« L'ammoniaque » un produit ménager courant

Bac 2021 Centres étrangers Sujet 2 · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Préciser si l'ammoniac est un acide ou une base en solution aqueuse. Justifier.

Données utiles couple $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$

Dans le couple NH_4^+/NH_3, l'ammoniac est l'espèce capable de capter un ion hydrogène H^+ : $NH_3 + H^+ = NH_4^+$.

L'ammoniac NH_3 est une **base** au sens de Brönsted : il capte un ion H^+ pour donner son acide conjugué NH_4^+.

COMPRENDRE
Un couple s'écrit toujours acide/base : l'espèce de droite est la base. On la reconnaît aussi à sa formule, qui compte un H^+ de moins que celle de l'acide.

2 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'ammoniac dissous $NH_3(aq)$ et l'eau.

L'ammoniac est une base : l'eau joue le rôle d'acide (couple H_2O/HO^-) et lui cède un ion H^+.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$$

PIÈGE
Écrire H_3O^+ dans les produits : face à une base, l'eau est un acide et donne HO^-. Vérifier aussi la conservation des charges : $0 = (+1) + (-1)$.

3 Donner la valeur de la constante d'acidité K_a du couple NH_4^+/NH_3. Rappeler la relation la liant, à l'équilibre, aux concentrations des espèces.

Données utiles $pK_a = 9{,}2$; $pK_a = -\log K_a$

$pK_a = -\log K_a$ donc $K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-9{,}2} = 6{,}3 \times 10^{-10}$.

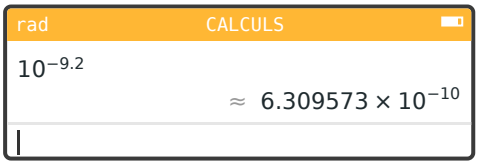
K_a est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide du couple avec l'eau, $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$:

$$K_a = \frac{[NH_3]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq} \times c^\circ} = 6{,}3 \times 10^{-10}, \text{ avec } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
Utiliser l'équation de la question 2 : sa constante d'équilibre n'est pas K_a. Le K_a correspond toujours à la réaction de l'acide du couple, ici NH_4^+, avec l'eau.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs : le pK_a est donné avec un seul chiffre après la virgule. K_a n'a pas d'unité, d'où la concentration standard c° au dénominateur.

À LA CALCULATRICE



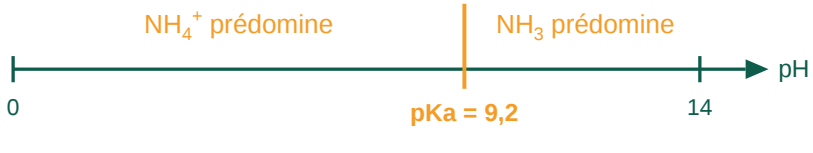
4 Tracer le diagramme de prédominance du couple $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$.

Données utiles $pK_a = 9{,}2$

Si $pH < pK_a$, l'acide NH_4^+ prédomine ; si $pH > pK_a$, la base NH_3 prédomine ; si $pH = pK_a$, $[NH_4^+] = [NH_3]$.

NH_4^+ prédomine pour $pH < 9{,}2$ et NH_3 prédomine pour $pH > 9{,}2$ (diagramme ci-contre).

MÉTHODE
Axe gradué en pH, frontière au pK_a, acide à gauche (milieu acide), base à droite. Indiquer la valeur de la frontière et le nom de l'axe.



4 · Diagramme de prédominance du couple NH_4^+/NH_3

5 Expliquer comment retrouver le $\mathrm{p}K_a$ du couple $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$ à partir du diagramme de distribution de la figure 1.

