

Exercice 4 :**BTS Esthétique et cosmétique 2004****Données :**

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{N}} = 14$; $M_{\text{S}} = 32$; $M_{\text{O}} = 16$; $M_{\text{Cl}} = 35,5$

$M_{\text{acide thiolactique}} = 106$.

$\text{pK}_{\text{A}}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,3$

$\text{pK}_{\text{e}} = 14$

1. Soit le couple acide / base : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

a) Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac NH_3 avec l'eau.

b) Exprimer la constante d'acidité de ce couple.

c) L'expression du pH d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration initiale C est $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{e}} + \text{pK}_{\text{A}} + \log C)$. Donner les conditions de validité de cette relation.

Calculer la valeur numérique du pH si $C = 5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2. On désire maintenant déterminer la concentration d'une solution de chlorure d'ammonium.

a) Serait-il opportun d'effectuer le dosage acido-basique de cette solution de chlorure d'ammonium avec une solution d'hydroxyde de sodium (soude) ? Justifier votre réponse.

b) On effectue en fait un dosage par conductimétrie. Pour cela, dans 10,0 mL de solution de chlorure d'ammonium, on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_{\text{b}} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et on mesure la conductivité σ du milieu réactionnel, à l'aide d'un conductimètre constitué de deux plaques métalliques d'aire $S = 0,360 \text{ cm}^2$ et séparées par une distance ℓ .

Pour considérer le volume du milieu réactionnel constant, on ajoute 300 mL d'eau. On obtient le tableau de mesures suivant :

V_{b} (mL)	2	4	6	8	10	12	14	16
$\sigma (\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1})$	4,63	4,50	4,39	4,32	4,30	5,62	6,70	8,00

◆ Ecrire l'équation de la réaction de l'hydroxyde de sodium sur le chlorure d'ammonium. Donner la représentation graphique de $\sigma = f(V_{\text{b}})$

◆ Déterminer les coordonnées du point d'équivalence ; justifier sommairement cette détermination.

En déduire la concentration en ions ammonium puis la concentration massique en chlorure d'ammonium de la solution initiale.

3. On donne les conductivités molaires ioniques suivantes, à 25 °C :

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

a) Exprimer puis calculer la conductivité du milieu réactionnel à l'équivalence. Cette valeur est-elle en accord avec la valeur expérimentale ?

b) Quelle est la nature du courant électrique qui alimente la cellule conductimétrique ?

Justifier brièvement la réponse.

Corrigé (exercice 4)



b) La constante d'acidité K_A du couple s'écrit :
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (\text{A})$$

c) Les autres équations vérifiées par les concentrations des espèces en solution sont :

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (\text{B})$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = C \quad (\text{C})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e \quad (\text{D})$$

Si la concentration de la solution n'est pas trop faible, on peut admettre l'inégalité $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$. La relation (B) se traduit, aussitôt par : $[\text{NH}_4^+] \cong [\text{OH}^-]$ puis, compte tenu de la relation (D)

par : $[\text{NH}_4^+] \cong \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ (1)

Si la base est suffisamment faible, l'espèce majoritaire, en solution, est l'ammoniac ($[\text{NH}_3] \gg [\text{NH}_4^+]$) et la relation (C) se traduit par : $[\text{NH}_3] \cong C$ (2)

La relation (A), avec les relations (1) et (2) donne : $K_A \cong \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C}{K_e}$ et l'on en tire la relation proposée dans

l'énoncé : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_A + \log C)$

Les deux conditions sont indiquées précédemment :

- ◆ la base est suffisamment faible
- ◆ la concentration de la solution n'est pas trop faible

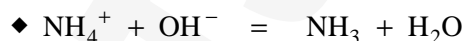
Application numérique : $\text{pH} \cong 11,0$

Remarque : Vérification, a posteriori, de la validité des hypothèses.

- $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] \cong 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; l'inégalité $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ est vérifiée.
- On déduit de ce qui précède et de la relation (B) : $[\text{NH}_4^+] \cong [\text{OH}^-]$, ce qui entraîne, grâce à la relation (C) : $[\text{NH}_3] \cong 49 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; l'inégalité $[\text{NH}_3] \gg [\text{NH}_4^+]$ est vérifiée.

2. a) On peut envisager ce dosage acido-basique d'un acide faible (NH_4^+) par une base forte (OH^-) même si la mesure des pH élevés pose parfois des problèmes.

