

## EXERCICE 1

L'acide propanoïque est utilisé comme conservateur des aliments, son code est E280, on le trouve dans les fromages, les boissons et les conserves ; il entre également dans la préparation de certains parfums, produits cosmétiques et pharmaceutiques.

On se propose d'étudier en premier lieu, la réaction de l'acide propanoïque avec l'hydroxyde de sodium, puis dans un deuxième temps, sa réaction avec l'éthanol.

### Données :

- Toutes les mesures sont effectuées à 25°C ;
- Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$  ;
- On représente l'acide propanoïque  $C_2H_5COOH$  par AH et sa base conjuguée par  $A^-$  ;
- La constante d'acidité du couple  $C_2H_5COOH_{(aq)} / C_2H_5COO^-_{(aq)}$  :  $K_A = 10^{-4,9}$  ;
- Zone de virage de quelques indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Hélianthine	B.B.T	Bleu de thymol
Zone de virage	3 – 4,4	6 – 7,6	8 – 9,6

### 1. Etude de la réaction de l'acide propanoïque avec l'hydroxyde de sodium

On dose le volume  $V_A = 5 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_A$ ) de l'acide propanoïque AH de concentration molaire  $C_A$  par une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , en suivant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_B$  versé de la solution ( $S_B$ ).

La courbe de la figure 1, représente les variations du pH en fonction du volume  $V_B$  au cours du dosage.

- 1.1. Déterminer les coordonnées  $V_{BE}$  et  $pH_E$  du point d'équivalence.
- 1.2. En calculant la constante d'équilibre K associée à la réaction du dosage, montrer que cette réaction est totale.
- 1.3. Calculer la concentration  $C_A$ .
- 1.4. Choisir, en justifiant la réponse, l'indicateur coloré adéquat pour repérer l'équivalence.
- 1.5. Préciser, en justifiant la réponse, l'espèce chimique prédominante AH ou  $A^-$  après l'ajout du volume  $V_B = 7 \text{ mL}$ .

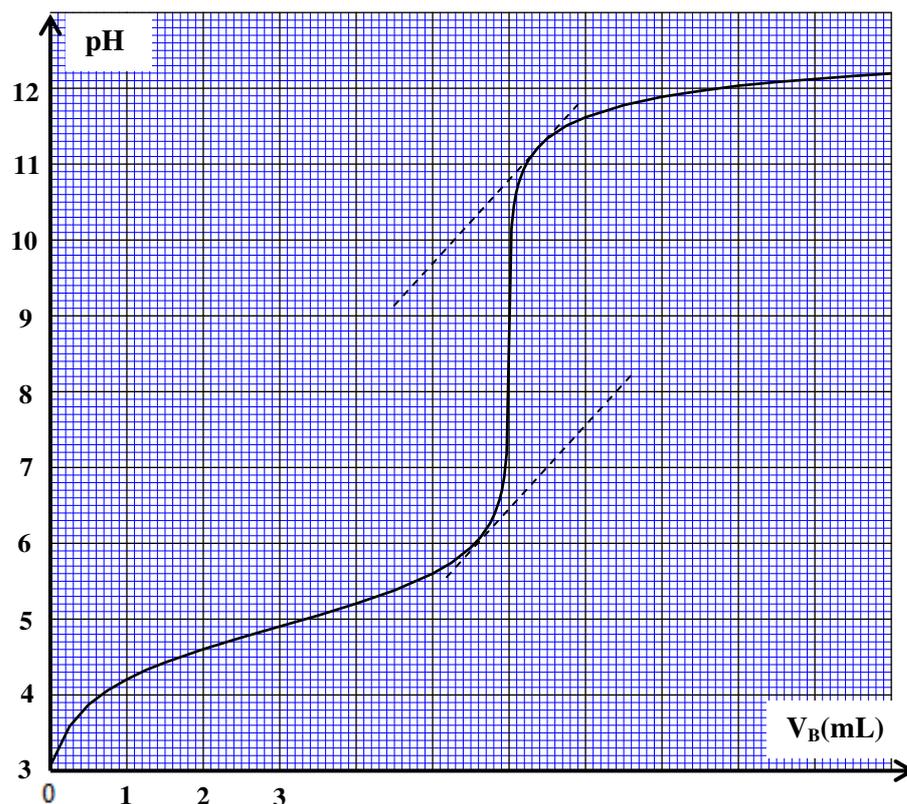


Figure 1

## EXERCICE 2

### Données:

$$K_A(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-(\text{aq})) = 6,31 \cdot 10^{-5}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Partie 1. Détermination du pourcentage d'acide benzoïque pur contenu dans un échantillon de cristaux préparés

Un chimiste a préparé au laboratoire une quantité de cristaux d'acide benzoïque de masse  $m_0 = 244 \text{ mg}$ . Après l'avoir dissout totalement dans de l'eau distillée, il a obtenu une solution aqueuse ( $S_0$ ) de volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  et de  $\text{pH} \approx 2,95$ .

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu entre l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}(\text{aq})$  et l'eau.
2. Calculer la valeur du  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-(\text{aq})$ .
3. Déterminer, en justifiant votre réponse, l'espèce du couple  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-(\text{aq})$  qui prédomine dans la solution ( $S_0$ ).
4. Pour connaître la valeur de la masse  $m$  d'acide pur présent dans les cristaux préparés, le chimiste a dosé le volume  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  de la solution ( $S_0$ ) par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$  de concentration molaire  $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume ajouté à l'équivalence est  $V_{B,E} = 18,0 \text{ mL}$ .
  - 4.1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}(\text{aq})$  et les ions hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$  considérée comme totale.
  - 4.2. Calculer la valeur de la concentration molaire  $C_A$  de la solution ( $S_0$ ) préparée.
  - 4.3. En déduire la valeur de la masse  $m$  d'acide benzoïque pur présent dans de la solution ( $S_0$ ) de volume  $V_0$ .
  - 4.4. Déterminer la valeur du pourcentage  $p$  d'acide benzoïque pur contenu dans les cristaux préparés par le chimiste.

