

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte trois pages numérotées de 1 à 3. L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Exercice I: solution tampon (7 points)

Un flacon contient des cristaux solides de chlorure d'ammonium: NH_4Cl .

Données : on dispose du matériel suivant :-flacon contenant des cristaux de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ pur ;

- balance de précision, verre de montre, spatule, entonnoir, agitateur magnétique ;
- béchers : 100,200 et 500 mL ;
- éprouvettes graduées :100, 200, et 500 mL.
- pipettes jaugées : 10 et 20 mL.
- l'étude est effectuée à 25 °C.
- $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$; $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$; $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$.
- $M(\text{NH}_4\text{Cl})=53,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1- Préparation d'une solution de chlorure d'ammonium.

On veut préparer 500 mL d'une solution (B) de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C= 0.10 \text{ mol/L}$

- 1-1- Décrire, brièvement le mode de préparation de la solution (B) tout en précisant les matériels nécessaires de la liste données précédemment.
- 1-2- Écrire l'équation de la réaction de l'ion ammonium (NH_4^+) avec l'eau. prouver si cette réaction est totale ou non.

2- Préparation d'une solution tampon.

On mélange 60 mL de la solution (A) NH_3 de concentration 0,1 mol/L et 40 mL de NH_4Cl on obtient une solution qu'on note (S)

- 2-1- Placer sur un axe de pK_a les couples acide/base intervenant dans ce mélange. Indiquer les espèces majoritaires introduites dans ce mélange.
- 2-2- Écrire l'équation de la réaction prépondérante (la plus avancée).
- 2-3- Déterminer le pH de la solution (S).
- 2-4- On ajoute $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de HCl à la solution (S) sans variation notable de volume.
 - 2-4-1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu considérée comme totale.
 - 2-4-2- Déterminer la nouvelle valeur de pH. Conclure.
 - 2-4-3- Donner deux autres caractéristiques de la solution (S).

Exercice II : acide faible/base faible (6,5 points)

À un litre d'une solution d'acide méthanoïque HCOOH de concentration $C_a=5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et de $\text{pH}=3$. On ajoute sans variation sensible de volume de méthylamine CH_3NH_2 de concentration $C_b=8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de $\text{pH} = 11$.

- 1- CH_3COOH et CH_3NH_2 s'agit d'un acide faible et d'une base faible dans l'eau, justifier.
- 2- Écrire les équations bilans de cet acide et de cette base avec l'eau et préciser les couples acide/base.
- 3- Calculer le degré de dissociation d'acides dans la solution.
- 4- pK_a du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2 = 10.7$ et $\text{pK}_a \text{ HCOOH}/\text{HCOO}^- = 3.8$.
Montrer qu'une réaction acido-basique et totale quantitative a eu lieu dans la solution obtenue du mélange de 2 couples, et déterminer la composition du mélange obtenue et les espèces majoritaires ; déduire pH de la solution.
- 5- Tracer sur un axe de pK_a tous les couples possibles.
- 6- Écrire l'équation de la réaction la moins favorisée dans le système obtenu.
- 7- Calculer la constante K_r d'une réaction très limitée et écrire l'équation bilan.

Exercice III : Dosage de la vitamine C ou acide ascorbique (6,5 points)

La vitamine C ou l'acide ascorbique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ est vendue en pharmacie sous forme de comprimés on cherche à retrouver dans cet exercice les valeurs de la masse m de vitamine C dans un comprimé et du pK_a du couple acide/base correspondant.

Données à 25°C : masse molaire de l'acide ascorbique : $176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{pK}_a=4$

Masse de l'acide ascorbique dans un comprimé : 500 mg d'après le fabricant.

