DS 1

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont **interdites**.

Le sujet est composé de parties indépendantes, que vous pouvez traiter dans le désordre.

I. Questions de cours

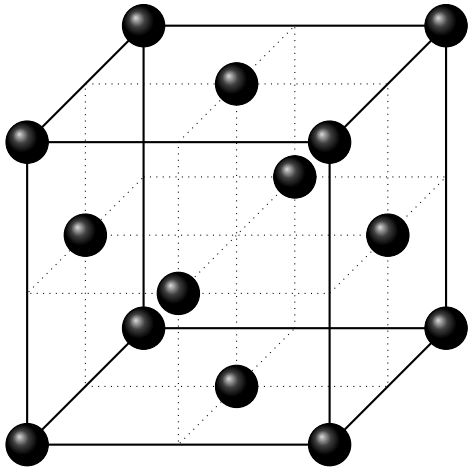
Répondre aux questions de cours suivantes en une ou deux lignes maximum.

1. Que représente le nombre A d'un atome ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$?

2. Donner la configuration électronique de ${}_{11}\mathrm{Na}$.

3. Donner le schéma de Lewis de la molécule d'eau.

4. Déterminer la population de la maille cubique faces centrées représentée ci-dessous.



5. Exprimer l'activité chimique d'un liquide.

6. Exprimer l'activité chimique d'un gaz de pression partielle P_i.

7. Énoncer la loi d'Arrhenius, puis préciser le nom des différentes grandeurs.

8. Donner l'équation de la réaction d'auto-protolyse de l'eau.

9. Définir une médiamutation.

10. Exprimer le produit de solubilité K_s de la réaction de dissolution : $\mathrm{A}_\alpha\mathrm{B}_{\beta(\mathrm{s})} = \alpha\,\mathrm{A}^{n+}_{(\mathrm{aq})} + \beta\,\mathrm{B}^{m-}_{(\mathrm{aq})}$.

Correction :

1. (*1 pt*) A représente le nombre de nucléons de l'atome.

2. (*1 pt*) La configuration électronique de ${}_{11}\mathrm{Na}$ est : $1\mathrm{s}^2\ 2\mathrm{s}^2\ 2\mathrm{p}^6\ 3\mathrm{s}^1$.

3. (*1 pt*) Le schéma de Lewis de la molécule d'eau est : $\mathrm{H}-\overline{\mathrm{O}}-\mathrm{H}$

4. (*1 pt*) Il y a 6 atomes par face partagés entre 2 mailles chacun, et 8 atomes sur les coins partagés entre 8 mailles chacun, d'où une population : $N = 6 \times \dfrac{1}{2} + 8 \times \dfrac{1}{8} = 4$.

5. (*1 pt*) L'activité chimique d'un liquide s'exprime : $a_i = 1$.

6. (*1 pt*) L'activité chimique d'un gaz s'exprime : $a_i = \dfrac{P_i}{P^\circ}$, avec $P^\circ = 1\,\mathrm{bar}$ la pression standard.

7. (*2 pts*) La loi d'Arrhenius s'écrit : $\dfrac{\mathrm{d}\ln k(T)}{\mathrm{d}T} = \dfrac{E_\mathrm{a}}{RT^2}$, avec $k(T)$ la constante de vitesse de la réaction, E_a son énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

8. (*1 pt*) L'équation de la réaction d'auto-protolyse de l'eau est : $2\,H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$, que l'on peut aussi s'écrire : $H_2O_{(l)} = H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$.

9. (*1 pt*) Une médiamutation est une réaction avec un seul produit qui est à la fois le réducteur d'un couple redox et l'oxydant d'un autre couple redox.

10. (*1 pt*) Le produit de solubilité s'exprime : $K_s = [A^{n+}]^{\alpha}_{éq}\,[B^{m-}]^{\beta}_{éq}$.

II. MOXIE

Mars Oxygen ISRU Experiment, littéralement « expérience d'utilisation in situ des ressources en oxygène de Mars », ou MOXIE, est un instrument du rover Perseverance qui a atterri sur la planète Mars le 18 février 2021. Il est destiné à démontrer la faisabilité de la production de dioxygène sur Mars par électrolyse à oxyde solide, appelée SOEC en anglais, du dioxyde de carbone qui constitue 95% de l'atmosphère martienne. Le 20 avril 2021, MOXIE a produit un total de 5,4 g de dioxygène en une heure, ce qui peut permettre à un astronaute de respirer normalement pendant une dizaine de minutes. MOXIE aspire, compresse et chauffe les gaz atmosphériques martiens au travers d'un filtre, d'un compresseur à spirale et d'éléments chauffants isolés thermiquement, puis scinde le dioxyde de carbone CO_2 en dioxygène O_2 et monoxyde de carbone CO par électrolyse à oxyde solide. Une SOEC présente le fonctionnement inverse d'une pile à combustible à oxyde solide, appelée SOFC. Nous commencerons par l'étude d'une pile électrochimique classique pour comprendre le principe de fonctionnement de la pile à combustible, puis du module d'électrolyse MOXIE.

