

## PHYSIQUE-CHIMIE

Terminale Générale Scientifique

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 1h30

L'usage d'une calculatrice EST autorisé  
Le sujet doit être rendu avec la copie

## EXERCICE I. CHIMIE À USAGE DOMESTIQUE

On s'intéresse dans cet exercice à l'étude de deux produits ménagers d'usage courant.

## 1. Analyse d'un déboucheur de canalisations domestiques

Le DesTop® est un produit ménager qui permet de déboucher les canalisations. Sur l'étiquette on trouve les indications suivantes :

Contient de l'hydroxyde de sodium en solution

20% en masse

N'attaque pas l'émail

Dissout toute matière organique



Corrosif

La solution commerciale  $S_c$ , de concentration  $c_c$ , étant trop concentrée, on la dilue 100 fois. On obtient une solution, notée  $S$ , d'apparence incolore.

1.1. Titrage, en présence d'un indicateur coloré, de la solution diluée de DesTop®

Dans cette partie, on considère, pour simplifier, que le DesTop® est uniquement constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ).

On prélève un volume  $V = 50,0 \text{ mL}$  de la solution  $S$  que l'on verse dans un erlenmeyer. On y ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré, le bleu de bromothymol (B.B.T.). On dose par de l'acide chlorhydrique, ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ), de concentration  $c_a = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Il faut verser un volume  $V_E = 15,0 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique pour observer le changement de couleur de l'indicateur coloré.

Données :

Couples acide/base :  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O} (\ell)$

$\text{H}_2\text{O} (\ell) / \text{HO}^- (\text{aq})$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$

Bleu de bromothymol :

- teinte acide : jaune ; teinte basique : bleue ;

- dans le domaine de la zone de virage ( $6 \leq \text{pH} \leq 7,6$ ) le B.B.T. prend une teinte verte

Masse molaire de l'hydroxyde de sodium :  $M = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique du DesTop® :  $\rho = 1,20 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

1.1.1. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique qui se produit lors du titrage.

1.1.2. Après avoir défini l'équivalence, établir l'expression de la concentration  $C_b$  de la solution diluée  $S$ . Calculer  $C_b$ .

1.1.3. A partir de ce résultat, en déduire la concentration de la solution commerciale  $C_{exp}$ .

1.1.3. Comment repère-t-on expérimentalement le passage à l'équivalence ?

1.1.4. Dans les conditions de l'expérience, les incertitudes-type sur la concentration  $C_a$  et sur les volumes  $V_a$ ,  $V_{eq}$  (volume à l'équivalence) sont les suivantes :

$$u(C_a) = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$u(V_b) = 0,2 \text{ mL}$$

$$u(V_{eq}) = 0,5 \text{ mL}$$

L'incertitude-type sur la concentration  $C_b$  d'hydroxyde de sodium dans la solution diluée est déterminée à partir des valeurs et incertitudes-type sur  $C_a$ ,  $V_b$  et  $V_{\text{éq}}$  à partir de l'expression suivante :

$$u(C_b) = C_b \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C_a)}{C_a}\right)^2 + \left(\frac{u(V_b)}{V_b}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

1.1.5. Écrire le résultat de la mesure de la concentration expérimentale  $C_{\text{exp}}$  de la solution commerciale assortie de son incertitude, sachant que dans les conditions expérimentales :

$$\frac{u(C_{\text{exp}})}{C_{\text{exp}}} = \frac{u(C_b)}{C_b}$$

1.1.6. En utilisant les indications du texte encadré et les données, calculer la concentration  $c_c$  de la solution commerciale  $S_c$ .