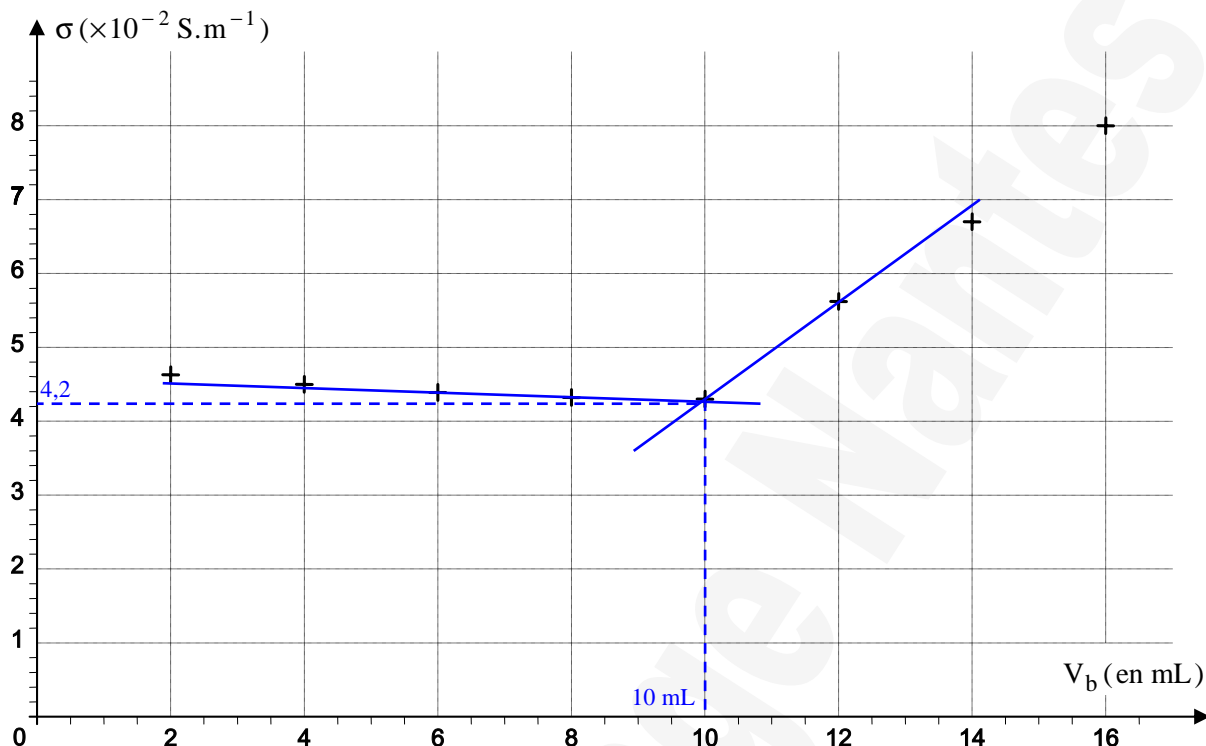
b)



Le graphe $\sigma = f(V_b)$ est en fin d'énoncé.

◆ Les ions ammonium disparaissent du milieu réactionnel et sont « remplacés » par une même quantité d'ions sodium mais de plus faible conductivité ionique. Les produits formés ne sont pas ioniques ; la conductivité du milieu chute donc légèrement pendant le dosage. Le minimum de conductivité correspond à l'équivalence, les réactifs ayant alors entièrement disparu.

Coordonnées du point d'équivalence : $V_{eq} \cong 10 \text{ mL}$ et $\sigma_{eq} \cong 4,2 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$



A l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde ajoutés est égale à la quantité d'ions ammonium présents initialement : $[\text{NH}_4^+]_i \times 10,0 \text{ mL} = C_b \times V_{eq}$ (en mL) soit :

$$[\text{NH}_4^+]_i = \frac{C_b \times V_{eq}}{10,0 \text{ mL}} \quad ; \quad [\text{NH}_4^+]_i \cong 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans la solution de chlorure d'ammonium, de concentration molaire C , on a :

$$[\text{NH}_4^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = C \text{ avec : } \frac{C_{\text{massique}}}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = C ; \text{ on en déduit : } C_{\text{massique}} = M(\text{NH}_4\text{Cl}) \times C$$

$$C_{\text{massique}} \cong 5,35 \text{ g.L}^{-1}$$

3. a) A l'équivalence, les principaux ions qui se trouvent dans le milieu réactionnel sont les ions sodium apportés par la solution de soude, les ions chlorure initialement présents dans la solution de chlorure d'ammonium. Les ions hydroxyde et les ions oxonium sont en quantité négligeable. On a : $[\text{Na}^+]_{eq} \cong [\text{Cl}^-]_{eq}$

puisque le milieu est électriquement neutre avec : $[\text{Cl}^-]_{eq} = \frac{[\text{Cl}^-]_i \times 10,0 \text{ mL}}{320 \text{ mL}}$ soit :

$$[\text{Cl}^-]_{eq} \cong 3,13 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \sigma_{eq} \cong [\text{Cl}^-]_{eq} \{ \lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} \} \quad ; \quad \sigma_{eq} \cong 3,94 \times 10^{-2} \text{ mS.m}^{-1}$$

L'ordre de grandeur trouvé est en accord avec la valeur expérimentale. Toutefois, l'écart relatif entre les deux valeurs est de l'ordre de 7 %.

b) La cellule conductimétrique est parcourue par un courant alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes.