

**Examen Chimie**

**Classe : SV**

**Durée : 2h**

*Cette épreuve est composée de trois exercices séparés.*

**Exercice I : Dosage acide fort-Base Forte (5.5points)**

Pour doser une solution (S) d'hydroxyde de Sodium, on a besoin d'une solution d'acide chlorhydrique (S) de concentration  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

(A)- préparation de la solution (S) d'acide chlorhydrique. (2.5points)

On dissout un volume de 30 L de chlorure d'hydrogène gazeux mesuré dans les conditions normales de température et de pression, dans l'eau distillée de telle façon à avoir une solution  $S_0$  de volume 1 L. On dilue 25 fois la solution  $S_0$ . On obtient la solution S d'acide chlorhydrique de concentration C.

1.1- Décrire, en précisant la verrerie utilisée, le mode opératoire pour préparer 500 mL de la solution S à partir de  $S_0$ .

1.2- Déterminer la concentration  $C_0$  de la solution  $S_0$ .

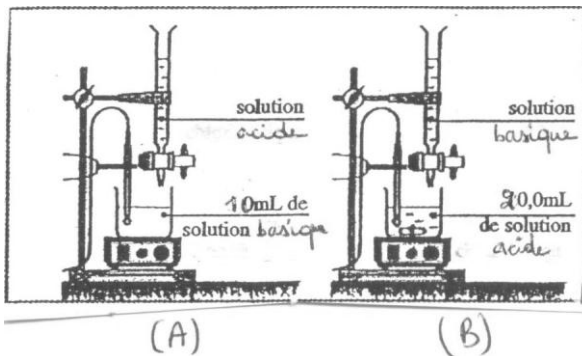
1.3- Déduire que la concentration C, de la solution S, est égale à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

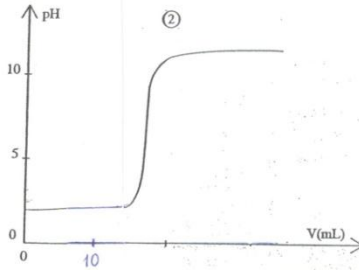
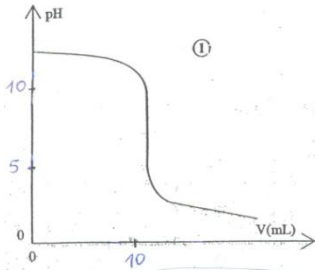
$$V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$$

(B)-Dosage de la solution (S') de NaOH (2 points)

On dose  $V_b=10 \text{ mL}$  de la solution (S') avec une solution d'acide chlorhydrique (S) de concentration  $C= 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On essaie de réaliser le dosage pH-métrique de la solution de deux façons : dispositif A et dispositif B. On obtient les graphes 1 et 2.





1.1) Attribuer à chaque dispositif la courbe obtenue en justifiant la réponse.

1.2) Dans le dispositif A, un volume d'eau est ajouté pour bien immerger l'électrode du pH-mètre. Préciser si l'ajout d'eau affecte le volume versé de la solution acide ( $V_{aE}$ ) et le pH à l'équivalence.

(C)- Exploitation des résultats du dosage : (1point)

L'équivalence est obtenue lorsque l'on a versé un volume  $V_{aE} = 18.3$  mL.

1.1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.

1.2-Déterminer la concentration molaire de la solution ( $S'$ ).

### **Exercice II : Etude cinétique d'une réaction chimique en suivant la pression (8pts)**

L'expérience suivante a pour but de déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le magnésium dont l'équation de la réaction est :  

$$\text{Mg} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$$
 La transformation est supposée totale.

Protocole : Dans un ballon, on introduit un volume  $V=10$  mL d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{Cl}^-$ ) de concentration  $C= 8 \text{ mol.L}^{-1}$ . A l'instant initial on plonge un ruban de magnésium de masse 0,051g. Très rapidement on ferme le ballon avec un bouchon percé qui permet de relier, par un tuyau, le contenu du ballon avec un manomètre. On note régulièrement la valeur de la pression indiquée sur le manomètre.