1.1.7. Confronter la concentration  $C_{\text{exp}}$  obtenue expérimentalement à la concentration indiquée par le fabricant  $c_c$  en calculant le quotient ci-dessous. Conclure.

$$\frac{|C_{\text{exp}} - c_c|}{u(C_{\text{exp}})}$$

En réalité, la solution commerciale ne contient pas que de l'hydroxyde de sodium en solution. Quand on ouvre prudemment une bouteille de DesTop®, il se dégage notamment, une odeur d'ammoniac

## 1.2. Titrage pH-métrique de la solution diluée de DesTop®

On souhaite connaître la composition quantitative du DesTop® en ammoniac et en hydroxyde de sodium. On procède alors à un titrage pH-métrique, réalisé dans les conditions de l'expérience précédente, permettant de déterminer les concentrations molaires volumiques de l'ammoniac et des ions hydroxyde en solution.

Un logiciel permet de tracer les courbes  $\text{pH} = f(V_a)$  et  $\frac{d\text{pH}}{dV_a} = g(V_a)$ . On obtient les graphes de la

figure 1 ci-dessous.

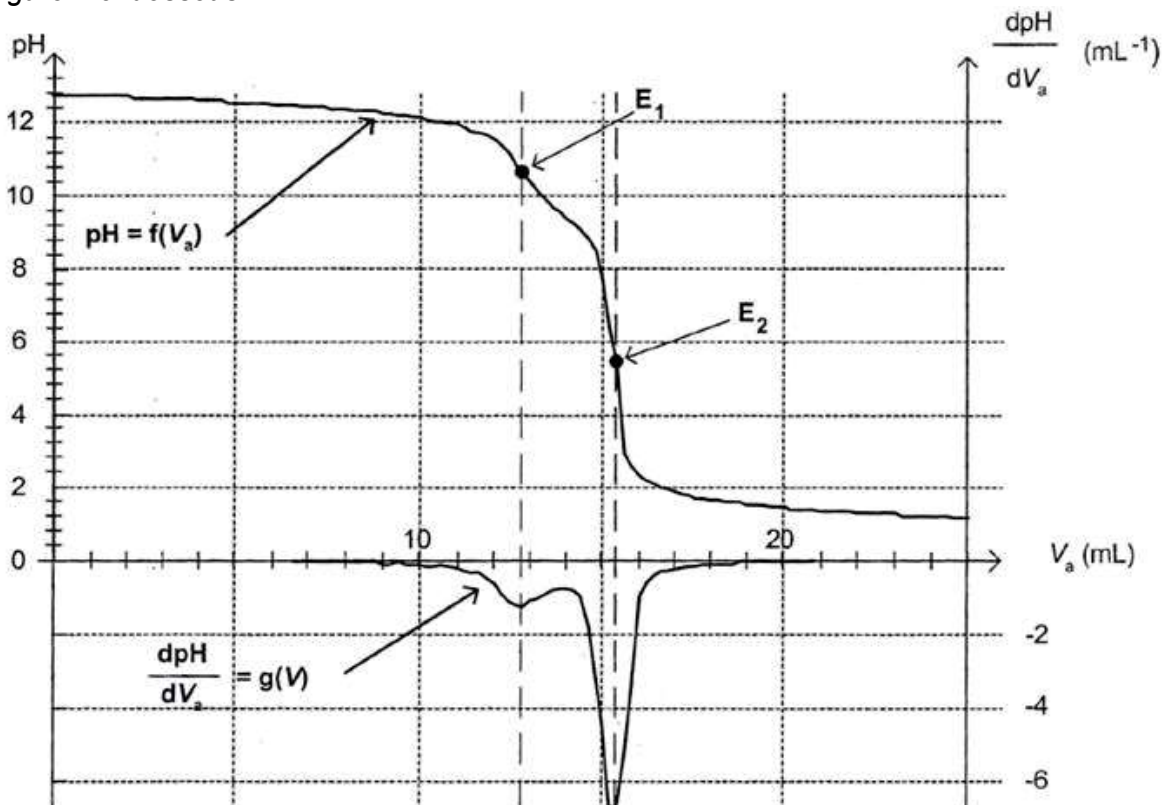


Figure 1

1.2.1. Justifier, à l'aide de la figure 1, le fait que l'indicateur coloré de l'expérience précédente a changé de couleur pour un volume  $V_a = 15,0$  mL.

