

Devoir du mardi 24 Novembre 2009

Problème de chimie : réaction de l'ammoniac avec l'eau (10 points, 1h)

Dans tout le problème, la température est de 25°C.

Une bouteille d'ammoniac du commerce comporte l'indication 22 ° Bé, ce qui correspond à une concentration molaire apportée en ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ $C_0 = 10,9 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette solution sera nommée S_0 .

I Introduction

1) Couples acidobasiques de l'eau

a) Rappeler les couples acidobasiques de l'eau en solution aqueuse et préciser pour chacun si l'eau est acide ou base.

b) L'eau acide peut donc réagir sur l'eau base. Donner l'équation de cette réaction fournissant des ions hydroxyde et oxonium.

c) La constante de cette réaction notée K_e vaut $1,00 \cdot 10^{-14}$ à 25°C. Donner son expression en fonction de certaines concentrations et expliquer pourquoi on l'appelle « produit ionique de l'eau ».

d) Montrer alors que connaissant le pH d'une solution (à l'état d'équilibre), on peut en déduire $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ suivant l'équation suivante :

$$[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$$

Cette expression sera utile plus tard dans l'exercice.

2) Couple de l'ammoniac

L'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ est la base du couple faisant intervenir également l'acide ion ammonium aqueux.

a) Donner la demi-équation correspondante.

b) Ecrire alors l'équation de la réaction qui a lieu entre l'ammoniac et l'eau dans la bouteille. C'est cette réaction qui est étudiée dans l'exercice.

c) La constante de cette réaction notée K vaut $1,58 \cdot 10^{-5}$ à 25°C. De quoi dépend cette grandeur ?

II Détermination de K par pHmétrie :

La « basicité » de la solution S_0 étant trop élevée pour être mesurée directement au pHmètre, on prépare 50,0 mL d'une solution diluée S_1 de nouvelle concentration apportée $C_1 = C_0/10$. Le pH mesuré de S_1 est 11,62.

1) Quel volume de la solution S_0 doit-on prélever pour préparer la solution S_1 ? Proposer un mode opératoire pour préparer la solution S_1 .

2) Montrer que la concentration en ion hydroxyde dans la solution S_1 est $[\text{HO}^-]_{(S_1)} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On pourra utiliser I 1)d)

3) Compléter le tableau d'avancement donné en annexe pour la réaction de l'ammoniac avec l'eau dans la solution S_1 en considérant un volume V_1

4) En déduire la valeur du taux d'avancement final τ_1 . Commenter le résultat obtenu.

5) Calculer le quotient de réaction $Q_{r,1}$ à l'EF et vérifier que le système est à l'équilibre aux incertitudes de mesure près.

III Détermination du taux d'avancement de la réaction de l'ammoniac sur l'eau par conductimétrie et titrage

Valeurs des conductivités molaires ioniques à 25 °C :

$$\lambda^\circ(\text{HO}^-) = 19,9 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} \quad \lambda^\circ(\text{NH}_4^+) = 7,34 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

L'expression de la conductivité d'une solution $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$ n'est valide qu'en solution très diluée. A partir de la solution S_1 d'ammoniac, on prépare une solution fille, nommée S_2 de concentration apportée $C_2 = C_1/100 = C_0/1000$.

A) Hypothèse: On fait l'hypothèse qu'aucune réaction n'a lieu lors de la dilution à partir de la solution S_1 à l'équilibre.

1) En déduire l'expression littérale sans justification de la concentration $[\text{HO}^-]_{(\text{hyp})}$ en fonction de $[\text{HO}^-]_{(S_1)}$, de même pour $[\text{NH}_4^+]_{(\text{hyp})}$ en fonction de $[\text{NH}_4^+]_{(S_1)}$ et $[\text{NH}_3]_{(\text{hyp})}$ en fonction de $[\text{NH}_3]_{(S_1)}$.

2) Montrer que le quotient de réaction $Q_{r,\text{hyp}}$ obtenu avec cette hypothèse est égal à $Q_{r,1}/100$.

3) Le comparer à $Q_{r,\text{eq}}$. En déduire si l'hypothèse est effectivement vérifiée.

B) Conductimétrie:

Pour confirmer ou infirmer l'hypothèse précédente, on mesure la conductivité σ de la solution S_2 : $\sigma = 0,114 \text{ mS.cm}^{-1}$.

1) Donner la valeur de σ avec les unités du système international en écriture scientifique.

2) Exprimer la conductivité σ de la solution S_2 en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations effectives des espèces chimiques qu'on indicera par (S_2) ($[\text{HO}^-]_{(S_2)}$ etc.) dans cette solution.