Données :  $M_{\text{Mg}}$ : 24,3  $\text{g.mol}^{-1}$  ; volume du ballon vide :  $V_0 = 100$  mL ;  $P_{\text{atm}} = 1,1 \cdot 10^5$  Pa ;  
 $T= 293$  K ;  $R= 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

I-Etude théorique de la réaction :

A-Déterminer les quantités de matière de chacun des deux réactifs à l'état initial. (0.5pt)

B-Déterminer la valeur  $x_{\text{max}}$  de l'avancement maximal de la réaction. (1pt)

C-A l'instant initial, la pression dans le ballon est égale à la pression atmosphérique  $P_{\text{atm}}$ .

Au fur et à mesure de la production de gaz, la pression va augmenter. Son expression

générale est  $P = P_{\text{atm}} + P(\text{H}_2)$ ,

ou  $P(\text{H}_2)$  est la pression du dihydrogène occupant tout le volume disponible dans le ballon.

1-Donner l'expression de la quantité de matière de dihydrogène produit en fonction de l'avancement  $x$ .

2-En déduire l'expression de l'avancement  $x$  en fonction de la pression totale  $P$ , des volumes  $V_0$  et  $V$ , de la température  $T$  et de  $P_{\text{atm}}$ . On considère que  $\text{H}_2$  se comporte comme un gaz parfait. (1.5pt)

D-Suivi de la pression :

les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant : (4pts)

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
P ( $10^5$ Pa)	1,1	1,13	1,24	1,34	1,41	1,48	1,54	1,6	1,65

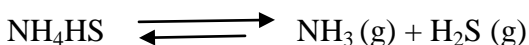
1. Calculer les valeurs de l'avancement  $x$  de la réaction aux dates étudiées.
2. Représenter graphiquement l'évolution de l'avancement  $x$  en fonction du temps.
3. Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et déterminer graphiquement sa valeur.
4. Déterminer les valeurs des pressions  $P_{\text{max}}$  et  $P_{1/2}$  respectivement pression maximale et pression au temps de demi-réaction.
5. Au bout de 80 s peut-on dire que la réaction est terminée ? Justifier.

II-Influence de certains paramètres : (1 pt)

1. Si on avait utilisé la même masse de magnésium que précédemment mais sous forme de limaille (poudre fine), la valeur du temps de demi-réaction aurait-elle été plus grande ou plus petite que dans l'expérience précédente ? Justifier.
2. Même question si on avait placé le ballon dans un cristalliseur d'eau chaude.

### **Exercice III : Equilibre chimique** (6.5 pts)

La dissociation de l'hydrogénosulfure d'ammonium est décrite par l'équation :



Un échantillon de 6,12g de ce solide est placé dans un récipient de 4,0 L à une température de 24°C. Une fois l'équilibre est établi, la pression totale est de 0,709 atm.

Données :  $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}_2\text{S}) = 34 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $R = 0.083 \text{ atm.L.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

A) (4pts)

- 1- Trouver une relation entre les pressions de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{H}_2\text{S}$
  - 2- En Dédire leurs valeurs à l'équilibre.
  - 3- Calculer la constante d'équilibre  $K_p$  de cette réaction.
  - 4- Calculer le degré de dissociation  $\alpha$  de  $\text{NH}_4\text{HS}$
  - 5- Calculer la masse molaire moyenne du mélange gazeux à l'équilibre.
- B-Expliquer la variation du rendement de  $\text{NH}_3$  si : (2.5pts)
- 1- On double le volume du récipient à température constante.
  - 2- Du gaz  $\text{H}_2\text{S}$  est introduit dans le ballon sans variation de température et de pression.

## Barème Proposé

### Exercice I : Dosage acide fort-Base Forte (5.5points)

A-

1.1-Facteur de dilution= volume final/volume initial, alors volume prélevé=  $500/25=20\text{mL}$ .

