Autour du nitrate d'ammonium

Bac S 2019 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Déterminer la valeur de la masse volumique ρ_1 de la solution S_1.

Données utiles $m = 33{,}76$ g pour $V = 25{,}0$ mL de solution S_1

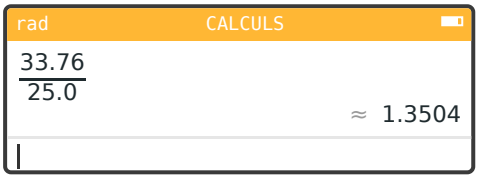
Par définition : $\rho_1 = \dfrac{m}{V}$

$$\rho_1 = \frac{33{,}76}{25{,}0} = 1{,}35 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$\rho_1 = 1{,}35 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, soit $1{,}35 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme le volume de la fiole ($25{,}0$ mL), donnée la moins précise. On garde $1{,}3504$ dans la calculatrice pour les calculs suivants.

À LA CALCULATRICE



1.2 Déterminer le volume de 100 g de solution S_1.

Données utiles $\rho_1 = 1{,}35 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (1.1)

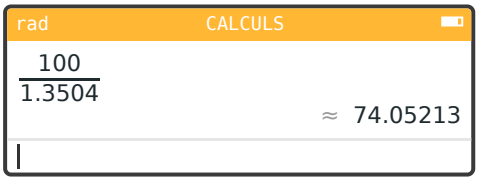
$\rho_1 = \dfrac{m}{V}$ donc $V = \dfrac{m}{\rho_1}$

$$V = \frac{100}{1{,}35} = 74{,}1 \text{ mL}$$

$V = 74{,}1 \text{ mL} = 7{,}41 \times 10^{-2} \text{ L}$

PIÈGE
La solution est plus dense que l'eau : 100 g n'occupent pas 100 mL. Un volume supérieur à 100 mL signale une division inversée.

À LA CALCULATRICE



1.3 En déduire que la concentration molaire en acide nitrique de la solution S_1 est d'environ $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles 58 g d'acide nitrique dans 100 g de solution ; $M(\text{HNO}_3) = 63{,}0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V = 7{,}41 \times 10^{-2}$ L (1.2)

100 g de solution, de volume $V = 7{,}41 \times 10^{-2}$ L, contiennent $m_a = 58$ g d'acide nitrique.

Quantité de matière d'acide : $n_a = \dfrac{m_a}{M(\text{HNO}_3)}$

Concentration molaire : $c_1 = \dfrac{n_a}{V} = \dfrac{m_a}{M(\text{HNO}_3) \times V}$

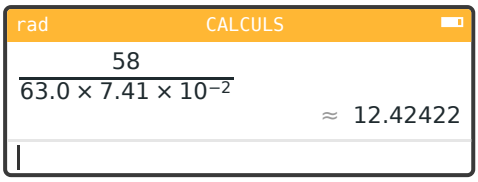
$$c_1 = \frac{58}{63{,}0 \times 7{,}41 \times 10^{-2}} = 12{,}4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c_1 = 12{,}4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: valeur attendue.

PIÈGE
Le volume doit être en litres, et la masse à utiliser est celle de l'acide (58 g), pas celle de la solution (100 g).

MÉTHODE
Passer d'un pourcentage massique à une concentration : raisonner sur 100 g de solution, en tirer la masse de soluté puis sa quantité de matière, et diviser par le volume de ces 100 g obtenu avec la masse volumique.

À LA CALCULATRICE



1.4 Déterminer le volume V_1 de solution S_1 à prélever pour préparer 200,0 mL de solution S_2 de concentration $1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles $c_1 = 12{,}4\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.3) ; $c_2 = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_2 = 200{,}0$ mL

Au cours d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve :

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1}$$

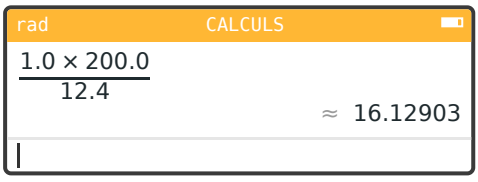
$$V_1 = \frac{1{,}0 \times 200{,}0}{12{,}4} = 16\ \text{mL}$$

$V_1 = 16$ mL

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme c_2. Avec la valeur arrondie $c_1 = 12\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on trouverait 17 mL : mieux vaut garder la valeur non arrondie de la question précédente.

À LA CALCULATRICE



1.5 Choisir dans la liste les éléments de verrerie appropriés pour réaliser cette dilution. Justifier.

Données utiles $V_1 = 16$ mL (1.4) ; $V_2 = 200{,}0$ mL

Prélèvement de la solution mère : **pipette graduée de 20 mL**. Le volume à prélever (16 mL) n'est pas égal à 20,0 mL, ce qui exclut la pipette jaugée ; la pipette graduée est plus précise que l'éprouvette graduée.