3) En utilisant le tableau d'avancement de la réaction de l'ammoniac sur l'eau et les données du texte en déduire $[\text{HO}^-]_{(S_2)}$,

4) Donner l'expression littérale, sans démonstration, du taux d'avancement final τ_2 de la réaction de l'ammoniac sur l'eau.

5) Le calculer. La dilution de la solution mère agit-elle sur le taux d'avancement de la réaction de l'ammoniac sur l'eau ? Si oui dans quel sens ? L'hypothèse émise dans la partie A est-elle confirmée ?

C) Titrage

On désire retrouver la concentration $[\text{HO}^-]_{(\text{S}_2)}$ par titrage. On prélève un volume V_p de la solution S_2 égale à 5,00 mL que l'on place dans un bécher et on le titre avec une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Réaction support de titrage
 - a) La réaction acidobasique de titrage fait intervenir les ions HO^- et les ions H_3O^+ . Ecrire cette réaction.
 - b) Exprimer sa constante d'équilibre. Quelle est sa valeur ?
 - c) Rappeler les propriétés que doit posséder cette réaction pour être utilisée comme réaction de titrage.
- 2) Equivalence et conséquence
 - a) Le volume équivalent V_E vaut 20,9 mL. Qu'appelle-t-on équivalence ?
 - b) En déduire très proprement la concentration des ions HO^- dosés dans le bécher puis celle des ions HO^- dans le milieu réactionnel. L'utilisation d'un tableau d'avancement est vivement recommandée. Est-ce cohérent avec B) ?

Exercice de chimie : cinétique (3 points, 20 min)

On prélève 10,0 mL d'une solution contenant une quantité d'ions $\text{I}^-(\text{aq})$ et d'ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ en solution égales toutes les deux à $1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ dans ce prélèvement. On rajoute, à ces 10,0 mL, 12,0 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe alors l'apparition d'une coloration jaune caractéristique du diiode en solution aqueuse. La transformation qui se déroule peut être décrite par l'équation suivante : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) = 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{aq})$

Par spectrophotométrie, on établit la courbe de l'évolution de la concentration en diiode formé au cours du temps, ce qui permet de suivre le déroulement de la réaction *qui est totale* (voir annexe, on utilisera le tableau d'avancement fourni).

- 1) Montrer que la vitesse de réaction $v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$ A quelle date est-elle maximale ? Calculer alors sa valeur en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- 2) Donner la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Le déterminer. Justifier parfaitement correctement.

Exercice de physique (7 points)

I Electrocinétique (20 min)

On considère le schéma électrique donné en annexe. $|I| = 25 \text{ mA}$ dès qu'on ferme le circuit à $t = 0 \text{ s}$.

- 1) Donner la valeur de l'intensité I . Justifier.
- 2) Quelle valeur numérique affiche l'ampèremètre ? Justifier.
- 3) On enregistre les variations de la tension u_C au cours du temps grâce à une interface graphique. Positionner sur le schéma les bornes à brancher de façon correcte.
- 4) On obtient la courbe donnée en annexe
 - a) Etablir proprement l'expression de $u_C(t)$ en fonction de I , C (capacité du condensateur) et t sachant que le condensateur est initialement déchargé.
 - b) Le graphique présenté est-il en accord avec l'expression précédente ?
 - c) En déduire C .

II Ondes mécaniques (5 min)

Les vagues de la houle ont une période comprise entre une seconde et trente secondes. *Leur longueur d'onde (de un mètre à plus d'un kilomètre) est proportionnelle au carré de leur période.* Leur hauteur peut atteindre 30 m, en mer du Nord notamment, lorsqu'elles sont générées par un vent fort soufflant à la vitesse de 30 m.s^{-1} pendant plus de 6 heures. Leur période est alors de 15 secondes pour une longueur d'onde de 350 m. Les vagues de grande longueur peuvent traverser l'Atlantique.

- 1) Traduire mathématiquement, en présentant vos grandeurs, la phrase en italique.
- 2) En évitant tout calcul intermédiaire et en vous servant des données fournies par le texte, calculer la période de cette houle si elle possède une longueur d'onde de 2,0 km.
- 3) Calculer les vitesses v_1 et v_2 de la houle correspondant à des longueurs d'onde de 350 m et 2,0 km. Conclure.

III Ondes lumineuses (5-10 min)

Un propriétaire décide de faire des expériences au bord de sa piscine avec un laser résistant à l'eau de longueur d'onde dans l'air $\lambda_{\text{air}} = 633 \text{ nm}$ et dans l'eau $\lambda_{\text{eau}} = 476 \text{ nm}$ et un fil de largeur b . Il parvient à installer un grand écran dans le prolongement du mur vertical du grand bain. Dans toutes les expériences, le fil est horizontal.

Dans un premier temps, le propriétaire place le fil à une distance $D = 6,54 \text{ m}$ de l'écran et observe sur celui-ci une figure en dehors de l'eau dont la tache la plus lumineuse possède une largeur d .