On donne :

- les potentiels standards : $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\,V$; $E^\circ_{H^+/H_2} = 0\,V$; $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\,V$; $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}23\,V$;
- les masses molaires : $M_H = 1{,}0\,g\cdot mol^{-1}$; $M_C = 12{,}0\,g\cdot mol^{-1}$; $M_O = 16{,}0\,g\cdot mol^{-1}$.

On considère la pile classique constituée de deux demi-piles séparées par un pont salin : une électrode de zinc solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ et une électrode de cuivre solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $Cu^{2+}_{(aq)}$.

11. Réaliser un schéma de cette pile électrochimique classique.

12. Écrire la demi-équation électronique se produisant à l'anode, en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

13. Écrire la demi-équation électronique se produisant à la cathode, en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

14. Quelle est la nature des porteurs de charge dans les fils électriques ? Préciser leur sens de circulation.

15. Quelle est la nature des porteurs de charge dans le pont salin ? Rappeler le rôle de ce pont.

La pile à combustible considérée est alimentée en dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$ et dioxygène gazeux $O_{2(g)}$. Les couples oxydo-réducteurs sont : $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$. Le cœur de la pile est composé de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte. Le réactif oxydé est appelé le combustible de la pile.

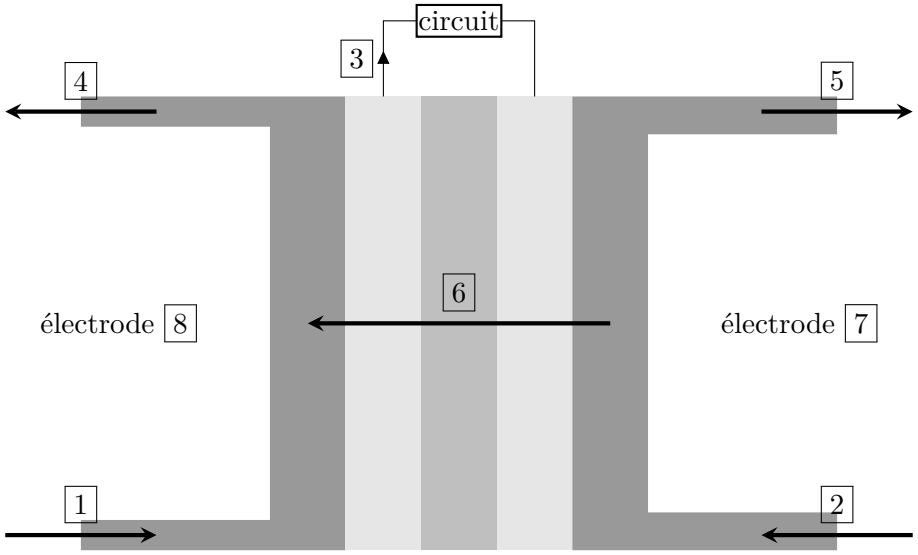
16. Parmi les espèces chimiques présentes dans ces couples, laquelle constitue le combustible ?

17. Écrire les deux demi-équations électroniques de cette pile à combustible.

18. Écrire les formules de Nernst associées à ces deux couples (on considérera un fonctionnement à la température ambiante de 298 K).

19. Exprimer la force électromotrice de cette pile en fonction des potentiels standards, de la pression standard et des pressions partielles des gaz.

Une variante de la pile à combustible est une pile à oxydes solides (SOFC en anglais), dans laquelle les ions oxyde O^{2-} migrent de la cathode alimentée en air vers l'anode alimentée en dihydrogène et où l'eau est produite. Elle est schématisée ci-dessous. Une telle pile à combustible de type SOFC utilise comme oxyde solide la zircone stabilisée à l'yttrium (YZS en anglais) correspondant à une substitution partielle d'ions zirconium par des ions yttrium dans l'oxyde ZrO_2.



20. Associer chacun des huit numéros du schéma ci-dessus à la liste suivante : $H_{2(g)}$; $\left(H_2O_{(l)} + H_{2(g)}\right)$; air (dont $O_{2(g)}$) ; air appauvri ; O^{2-} ; anode ; cathode ; électrons.

21. La cathode constitue-t-elle le pôle positif ou négatif ? Justifier.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à environ 2 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 300 km.

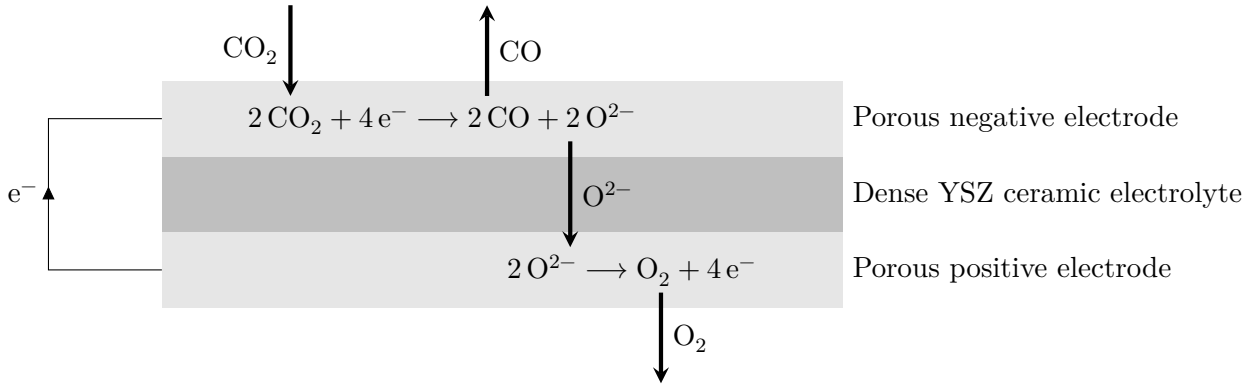
22. Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse.

