

DEVOIR SURVEILLÉ n°3
Samedi 12 novembre 2022 – Durée 4h

L'utilisation des calculatrices est autorisée. Toute réponse non justifiée ne sera pas considérée.

Quelques remarques concernant la présentation :

- *Laisser une marge sur la gauche de votre copie (si vos copies n'en possèdent pas déjà)*
- *Numéroter vos copies*
- *Encadrer ou souligner vos résultats.*

Problème I

Données

1- Couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$: pK_A voir partie A

2- Conductivité molaire (valeur limite) en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

NH_4^+ : $\lambda = 7,3$; Cl^- : $\lambda = 7,6$; Na^+ : $\lambda = 5$; OH^- : $\lambda = 20$; H_3O^+ : $\lambda = 35$

On rappelle que la conductivité σ d'une solution a pour expression : $\sigma = \sum_i c_i \lambda_i$ où c_i est la concentration de l'ion $\text{B}_i^{\pm z_i}$ et λ_i sa conductivité molaire.

A- Mesure de la constante K_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

1- On réalise à 25°C une solution S_1 en dissolvant $6 \cdot 10^{-5}$ mole d'ammoniac NH_3 dans un litre d'eau. La conductivité de la solution vaut $\sigma_1 = 6,75 \cdot 10^{-1} \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

1a- Recenser les différentes espèces ioniques présentes dans la solution en précisant leur origine et exprimer σ_1 en fonction de leur concentration.

1b- En effectuant une approximation que l'on justifiera, calculer la concentration en ions NH_4^+ dans la solution et la constante d'acidité K_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

Pour la suite du problème, on prendra pour le couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ $pK_A = 9,2$.

2- Tracer le diagramme de prédominance des espèces associées au couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

B- Dosage d'une solution d'ammoniac

1- Le pH d'une solution aqueuse S_2 obtenue en dissolvant 0,1 mol d'ammoniac (NH_3) dans un litre d'eau est égal à 11,1. Quelle réaction impose ce pH ? Retrouver cette valeur.

2- On ajoute à 10 mL de la solution S_2 précédente de l'acide chlorhydrique (HCl) $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume d'acide versé, v_a est compris entre 0 et 20 mL.

2a- Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

2b- Montrer que la réaction est quasiment totale.

2c- Effectuer un bilan réactionnel et exprimer les concentrations en espèces majoritaires présentes dans la solution en fonction de v_a .

On examinera les cas * $0 < v_a < 10 \text{ mL}$ $v_a = 10 \text{ mL}$ * $10 \text{ mL} < v_a < 20 \text{ mL}$

2d- En déduire l'expression du pH en fonction de v_a pour : * $0 < v_a < 10 \text{ mL}$ * $10 \text{ mL} < v_a < 20 \text{ mL}$

2e- La courbe $\text{pH} = f(v_a)$ est donnée sur le graphique I-1. Vérifier la compatibilité avec les résultats obtenus question 2-d. Examiner en particulier les cas $v_a = 0 \text{ mL}$, 5 mL , 10 mL et 20 mL .

3- On dispose d'un indicateur coloré, le rouge de méthyle dont le pK_{Ai} du couple correspondant HIn/In^- vaut 5,2.

Le changement de couleur a lieu lorsque la valeur du rapport $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$ des concentrations en

formes acide et basique de l'indicateur passe de 10 à 0,1.

Sur quel intervalle de pH le virage de cet indicateur se produit-il ? Cet indicateur convient-il au dosage effectué ? Le justifier.

4- On dose 10 mL d'une solution S_3 d'ammoniac de concentration inconnue par une solution d'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductivité de la solution au fur et à mesure de l'addition d'acide chlorhydrique. On désigne par v_0 , le volume initial d'ammoniac utilisé, par v_a le volume d'acide versé.

La courbe représentée figure I-2 - donne $\sigma^* = \sigma(v_0 + v_a)$ en fonction de v_a .

4a- Justifier **sans calculs** (simplement en raisonnant sur l'évolution des concentrations des différentes espèces ioniques) l'allure de la courbe obtenue.