*On admet que, lors du dosage d'une solution contenant un mélange d'ions hydroxyde et d'ammoniac par de l'acide chlorhydrique, ce dernier réagit d'abord avec les ions hydroxyde (ce qui correspond au premier point d'équivalence  $E_1$ ) puis avec l'ammoniac (ce qui correspond au second point d'équivalence  $E_2$ ).*

1.2.2. Déterminer graphiquement le volume équivalent  $V_{E_1}$  et en déduire la concentration en ions hydroxyde dans la solution diluée.

1.2.3. En déduire le volume  $V'_a$  d'acide chlorhydrique qui a servi à doser l'ammoniac.

1.2.4. Calculer la concentration en ammoniac dans la solution diluée de DesTop®.

## EXERCICE 2: ADDITIF ALIMENTAIRE POUR LES AGNEAUX (5 points)

*Mots-clés : titrage avec suivi conductimétrique ; incertitudes-types composées ; programme en langage Python.*

Dans les élevages ovins, les agneaux consomment des céréales et des protéagineux riches en phosphore qui favorisent la formation de minuscules cristaux dans l'urine de ces animaux. Ces cristaux sont à l'origine d'une maladie appelée lithiase urinaire ou gravelle.

D'après le site des *partenaires de la production ovine en France* ([inn-ovin.fr](http://inn-ovin.fr)), l'ajout quotidien de chlorure d'ammonium à l'alimentation des agneaux, à raison d'environ 300 mg (à 10 % près) par kilogramme de masse corporelle, est une solution efficace pour prévenir cette maladie. Le chlorure d'ammonium est en effet un acide qui permet d'abaisser le  $pH$  des urines pour le bien-être des animaux.

Un éleveur administre chaque jour, à un agneau de 24 kg, un litre d'une solution de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) qu'il a préparée lui-même.

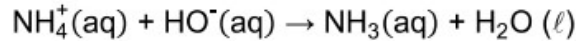
On souhaite vérifier que la préparation de l'éleveur est conforme à la préconisation du site des *partenaires de la production ovine en France*.

**Donnée** : masse molaire du chlorure d'ammonium solide  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (s) :  $M = 53,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## A. Réalisation du titrage

On réalise le titrage conductimétrique d'un volume  $V_A = 10,00$  mL de la solution préparée par l'élèveur, diluée avec  $V_{\text{eau}} = 200$  mL d'eau distillée, par une solution titrante d'hydroxyde de sodium de concentration apportée en quantité de matière  $C_B = (0,100 \pm 0,002)$  mol.L<sup>-1</sup>.

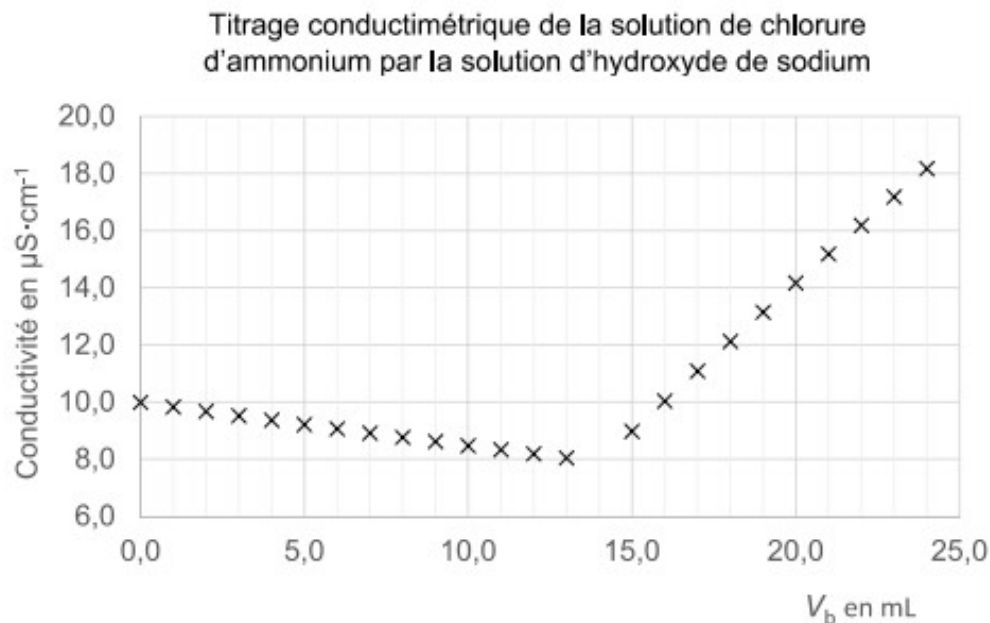
L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu lors du titrage est la suivante :



