

1. Quelques titrages acido-basiques pour se remettre en jambes

On s'intéresse au titrage d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 . De nombreuses données sont fournies en fin d'exercice.

Un volume $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie. Des courbes de distribution simulées sont superposées à la courbe de suivi pH-métrique.

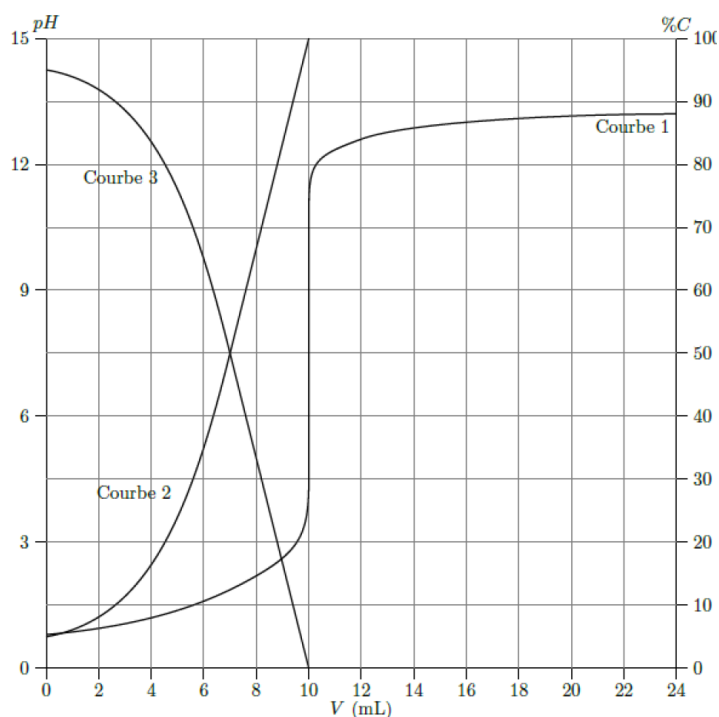
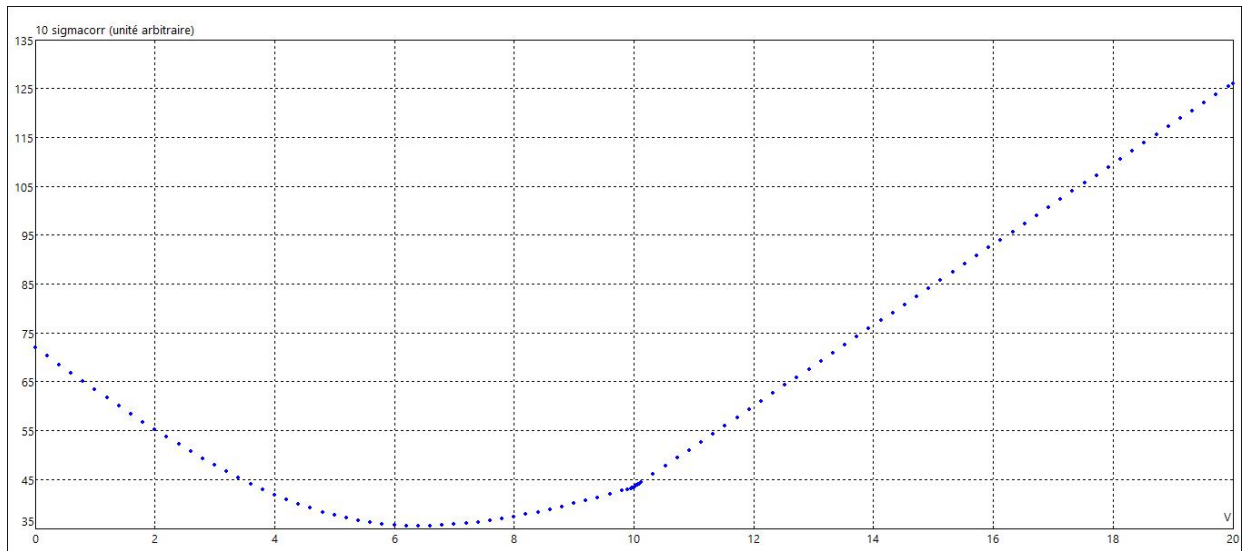