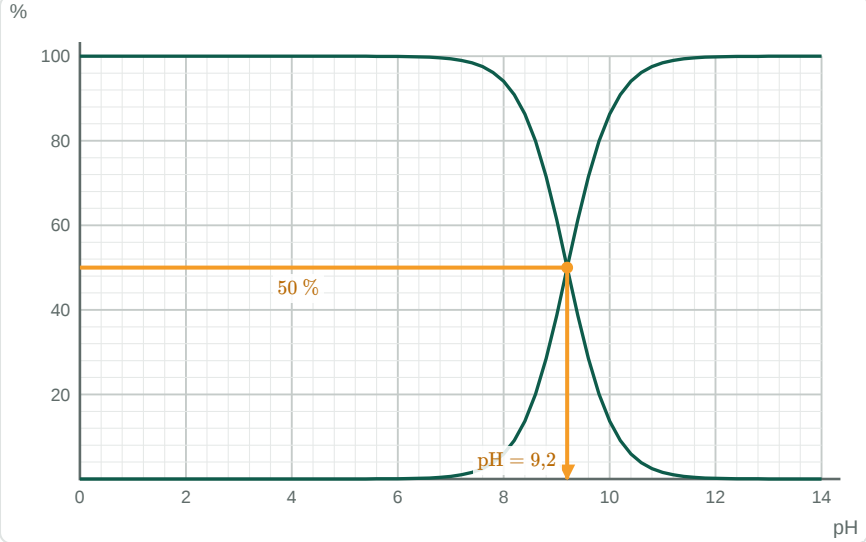
D'après la relation de la question 3 : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\mathrm{NH_3}]}{[\mathrm{NH_4^+}]}$.

Au point d'intersection des deux courbes, les deux espèces sont chacune à 50 % : $[\mathrm{NH_3}] = [\mathrm{NH_4^+}]$, donc $\log 1 = 0$ et $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$.

On lit l'abscisse de ce point sur la figure 1 : $\mathrm{pH} \approx 9{,}2$.

Le $\mathrm{p}K_a$ est l'abscisse du point d'intersection des deux courbes : $\mathrm{p}K_a \approx 9{,}2$, en accord avec la donnée.

PIÈGE
Se contenter de « on lit 9,2 » : la question demande d'expliquer. Il faut dire pourquoi l'intersection donne le $\mathrm{p}K_a$ (concentrations égales).



5 · Figure 1 du sujet : courbe décroissante $\mathrm{NH_4^+}$, courbe croissante $\mathrm{NH_3}$; lecture à l'intersection

6 À partir de la donnée de l'étiquette, montrer que la concentration en quantité de matière de l'ammoniac dans la solution commerciale est de l'ordre de $7{,}4\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Données utiles titre massique $w = 13\ \% = 0{,}13$; $d = 0{,}97$; $M(\mathrm{NH_3}) = 17{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $\rho_{\mathrm{eau}} = 1{,}0\times10^3\ \mathrm{g\cdot L^{-1}}$

Masse volumique de la solution : $\rho = d\times\rho_{\mathrm{eau}} = 0{,}97\times1{,}0\times10^3 = 9{,}7\times10^2\ \mathrm{g\cdot L^{-1}}$.

Un litre de solution a une masse de 970 g et contient une masse d'ammoniac $m = w\times\rho\times V$, soit une quantité $n = \dfrac{m}{M}$. D'où :

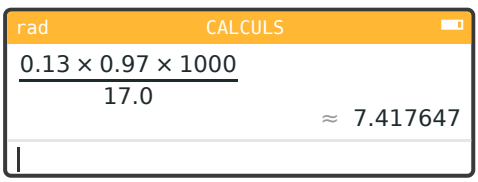
$$C = \frac{n}{V} = \frac{w\times d\times\rho_{\mathrm{eau}}}{M(\mathrm{NH_3})} = \frac{0{,}13\times0{,}97\times1{,}0\times10^3}{17{,}0}$$

$C = 7{,}4\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: c'est bien la valeur attendue.

PIÈGE
Prendre 13 % de 1000 g : un litre de cette solution pèse 970 g, pas 1 kg. La densité sert justement à passer du volume à la masse de solution.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme le titre (13 %) et la densité (0,97). La masse volumique de l'eau n'est pas rappelée dans l'énoncé : elle est à connaître.

À LA CALCULATRICE



7 À partir des résultats expérimentaux, déterminer le pH de la solution S_d, l'espèce du couple prédominante au début puis à la fin du titrage, et en déduire l'équation de la réaction support du titrage.