23. En supposant que le dihydrogène est stocké à 25°C sous la pression atmosphérique, calculer le volume occupé par cette quantité de gaz, puis commenter la valeur obtenue.

On considère maintenant l'électrolyse de l'eau $H_2O_{(l)}$ qui correspond à la réaction inverse, c'est-à-dire à la formation par voie électrochimique de $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ par l'application d'un courant électrique au travers de deux électrodes séparées par un électrolyte.

24. Donner l'équation de la réaction d'électrolyse de l'eau.

Le modèle thermodynamique de l'expérience ISRU sur l'oxygène de Mars est présenté schématiquement ci-dessous.

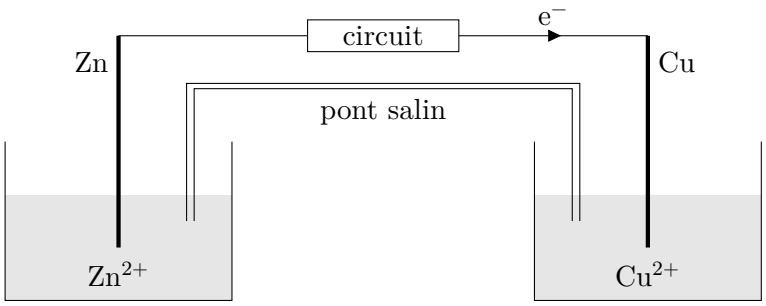


25. À partir de ce modèle, écrire l'équation-bilan de la réaction de l'électrolyseur utilisant le $CO_{2(g)}$ de l'atmosphère martienne.

26. Dans quel but l'électrolyse du dioxyde de carbone peut-elle être utile sur Mars ?

Correction :

11. (*1 pt*) On schématise la pile électrochimique classique :



12. (*2 pts*) La demi-équation se produisant à l'anode est : $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$, il s'agit d'une oxydation.

13. (*2 pts*) La demi-équation se produisant à la cathode est : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$, il s'agit d'une réduction.

14. (*2 pts*) Les porteurs de charge dans les fils électriques sont des électrons.
Ils circulent de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre, comme représenté sur le schéma ci-dessus.

15. (*2 pts*) Les porteurs de charge dans le pont salin sont des ions.
Le pont salin permet de fermer le circuit électrique et de maintenir l'électroneutralité des solutions.

16. (*1 pt*) Le dihydrogène $H_{2(g)}$ est le réactif oxydé dans cette pile, il constitue donc le combustible.

17. (*2 pts*) Les deux demi-équations électroniques sont :

- $H_{2(g)} \longrightarrow 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-$;
- $O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O_{(l)}$.

18. (*2 pts*) Les formules de Nernst s'écrivent :

- $E_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} + \dfrac{0{,}060}{2} \log\left([H^+]^2 \, \dfrac{P^\circ}{P_{H_2}} \right)$;
- $E_{O_2/H_2O} = E^\circ_{O_2/H_2O} + \dfrac{0{,}060}{4} \log\left(\dfrac{P_{O_2}}{P^\circ} \, [H^+]^4 \right)$.

19. (*1 pt*) La force électromotrice de cette pile peut s'exprimer : $E = E_{O_2/H_2O} - E_{H^+/H_2} = E^\circ_{O_2/H_2O} - E^\circ_{H^+/H_2} + 0{,}015 \log\left[\dfrac{P_{O_2} \, P^2_{H_2}}{(P^\circ)^3} \right]$.

20. (*4 pts*) À partir du sens de circulation des électrons sur le schéma, on en déduit les associations :

1	2	3	4	5	6	7	8
$H_{2(g)}$	air (dont $O_{2(g)}$)	électrons	$\left(H_2O_{(l)} + H_{2(g)}\right)$	air appauvri	O^{2-}	cathode	anode

21. (*1 pt*) La cathode constitue le pôle positif car elle est le siège de la réduction qui reçoit des électrons.

22. (*1 pt*) La quantité de matière de dihydrogène correspondant est : $n_{H_2} = \dfrac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \dfrac{m_{H_2}}{2\,M_H} = 1.10^3\,\text{mol}$.

23. (*2 pts*) Le volume occupé est donné par la relation des gaz parfaits : $V_{H_2} = \dfrac{n_{H_2} \, R \, T}{P_{atm}} = 2.10^1\,\text{m}^3$.
Ce volume serait beaucoup trop encombrant à transporter, il est donc nécessaire de comprimer le gaz pour réduire son volume.

24. (*1 pt*) L'équation de la réaction d'électrolyse de l'eau est : $2\,H_2O_{(l)} = 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)}$.