Préparation de la solution fille : **fiole jaugée de 200,0 mL**. Son trait de jauge fixe précisément le volume final V_2 ; une éprouvette graduée est trop peu précise.

Pipette graduée de 20 mL et fiole jaugée de 200,0 mL.

PIÈGE

Citer la verrerie sans justifier ne rapporte pas tous les points : chaque choix s'appuie sur le volume à mesurer et sur la précision de l'instrument.

1.6 La solution S_2 est diluée 100 fois ; le pH de la solution fille S_3 vaut 2,0. Déterminer si l'acide nitrique est un acide faible ou un acide fort.

Données utiles $c_2 = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; facteur de dilution 100 ; $\text{pH} = 2{,}0$

Concentration apportée en acide dans S_3 : $c_3 = \frac{c_2}{100} = \frac{1{,}0}{100} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Concentration en ions oxonium dans S_3 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}0} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

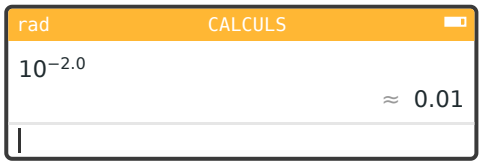
On constate que $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_3$, c'est-à-dire $\text{pH} = -\log c_3$: tout l'acide apporté a réagi avec l'eau.

La réaction de l'acide nitrique avec l'eau est totale : c'est un **acide fort**.

COMPRENDRE

Pour un acide faible, la réaction avec l'eau est limitée : on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] < c_3$, donc un pH supérieur à 2,0.

À LA CALCULATRICE



2.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'ammoniac NH_3 (base du couple NH_4^+/NH_3) réagit avec les ions oxonium H_3O^+ apportés par l'acide chlorhydrique (acide du couple H_3O^+/H_2O).

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

PIÈGE
Les ions chlorure Cl^- sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. Une réaction de titrage est totale : flèche simple.

2.2 Justifier qualitativement le changement de pente observé sur le graphique de la figure 2.

Données utiles $\lambda(NH_4^+) = 7{,}35$; $\lambda(Cl^-) = 7{,}63$; $\lambda(H_3O^+) = 34{,}98\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

La conductivité dépend des ions présents : $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$. Au départ, la solution contient surtout des molécules NH_3, non chargées. Grâce aux 400 mL d'eau ajoutés, le volume du mélange varie peu : on néglige la dilution.

Avant l'équivalence : chaque ion H_3O^+ versé est consommé et remplacé par un ion NH_4^+ ; les ions Cl^- versés s'accumulent. Les concentrations en NH_4^+ et Cl^- augmentent : σ augmente.

Après l'équivalence : il n'y a plus d'ammoniac. Les ions H_3O^+ versés ne réagissent plus et s'accumulent avec les ions Cl^- ; la concentration en NH_4^+ ne varie plus.

Or $\lambda(H_3O^+)$ est près de cinq fois plus grande que $\lambda(NH_4^+)$.

Après l'équivalence, σ augmente plus vite qu'avant : la pente devient plus forte, la rupture de pente repère l'équivalence.

COMPRENDRE
Les pentes sont proportionnelles à $\lambda(NH_4^+) + \lambda(Cl^-) = 14{,}98$ puis à $\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-) = 42{,}61$: un rapport voisin de 2,8, proche de celui que l'on mesure sur le graphique.

MÉTHODE
Pour interpréter un titrage conductimétrique : lister, avant puis après l'équivalence, les ions qui apparaissent, disparaissent ou s'accumulent, puis comparer leurs conductivités molaires ioniques.

2.3 Montrer que la concentration molaire de la solution S_4 d'ammoniaque est de $0{,}38\ mol \cdot L^{-1}$.

Données utiles $c_a = 1{,}0\ mol \cdot L^{-1}$ (acide chlorhydrique) ; prise d'essai $V = 20{,}0$ mL ; figure 2

On trace les deux droites qui modélisent les deux portions de la courbe. L'abscisse de leur point d'intersection est le volume versé à l'équivalence : $V_E = 7{,}6$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage : $n(NH_3)_{initial} = n(H_3O^+)_{versé}$, soit $c_4 V = c_a V_E$.

$$c_4 = \frac{c_a V_E}{V}$$

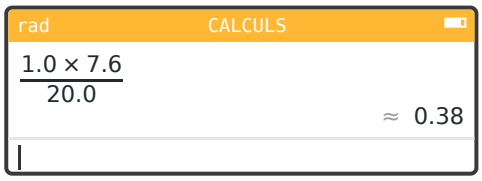
$$c_4 = \frac{1{,}0 \times 7{,}6}{20{,}0} = 0{,}38\ mol \cdot L^{-1}$$

