

**Exercice 1 (4 points)**

Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$.

Un détartrant pour cafetière vendu en sachets dans le commerce, se présente sous la forme d'une poudre blanche à base d'acide sulfamique. Cet acide, de formule $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, sera considéré comme un monoacide fort que l'on notera **AH**.

On souhaite déterminer, lors d'une séance de travaux pratiques, le pourcentage d'acide sulfamique présent dans ce détartrant. Pour cela, on prépare un volume $V = 250 \text{ mL}$ de solution aqueuse (S_a) en dissolvant une masse $m = 1,50 \text{ g}$ de ce détartrant dans l'eau distillée, puis on dose un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de cette solution par une solution aqueuse (S_b) d'hydroxyde de sodium NaOH , de concentration molaire $C_b = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré approprié. L'équivalence est obtenue lorsqu'on ajoute un volume $V_{bE} = 15 \text{ mL}$ de la solution (S_b).

Le dispositif expérimental utilisé dans ce dosage est schématisé sur la **figure 1 de la page 5/6** (à rendre avec la copie).

- 1- Compléter l'annotation de la **figure 1 de la page 5/6**.
- 2- Ecrire l'équation de la réaction du dosage effectué, et montrer qu'elle est totale.
- 3- **a-** Déterminer la concentration molaire C_a , en acide sulfamique, de la solution (S_a).
b- Calculer la masse m_a d'acide sulfamique contenu dans la masse m de détartrant.
On donne : masse molaire de l'acide sulfamique $M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$.
c- En déduire le pourcentage massique d'acide sulfamique dans le détartrant.
- 4- Indiquer, en se référant au tableau ci-dessous, l'indicateur coloré approprié à ce dosage. Justifier.

| Indicateur coloré | Zone de virage |
|---------------------|----------------|
| Hélianthine | 3,2 – 4,4 |
| Bleu de bromothymol | 6,0 – 7,6 |
| Phénolphtaléine | 8,2 – 10,0 |