25. (*1 pt*) En combinant les deux demi-équations présentées sur le schéma, on obtient l'équation-bilan : $2\,CO_{2(g)} = 2\,CO_{(g)} + O_{2(g)}$.

26. (*1 pt*) L'électrolyse permettrait d'obtenir du dioxygène, nécessaire à la respiration des astronautes, à partir du dioxyde de carbone constituant l'atmosphère martienne.

III. Autour du calcium

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium. Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents... Le calcium

a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures.

III.1. Solubilité du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le composé majeur des roches calcaires, comme la craie, mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il est très peu soluble dans l'eau pure, mais beaucoup plus soluble dans une eau chargée en dioxyde de carbone.

27. Donner un schéma de Lewis pour l'ion carbonate CO_3^{2-} et pour l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.

On donne les constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique H_2CO_3 à 298 K : $K_{a1} = 10^{-6,4}$ et $K_{a2} = 10^{-10,3}$.

28. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces carbonatées : ion carbonate, ion hydrogénocarbonate et acide carbonique.

29. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate.

On donne la constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K : $K_s = 10^{-8,4}$.

30. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction de K_s, puis calculer sa valeur à 298 K.

On tient compte maintenant des propriétés basiques de l'ion carbonate.

31. Justifier qualitativement qu'une diminution du pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

32. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.

33. En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8,0 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux.

III.2. Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium

On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium. Pour cela, on étudie selon deux méthodes l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ et un volume $V_0 = 100\,\text{mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équation de la réaction s'écrit :

$$CaCO_{3(s)} + 2\,H^+_{(aq)} = CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + Ca^{2+}_{(aq)}.$$

On considère que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

34. Sachant que l'acide chlorhydrique est un acide fort, déterminer le pH de la solution d'acide chlorhydrique.

Dans une première expérience, on mesure l'évolution de la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume $V = 1{,}0\,\text{L}$ à la température de $T = 25°\text{C}$.

35. Exprimer l'avancement ξ de la réaction en fonction de la pression du dioxyde de carbone P_{CO_2} et des autres paramètres de l'énoncé.

On en déduit le tableau de valeurs suivant :

t (s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
ξ (mmol)	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,24	2,46	2,64	2,80	2,87

Dans une deuxième expérience, on mesure l'évolution du pH de la solution au cours du temps.

36. Exprimer l'avancement ξ de la réaction en fonction du pH de la solution et des autres paramètres de l'énoncé.

On en déduit le tableau de valeurs suivant :

t (s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
ξ (mmol)	0,50	0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90

37. Les deux expériences réalisées sont-elles cohérentes entre elles ?

Une fois les résultats expérimentaux obtenus, on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à $H^+_{(aq)}$. On supposera que la vitesse volumique de réaction peut s'exprimer sous la forme :

$$v = k\,[H^+]^\alpha$$

avec α l'ordre de la réaction.

38. Exprimer la vitesse volumique de réaction en fonction de la dérivée de $[H^+]$.

39. En supposant que la réaction est d'ordre 0, établir l'expression de $[H^+]$ en fonction du temps, puis en déduire que l'avancement vérifie alors la relation :

$$\xi = k\,V_0\,t.$$

40. En supposant que la réaction est d'ordre 1, établir l'expression de $[H^+]$ en fonction du temps, puis en déduire que l'avancement vérifie alors la relation :

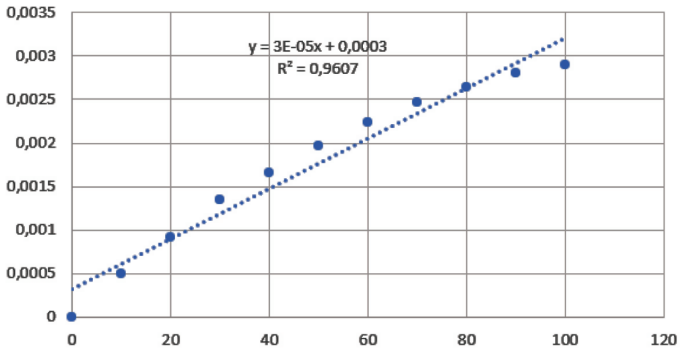
$$\ln\left(\frac{C_a\,V_0 - 2\,\xi}{C_a\,V_0}\right) = -2\,k\,t.$$

41. En supposant que la réaction est d'ordre 2, établir l'expression de $[H^+]$ en fonction du temps, puis en déduire que l'avancement vérifie alors la relation :

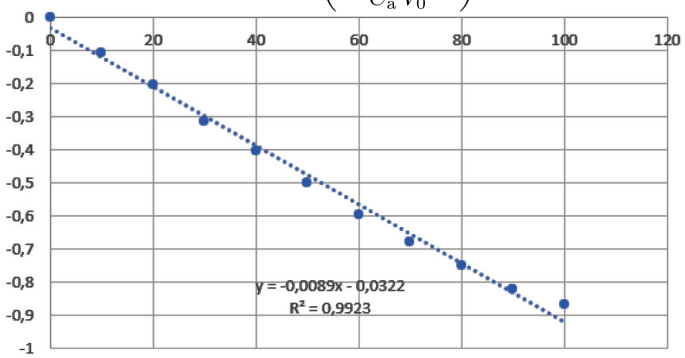
$$\frac{1}{C_a\,V_0 - 2\,\xi} - \frac{1}{C_a\,V_0} = \frac{2\,k\,t}{V_0}.$$