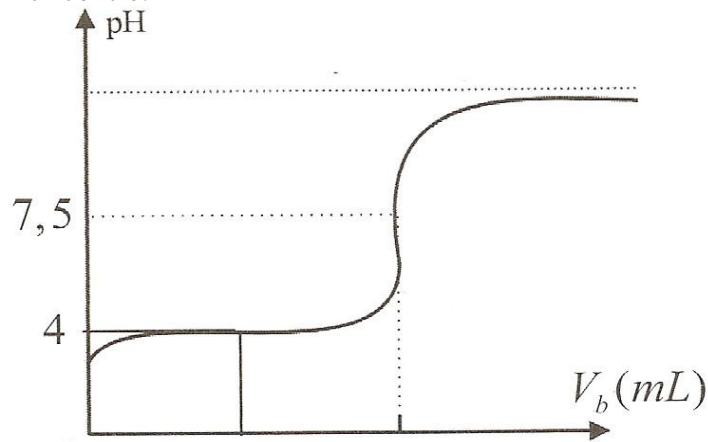
Concentration de la soude utilisée : $C_b= 0.02 \text{ mol/L}$.

Indicateur	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 - 6,2	Jaune
Rouge de crésol	Jaune	7,2 - 8,8	Rouge
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune

1- manipulation

Le comprimé écrasé est dissout dans un peu d'eau distillée dans un bécher.

Le contenu du bécher est transvasé dans une fiole jaugée de volume $V=100 \text{ mL}$. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, la solution obtenue est notée S, on prélève un volume $V_a = 10 \text{ ml}$ de la solution S et on le verse dans un bécher et on ajoute 20 mL d'eau distillée. Le dosage pH-métrique par une solution d'hydroxyde de sodium donne les résultats représentés par le graph ci-contre.



Questions :

L'acide ascorbique est représenté par la formule simplifiée HA.

- 1- Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage. Calculer la constante de la réaction et conclure.
- 2- Définir par une phrase l'équivalence de ce dosage.
 - Déduire du graphe les coordonnées du point d'équivalence en précisant la méthode utilisée
 - Quelles sont les espèces chimiques majoritaires à l'équivalence ? justifier le caractère basique à l'équivalence.
 - Déterminer la concentration molaire C_a en acide ascorbique de la solution S.
 - En déduire la masse de vitamine C contenue dans un comprimé. Calculer l'écart relatif avec la valeur indiquée par le fabricant et conclure.
- 3- En utilisant la courbe, déterminer en précisant la méthode le pKa du couple acide/base correspondant à l'acide ascorbique et comparer- le avec le résultat fourni.
- 4- Pourquoi ajoute-t-on de l'eau dans la solution S au moment du dosage ?
Cela a-t-il une influence sur le volume de soude versé à l'équivalence ? Justifier.
- 5- Un élève veut refaire le dosage sans utiliser le pH-mètre. Il réalise un dosage colorimétrique.
 - Quel est le rôle de l'indicateur coloré ?
 - Lequel doit-il choisir parmi ceux proposés ? Justifier ?.

Bonne Chance

Barème

Exercice I :

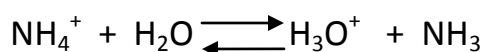
1-1- Pour préparer 500 mL de la solution (B) on a besoin d'une masse

$$m = n.M = C.V.M \text{ (avec } C=n/v)$$

$$m = 0,1 \cdot 500 \cdot 10^{-3} \cdot 53,5 = 2,675 \text{ g}$$

À l'aide de la balance de précision, la spatule et le verre de montre, on pèse 2,675 g de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$. à l'aide de l'entonnoir, on introduit ce solide dans une fiole jaugée de 500 mL, partiellement remplie d'eau distillée. On agite pour faire dissoudre le solide, on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on ferme la fiole et on la renverse plusieurs fois pour homogénéiser

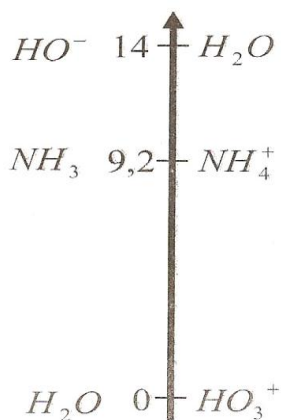
1-2- L'équation de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau est :



$K_R = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = K_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 10^{-9,2} < 10^4$. la réaction est non totale.

