Des bonbons salés à la réglisse

Bac S 2018 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Expliquer pourquoi la réaction support du titrage est qualifiée d'acido-basique, en précisant les couples mis en jeu.

Au cours de la réaction, l'ion ammonium NH_4^+ cède un ion hydrogène H^+ : c'est un acide. L'ion hydroxyde HO^- capte cet ion H^+ : c'est une base.

Il y a transfert d'un ion H^+ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple : la réaction est acido-basique.

Couples mis en jeu : NH_4^+/NH_3 et H_2O/HO^-.

PIÈGE
Un couple s'écrit toujours acide/base. Ici l'eau est l'acide du couple H_2O/HO^- ; ne pas citer H_3O^+/H_2O, qui n'intervient pas dans cette équation.

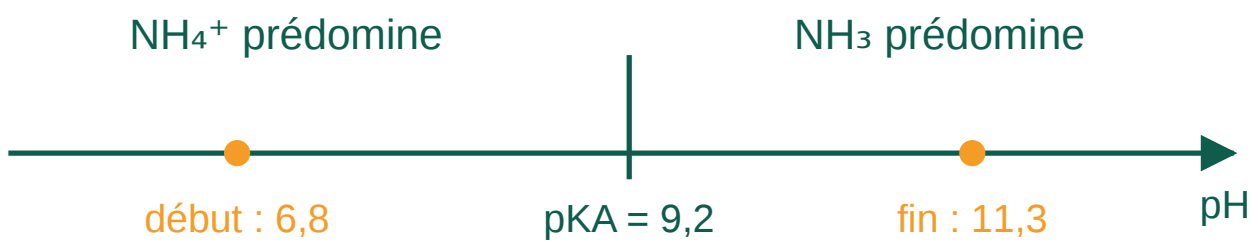
2.1 À l'aide de la figure 1, déterminer l'espèce prédominante du couple NH_4^+/NH_3 au début et à la fin du titrage. Justifier.

Données utiles $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$; figure 1

Si $pH < pK_A$, l'acide NH_4^+ prédomine ; si $pH > pK_A$, la base NH_3 prédomine.

Lecture de la figure 1 : au début ($V = 0$), $pH \approx 6{,}8 < 9{,}2$; à la fin ($V = 20$ mL), $pH \approx 11{,}3 > 9{,}2$.

Au début, NH_4^+ prédomine ; à la fin, NH_3 prédomine.



2.1 · Diagramme de prédominance du couple, avec les pH lus au début et à la fin du titrage

2.2 En déduire que la transformation chimique décrite par l'équation de la réaction du titrage a bien eu lieu.

Au début, le couple est surtout présent sous sa forme acide NH_4^+ ; à la fin, il est surtout sous sa forme basique NH_3.

Les ions NH_4^+ ont donc été consommés et l'ammoniac NH_3 s'est formé au fur et à mesure de l'ajout des ions HO^-, comme le prévoit l'équation $NH_4^+ + HO^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$.

Le réactif NH_4^+ a été converti en produit NH_3 : la transformation a bien eu lieu.

2.3 Indiquer pourquoi ce graphique ne permet pas de déterminer le pourcentage massique en chlorure d'ammonium.

Le pourcentage massique se calcule à partir de la quantité d'ions NH_4^+ titrée, donc à partir du volume équivalent V_E.

Sur une courbe de pH, l'équivalence se repère par un saut de pH (méthode des tangentes parallèles ou maximum de la dérivée $\frac{dpH}{dV}$). Or la courbe de la figure 1 monte régulièrement, sans saut marqué.

Aucun saut de pH n'est repérable : V_E ne peut pas être déterminé avec ce graphique.