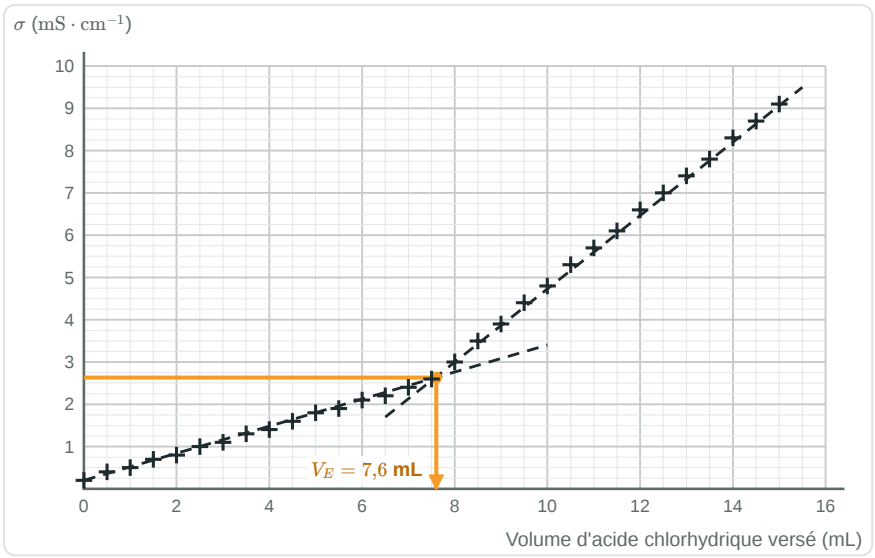
$c_4 = 0{,}38\ mol \cdot L^{-1}$: valeur attendue.

PIÈGE
Le volume V est celui de la prise d'essai (20,0 mL), pas les 420 mL du bécher : l'eau ajoutée ne change pas la quantité d'ammoniac titrée.

COMPRENDRE
Une lecture $V_E = 7{,}5$ mL donne $0{,}375$, qui s'arrondit aussi à $0{,}38\ mol \cdot L^{-1}$: la lecture graphique se fait à 0,1 mL près environ.

À LA CALCULATRICE





2.3 · Figure 2 du sujet : les deux droites se coupent à l'équivalence

3.1 Calculer le rendement de la synthèse sachant que la réaction est totale.

Données utiles 25,0 mL de S_2 ($c_2 = 1{,}0$ mol · L^{-1}) ; 25,0 mL de S_4 ($c_4 = 0{,}38$ mol · L^{-1}, 2.3) ; $m_{exp} = 0{,}88$ g ; $M(NH_4NO_3) = 80{,}0$ g · mol^{-1}

Quantités de matière initiales :

$n(H_3O^+) = n(NO_3^-) = c_2V_2 = 1{,}0 \times 25{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}5 \times 10^{-2}$ mol

$n(NH_3) = c_4V_4 = 0{,}38 \times 25{,}0 \times 10^{-3} = 9{,}5 \times 10^{-3}$ mol

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 et $n(NH_3) < n(H_3O^+)$: l'ammoniac est le réactif limitant.

La réaction étant totale : $n_{max}(NH_4NO_3) = n(NH_3) = 9{,}5 \times 10^{-3}$ mol

Masse maximale : $m_{max} = n_{max} \times M(NH_4NO_3) = 9{,}5 \times 10^{-3} \times 80{,}0 = 0{,}76$ g

Rendement : $\eta = \dfrac{m_{exp}}{m_{max}} = \dfrac{0{,}88}{0{,}76} = 1{,}2$

$\eta \approx 1{,}2$, soit près de 120 % : valeur supérieure à 100 %, donc impossible pour un solide pur.

PIÈGE
Calculer la masse maximale à partir de l'acide nitrique, qui est en excès : on trouverait 2,0 g et un rendement de 44 %, plausible mais faux. Toujours chercher le réactif limitant.

COMPRENDRE
Un rendement ne peut pas dépasser 100 %. Le résultat n'est pas une erreur de calcul : il révèle que la masse pesée n'est pas celle du seul nitrate d'ammonium, ce que la question suivante demande d'expliquer.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.0 \times 25.0 \times 10^{-3}$ ≈ 0.025

$0.38 \times 25.0 \times 10^{-3}$ ≈ 0.0095

$9.5 \times 10^{-3} \times 80.0$ ≈ 0.76

$\frac{0.88}{0.76}$ ≈ 1.157895

3.2 Proposer une raison, liée à l'état du solide obtenu, qui expliquerait la masse de nitrate d'ammonium trop élevée. En déduire une solution pour y remédier.

La synthèse se fait en solution aqueuse : le solide récupéré est encore **humide**. La masse pesée (0,88 g) est celle du nitrate d'ammonium et de l'eau qu'il retient, d'où une valeur supérieure à la masse maximale (0,76 g).

Il faut **sécher** le solide avant la pesée, par exemple à l'étuve, jusqu'à ce que sa masse ne varie plus.

MÉTHODE

Un rendement supérieur à 100 % signale presque toujours un produit impur ou mal séché. On le vérifie en pesant après chaque passage à l'étuve : le solide est sec quand deux pesées successives donnent la même masse.