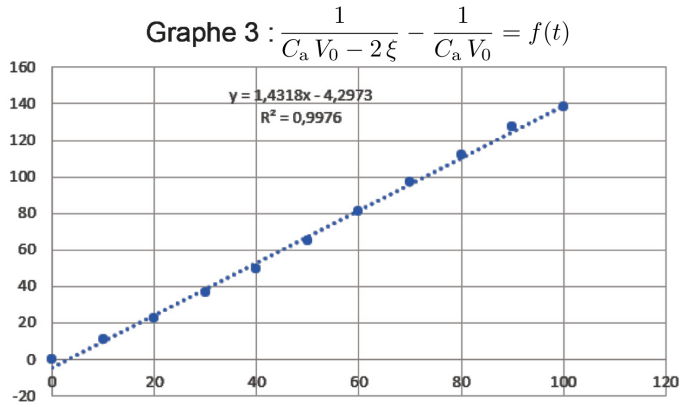
On trace ci-dessous plusieurs graphes à partir de l'avancement obtenu expérimentalement, et on superpose les régressions linéaires réalisées.

Graphe1 : $\xi = f(t)$



Graphe 2 : $\ln\left(\frac{C_a\,V_0 - 2\,\xi}{C_a\,V_0}\right) = f(t)$



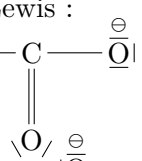
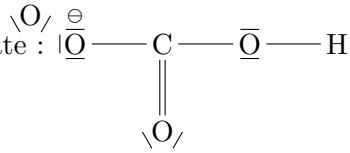


42. À l'aide des graphes tracés, déterminer l'ordre de la réaction en justifiant votre réponse.

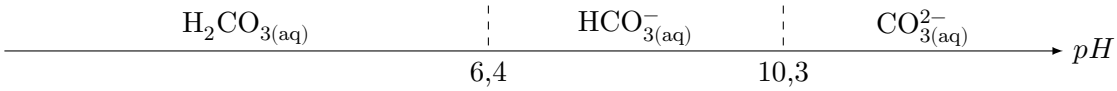
43. En déduire la valeur de la constante de vitesse k, dont on précisera l'unité.

Correction :

27. (*2 pts*) On donne un schéma de Lewis :

- pour l'ion carbonate : 
- pour l'ion hydrogénocarbonate : 

28. (*2 pts*) On trace le diagramme de prédominance des différentes espèces avec les frontières :



29. (*1 pt*) L'équation de la réaction de dissolution est : $CaCO_{3(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)}$.

30. (*2 pts*) En considérant que le précipité est en excès dans de l'eau pure, on obtient le tableau d'avancement en concentration :

	$CaCO_{3(s)}$	=	$Ca^{2+}_{(aq)}$	+	$CO^{2-}_{3(aq)}$
$t = 0$	excès		0		0
$t_{éq}$	excès		s		s

Comme $K_s = s^2$, on peut exprimer : $s = \sqrt{K_s}$.
On obtient : $s = 10^{-4,2}$.

31. (*1 pt*) Lorsque le pH diminue, les ions carbonate $CO^{2-}_{3(aq)}$ réagissent avec l'eau pour former des ions hydrogénocarbonate $HCO^-_{3(aq)}$ et de l'acide carbonique $H_2CO_{3(aq)}$. Comme la concentration en ions $CO^{2-}_{3(aq)}$ diminue, on peut alors dissoudre davantage de carbonate de calcium, ce qui augmente sa solubilité.

32. (*1 pt*) Comme les ions carbonate issus du solide peuvent se retrouver sous trois formes dans l'eau, sa solubilité s'exprime : $s = [CO^{2-}_3] + [HCO^-_3] + [H_2CO_3]$.

33. (*1 pt*) Sous ce pH, la forme prédominante est l'ion hydrogénocarbonate $HCO^-_{3(aq)}$, et l'équation de la réaction de dissolution en milieu basique est alors : $CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} = Ca^{2+}_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)} + HO^-_{(aq)}$.

34. (*1 pt*) Comme l'acide chlorhydrique est un acide fort, il se dissout totalement dans l'eau, on obtient alors après dissolution : $[H^+]_0 = C_a$, d'où : $pH = -\log[H^+]_0 = -\log C_a = 1$.

35. (*1 pt*) À l'aide d'un tableau d'avancement, on obtient : $n_{CO_2}(t) = \xi$, avec $n_{CO_2} = \dfrac{P_{CO_2} V}{RT}$ d'après la loi des gaz parfaits, d'où : $\xi = \dfrac{P_{CO_2} V}{RT}$.

36. (*1 pt*) À l'aide d'un tableau d'avancement, on obtient : $n_{H^+}(t) = n_{H^+,0} - 2\xi = C_a V_0 - 2\xi$, avec $n_{H^+}(t) = [H^+] V_0 = 10^{-pH} V_0$, d'où : $\xi = \dfrac{(C_a - 10^{-pH}) V_0}{2}$.