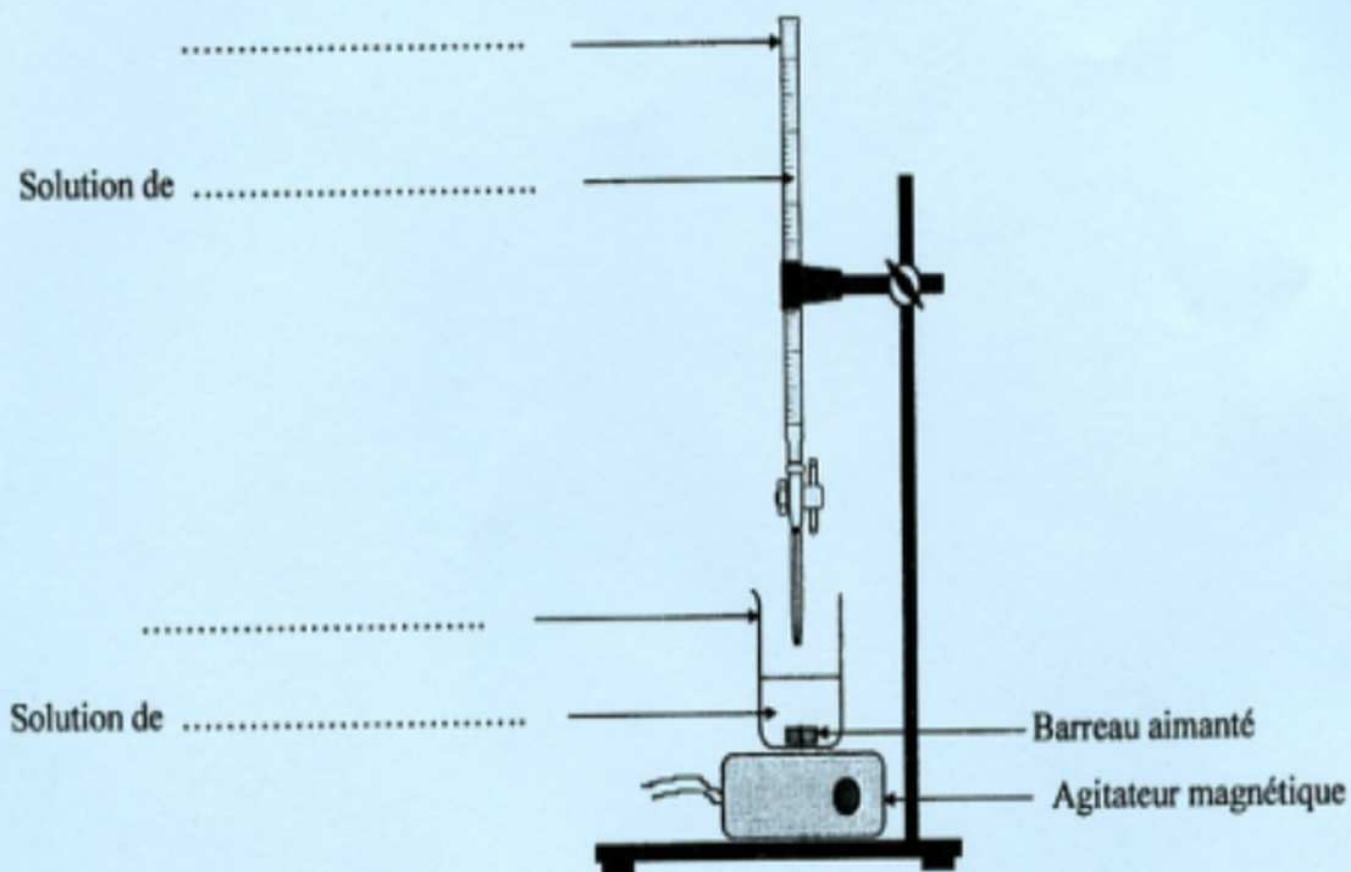


figure 1

**Exercice 1 : (3,75 points)**

Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.
On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

Une monobase est considérée comme faiblement ionisée dans l'eau si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est inférieur à $5 \cdot 10^{-2}$.

On dispose de trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) respectivement de monobases B_1 , B_2 et B_3 de même concentration molaire $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure, dans un ordre quelconque, du pH de ces solutions a donné les valeurs: 13,0 ; 10,8 et 11,1.

Sachant que les trois bases sont classées par ordre croissant de basicité comme indiqué ci-dessous :



- 1) a- En justifiant la réponse, attribuer à chaque solution le pH correspondant.
b- Montrer que les bases B_1 et B_2 sont faibles, alors que la base B_3 est forte.
c- Justifier que les bases B_1 et B_2 sont faiblement ionisées dans l'eau.
- 2) Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'une monobase B faible et faiblement ionisée en fonction du $\text{p}K_b$ du couple BH^+/B correspondant, du $\text{p}K_e$ et de la concentration molaire initiale C de la base étudiée.

- 3) Pour différentes valeurs de la concentration molaire C (variant de 10^{-2} à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) des solutions relatives aux trois monobases précédentes B_1 , B_2 et B_3 , on mesure séparément le pH correspondant, puis on représente à chaque fois la courbe pH en fonction de $(-\log C)$. On obtient alors les courbes (e) , (e') et (e'') de la figure 1.

a- En justifiant la réponse, attribuer chaque courbe à la base correspondante.

b- En exploitant les courbes de la figure 1, déterminer :

b₁- les valeurs des constantes $\text{p}K_{b1}$ et $\text{p}K_{b2}$ respectivement des couples $\text{B}_1\text{H}^+/\text{B}_1$ et $\text{B}_2\text{H}^+/\text{B}_2$;

b₂- les valeurs des concentrations molaires C'_1 et C'_2 respectivement des solutions (S'_1) et (S'_2), correspondant aux bases B_1 et B_2 , ayant le même pH de valeur 10,6.

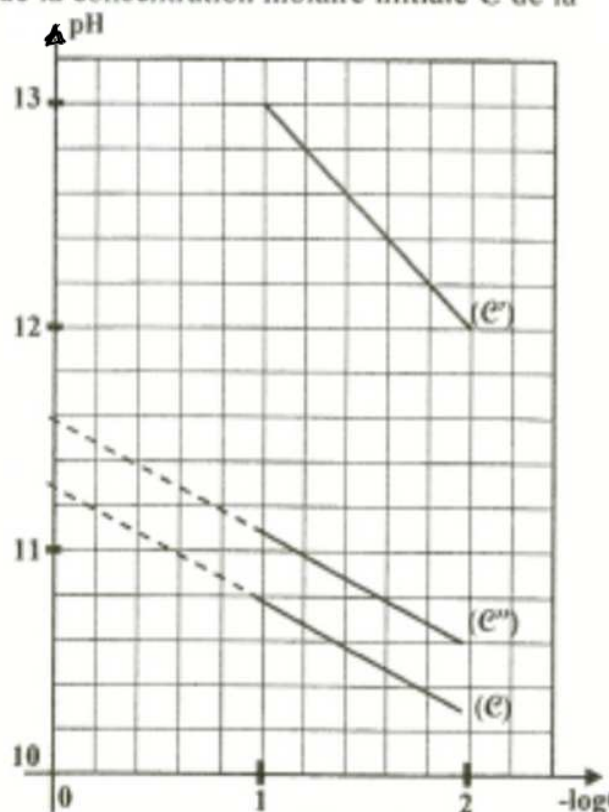
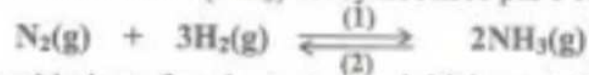


