

**(0,5) 1.1 Préparation de la solution diluée S :**

Déterminons le volume  $V_0$  de la solution mère à prélever :

Solution mère : Solution commerciale  $S_0$  d'ammoniac

$$C_0 = 1,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_0 ?$$

Solution fille : solution S

$$C_S = C_0/100$$

$$V = 1,00 \text{ L}$$

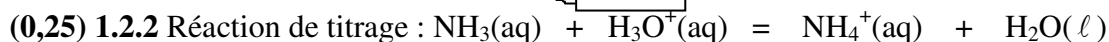
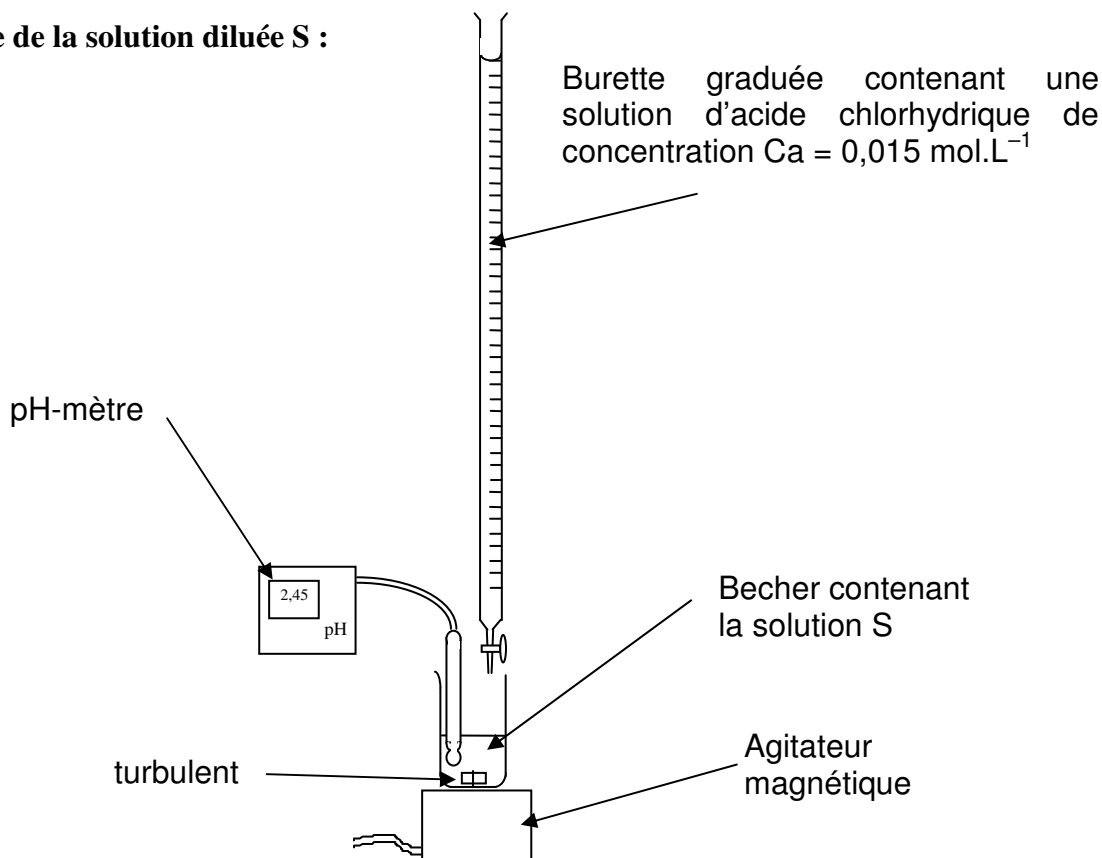
Au cours de la dilution la quantité de matière d'ammoniac ne change pas :  $n_S = n_{S_0}$

Soit  $C_0 \cdot V_0 = C_S \cdot V = \frac{C_0}{100} \cdot V$       alors       $V_0 = V / 100$       soit  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$

On verse de la solution mère dans un becher. On prélève 10,0 mL de la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'un pipeteur afin de les verser dans une fiole jaugée de 1,00 L.

**1.2 Titrage de la solution diluée S :**

1.2.1  
(0,75)



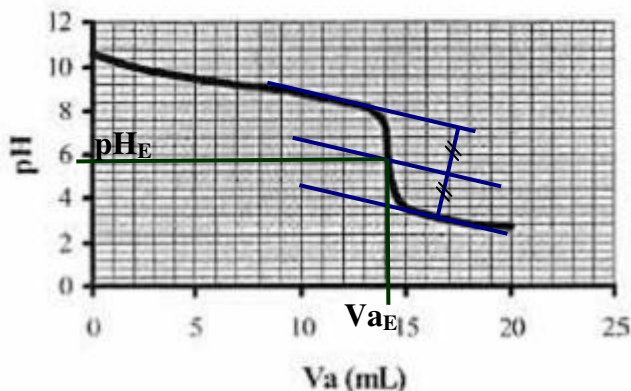
**1.2.3 Détermination des concentrations :**

**(0,25) 1.2.3.a Méthode 1 :** Le volume de solution acide versé à l'équivalence  $V_{aE}$  correspond au minimum de la courbe  $\frac{dpH}{dV_a} = f(V_a)$ .  **$V_{aE} = 14 \text{ mL}$**

Méthode 2 : méthodes des tangentes.

On obtient également  $V_{aE} = 14 \text{ mL}$

*Une seule méthode suffisait.*



Remarque : Il est difficile de donner plus de 2 chiffres significatifs, compte-tenu de la taille du graphique.

1.2.3.b À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

(0,25)  $n_{\text{acide versée}} = n_{\text{NH}_3\text{initiale}}$

(0,25) Ca.  $V_{aE} = C_S \cdot V_S$        $C_S = \frac{\text{Ca} \cdot V_{aE}}{V_S}$        $C_S = \frac{0,015 \times 14}{20} = 1,05 \times 10^{-2} = \mathbf{1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$

(0,25)  $C_0 = 100 \cdot C_S$        $C_0 = 100 \times 1,05 \times 10^{-2} = \mathbf{1,1 \text{ mol.L}^{-1}}$

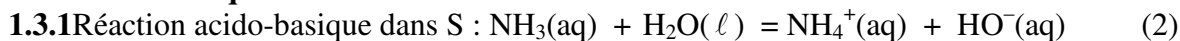
(0,25) On retrouve la même valeur de  $C_0$  donnée au début de l'énoncé.

1.2.4 (0,25) La zone de virage de l'indicateur coloré choisi doit contenir la valeur du pH à l'équivalence.

(0,25) Celui-ci étant voisin de 6 (voir  $\text{pH}_E$  sur le graphique précédent), on choisit le **rouge de méthyle**.

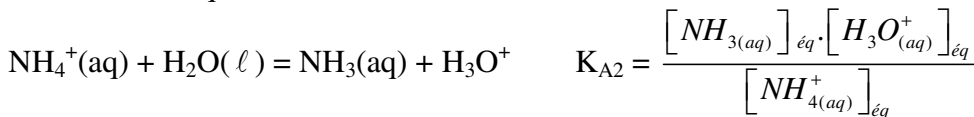
(0,25) Pour  $V < V_{aE}$  la solution est colorée en **jaune**. Au delà de l'équivalence, la solution est colorée en **rouge**.

### 1.3 Étude de l'équilibre dans la solution diluée S :



1.3.1.a (0,25)  $K = \frac{[\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{éq}}}$

1.3.1.b Soit l'équation modélisant la réaction entre l'acide  $\text{NH}_4^+$  et l'eau :



$K = \frac{[\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}$       donc  $K = \frac{K_e}{K_{A2}}$       (0,25)  $K = \frac{10^{-\text{p}K_e}}{10^{-\text{p}K_{A2}}} = 10^{(\text{p}K_{A2} - \text{p}K_e)}$

(0,25)  $K = 10^{9,2 - 14} = \mathbf{1,6 \times 10^{-5}}$

### 1.3.2. Composition de S :

(0,5) 1.3.2.a Équation		$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$			
État	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
État initial	0	$C_S \cdot U_S$	Excès	0	0
État final	$x_{\text{éq}}$	$C_S \cdot U_S - x_{\text{éq}}$	Excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

1.3.2.b (0,5)  $K = \frac{[\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{x_{\text{éq}}}{U_S} \cdot \frac{x_{\text{éq}}}{U_S}}{\frac{C_S \cdot U_S - x_{\text{éq}}}{U_S}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(C_S \cdot U_S - x_{\text{éq}}) \cdot U_S}$

$x_{\text{éq}}$  est négligeable par rapport au produit  $C_S \cdot U_S$ , donc  $C_S \cdot U_S - x_{\text{éq}} \approx C_S \cdot U_S$  ; il vient :  $K \approx \frac{x_{\text{éq}}^2}{C_S \cdot U_S^2}$

1.3.2.c.  $x_{\text{éq}}^2 \approx K \cdot C_S \cdot U_S^2$

(0,25) Mathématiquement 2 solutions  $x_{\text{éq}} \approx \pm \sqrt{K \cdot C_S \cdot U_S^2}$ , mais « chimiquement » on garde la solution  $x_{\text{éq}} > 0$ .

$x_{\text{éq}} = \sqrt{1,6 \times 10^{-5} \times 1,1 \times 10^{-2} \times 1,0^2} = \mathbf{4,2 \times 10^{-4} \text{ mol}}$

Vérification de l'hypothèse :  $C_S \cdot U_S = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

(0,25) On retrouve bien  $x_{\text{éq}} \ll C_S \cdot U_S$ .

### 1.3.3 Étude conductimétrique :

La valeur de la conductivité de la solution diluée  $S$  est  $\sigma = 8,52 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ .

$$1.3.3.a \text{ (0,5)} \quad \sigma = \lambda(\text{HO}^-(\text{aq})) \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} + \lambda(\text{NH}_4^+(\text{aq})) \cdot [\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}}$$

D'après l'équation (2)  $[\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}}$

il vient :  $\sigma = (\lambda(\text{HO}^-(\text{aq})) + \lambda(\text{NH}_4^+(\text{aq}))) \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}$

$$[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda(\text{HO}^-(\text{aq})) + \lambda(\text{NH}_4^+(\text{aq}))}$$

$$[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} = \frac{8,52 \times 10^{-3}}{(199 + 73,4) \times 10^{-4}} = 3,13 \times 10^{-1} \text{ mol.m}^{-3} = \mathbf{3,13 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$1.3.3.b \text{ (0,5)} \quad \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}) = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}\right)$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{1,0 \times 10^{-14}}{3,13 \times 10^{-4}}\right) = 10,495 \approx \mathbf{10} \quad \text{calcul effectué avec } [\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \text{ non arrondie.}$$

Ce résultat est en accord avec les données expérimentales car on observe pour le graphique ci-dessous un pH compris entre 10 et 11 quand  $V_a = 0 \text{ mL}$

