10^{-2} - 4{,}19 \times 10^{-4}} \approx 1{,}7 \times 10^{-5}$, proche de $Q_{r,\text{éq}}$. C'est l'état d'équilibre qui change.

**À LA CALCULATRICE**