4b- En déduire la concentration initiale de la solution d'ammoniac.

C- Réalisation d'une solution tampon

On réalise une solution S_4 en dissolvant dans un litre d'eau 0,1 mole d'ammoniac NH_3 et 0,1 mole de chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-).

1- Quelles sont les concentrations en espèces chimiques majoritairement présentes dans la solution ? En déduire la valeur du pH de cette solution.

2- On ajoute à 100 mL de la solution S_4 , sans variation de volume, 10^{-3} mole d'acide chlorhydrique.

2a- Comment sont modifiées les concentrations précédemment calculées ?

2b- En déduire la variation de pH accompagnant l'addition d'acide chlorhydrique.

2c- Quelle aurait été la variation de pH associée à l'addition de 10^{-3} mole d'acide chlorhydrique à 100 mL d'eau pure ? Conclure.

3- On ajoute à 100 mL de la solution S_4 , sans variation de volume, 10^{-3} mole de soude (NaOH). Reprendre les questions a, b et c de la partie III2-

4- On ajoute à 100 mL de la solution S_4 100 mL d'eau. Son pH est-il modifié ?

Conclure sur les propriétés de la solution S_4 . Expliquer l'intérêt d'utiliser ce type de solutions dite tampons pour réaliser le calibrage des pH-mètres (ce sont les solutions indiquées $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 4$ ou 10).

Problème III : Entretien d'un chauffe-eau

Un chauffe-eau à accumulation, ou cumulus, est un réservoir en acier muni d'une résistance chauffante, permettant de stocker une grande quantité d'eau chaude pour la consommation quotidienne d'un foyer. Ce stockage présente toutefois deux inconvénients, qui nuisent à l'efficacité énergétique ainsi qu'à la durée de vie de l'appareil : le risque d'entartrage (dépôt de calcaire, notamment sur la résistance chauffante), et le risque de corrosion de la cuve en acier. Nous nous intéressons ici au problème de l'entartrage.

Données :

produit de solubilité du carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ à 298 K : $K_s = 10^{-8,4}$

On note K_{a1} la constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} / \text{HCO}_{3(aq)}^-$ et K_{a2} celle du couple

$\text{HCO}_{3(aq)}^- / \text{CO}_{3(aq)}^{2-}$

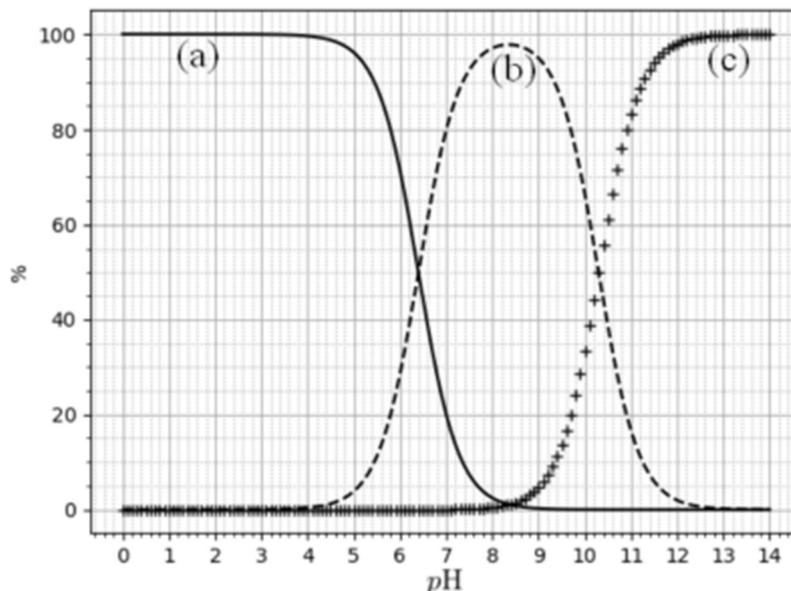
L'eau contient de nombreux ions dissous, parmi lesquels figurent les ions calcium, en partie responsables de la formation de tartre. Le contact direct de la résistance chauffante avec l'eau favorise la formation de tartre, qui se dépose sur la résistance et altère sa performance. Le tartre est un précipité blanc essentiellement constitué de carbonate de calcium (ou calcaire), qui est un solide ionique de formule $\text{CaCO}_{3(s)}$.