Figure 1 Titrage de l'acide sulfurique

1. Quel principe repose la mesure du pH d'une solution ?
2. Sachant que la première acidité de l'acide sulfurique est forte dans l'eau, faire le bilan des acides présents avant toute introduction de la solution titrante ?
3. Proposer une (ou des) réaction(s) pour modéliser le déroulement du titrage avant l'équivalence. Déterminer la valeur de l'a (leur) constante thermodynamique d'équilibre à 25 °C.
4. Utiliser la courbe pour déterminer la concentration de l'acide sulfurique titré.
5. Le suivi pH-métrique permet-il de mettre en évidence les deux acidités ? Justifier.
6. Évaluer par un calcul le pH à l'équivalence sans tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau. Justifier simplement son caractère basique.
7. Quelle est la valeur limite du pH pour un volume de solution titrante largement supérieur au volume équivalent ? Justifier.

Ce titrage est également réalisé par conductimétrie. Les conditions expérimentales sont identiques.



8. Décrire une cellule de conductimétrie. Le conductimètre doit-il être étalonné ? Justifier.

9. La courbe représentant la conductivité corrigée $\sigma_{corr} = f(V)$.

a. Qu'est-ce que $\sigma_{corr} = f(V)$? Que vaut-elle et pourquoi l'utiliser ?

b. Justifier l'allure de la courbe $\sigma_{corr} = f(V)$.

On d'intéresse maintenant au titrage d'un volume $V_0 = 40,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration C_1 et du dioxyde de soufre dissous ($\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}$ encore noté H_2SO_3) à la concentration C_2 . La solution titrante est une aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. On réalise deux titrages.

- Le premier titrage est réalisé en présence de rouge de métacrésol. La fin du virage a lieu pour $V_{e1} = 20,0 \text{ mL}$.
- Le second titrage est réalisé en présence de rouge de crésol, la fin du virage est observée pour $V_{e2} = 32,0 \text{ mL}$.

10. En proposant une réponse fondée sur des diagrammes de prédominance, déterminer les valeurs des concentrations des deux acides titrés.

Données :

Couple	pK _A
$\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$	1,9
$\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$	2,0
$\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$	7,6

Indicateur	Couleur forme acide	Couleur forme basique	Zone de virage
Rouge de métacrésol	Rouge	Jaune	1,2 - 3,0
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	7 - 8,8

Conductivités ioniques équivalentes

Ion	Na^+	H_3O^+	HSO_4^-	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	HO^-
$\lambda^\circ \text{ (mS.m}^2\text{/mol)}$	5,01	34,99	5,20	8,00	19,92

2. QCM Thermodynamique Système fermé de composition constante

Les réponses à ce QCM seront justifiées, les calculs argumentés seront réalisés sur la copie. Les réponses seront également données sur la copie.

Une machine thermique fonctionne en cycle fermé au cours duquel $n = 0,5$ mole d'un gaz supposé parfait subit entre trois états E_1, E_2, E_3 les transformations réversibles suivantes :

$E_1 \rightarrow E_2$ une détente adiabatique ;

$E_2 \rightarrow E_3$ une compression isotherme ;

$E_3 \rightarrow E_1$ un réchauffement isobare.

On désigne par p_k, V_k et T_k les pressions, volumes et températures des états E_k , où $k = 1, 2$ ou 3 . La constante des gaz parfaits est $R \approx 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\gamma = C_{pm}/C_{vm}$ est le rapport de la capacité thermique molaire à pression constante sur la capacité thermique molaire à volume constant. On note respectivement Q et W la chaleur (transfert thermique) et le travail (transfert mécanique) reçus par le gaz au cours d'un cycle et Q_{ij} et W_{ij} respectivement la chaleur et le travail reçu par le gaz lors de la transformation menant de l'état E_i à l'état E_j .