Figure 1



Exercice 1 (3,25 points)

La réaction de synthèse de l'ammoniac (NH_3) est symbolisée par l'équation :



Considérons un système chimique fermé, contenant initialement 1 mol de diazote (N_2) et 3 mol de dihydrogène (H_2).

- 1- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.
- 2- Sous une pression P_1 et à une température Θ_1 , la quantité de dihydrogène restante à l'équilibre est : $n(\text{H}_2) = 1,8 \text{ mol}$.
 - a- Déterminer la composition molaire du système à l'équilibre.
 - b- Calculer le taux d'avancement final τ_R de la réaction de synthèse de l'ammoniac.
- 3- Sous la même pression P_1 , mais à une température $\Theta_2 > \Theta_1$, le taux d'avancement final de la réaction de synthèse de l'ammoniac est $\tau_R = 0,36$.
 - a- La synthèse de l'ammoniac est-elle favorisée par une élévation de la température ?
 - b- Préciser, en le justifiant, si la réaction de synthèse de l'ammoniac est exothermique ou endothermique.
- 4- Le système est maintenu à la température Θ_1 . Pour favoriser la synthèse de l'ammoniac, faut-il augmenter ou diminuer la pression ? Justifier.

Exercice 2 (3,75 points)

Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$.

Sur l'étiquette d'une bouteille de vinaigre commercial on lit, entre autres renseignements, «vinaigre à 8°». Cela signifie que 100 g de ce vinaigre renferment 8 g d'acide éthanóique CH_3COOH . On considère que le vinaigre commercial est une solution aqueuse d'acide éthanóique de concentration molaire C_a .

On désire déterminer, au cours d'une séance de TP, le degré d'acidité de ce vinaigre et de le comparer à la valeur indiquée sur l'étiquette. Pour cela, on dose le vinaigre par une solution (S_B) d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

- 1- Le vinaigre commercial étant trop concentré pour être dosé par la solution d'hydroxyde de sodium disponible au laboratoire, on le dilue alors 100 fois. On obtient ainsi une solution diluée (S_1) d'acide éthanóique de concentration C_1 .

Choisir dans la liste ci-dessous, la verrerie la plus appropriée pour préparer 1 L de solution (S_1).

- Fiole jaugée : 1 L
- Erlenmeyer : 1 L
- Eprouvettes graduées : 10 mL ; 20 mL
- Pipettes jaugées : 10 mL ; 20 mL

- 2- On prélève un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de la solution (S_1) que l'on dose avec la solution (S_B), en présence d'un indicateur coloré approprié : la phénolphtaléine (zone de virage : 8,2 - 10,0). L'équivalence acido-basique est obtenue lorsque le volume de la solution (S_B) d'hydroxyde de sodium versé est égal à $V_{BE} = 13,5 \text{ mL}$.

- a- La solution obtenue à l'équivalence est-elle acide, basique ou neutre ? Justifier.
- b- En déduire la nature (fort ou faible) de l'acide éthanóique. Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau.



- e- Ecrire l'équation chimique de la réaction du dosage effectué, et montrer qu'elle est totale.
- d- Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution (S_1). En déduire la valeur de C_0 .
- e- Calculer le degré d'acidité du vinaigre. Le résultat est-il en accord avec l'indication de l'étiquette ?

Données :

- masse volumique du vinaigre : $\rho = 1,01 \text{ kg.L}^{-1}$
- masse molaire de l'acide éthanoïque : $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$
- constante d'acidité du couple (acide éthanoïque / ion éthanoate) : $K_a = 1,58.10^{-5}$.

