ÉNONCÉ

L'ammoniac du commerce — titrages et acide-base

Le contexte

Une bouteille d'ammoniaque du commerce porte l'étiquette : **« Solution d'ammoniac — 28 % en masse — densité d = 0,90 »**. On souhaite vérifier cette indication par deux titrages. Durée conseillée : 1 h. Calculatrice autorisée.

Données

- Masses molaires : $M(N) = 14{,}0\ g{\cdot}mol^{-1}$; $M(H) = 1{,}0\ g{\cdot}mol^{-1}$.
- Masse volumique de l'eau : $\rho(\text{eau}) = 1{,}00\ kg{\cdot}L^{-1}$.
- Couple $NH_4^+(aq)$ / $NH_3(aq)$: pKa = 9,2. Produit ionique de l'eau : pKe = 14,0.
- Conductivités ioniques molaires à 25 °C (en $mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$) : $\lambda(H_3O^+) = 35{,}0$; $\lambda(HO^-) = 19{,}8$; $\lambda(NH_4^+) = 7{,}3$; $\lambda(Cl^-) = 7{,}6$.

Indicateur coloré	Zone de virage (pH)
Hélianthine	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	4,2 – 6,2
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6
Phénolphtaléine	8,2 – 10,0

Partie A — L'ammoniac, une base faible (rappels du chapitre 2)

1. Donner la définition d'une base au sens de Brønsted.
2. Écrire la demi-équation acide-base du couple NH_4^+ / NH_3.
3. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau, puis l'expression de la constante d'acidité Ka du couple NH_4^+ / NH_3.
4. Tracer le diagramme de prédominance du couple NH_4^+ / NH_3.
5. Une solution d'ammoniac a un pH de 11,2. Quelle est l'espèce prédominante ? Justifier.
6. On dit que l'ammoniac est une base « faible ». Expliquer ce que cela signifie.

Partie B — Titre massique, densité et dilution

On note S_0 la solution commerciale.

1. Définir le titre massique w d'une solution. Que signifie « 28 % en masse » ?
2. Définir la densité d d'une solution. En déduire la masse volumique ρ_0 de S_0 en $g{\cdot}L^{-1}$.
3. Calculer la masse molaire $M(NH_3)$.
4. Démontrer que la concentration en quantité de matière d'ammoniac apporté dans S_0 s'écrit $C_0 = (w \times \rho_0) / M(NH_3)$. Calculer C_0.
5. S_0 est trop concentrée pour être titrée. On prépare $V_1 = 500{,}0$ mL d'une solution S_1 diluée 100 fois.
6. Calculer le volume V_0 de S_0 à prélever.
7. Choisir la verrerie dans la liste : éprouvettes 10 mL et 500 mL ; pipettes jaugées 5,0 mL, 10,0 mL et 20,0 mL ; fioles jaugées 100,0 mL et 500,0 mL ; béchers.
8. Rédiger le protocole de la dilution.
9. Quelle concentration C_1 attend-on pour S_1 si l'étiquette est exacte ?

Partie C — Titrage pH-métrique de S_1

On titre V = 10,0 mL de S_1 par une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$) de concentration C_A = 0,100 $mol{\cdot}L^{-1}$. On obtient les mesures suivantes.

V_A (mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	13,0	13,5	14,0	14,2	14,4	14,6	15,0	16,0	18,0	20,0	24,0
pH	11,2	10,0	9,6	9,4	9,1	8,8	8,5	8,2	8,0	7,7	7,4	5,2	3,1	2,6	2,2	1,9	1,7	1,6

1. Faire un schéma légendé du dispositif de titrage. Préciser la solution titrée et la solution titrante.
2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage. Citer deux qualités qu'elle doit posséder.
3. Définir l'équivalence d'un titrage.
4. Tracer la courbe pH = f(V_A) sur papier millimétré (1 cm pour 2 mL ; 1 cm pour 1 unité de pH). Déterminer le volume équivalent V_E et le pH à l'équivalence pH_E par la méthode des tangentes parallèles.
5. Le logiciel trace aussi dpH/dV_A = f(V_A). Pour quelle valeur de V_A cette courbe présente-t-elle un extremum ? Est-ce un maximum ou un minimum ? Justifier.
6. Pourquoi le pH à l'équivalence est-il acide ? Nommer l'espèce responsable.
7. Quel indicateur coloré aurait permis de repérer l'équivalence ? Justifier.
8. Vérifier par lecture graphique qu'à la demi-équivalence pH = pKa. Expliquer pourquoi.
9. **Établir la composition du système** (quantités de matière de NH_3, H_3O^+, NH_4^+, Cl^-) pour V_A = 6,0 mL puis pour V_A = 20,0 mL, la transformation étant considérée comme totale. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.
10. En déduire la concentration expérimentale C_1 de S_1, puis C_0 de S_0.
11. Calculer le titre massique expérimental w_exp de S_0. Comparer à l'étiquette en calculant l'écart relatif, et proposer une explication (l'ammoniac est un gaz très soluble dans l'eau).

Partie D — Titrage conductimétrique de S_1

On refait le titrage de V = 10,0 mL de S_1 par la même solution d'acide chlorhydrique, mais en suivant la conductivité σ. On ajoute au préalable 200 mL d'eau distillée dans le bécher : on pourra négliger la dilution pendant le titrage.

1. Pourquoi ajoute-t-on autant d'eau ? Cet ajout modifie-t-il le volume équivalent ? Justifier.
2. Rappeler la loi de Kohlrausch pour une solution contenant des ions X_i de concentrations $[X_i]$.
3. Faire l'inventaire des ions présents dans le bécher **avant** l'équivalence et indiquer, pour chacun, si sa quantité augmente, diminue ou reste constante. Même question **après** l'équivalence. On négligera les ions HO^-, très minoritaires.
4. Justifier qualitativement l'évolution de la pente de la courbe σ = f(V_A) avant puis après l'équivalence, à l'aide des conductivités ioniques molaires.
5. Parmi les trois allures ci-dessous, laquelle correspond à ce titrage ? Justifier. - **Allure 1** : σ diminue jusqu'à l'équivalence, puis augmente. - **Allure 2** : σ augmente lentement jusqu'à l'équivalence, puis augmente plus fortement. - **Allure 3** : σ augmente jusqu'à l'équivalence, puis reste constante.
6. Comment détermine-t-on graphiquement V_E sur cette courbe ? Quelle valeur attend-on ?

Partie E — Capacité numérique

Le programme ci-dessous doit représenter l'évolution des quantités de matière de NH_3, H_3O^+ et NH_4^+ en fonction du volume V_A versé. Les quantités sont en mmol et les volumes en mL.

```
import matplotlib.pyplot as plt

C1 = 0.144      # concentration de S1 (mol/L)
V = 10.0        # volume titré (mL)
CA = 0.100      # concentration de l'acide (mol/L)

n_NH3_i = C1 * V          # quantité initiale de NH3 (mmol)
VE = ________             # ligne 1 : volume équivalent

liste_V, liste_NH3, liste_H3O, liste_NH4 = [], [], [], []

for i in range(0, 241):
    VA = i / 10
    n_A = CA * VA                       # H3O+ versé (mmol)
    if VA < VE:
        n_NH3 = ________                # ligne 2
        n_H3O = 0
        n_NH4 = ________                # ligne 3
    else:
        n_NH3 = 0
        n_H3O = ________                # ligne 4
        n_NH4 = ________                # ligne 5
    liste_V.append(VA)
    liste_NH3.append(n_NH3)
    liste_H3O.append(n_H3O)
    liste_NH4.append(n_NH4)

plt.plot(liste_V, liste_NH3, label="NH3")
plt.plot(liste_V, liste_H3O, label="H3O+")
plt.plot(liste_V, liste_NH4, label="NH4+")
plt.xlabel("VA (mL)")
plt.ylabel("n (mmol)")
plt.legend()
plt.show()
```

1. Compléter les lignes 1 à 5.
2. Sur les courbes obtenues, comment repère-t-on l'équivalence ?
3. Quelle ligne faudrait-il ajouter dans la boucle pour tracer aussi la quantité d'ions Cl^- ? À quoi ressemble cette courbe ?