Données utiles figure 2 ; $\mathrm{p}K_a = 9{,}2$; diagramme de prédominance (Q4)

pH de S_d. C'est le pH avant tout ajout d'acide : pour $V_A = 0$, on lit $\mathrm{pH} = 11{,}0$.

Espèces prédominantes. Au début, $\mathrm{pH} = 11{,}0 > \mathrm{p}K_a$: l'ammoniac $\mathrm{NH_3}$ prédomine. À la fin ($V_A \approx 25$ mL), $\mathrm{pH} \approx 2 < \mathrm{p}K_a$: l'ion ammonium $\mathrm{NH_4^+}$ prédomine.

Réaction. Au cours du titrage, la base $\mathrm{NH_3}$ a donc été transformée en son acide conjugué $\mathrm{NH_4^+}$: elle a capté l'ion $\mathrm{H^+}$ cédé par l'acide $\mathrm{H_3O^+}$ apporté par la solution titrante (couple $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$).

$$\mathrm{NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
Les ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. La flèche simple rappelle qu'une réaction support de titrage doit être totale.

8 Définir l'équivalence du titrage et déterminer le volume équivalent V_E de ce titrage.

Données utiles figure 2 (courbe de la dérivée $\frac{\mathrm{dpH}}{\mathrm{d}V_A}$)

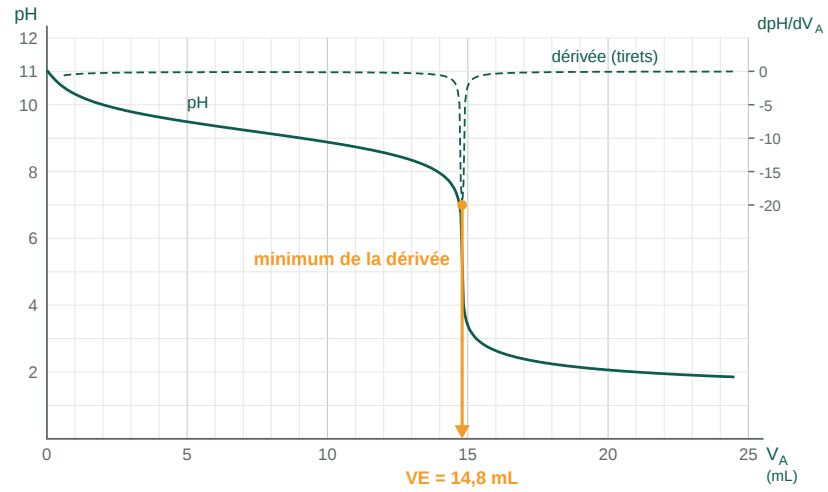
À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage : le réactif titré $\mathrm{NH_3}$ et le réactif titrant $\mathrm{H_3O^+}$ sont tous deux entièrement consommés.

L'équivalence correspond au saut de pH, repéré par l'extremum (ici le minimum) de la courbe dérivée. On lit son abscisse sur la figure 2 :

$$V_E = 14{,}8\ \mathrm{mL}$$

PIÈGE
Lire 15 mL par facilité : une petite division vaut $0{,}2$ mL et le pic de la dérivée est une division avant 15. Cette lecture conditionne les questions 9 à 11.

MÉTHODE
Sans courbe dérivée, on utilise la méthode des tangentes parallèles sur la courbe de pH. Les deux méthodes donnent le même volume.



8 · Allure de la figure 2 du sujet : le minimum de la dérivée repère l'équivalence

9 Déterminer la valeur de la concentration C_d en ammoniac dans la solution S_d.

Données utiles $C_A = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_d = 10{,}0$ mL ; $V_E = 14{,}8$ mL (Q8)

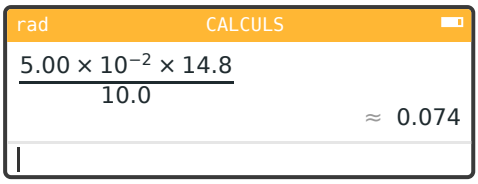
À l'équivalence, d'après l'équation du titrage (coefficients 1 et 1) : $n(\mathrm{NH_3})_{\text{initial}} = n(\mathrm{H_3O^+})_{\text{versé}}$, soit $C_d \times V_d = C_A \times V_E$.

$$C_d = \frac{C_A \times V_E}{V_d} = \frac{5{,}00 \times 10^{-2} \times 14{,}8}{10{,}0}$$

$$C_d = 7{,}40 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

COMPRENDRE
Les deux volumes peuvent rester en mL : seul leur rapport intervient. Trois chiffres significatifs, comme chacune des trois données.