- A.1.** Indiquer, en justifiant, si la transformation chimique mise en jeu lors du titrage est une réaction acido-basique ou d'oxydoréduction.
- A.2.** Réaliser un schéma légendé du dispositif de titrage conductimétrique, en nommant la verrerie et les solutions.

### Exercice B (au choix)

On obtient la courbe suivante :



- A.3.** Exprimer, en fonction des données, la concentration  $C_A$  en quantité de matière apportée de chlorure d'ammonium de la solution préparée par l'élèveur, puis calculer sa valeur.

L'incertitude-type sur la valeur de la concentration obtenue satisfait à la relation :

$$U(C_A) = C_A \times \sqrt{\left(\frac{U(C_B)}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_A)}{V_A}\right)^2}$$

L'incertitude-type sur le volume à l'équivalence est estimée à  $U(V_{\text{eq}}) = 0,1$  mL.

Les incertitudes notées sur la verrerie sont :

- burette de 25 mL :  $\pm 0,05$  mL
- pipette jaugée de 10 mL :  $\pm 0,02$  mL
- éprouvette graduée de 250 mL :  $\pm 1$  mL

**A.4.** Proposer un encadrement de la concentration de la solution préparée par l'éleveur.

**A.5.** Déterminer la masse de chlorure d'ammonium apportée par l'éleveur quotidiennement à l'agneau et comparer ce résultat à la valeur préconisée par le site des *partenaires de la production ovine en France*.

## **B. Simulation du titrage**

Pour simuler l'évolution des quantités de matière de cinq espèces chimiques présentes en solution lors du titrage précédent :  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{NH}_3$  on utilise un programme en langage python.