A l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL munie d'une propipette, on prélève 20mL de la solution  $S_0$  et on les verse dans une fiole jaugée de 500ml. Puis à l'aide d'une pissette d'eau distillée, on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge. On agite plusieurs fois pour homogénéiser la solution. (1point)

1.2-  $n_{\text{HCl}}=V/V_m=30/24 = 1.25\text{mol}$  dissous dans un litre d'eau, alors la concentration de ( $S_0$ ) =  $1.25\text{mol.L}^{-1}$  (0.75point)

1.3-Le facteur de dilution = concentration initiale/concentration finale, alors la concentration de la solution (S) = concentration initiale/facteur de dilution=  $1.25/25=0.05\text{mol.L}^{-1}$ . (0.75point)

B)

1.1-La courbe 1 correspond au dispositif A, car dans le bécher le milieu est basique puis avec l'addition de l'acide par la burette, le PH diminue pour qu'à la fin le milieu devient acide. (1point)

1.2-L'équation à l'équivalence :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

L'addition de l'eau dans le bécher a diminué la concentration de la base et a augmenté le volume, mais le nombre de  $\text{HO}^-$  n'a pas changé, alors le nombre de  $\text{H}_3\text{O}^+$  versé pour atteindre l'équivalence n'a pas changé, ( $\text{Ca} \cdot \text{V}$ )= cte, étant donné que Ca est constante, alors le volume de l'acide versé à l'équivalence n'a pas changé. De même, le  $\text{PH}_E$  reste 7, milieu reste neutre. (1point)

(C)

1.1-  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$  (0.5 point)

1.2- A l'équivalence,  $n \text{H}_3\text{O}^+ = n \text{HO}^-$ , alors  $\text{Ca} \cdot \text{V}_{aE} = \text{Cb} \cdot \text{V}_b$ ,  
 $\text{Cb} = 0.05 \cdot 18.3 / 10 = 0.09\text{mol.L}^{-1}$  (0.5 point)

### Exercice II : étude cinétique d'une réaction en suivant la pression d'un gaz.

I-Etude théorique de la réaction :

A-Quantité de matière initiale : Mg : masse (g) / masse molaire (g/mol),  $0,051/24,3 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,1 \text{ mmol}$ .

Ion oxonium : concentration (mol/L) fois volume (litre) =  $8 \cdot 0,01 = 0,08 \text{ mol} = 80 \text{ mmol}$   
(0.25\*2=0.5 point)

B-(1 point)

	Mg	2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup>	2H <sub>2</sub> O.
initial	2,1 mmol	80 mmol	0	0	
en cours	2,1-x	80-2x	x	x	
final	2,1-x <sub>max</sub> =0 x <sub>max</sub> = 2,1 mmol	80-2x <sub>max</sub> =75,8 mmol	x <sub>max</sub> = 2,1 mmol	x <sub>max</sub> = 2,1 mmol	

C)

1)  $x = n_{\text{H}_2}$  (0.25point)

2)  $x = n_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} (V_0 - V) / (RT)$

$P_{\text{H}_2} = P - P_{\text{atm}}$

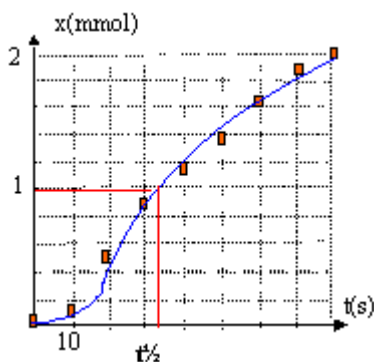
$x = (P - P_{\text{atm}})(V_0 - V) / (RT)$ . (Volume en m<sup>3</sup>) (1 point)

D)

1)  $x = 10^5 (P - 1,1)(0,1 - 0,01) \cdot 10^{-3} / (8,31 \cdot 293)$

$x = 3,7 \cdot 10^{-3} (P - 1,1)$  exprimé en mol (1point)

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
P (10 <sup>5</sup> Pa)	1,1	1,13	1,24	1,34	1,41	1,48	1,54	1,6	1,65
$x = 3,7 \cdot 10^{-3} (P - 1,1)$	0	1,11 10 <sup>-4</sup>	5,2 10 <sup>-4</sup>	8,9 10 <sup>-4</sup>	1,15 10 <sup>-3</sup>	1,41 10 <sup>-3</sup>	1,63 10 <sup>-3</sup>	1,85 10 <sup>-3</sup>	2,04 10 <sup>-3</sup>