37. (*1 pt*) Les deux expériences sont cohérentes entre elles car les valeurs dans les tableaux sont quasi-identiques.

38. (*1 pt*) La vitesse volumique de réaction peut exprimer : $v = -\dfrac{1}{2}\dfrac{d[H^+]}{dt}$.

39. (*2 pts*) En supposant que $\alpha = 0$, on obtient : $-\dfrac{1}{2}\dfrac{d[H^+]}{dt} = k$, d'où : $\dfrac{d[H^+]}{dt} = -2k$. Sachant que $[H^+](t=0) = C_a$, on en déduit après intégration : $[H^+](t) = C_a - 2kt$.
On a montré précédemment que : $[H^+](t) V_0 = C_a V_0 - 2\xi$, soit : $(C_a - 2kt) V_0 = C_a V_0 - 2\xi$, d'où : $\xi = k V_0 t$.

40. (*2 pts*) En supposant que $\alpha = 1$, on obtient : $-\dfrac{1}{2}\dfrac{d[H^+]}{dt} = k[H^+]$, d'où : $\dfrac{d[H^+]}{dt} + 2k[H^+] = 0$. Sachant que $[H^+](t=0) = C_a$, on en déduit après intégration : $[H^+](t) = C_a e^{-2kt}$.
On a montré précédemment que : $[H^+](t) V_0 = C_a V_0 - 2\xi$, soit : $C_a e^{-2kt} V_0 = C_a V_0 - 2\xi$, d'où : $\ln\left(\dfrac{C_a V_0 - 2\xi}{C_a V_0}\right) = -2kt$.

41. (*2 pts*) En supposant que $\alpha = 2$, on obtient : $-\dfrac{1}{2}\dfrac{d[H^+]}{dt} = k[H^+]^2$, d'où : $-\dfrac{d[H^+]}{[H^+]^2} = 2k$. Sachant que $[H^+](t=0) = C_a$, on en déduit après intégration : $\dfrac{1}{[H^+](t)} - \dfrac{1}{C_a} = 2kt$, d'où : $[H^+](t) = \dfrac{1}{2kt + \frac{1}{C_a}}$.
On a montré précédemment que : $[H^+](t) V_0 = C_a V_0 - 2\xi$, soit : $\dfrac{1}{2kt + \frac{1}{C_a}} V_0 = C_a V_0 - 2\xi$, d'où : $\dfrac{1}{C_a V_0 - 2\xi} - \dfrac{1}{C_a V_0} = \dfrac{2kt}{V_0}$.

42. (*1 pt*) Le graphe 3 présente le meilleur accord entre les données et la régression linéaire réalisée. On en déduit que $\dfrac{1}{C_a V_0 - 2\xi} - \dfrac{1}{C_a V_0}$ croit linéairement avec le temps, la réaction est donc d'ordre $\alpha = 2$.

43. (*2 pts*) La régression linéaire donne un coefficient directeur : $\dfrac{2k}{V_0} = 1{,}4318\,\text{mol}^{-1}$, d'où on en déduit : $k = 7{,}16.10^{-2}\,\text{L·mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (attention à l'unité).

IV. Solution commerciale d'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ dans l'eau. Il est utilisé comme décapant et comme détartrant, notamment pour les surfaces émaillées recouvertes de calcaire. Sur une bouteille d'acide commercial figure l'indication suivante : solution à $P_{min} = 24\%$ en chlorure d'hydrogène minimum. Cette indication signifie que 100 g de solution commerciale ont été obtenus par dissolution d'au moins 24 g de chlorure d'hydrogène. P est donc un pourcentage massique en $HCl_{(g)}$ dissous dans la solution commerciale.

On souhaite vérifier la teneur exacte en chlorure d'hydrogène dissous de cette solution commerciale. On donne pour les applications numériques :

- $d = 1{,}2$ la densité de la solution commerciale ;
- $M = 36\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ la masse molaire du chlorure d'hydrogène.

IV.1. Détermination de la composition de la solution commerciale

Le chlorure d'hydrogène n'existe pas dans l'eau car, lors de sa dissolution, il se comporte comme un acide fort et réagit totalement avec l'eau pour former l'ion hydronium $H_3O^+_{(aq)}$ et l'ion chlorure $Cl^-_{(aq)}$, composant l'acide chlorhydrique.

44. Écrire la réaction chimique mise en jeu lors de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau.

45. Déterminer la concentration molaire minimale des espèces chimiques contenues dans cette solution commerciale d'acide chlorhydrique.

IV.2. Dosage de la solution commerciale par suivi colorimétrique

La solution commerciale est diluée 500 fois afin de préparer une solution S_0 de concentration molaire C_0.

Cette solution S_0 est ensuite dosée par colorimétrie. Pour cela, un volume $V_0 = 10{,}0\,\text{mL}$ de cette solution est prélevé et dosé par une solution d'hydroxyde de sodium $\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}\right)$ étalon fraîchement préparée de concentration molaire $C_b = 1{,}00.10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le changement de couleur de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume versé $V_{b,éq} \approx 16\,\text{mL}$.

46. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

47. Calculer la constante d'équilibre à 298 K de cette réaction, puis justifier qu'elle puisse être utilisée comme réaction de dosage.