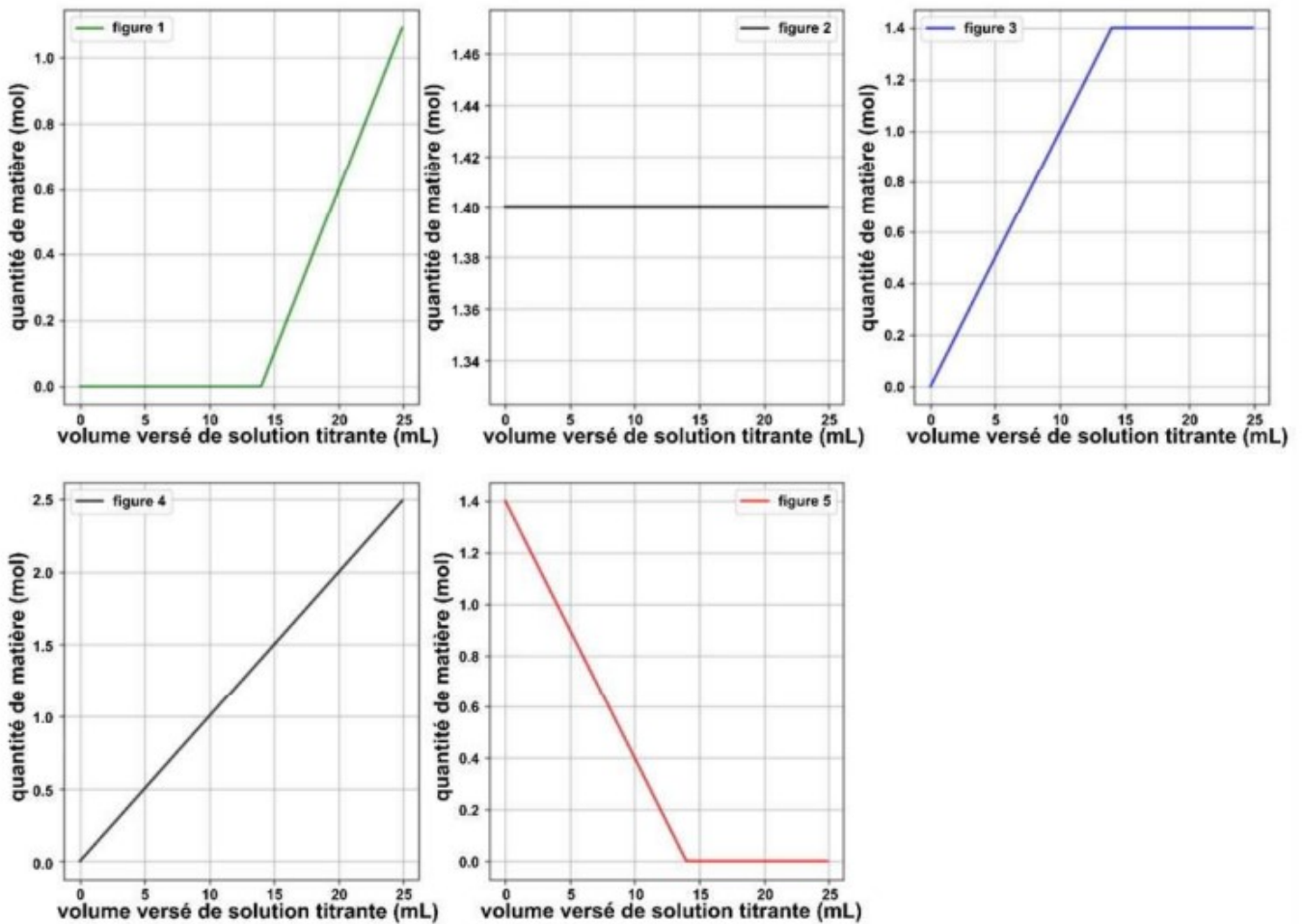
Dans ce programme, les quantités de matière sont notées nA, nB, nC, nS\_A et nS\_B.

```
1 # Simulation du titrage dont la réaction support est de la forme
2 # a A + b B -> c C + H2O
3 # a, b, c et d sont les coefficients stoechiométriques
4 from matplotlib import pyplot as plt
5
6 a=      # nombre stoechiométrique de l'espèce à titrer A COMPLETER
7 b=      # nombre stoechiométrique de l'espèce titrante A COMPLETER
8 c=      # nombre stoechiométrique du produit de la réaction A COMPLETER
9 Ca=0.14 # concentration de la solution à titrer (mol/L)
10 Va=10.0 # volume de la solution à titrer (mL)
11 Cb=0.10 # concentration de la solution titrante (mol/L)
12 Veq=    # Calcul du volume à l'équivalence (mL) A COMPLETER
13 pasVb=0.1
14 nA,nB,nC,nS_A,nS_B=[],[],[],[],[]
15 v=[i/10 for i in range(250)]
16 for Vb in v:
17     if Vb<Veq:
18         nA.append(Ca*Va-Cb*Vb*a/b)
19         # A COMPLETER AVEC LE CALCUL DE nB
20         nC.append(c/b*Cb*Vb)
21         nS_A.append(Ca*Va)
22         nS_B.append(Cb*Vb)
23     else:
24         nA.append(0)
25         nB.append(Cb*Vb-Cb*Veq)
26         nC.append(c/b*Cb*Veq)
27         nS_A.append(Ca*Va)
28         nS_B.append(Cb*Vb)
```