2- préparation d'une solution tampon.

2-1- placements des espèces sur un axe de pKa



2-2- la réaction prépondérante a lieu entre l'acide introduit le plus fort (NH_4^+) et la base introduite la plus forte (NH_3).



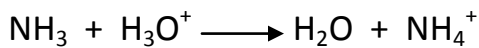
2-3- l'équation précédente montre que les quantités initiales de NH_4^+ et NH_3 ne varient pas. V est le volume total du mélange. D'où :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) =$$

$$\text{pKa} + \log \left(\frac{C_1 \cdot V_A / V}{C_2 \cdot V_B / V} \right) = 9,2 + \log \left(\frac{0,1 \cdot 60}{0,1 \cdot 40} \right) = 9,38$$

2-4-

2-4-1- l'équation de la réaction est :



2-4-2- $n(\text{NH}_3)_{\text{apporté}} = 0,1 \cdot 60 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{apporté}} = 10^{-3} \text{ mol}$. C'est le réactif limitant.

Après la réaction, il reste $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de NH_3

et il y aura dans le milieu ($4 \cdot 10^{-3} + 10^{-3}$) mol de $\text{NH}_4^+ = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de NH_4^+

$$\text{pH} = 9,2 + \log \left(\frac{5 \cdot 10^{-3} / V}{5 \cdot 10^{-3} / V} \right) = 9,2.$$

La variation de pH est trop faible en ajoutant HCl (acide fort) à (S) .donc (S) est une solution tampon.

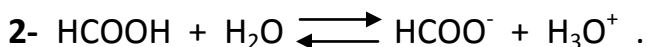
2-4-3- les deux autres caractéristiques sont :

- la variation de pH d'une solution tampon est faible si on ajoute une quantité modérée d'une base forte.
- -a variation de pH d'une solution tampon est faible par dilution.

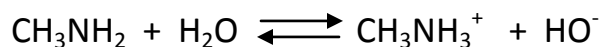
Exercice II :

1- $\text{pH} = -\log C_a = -\log (5 \cdot 10^{-2}) = 1,5 < 3$ car $\text{pH} > -\log C_a$ il s'agit d'un acide faible.

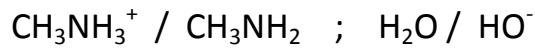
De même $\text{pH} = 14 + \log C_b = 14 - 1,09 = 12,91 > 11$, il s'agit d'une base faible.



Les couples sont : $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$; $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$



les couples sont :



3- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{provenant ou formée}} = [\text{HCOOH}]_{\text{réagi}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$\alpha = ([\text{HCOOH}]_{\text{réagi}} / [\text{HCOOH}]_{\text{initiale}}) \cdot 100 = 10^{-3} / 5,0 \cdot 10^{-2} = 2 \%$$

4- $K_r = [\text{HCOO}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+] / [\text{HCOOH}][\text{CH}_3\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1}/K_{a2} = 10^{10,7-3,8} = 10^{6,9} > 10^4$, c'est une réaction totale quantitative.



t=0	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0	0
-----	-------------------	-------------------	---	---

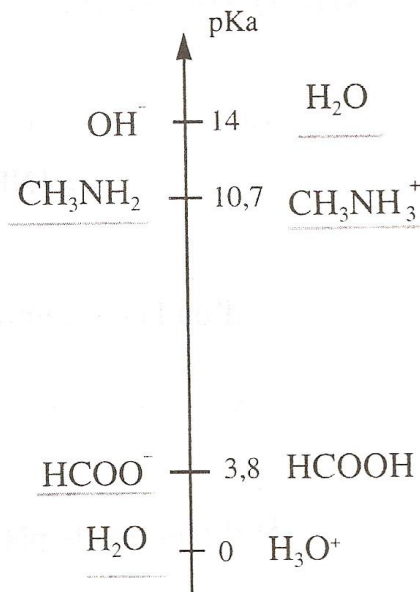
à l'équilibre	$8 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$	0	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
---------------	-------------------------------------	---	-------------------	-------------------

car HCOOH est un réactif limitant.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{CH}_3\text{NH}_2] / [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = 10,7 + \log 3 \cdot 10^{-2} / 5 \cdot 10^{-2} = 10,7 - 0,22 = 10,48$$

pH=10,48. les espèces prédominantes majoritaires sont : HCOO^- ; CH_3NH_3^+ ; CH_3NH_2 (restant).