2) graphe (1point)

3) Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  est égal à la moitié de la valeur de l'avancement final : le graphe indique environ  $t_{1/2} = 34$  s. (0.5point)

$x = 3,7 \cdot 10^{-3}$  (P-1,1) donne  $P = 1,1 + x / 3,7 \cdot 10^{-3}$  (pression en bar)

4)  $P_{\max} = 1,1 + 2,1 / 3,7 = 1,67$  bar

$P_{1/2} = 1,1 + 1,05 / 3,7 = 1,38$  bar (0.5\*2=1point)

5) Au bout de  $t=80$ s, l'avancement est très proche de la valeur  $x_{\max}$  (soit 2,1 mmol) : on peut considérer la réaction pratiquement terminée. (0.5 Point)

II)

La réaction s'effectue à la surface du magnésium solide : en augmentant la surface du solide (en utilisant une poudre), on augmente la surface de contact entre les réactifs et en conséquence la vitesse de la réaction va augmenter. Alors  $t_{1/2}$  diminue et sera inférieur à la valeur précédente. (0.5 Point)

La vitesse de la réaction augmente avec la température : alors  $t_{1/2}$  sera inférieur à 34 s si on travaille à une température plus élevée. (0.5 Point)

### Problème III- Equilibre chimique (6.5 points)

<b>A-1</b>	D'après le rapport stœchiométrique, $n(\text{NH}_3)$ formé = $n(\text{H}_2\text{S})$ formé comme $n \propto P$ à T et V ctes, alors $P(\text{NH}_3) = P(\text{H}_2\text{S})$	<b>0.75</b>
<b>2-</b>	$P_t = 0,709$ et $P(\text{NH}_3) + P(\text{H}_2\text{S}) = P_t$ Donc, $P(\text{NH}_3) = P(\text{H}_2\text{S}) = 0,3545$ atm.	<b>0.75</b>
<b>3</b>	$K_p = P(\text{NH}_3) \times P(\text{H}_2\text{S}) = 0,125$	<b>0.75</b>

<b>4-</b>	$n_0(\text{NH}_4\text{HS}) = \frac{m}{M} = \frac{6,12}{51} = 0,12 \text{ mol}$ $\text{NH}_4\text{HS} \rightarrow \text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ <p>à l'équilibre <math>n_0\alpha</math> <math>n_0\alpha</math> <math>n_t = 2n_0\alpha</math></p> $P_t V = n_t R T \rightarrow n_t = \frac{0,709 \times 4}{0,0852 \times 297} = 0,116 \text{ mol}$ $\alpha = \frac{0,116}{2 \times n_0} = \frac{0,116}{2 \times 0,12} = 0,48$	<b>1</b>       <b>0.75</b>
<b>5-</b>	$\bar{M} = \sum X_i M_i = X(\text{NH}_3) \times M(\text{NH}_3) + X(\text{H}_2\text{S}) \times M(\text{H}_2\text{S})$ $X(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n_t} = \frac{n_0\alpha}{2n_0\alpha} = \frac{1}{2} = 0,5 \quad X(\text{H}_2\text{S}) = 0,5$ $\bar{M} = 0,5 \times 17 + 0,5 \times 34 = 25,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	<b>1</b>
<b>B-1</b>	<p>Si le volume augmente, la pression diminue, mais la température reste cte, alors <math>K_p</math> reste cte.</p> <p><math>K_p = P(\text{NH}_3) \times P(\text{H}_2\text{S})</math>, alors <math>P(\text{NH}_3)</math> et le rendement restent constants.</p>	<b>0.75</b>
<b>B-2</b>	<p>Si <math>n(\text{H}_2\text{S})</math> augmente, l'équilibre doit se déplacer dans le sens inverse pour s'opposer à cette variation. La température est constante alors <math>k_p</math> reste cte. Comme <math>P(\text{H}_2\text{S})</math> augmente, <math>P(\text{NH}_3)</math> diminue, Alors le rendement de <math>\text{NH}_3</math> diminue.</p>	<b>0.75</b>