**B.1.** Compléter le code à écrire aux lignes 6, 7 et 8.

**B.2.** Identifier les deux espèces chimiques qui correspondent aux variables nS\_A et nS\_B.

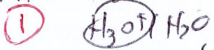
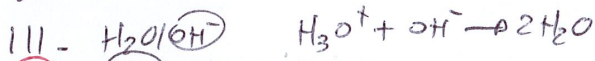
Chacun des cinq graphiques suivants, obtenus à l'aide du programme en langage python, représente l'évolution de la quantité de matière d'une des espèces chimiques en fonction du volume versé de solution titrante.



**B.3.** En justifiant explicitement le raisonnement, indiquer pour chaque graphe l'espèce chimique correspondante.

**B.4.** Compléter le code des lignes 12 et 19.

Exo1 (117)



112. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques

(111) 
$$\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{1} = \frac{n(\text{OH}^-)}{1} \quad C_A \cdot V_E = C_B \cdot V \quad \boxed{C_B = \frac{C_A \cdot V_E}{V}}$$

(A.N) 
$$C_B = \frac{0,20 \times 15,0}{50,0} = \underline{6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

(1) 113.  $C_{\text{exp}} = 100 \times C_B = \underline{6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

114. 
$$u(C_{\text{exp}}) = \frac{u(C_B) \times C_{\text{exp}}}{C_B} = \frac{6,0}{6,0 \cdot 10^{-2}} \times \frac{6,0 \cdot 10^{-2}}{6,0 \cdot 10^{-2}} \sqrt{\left(\frac{0,02}{0,20}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{50,0}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{15,0}\right)^2} = \underline{0,63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

(11)  $C_{\text{exp}} = \underline{(6,0 \pm 0,7) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$  au 110<sup>ème</sup> car  $C_{\text{exp}}$  est exprimée au 100<sup>ème</sup>

116.  $t = 20\%$   $\rho = 1,20 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$   $M = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

(11) 
$$C_0 = \frac{n(\text{OH}^-)}{V} = \frac{m(\text{NaOH})}{M \cdot V} = \frac{0,20 \text{ m(Etball)}}{M \cdot V} = \frac{0,20 \cdot \rho}{M} = \frac{0,20 \times 1200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{40,0}$$
  
 $C_0 = \underline{6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

117.  $\frac{|C_{\text{exp}} - C_0|}{u(C_{\text{exp}})} = 0,0 \%$   $C_{\text{exp}}$  est en conformité avec  $C_0$

121. BBT  $\text{pH} \in [6; 7,6]$  pour  $V_A = 15,0 \text{ mL}$  on lit un pH à l'équivalence

(1) le pH initial ( $\text{pH} = 12,8$ ) infère une valeur différente du  $\text{pH}_E < 6$  la zone de virage  $[6; 7,6]$  a donc été dépassée

122.  $V_{E1} = \underline{12,8 \text{ mL}}$

E1:  $\text{OH}^-$  réagit avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour E1:  $\frac{n(\text{OH}^-)}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{1}$

(11) 
$$[\text{OH}^-] = \frac{C_A \cdot V_{E1}}{V} = \frac{0,20 \times 12,8}{50,0} = \underline{5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