22. L'état E_1 est caractérisé par $T_1 = 80^\circ\text{C}$ et $V_1 = 0,5 \text{ L}$. Calculer un ordre de grandeur de p_1 .

- A) $p_1 = 30 \text{ mbars}$ B) $p_1 = 3 \text{ bars}$ C) $p_1 = 30 \text{ bars}$ D) $p_1 = 300 \text{ bars}$

23. Exprimer T_2 :

- A) $T_2 = \frac{V_1}{V_2} T_1$ B) $T_2 = \frac{V_2}{V_1} T_1$ C) $T_2 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma T_1$ D) $T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} T_1$

24. Déterminer Q_{23} et Q_{31} :

- A) $Q_{23} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right)$ C) $Q_{31} = nC_{pm}(T_1 - T_2)$
B) $Q_{23} = nC_{pm}RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right)$ D) $Q_{31} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_3}{V_1}\right)$

25. Déterminer les variations d'entropie du gaz ΔS_{31} et ΔS_{23} respectivement entre les états $E_3 \rightarrow E_1$ et $E_2 \rightarrow E_3$.

- A) $\Delta S_{31} = nR \ln\left(\frac{V_1}{V_3}\right)$ C) $\Delta S_{23} = nR \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right)$
B) $\Delta S_{31} = nC_{pm} \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$ D) $\Delta S_{23} = nR \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right)$

26. Quels sont les signes de Q et de W ?

- A) $Q > 0$ B) $Q < 0$ C) $W > 0$ D) $W < 0$

27. Que vaut l'efficacité η de la machine, rapport du transfert d'énergie utile, compte tenu de la vocation de la machine, sur le transfert d'énergie nécessaire pour la faire fonctionner :

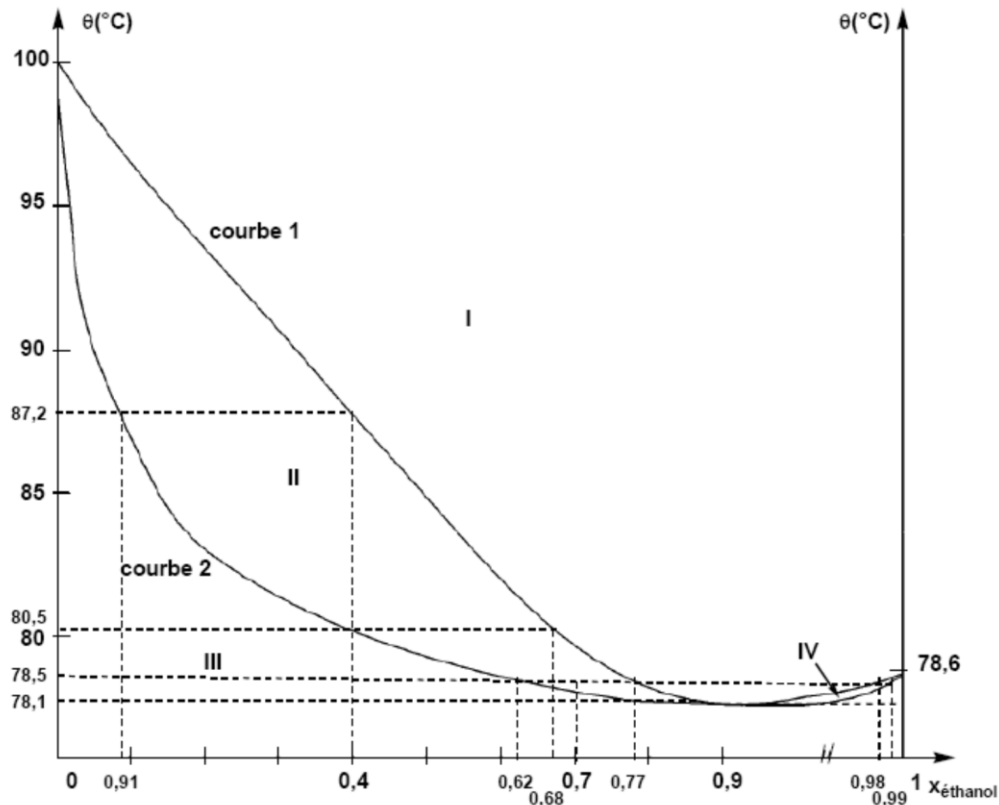
- A) $\eta = 1 + \frac{Q_{23}}{Q_{31}}$ B) $\eta = 1 + \frac{Q_{31}}{Q_{23}}$ C) $\eta = \frac{1}{1 + Q_{31}/Q_{23}}$ D) $\eta = \frac{1}{1 + Q_{23}/Q_{31}}$