1- Donner la formule des deux ions qui constituent le carbonate de calcium.

2- L'ion carbonate est une dibase. Rappeler ce que cela signifie.

On fournit le diagramme de distribution des trois espèces figurant dans ces couples en fonction du pH:

3- Attribuer chaque courbe (a), (b) et (c) aux différentes espèces mentionnées dans les couples



acido-basiques précédents.

4- Déterminer grâce à ce diagramme les valeurs de $\text{p}K_{a1}$ et de $\text{p}K_{a2}$.

5- Retrouver l'équation théorique de la courbe $\%(c) = f(\text{pH})$. Comment cette équation peut-elle se simplifier pour un domaine de $\text{pH} > 9$?

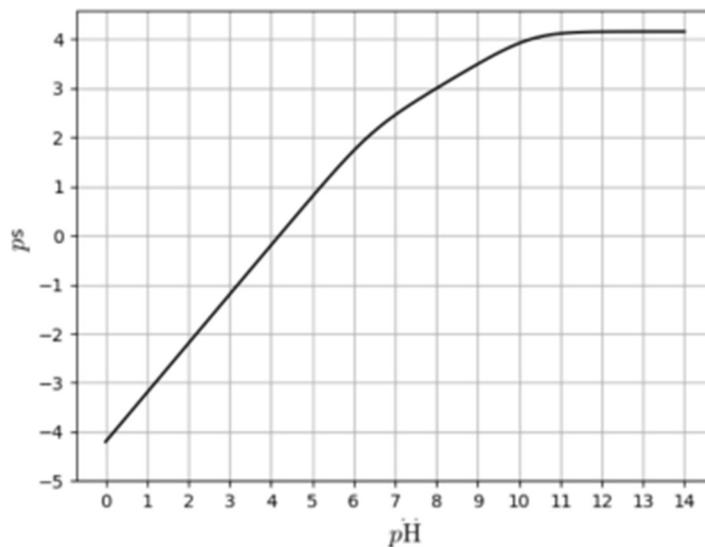
On s'intéresse à la solubilité s du carbonate de calcium dans l'eau.

6- Écrire l'équation de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau à $\text{pH} = 13$ (cette équation a pour constante d'équilibre K_s) En déduire la solubilité du carbonate de calcium à ce pH .

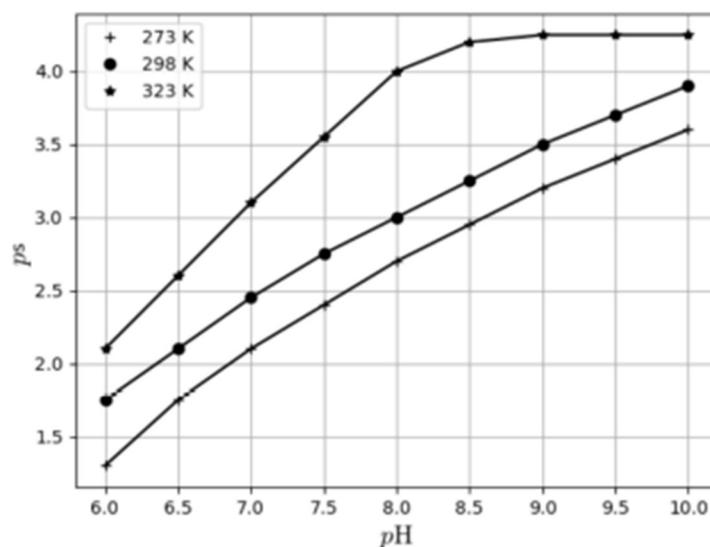
7- Lorsque le pH de l'eau est compris entre 7,4 et 9,3, quelle espèce acido-basique est majoritaire parmi les espèces du diagramme de distribution ? Si on néglige la concentration des deux autres espèces, quelle est alors l'équation de dissolution pertinente pour le calcaire ? Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

8- En déduire l'expression de $\text{ps} = -\log\left(\frac{s}{c^\circ}\right) = f(\text{pH})$ pour $7,4 < \text{pH} < 9,3$.