5-

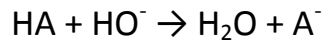


6- la réaction moins favorisée est : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ (autoprotolyse)

7- réaction très limitée: $\text{HCOO}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{NH}_2$
 $K_r = 10^{3,8-10,7} = 10^{-6,9} < 10^4$. très limitée.

Exercice III :

1- l'équation bilan de la réaction de dosage



$$K_r = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{HO}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad , \quad K_r = K_a/K_e$$

$$K_r = 10^{\text{p}K_e - \text{p}K_a} = 10^{14 - 4} = 10^{10}$$

$K_r \gg 10^4$, c'est une réaction totale quantitative.

2- Exploitation des résultats :

Définition de l'équivalence :

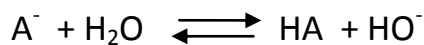
L'équivalence de ce dosage est réalisée quand les réactifs HA et HO^- ont réagi dans les proportions stœchiométriques.

- Les coordonnées du point d'équivalence :

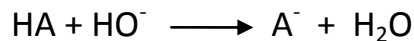
Par la méthode des tangentes parallèles on trouve $V_{\text{BE}} = 14 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 7.5$

- Les espèces chimiques majoritaires à l'équivalence sont :

Na^+ et A^- et H_2O . Or Na^+ est un ion spectateur, donc le caractère basique à l'équivalence est dû à la base faible conjuguée A^- de l'acide ascorbique HA qui réagit suivant une réaction limitée avec l'eau :



- La concentration molaire C_a en acide HA :



$n(\text{HA})$ dans le bécher = $n(\text{HO}^-)$ versée
à l'équivalence.

$$C_a V_a = C_b V_{\text{bE}} \quad , \quad C_b = 0.02 \text{ mol/L} ; V_{\text{bE}} = 14 \text{ mL} ; V_a = 10 \text{ mL} \text{ alors } C_a = 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$
$$C_a = C_b V_{\text{bE}} / V_a = 0,02 \cdot 14 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- La masse de vitamine C contenue dans un comprimé on a:

$$n(\text{HA}) = n(\text{HA}) / M(\text{HA}) \text{, mais } n(\text{HA}) = C_a V_a = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$M = n \cdot M \text{ D'où } m(\text{HA}) = 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 176 = 492,8 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 492,8 \text{ mg}$$

L'écart relatif avec la valeur indiquée par le fabricant est :

$$((500 - 492,8)/500) \cdot 100 = 1,44 \%$$

- On conclut que l'écart relatif est très faible et ainsi la valeur indiquée par le fabricant est correcte.

3- détermination graphique du pKa :



Graphiquement $pK_a = pH$ à la demi-équivalence ou $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ et $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ par suite $pH = pK_a$ sur le graphe le pH correspondant à $V_{BE} / 2 = 7 \text{ mL}$ est égal à 4, donc $pK_a = 4$. On mène la verticale au point $V_{BE} / 2 = 7 \text{ mL}$ qui coupe le graphe au point I_1 de pH et les coordonnées du premier point d'inflexion (7 ml, $pH = pK_a = 4$).

4- influence de l'addition de l'eau sur le dosage:

Au moment du dosage on ajoute de l'eau pour immerger complètement l'électrode du pH-mètre et cela n'a aucun effet sur le dosage puisque le nombre de mol de HA présent ne change pas

5- dosage colorimétrique :

- L'indicateur colore sert à identifier le point d'équivalence.
- On choisit le rouge de cresol car le pHE à l'équivalence se trouve dans la zone de virage de cet indicateur 7,2 – 8,8