À LA CALCULATRICE



10 Déterminer la valeur de l'incertitude-type $u(C)$ sur la concentration en ammoniac de la solution S_0 commerciale. Écrire le résultat de la mesure de cette concentration C avec son incertitude.

Données utiles $u(V_E) = u(V_d) = 0{,}2$ mL ; $u(C_A) = 0{,}02 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_E = 14{,}8$ mL (Q8) ; C_d (Q9) ; S_d est 100 fois moins concentrée que S_0

Concentration de la solution commerciale : $C = 100 \times C_d = 100 \times 7{,}40 \times 10^{-2} = 7{,}40$ mol · L^{-1}.

Incertitude relative :

$$\frac{u(C)}{C} = \frac{u(C_d)}{C_d} = \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{14{,}8}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02}{5{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{10{,}0}\right)^2} = 0{,}024$$

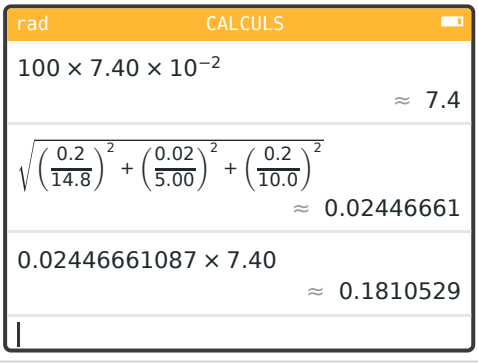
$u(C) = 0{,}024 \times 7{,}40 = 0{,}18$ mol · L^{-1}, arrondie par excès à un chiffre significatif : $u(C) = 0{,}2$ mol · L^{-1}.

$u(C) = 0{,}2$ mol · L^{-1} et $C = (7{,}4 \pm 0{,}2)$ mol · L^{-1}

PIÈGE
Garder $C = 7{,}40$ avec $u(C) = 0{,}2$: le résultat s'arrête au même rang décimal que l'incertitude, ici le dixième.

COMPRENDRE
Pour C_A, les puissances de dix se simplifient dans le rapport $u(C_A)/C_A$. Le terme dominant est celui de V_d (2 %) : c'est le prélèvement de 10,0 mL qui limite la précision.

À LA CALCULATRICE



11 Confronter la valeur de la concentration déterminée expérimentalement avec l'indication de l'étiquette de la bouteille. Commenter.

Données utiles $C_{\text{étiquette}} = 7{,}4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q6) ; $C = 7{,}40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $u(C) = 0{,}2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q10)

On compare l'écart entre les deux valeurs à l'incertitude-type :

$$\frac{|C - C_{\text{étiquette}}|}{u(C)} = \frac{|7{,}40 - 7{,}42|}{0{,}2} = 0{,}1$$

Ce quotient est très inférieur à 2 : la valeur de l'étiquette appartient largement à l'intervalle $[7{,}2\ ;\ 7{,}6] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Commentaire : l'incertitude relative du titrage, environ 2,4 %, reste faible ; on pourrait la réduire en prélevant un volume V_d plus grand ou avec une verrerie plus précise.

Le résultat du titrage, $C = (7{,}4 \pm 0{,}2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est compatible avec l'indication « 13 % » de l'étiquette.

COMPRENDRE

On peut aussi comparer les titres : $w = \dfrac{C \times M}{d \times \rho_{\text{eau}}} = 0{,}13$, soit 13 % comme sur l'étiquette.
Un quotient inférieur à 2 est le critère usuel de compatibilité.

À LA CALCULATRICE