On fournit le graphe complet $\text{ps} = f(\text{pH})$ à $T = 298 \text{ K}$:



On fournit également le graphe $\text{ps} = f(\text{pH})$ à différentes températures, zoomé dans la zone de pH qu'on peut rencontrer dans un chauffe-eau :



- 9-** Dans la cuve d'un chauffe-eau, comment évolue le dépôt de calcaire lorsque le pH augmente ? Pour nettoyer le dépôt de calcaire sur la résistance électrique d'un chauffe-eau, faut-il utiliser une solution acide ou basique ? Justifier.
- 10-** On considère une résistance entartrée, recouverte d'un dépôt de 0,200 mol de calcaire. On plonge cette résistance dans un volume $V = 1,00$ L de solution d'acide chlorhydrique molaire (concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Écrire la réaction qui se produit et montrer que celle-ci entraînera la disparition totale du calcaire de la résistance.
- 11-** Que peut-on dire de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution écrite à la question 7- lorsque la température augmente ?
- 12-** Pourquoi un chauffe-eau s'entarte-t-il bien davantage qu'une simple citerne conservant de l'eau potable ?

Problème IV

Un bac électrolytique est constitué d'une cuve parallélépipédique de longueur L et de deux électrodes carrées de surface S . Cette cuve contient de l'eau dans laquelle on a dissout une masse m de chlorure de sodium. La cuve est parcourue par un courant d'intensité I .

Données :

Masse molaire $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

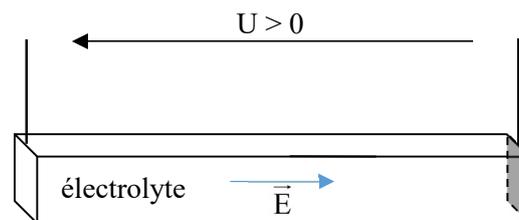
Charge élémentaire $e = 1,9 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$L = 25 \text{ cm}$ $S = 0,01 \text{ m}^2$ $m = 20 \text{ g}$ $I = 1 \text{ A}$ $\tau = \frac{v_{\text{Na}^+}}{v_{\text{Cl}^-}} = 0,68$

- 1- Calculer les densités de charges positives et négatives mobiles dans la solution (on donnera le résultat en nombre d'ions par m^3). On ne prend pas en compte les ions produits par autoprotolyse de l'eau

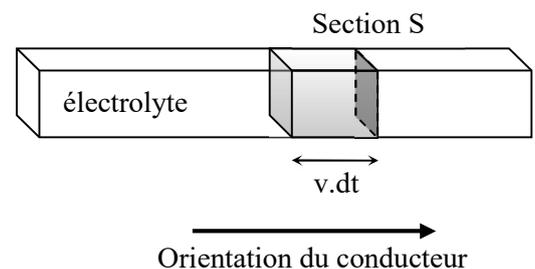
Lorsqu'une tension $U > 0$ est appliquée entre les deux électrodes, il apparaît un champ électrique

$$\vec{E} = \frac{U}{L} \vec{e}_x \text{ et les ions de charges } q \text{ subissent une force } \vec{F} = q\vec{E}$$



- 2- Indiquer qualitativement comment vont se déplacer les ions. Rappeler la définition de l'intensité du courant électrique. Les contributions des anions et des cations à l'intensité totale seront-elles de même signe ou de signe opposée ?

- 3- Expliquer que les ions Na^+ (par exemple) qui traversent une section S du conducteur (ici la solution électrolytique) entre t et $t + dt$ sont situés à l'instant t dans le volume grisé.