2.4 Quel(s) paramètre(s) faut-il faire évoluer pour rendre la courbe de suivi pH-métrique exploitable ?

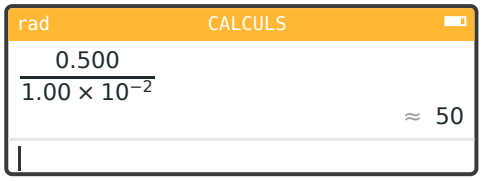
Données utiles simulation 1 : concentrations $1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; simulation 2 : concentrations $0{,}500\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; volume titré $10{,}0$ mL dans les deux cas

Les deux simulations ne diffèrent que par les concentrations des solutions titrée et titrante ; le volume titré est le même.

Avec les solutions diluées (simulation 1), la courbe ressemble à celle des élèves, sans saut net. Avec les solutions 50 fois plus concentrées (simulation 2), un saut de pH net apparaît vers 10 mL.

Il faut augmenter les concentrations de la solution titrée et de la solution titrante.

À LA CALCULATRICE



2.5 Proposer une ou des modifications du protocole du groupe A afin de rendre la courbe de titrage pH-métrique directement exploitable.

Solution titrée plus concentrée : à l'étape 1, dissoudre plusieurs bonbons au lieu d'un seul, dans une fiole jaugée de plus petit volume (par exemple 50,0 mL).

Solution titrante plus concentrée : à l'étape 3, utiliser une solution d'hydroxyde de sodium de concentration voisine de $0{,}5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, comme dans la simulation 2.

Dissoudre davantage de bonbons dans un volume plus petit et titrer par une solution d'hydroxyde de sodium plus concentrée.

COMPRENDRE

Concentrer seulement la solution titrante ne suffit pas : le volume équivalent deviendrait minuscule, donc très imprécis. Les deux concentrations doivent rester du même ordre de grandeur.

3.1 Interpréter qualitativement le changement de pente observé sur la courbe de conductimétrie et déterminer le volume équivalent.

Données utiles λ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: HO^- 19,8 ; Cl^- 7,7 ; NH_4^+ 7,3 ; Na^+ 5,0

Les ions Cl^- sont spectateurs : leur quantité ne change pas.

Avant l'équivalence : chaque ion HO^- versé est consommé et fait disparaître un ion NH_4^+, tandis qu'un ion Na^+ arrive dans le bécher. Tout se passe comme si Na^+ remplaçait NH_4^+. Comme $\lambda(Na^+) < \lambda(NH_4^+)$, la conductivité diminue lentement.

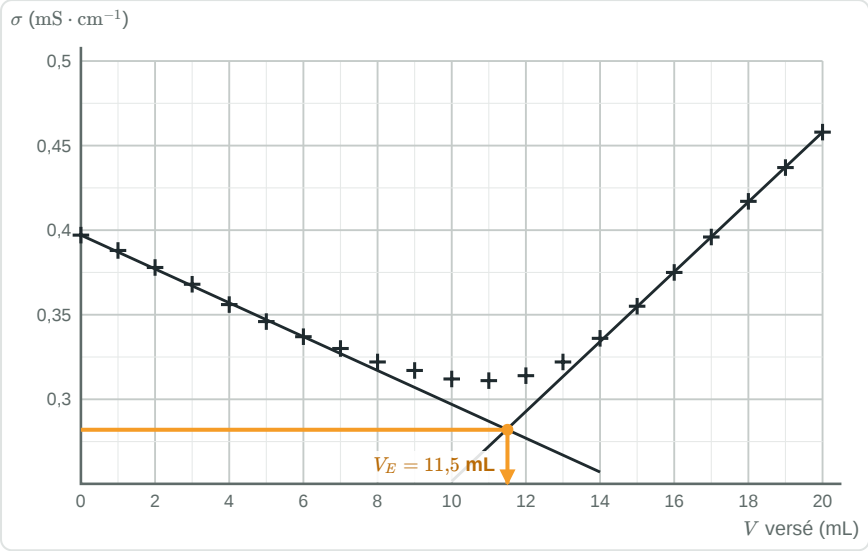
Après l'équivalence : il n'y a plus d'ions NH_4^+. Les ions Na^+ et HO^- versés s'accumulent ; $\lambda(HO^-)$ étant élevée, la conductivité augmente nettement.