48. Donner la valeur du pH à l'équivalence du dosage.

On donne les zones de virage de trois indicateurs colorés acido-basiques :

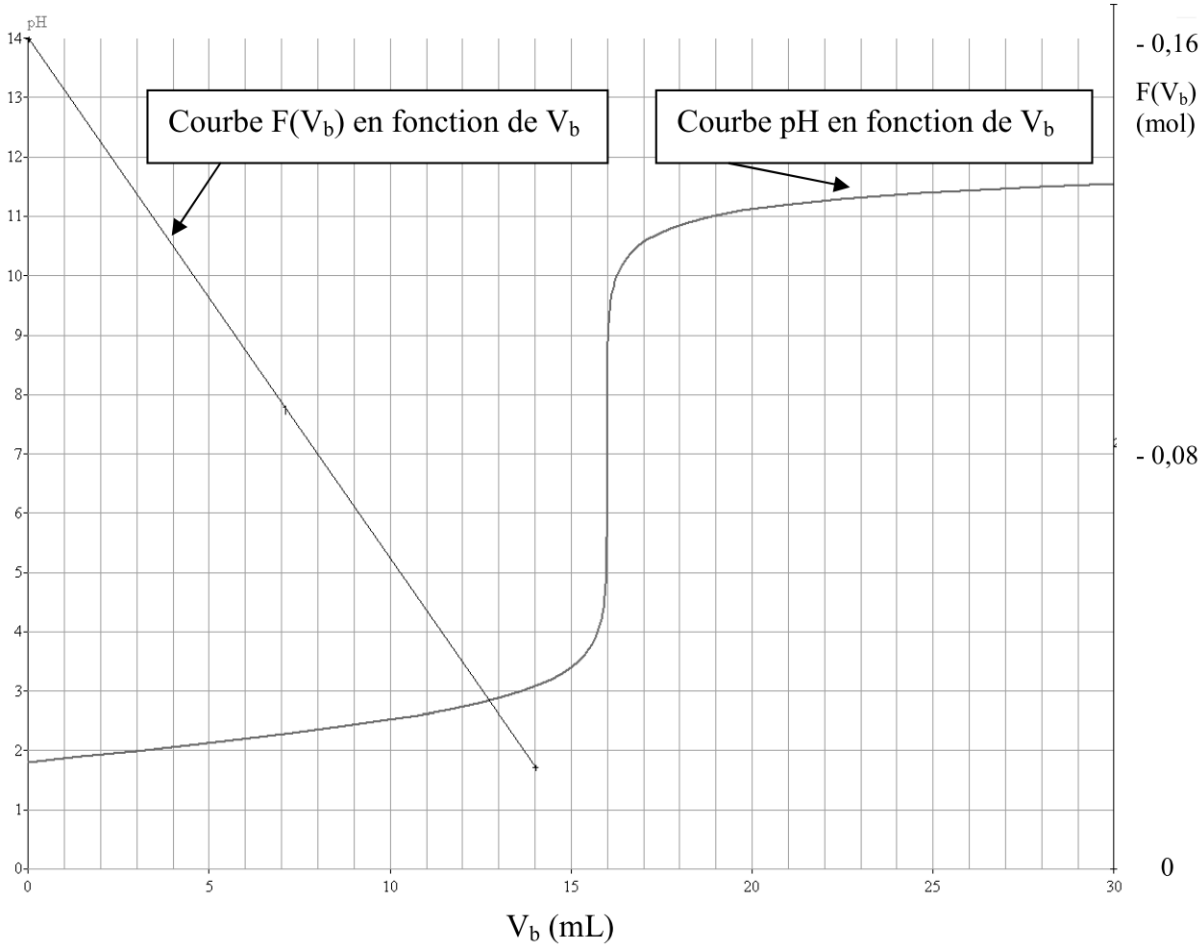
- Hélianthine : zone de virage pour pH variant de 3,1 à 4,4 ;
- Bleu de bromothymol : zone de virage pour pH variant de 6,0 à 7,6 ;
- Phénolphtaléine : zone de virage pour pH variant de 8,2 à 10,0.

49. Parmi ces trois indicateurs colorés, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour ce dosage, en justifiant votre réponse.

IV.3. Dosage de la solution commerciale suivi par pH-métrie

Un dosage colorimétrique étant peu précis, on souhaite améliorer la détermination du volume équivalent en effectuant un dosage suivi par pH-métrie. Un volume $V_0 = 10{,}0\,\text{mL}$ de la solution S_0 de concentration C_0 est placé dans un bécher, dans lequel sont plongées les électrodes reliées à un pH-mètre. Le pH est relevé après introduction, mL par mL, d'une solution d'hydroxyde de sodium étalon de concentration molaire $C_b = 1{,}00.10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La courbe de dosage obtenue est présentée ci-dessous. La détermination du point équivalent n'est pas réalisée à l'aide de la méthode des tangentes, mais à l'aide d'une autre méthode, appelée méthode de Gran.



50. Avant l'équivalence, c'est-à-dire pour $V_\text{b} < V_{\text{b,éq}}$, établir à l'aide d'un tableau d'avancement l'expression littérale de la concentration molaire $[H_3O^+]$ en fonction de C_0, C_b, V_0 et V_b.