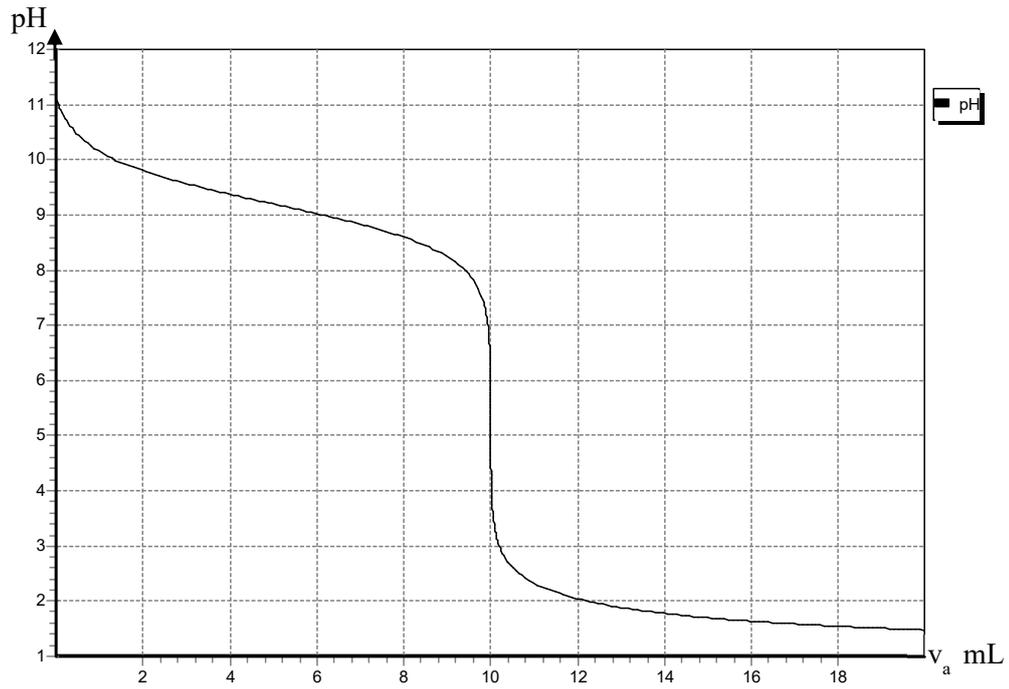
- 4- Si on suppose que les deux ions se déplacent à la même vitesse, déterminer leur vitesse commune lorsque l'intensité détectée est $I = 1 \text{ A}$.

- 5- On considère ici deux vitesses différentes. On mesure en pratique le rapport τ (cf valeurs numériques données dans la présentation du problème) entre la vitesse des ions sodium et celle des ions chlorure, ces derniers étant plus mobiles. Déterminer les vitesses de porteurs de charge lorsque l'intensité détectée est $I = 1 \text{ A}$.

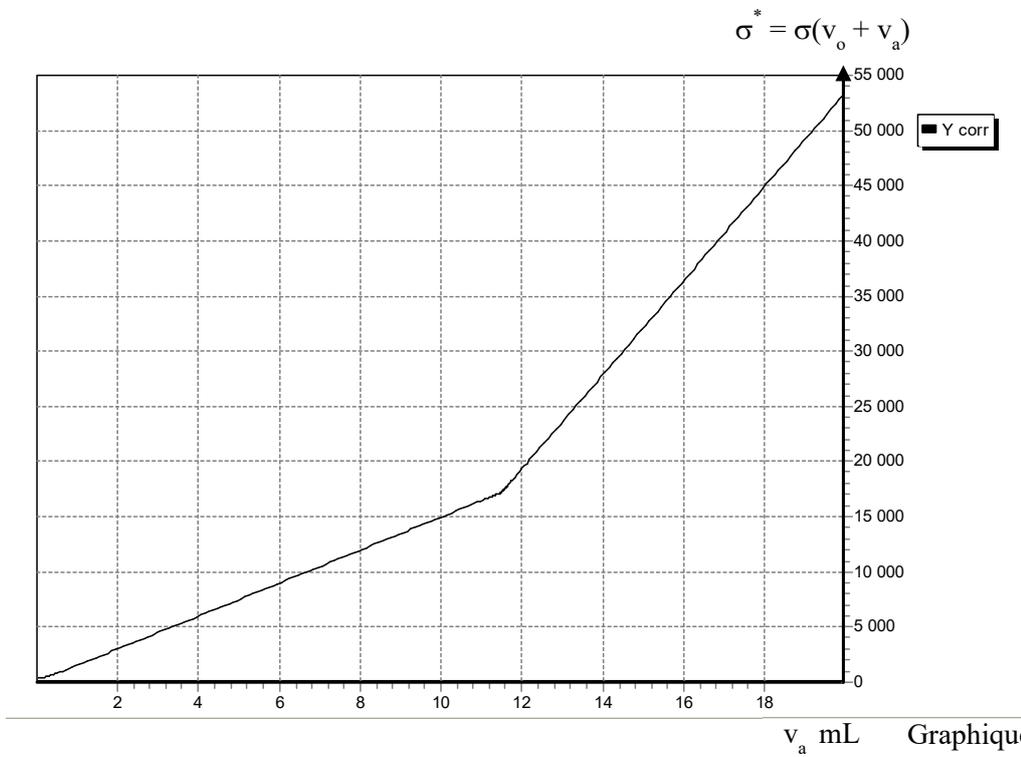
- 6- Quels phénomènes observe-t-on en appliquant une tension continue à ce bac électrolytique ? Pour l'éviter, on applique un courant sinusoïdal au bac électrolytique.