28. Calculer l'efficacité η_m d'un cycle de Carnot fonctionnant entre les deux températures 175 K et 350 K pour une machine de même vocation.

- A) $\eta_m = 25\%$ B) $\eta_m = 50\%$ C) $\eta_m = 75\%$ D) $\eta_m = 150\%$

3. Diagramme de phases liquide-vapeur d'un mélange binaire eau-éthanol

Le diagramme de phases isobare du mélange eau ($M_{eau} = 18 \text{ g. mol}^{-1}$) – éthanol ($d = 0,8$; $M_{eth} = 46 \text{ g. mol}^{-1}$) est représenté ci-dessous pour une pression $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$. L'abscisse est la fraction molaire en éthanol, l'ordonnée, la température, en $^{\circ}\text{C}$:



1. Construction du diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

- Légender le diagramme. Quelles informations peut-on obtenir du diagramme concernant les mélanges eau-éthanol.
- Un point remarquable apparaît sur le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol pour une fraction molaire en éthanol, $x(\text{éthanol}) = 0,9$. Nommer ce point. Quelles sont la(les) propriété(s) remarquable(s) du mélange correspondant ?
- Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobares de refroidissement pour des fractions molaires en éthanol de 0 ; 0,4 ; 0,9. Justifier complètement l'allure de la dernière courbe d'analyse thermique seulement.

2. Exploitation du diagramme binaire à l'étude de la séparation eau-éthanol

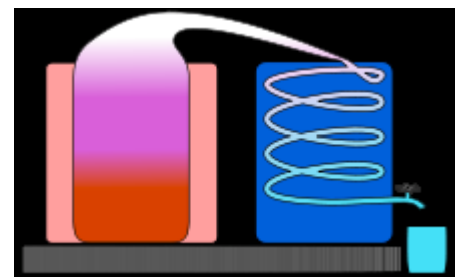
- Pour un mélange de fraction molaire en éthanol, $x(\text{éthanol}) = 0,40$, indiquer la température d'ébullition commençante et celle d'ébullition finissante. Déterminer la composition de la première bulle de vapeur et de la dernière goutte de liquide.
- Un mélange liquide eau-éthanol est constitué de 7,0 moles d'éthanol et de 3,0 moles d'eau. Ce mélange est porté à 78,5 $^{\circ}\text{C}$. Indiquer la nature et la composition en fraction molaire des phases en équilibre à cette température. Calculer les quantités de matière exprimées en mole d'eau et d'éthanol dans chacune des phases.
- Lors de la distillation fractionnée, sous 1 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation si le liquide initial est constitué à 30% en quantité de matière d'éthanol.
- Représenter le montage de distillation fractionnée de manière détaillée et légendée.

3. Un alambic à domicile

Document 1 : Définition du degré alcoolique (source wikipedia)

Ce titre est le rapport entre le volume d'alcool contenu dans le mélange et le volume total de ce mélange. L'unité utilisée pour exprimer le titre est le pourcentage volumique (% vol) ou degré (noté $^{\circ}$).

Document 2 : Schéma d'un alambic (wikipedia)



Estimer le degré volumique d'alcool maximal que peut espérer un particulier par distillation d'un mélange eau-éthanol.