51. En utilisant la relation à l'équivalence reliant C_0, V_0, C_b et $V_{\text{b,éq}}$, donner l'expression littérale de $[H_3O^+]$ avant l'équivalence en fonction de C_b, V_0, V_b et $V_{\text{b,éq}}$.

On définit la grandeur $F(V_\text{b}) = 10^{-pH}\,(V_0 + V_\text{b})$, qui est calculée grâce aux mesures expérimentales.

52. Montrer que cette grandeur peut s'exprimer :

$$F(V_\text{b}) = C_\text{b}\left(V_{\text{b,éq}} - V_\text{b}\right).$$

53. Expliquer comment le tracé de la grandeur $F(V_\text{b})$ en fonction de V_b permet d'obtenir le volume équivalent $V_{\text{b,éq}}$, puis déterminer $V_{\text{b,éq}}$.

54. Déterminer la concentration molaire C_0 en ions hydronium dans la solution S_0.

55. En déduire la concentration molaire C_com de la solution commerciale.

56. Déterminer la masse de chlorure d'hydrogène dissous dans 1 L de la solution commerciale.

57. En déduire le pourcentage massique de chlorure d'hydrogène dissous dans la solution commerciale. L'information sur l'étiquette était-elle correcte ?

Correction :

44. (*1 pt*) La réaction chimique s'écrit : $HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$.

45. (*2 pts*) Les concentrations minimales en ions hydronium et en ions chlorure sont : $[H_3O^+]_\text{min} = [Cl^-]_\text{min} = \dfrac{n_\text{HCl}}{V_\text{sol}} = \dfrac{\frac{m_\text{HCl}}{M}}{\frac{m_\text{sol}}{d\,\rho_\text{eau}}} = \dfrac{P_\text{min}\,d\,\rho_\text{eau}}{M} = 8{,}0\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

46. (*1 pt*) La réaction de dosage est : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow 2\,H_2O_{(l)}$.

47. (*2 pts*) La constante d'équilibre est : $K = \dfrac{1}{[H_3O^+]_\text{éq}\,[HO^-]_\text{éq}} = \dfrac{1}{K_\text{e}} = 10^{14}$.

Comme $K \gg 10^3$, la réaction est totale, elle peut être utilisée comme réaction de dosage.

48. (*1 pt*) À l'équivalence, tous les ions $H_3O^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ ont été consommées, la solution présente alors un pH neutre : $pH = 7$.

49. (*1 pt*) Le bleu de bromothymol serait l'indicateur coloré le mieux adapté car le pH à l'équivalence est dans sa zone de virage.

50. (*2 pts*) On réalise un tableau d'avancement :

	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$	=	$2\,H_2O_{(l)}$
$t = 0$	$C_0\,V_0$		$C_b\,V_b$		excès
t_f	$C_0\,V_0 - \xi_f$		$C_b\,V_b - \xi_f$		excès

L'ion $HO^-_{(aq)}$ est le réactif limitant avant l'équivalence, d'où : $\xi_f = C_b\,V_b$, et on en déduit la concentration en ions hydronium : $[H_3O^+] = \dfrac{C_0\,V_0 - \xi_f}{V_0 + V_b} = \dfrac{C_0\,V_0 - C_b\,V_b}{V_0 + V_b}$.

51. (*1 pt*) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, d'où : $C_0\,V_0 = C_b\,V_{b,éq}$. Avec la relation précédente, on peut alors exprimer avant l'équivalence : $[H_3O^+] = \dfrac{C_b\,(V_{b,éq} - V_b)}{V_0 + V_b}$.

52. (*1 pt*) On peut exprimer : $F(V_b) = [H_3O^+]\,(V_0 + V_b) = \dfrac{C_b\,(V_{b,éq} - V_b)}{V_0 + V_b}\,(V_0 + V_b) = C_b\,(V_{b,éq} - V_b)$.

53. (*2 pts*) La courbe représentant $F(V_b)$ est une droite qui coupe l'axe des abscisses en $V_b = V_{b,éq}$. En prolongeant la droite sur le graphe, on en déduit alors le volume équivalent.
On obtient : $V_{b,éq} = 16\,mL$.

54. (*1 pt*) On en déduit la concentration de la solution S_0 : $C_0 = \dfrac{C_b\,V_{b,éq}}{V_0} = 1{,}6.10^{-2}\,mol\cdot L^{-1}$.

55. (*1 pt*) On en déduit la concentration de la solution commerciale 500 fois plus concentrée : $C_{com} = 500\,C_0 = 8{,}0\,mol\cdot L^{-1}$.

56. (*1 pt*) La masse de chlorure d'hydrogène dissous dans $V_{sol} = 1{,}00\,L$ est : $m_{HCl} = n_{HCl}\,M = C_{com}\,V_{sol}\,M = 29\,g$.

57. (*2 pts*) On en déduit le pourcentage massique : $P = \dfrac{m_{HCl}}{m_{sol}} = \dfrac{m_{HCl}}{d\,\rho_{eau}\,V_{sol}} = 0{,}24$.
Comme $P = P_{min}$, l'information sur l'étiquette est correcte.