- 1) Quel phénomène est mis en évidence ? Décrire parfaitement la figure observée.
- 2) En plongeant le laser et le fil dans l'eau profondément, il observe une figure complète semblable sur le mur vertical du grand bain mais il doit reculer son cheveu d'une longueur L par rapport à l'expérience précédente afin d'obtenir la même dimension de la tache centrale que dans l'expérience précédente. Déterminer L . Vous ferez intervenir un angle θ et redémontrerez entièrement la relation liant les grandeurs de l'énoncé pour la première expérience et l'utiliserez aussi pour la deuxième.

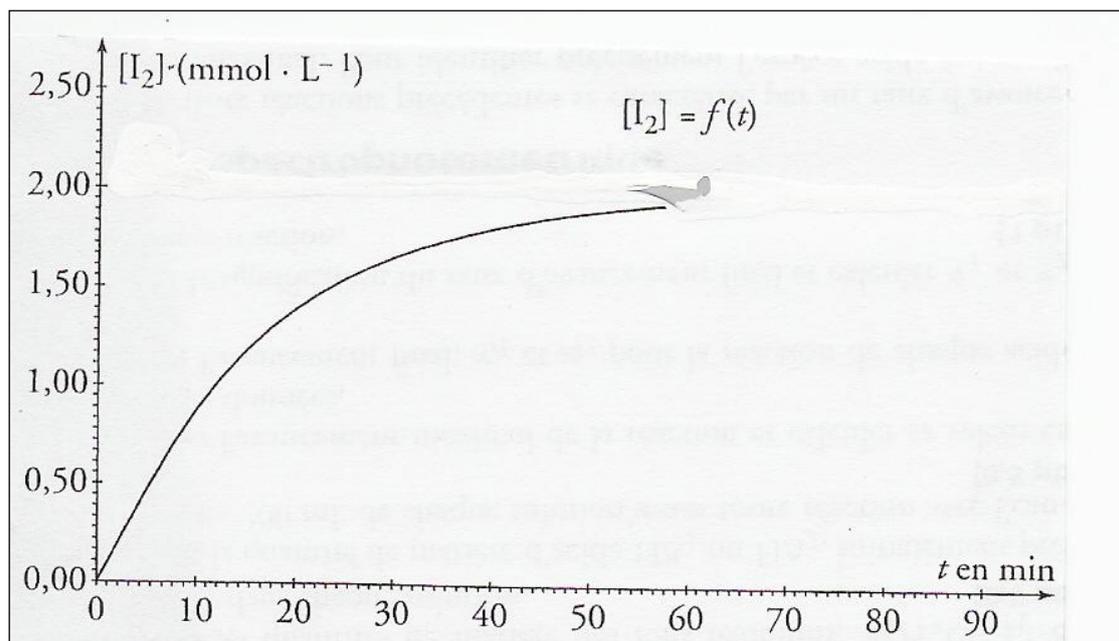
Problème de chimie

<u>Etat</u>	<u>Avancement</u>	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$			
	0	$n_1 =$	e x c è s	$n_2 = 0$	$n_3 = 0$

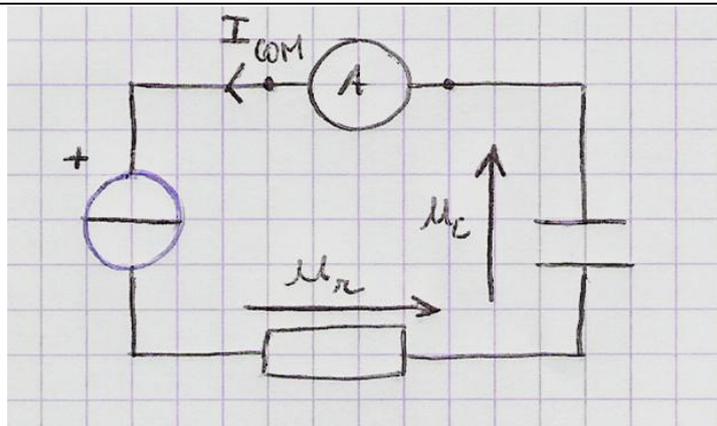
Exercice de chimie

	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$+ 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$+ 2 \text{I}^-(\text{aq}) =$	$4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) +$	$\text{I}_2(\text{aq})$
EI	n_1	n_2	n_3	solvant	0
Einterméd	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	$n_3 - 2x$	solvant	x
EF	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2x_f$	$n_3 - 2x_f$	solvant	x_f

La réaction est totale donc $x_f = x_{\text{max}}$ pour cette réaction d'où un seul état final d'indiqué.



Exercice de physique



$u_C = f(t)$