Exercice 1 (4,5 points)

A une température θ donnée, on mélange dans un bécher, à l'instant $t = 0$, un volume $V_1 = 150 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire C_1 avec un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) de concentration molaire C_2 . La réaction d'oxydation des ions I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$, qui se produit dans ce mélange homogénéisé, est lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



Par une méthode expérimentale appropriée, on suit :

- l'évolution au cours du temps de l'avancement x de la réaction qui se produit dans le mélange. On obtient la courbe $x = f(t)$ de la figure 1 ;
- l'évolution au cours du temps de la quantité de matière $n(I^-)$ d'ions I^- dans le mélange. On obtient la courbe $n(I^-) = g(t)$ de la figure 2.

1) Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction étudiée. On notera n_{01} et n_{02} les nombres de moles, respectivement, des ions I^- et des ions $S_2O_8^{2-}$ dans le mélange à $t = 0$.

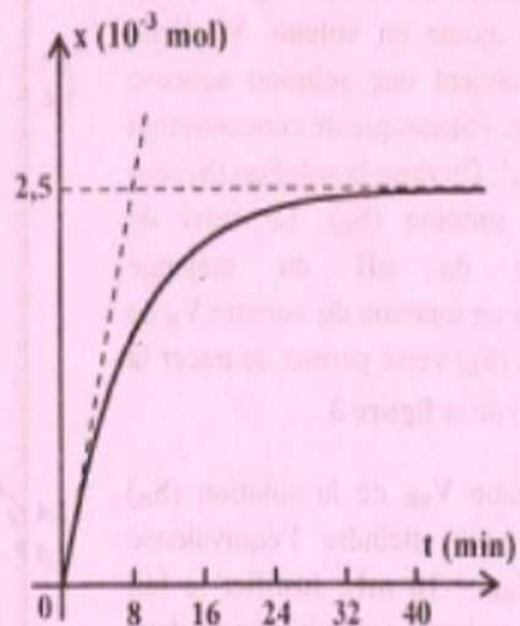


Figure 1



- 2) a- En exploitant les deux courbes :
- déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction ;
 - justifier que I^- n'est pas le réactif limitant.
- b- Déduire les valeurs de n_{01} et n_{02} .
- 3) Déduire les valeurs des concentrations C_1 et C_2 .
- 4) Déterminer la valeur v_0 de la vitesse instantanée de la réaction à $t = 0$.
- 5) On reprend l'expérience précédente en modifiant uniquement la concentration de la solution (S_2) qui devient C'_2 , de façon que le mélange à $t = 0$ soit réalisé dans les proportions stœchiométriques.
- a- Déterminer la valeur de C'_2 .
- b- Préciser, en le justifiant, si la nouvelle valeur v'_0 de la vitesse instantanée de la réaction à $t = 0$, est supérieure, inférieure ou égale à v_0 .

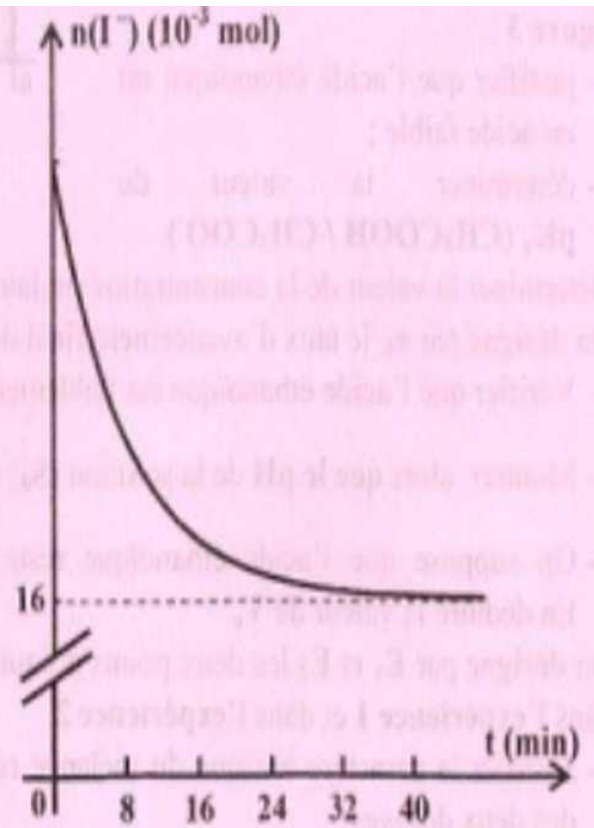


Figure 2