- 7- Jusqu'à quelle fréquence peut-on monter sans sortir du cadre de l'ARQS ?

Problème I

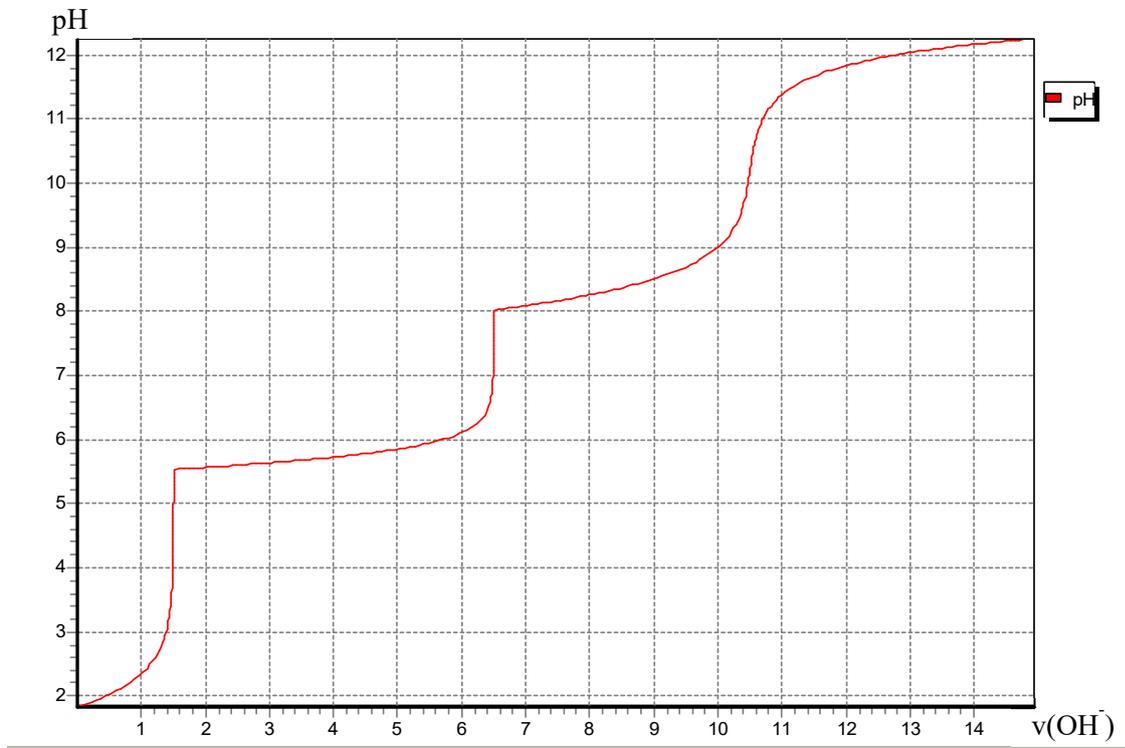


Graphique I-1



Graphique I-2

Problème II



Graphique 3