123.  $V_a' = V_{E2} - V_{E1} = 15,2 - 12,8 = \underline{2,4 \text{ mL}}$

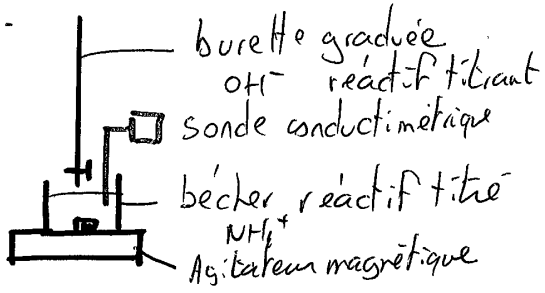
124.  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$  Equation de la réaction de dosage

(11) à l'équivalence  $\frac{n(\text{NH}_3)}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{1}$

$$n_{\text{act}}[\text{NH}_3] = \frac{C_A \cdot V_a'}{V} = \frac{0,20 \times 2,4}{50,0} = \underline{9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

A1.  $\text{NH}_4^+$  perd un proton pour former  $\text{NH}_3$  ) réaction Acido-basique  
 $\text{OH}^-$  gagne un proton pour former  $\text{H}_2\text{O}$

A2.



A3. A l'équivalence, les réactifs ont été placés dans les proportions stœchiométriques.

$$\frac{n(\text{NH}_4^+)}{1} = \frac{n(\text{OH}^-)}{1}$$

$$C_A V_A = C_B V_E \quad (\text{avec } V_E = 14,0 \text{ mL})$$

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_E}{V_A} = \frac{0,100 \times 14,0}{10,00}$$

$$C_A = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A4.

$$U(C_A) = 0,14 \times \sqrt{\left(\frac{0,002}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{14,0}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10,00}\right)^2}$$

$$U(C_A) = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \begin{matrix} \uparrow \text{burette} \\ \uparrow \text{pipette} \end{matrix}$$

arrondi à 0,03

$$C_A = (0,14 \pm 0,03) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$0,11 \leq C_A \leq 0,17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A5. L'élèveur donne 1L de cette solution soit une masse de:

$$m = n \times M = C_A \times V \times M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,14 \times 1,0 \times 53,5 = 7,49 \text{ g}$$

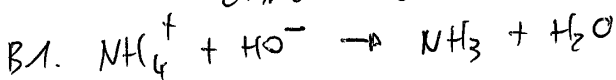
mol·L<sup>-1</sup>    L    g·mol<sup>-1</sup>

Pour 1 kg équivalent agréé, l'appât est de

$$m' = \frac{m}{29} = 312 \text{ mg par kg}$$

c'est donc conforme

nbres stœchio égaux à 1.



$$\begin{matrix} a=1 \\ b=1 \\ c=1 \end{matrix}$$

B2. nS-A est associé à  $C_A V_A$  (ligne 14) - n est donc l'acide  $\text{NH}_4^+$   
 nS-B est donc  $\text{OH}^-$

B3. On dose  $\text{NH}_4^+$ : sa quantité diminue pour s'annuler lors de dosage (Figure 5)  
 $\text{OH}^-$  est le titrant: il est totalement consommé avant équivalence (Figure 1)  
 + après équivalence, il n'est plus consommé; sa q.tité ↑ après équivalence  
 $\text{NH}_3$  est produit au fur et à mesure du dosage; après équivalence sa q.tité reste stable car  $\text{NH}_4^+$  absent ne permet pas de former  $\text{NH}_3$  (Figure 3)  
 $\text{Na}^+$  est ajouté en même temps que  $\text{OH}^-$  mais n'est pas consommé: sa q.tité ↑ de façon continue (Figure 4)



Figure 2:  $\text{Cl}^-$  associé à  $\text{NH}_4^+$   
 $\text{Cl}^-$  présent dès le début et n'est pas consommé.

B.4- ligne 12:  $V_{\text{eq}} = C_a * V_a / C_b$ .

ligne 15:  $n_B \cdot \text{append}(0)$

B  $\Rightarrow$   $\text{OH}^-$  totalement consommé  
avant équivalence  $\Rightarrow$   
q.t. nulle.