On trace la droite moyenne de chaque portion rectiligne ; l'abscisse de leur point d'intersection est le volume équivalent.

$V_E = 11{,}5$ mL

PIÈGE

Le volume équivalent n'est pas l'abscisse du minimum des points (vers 11 mL) : la courbe s'arrondit près de l'équivalence. Tracer les droites sur les points éloignés de cette zone.



3.1 · Figure 4 du sujet : les deux droites moyennes se coupent au volume équivalent

3.2 En déduire que le pourcentage massique en chlorure d'ammonium dans le bonbon est proche de l'indication donnée par l'étiquette du paquet.

Données utiles $V_E = 11{,}5$ mL (3.1) ; $C_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; prise d'essai $40{,}0$ mL ; fiole $250{,}0$ mL ; $M = 53{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; masse du bonbon $1{,}0$ g ; étiquette : 4,2 %

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (un pour un) :

$n(\text{NH}_4^+)_{\text{titré}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_B\,V_E = 1{,}00 \times 10^{-2} \times 11{,}5 \times 10^{-3} = 1{,}15 \times 10^{-4}\ \text{mol}$

Seuls 40,0 mL des 250,0 mL de S_0 ont été titrés. Dans la fiole :

$$n(\text{NH}_4^+)_{S_0} = \frac{250{,}0}{40{,}0} \times 1{,}15 \times 10^{-4} = 7{,}19 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

D'après l'équation de dissolution, une mole de NH_4Cl libère une mole de NH_4^+ : $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4^+)_{S_0}$.

Masse dans le bonbon : $m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n \times M = 7{,}19 \times 10^{-4} \times 53{,}5 = 3{,}85 \times 10^{-2}$ g

Pourcentage massique : $100 \times \dfrac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{m(\text{bonbon})} = 100 \times \dfrac{3{,}85 \times 10^{-2}}{1{,}0} = 3{,}8\ \%$

Écart relatif avec l'étiquette : $\dfrac{4{,}2 - 3{,}8}{4{,}2} \approx 10\ \%$.

Pourcentage massique : 3,8 %, proche des 4,2 % annoncés (écart d'environ 10 %).

PIÈGE
Oublier le facteur $250{,}0/40{,}0$: la quantité titrée n'est que celle du prélèvement, pas celle du bonbon entier. On trouverait alors 0,62 %.

COMPRENDRE
La masse du bonbon (1,0 g) n'a que deux chiffres significatifs : le pourcentage s'écrit 3,8 %. Les calculs intermédiaires gardent trois chiffres pour ne pas cumuler les arrondis.

MÉTHODE
Titrage d'un prélèvement : 1) relation à l'équivalence ; 2) passage du prélèvement à la solution mère par le rapport des volumes ; 3) masse par $m = n\,M$; 4) comparaison à la valeur de référence.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.00 \times 10^{-2} \times 11.5 \times 10^{-3} \approx 1.15 \times 10^{-4}$

$\frac{250.0}{40.0} \times 1.15 \times 10^{-4} \approx 7.1875 \times 10^{-4}$

$7.1875 \times 10^{-4} \times 53.5 \approx 0.03845312$

$\frac{100 \times 0.038453125}{1.0} \approx 3.845312$

$\frac{4.2 - 3.8}{4.2} \approx 0.0952381$

3.3 Mise à part l'erreur sur le volume équivalent, indiquer une autre source possible d'erreur sur la détermination du pourcentage massique.

Une seule source est demandée, par exemple : la masse du bonbon n'est donnée qu'avec deux chiffres significatifs (1,0 g), soit une incertitude relative de plusieurs pour cent qui se reporte sur le pourcentage.

Autres réponses possibles : dissolution incomplète du bonbon ou perte de matière lors du transfert dans la fiole ; ajustement imprécis au trait de jauge de la fiole ou de la pipette ; concentration de la solution d'hydroxyde de sodium connue avec une certaine incertitude.

Source d'erreur possible : la masse du bonbon, connue avec seulement deux chiffres significatifs.