## EXERCICE 3

Les composés chimiques contenant l'élément azote sont utilisés dans divers domaines comme l'agriculture pour la fertilisation des sols par les engrais ou l'industrie pour la fabrication des médicaments etc...

Cet exercice se propose d'étudier :

-une solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3$  et sa réaction avec une solution aqueuse de chlorure de méthylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ .

-l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate d'argent  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ .

### Partie I : Etude d'une solution aqueuse d'ammoniac et de sa réaction avec un acide.

#### Données :

- Toutes les mesures sont effectuées à  $25^\circ\text{C}$ ,
- Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ ,
- On note  $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})) = \text{p}K_{A1}$ ,
- $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})) = \text{p}K_{A2} = 10,7$ .

#### 1) Etude d'une solution aqueuse d'ammoniac

1-1- On prépare une solution aqueuse  $S_1$  d'ammoniac de concentration molaire  $C_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La mesure du  $\text{pH}$  de la solution  $S_1$  donne la valeur  $\text{pH}_1 = 10,6$ .

1-1-1-Écrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

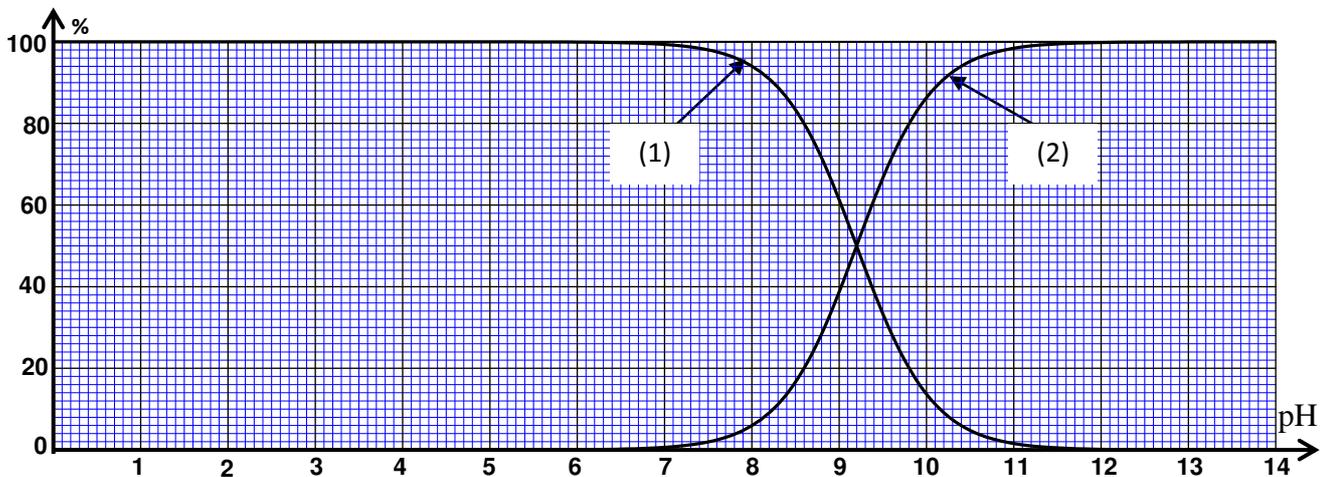
1-1-2-Trouver l'expression du taux d'avancement final  $\tau_1$  de la réaction en fonction de  $C_1$ ,  $\text{pH}_1$  et  $K_e$ .

Vérifier que  $\tau_1 \approx 4\%$ .

**1-1-3-** Trouver l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction en fonction de  $C_1$  et de  $\tau_1$ . Calculer sa valeur.

**1-2-** On dilue la solution  $S_1$ , on obtient alors une solution  $S_2$ . On mesure le pH de la solution  $S_2$  et on trouve  $\text{pH}_2 = 10,4$ .

Les courbes de la figure ci-dessous représentent le diagramme de distribution de la forme acide et de la forme basique du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3(\text{aq})$ .



**1-2-1-** Associer, en justifiant, la forme basique du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3(\text{aq})$  à la courbe qui lui correspond.

**1-2-2-** A l'aide des courbes représentées sur la figure, déterminer :

- $\text{pK}_{A1}$ .
- le taux d'avancement  $\tau_2$  de la réaction dans la solution  $S_2$ .

**1-2-3-** Que peut-on déduire en comparant  $\tau_1$  et  $\tau_2$  ?

## 2- Etude de la réaction de l'ammoniac avec l'ion méthylammonium

On mélange dans un bécher un volume  $V_1$  de la solution aqueuse  $S_1$  d'ammoniac de concentration molaire  $C_1$  avec un volume  $V = V_1$  d'une solution aqueuse  $S$  de chlorure de méthylammonium

$\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  de concentration molaire  $C = C_1$ .

**2-1-** Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'ammoniac avec l'ion méthylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq})$ .

**2-2-** Trouver la valeur de la constante d'équilibre  $K'$  associée à l'équation de cette réaction.

**2-3-** Montrer que l'expression de la concentration de  $\text{NH}_4^+$  et celle de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  dans le mélange

réactionnel à l'équilibre, s'écrit : 
$$\left[ \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) \right]_{\text{éq}} = \left[ \text{NH}_4^+(\text{aq}) \right]_{\text{éq}} = \frac{C}{2} \cdot \frac{\sqrt{K'}}{1 + \sqrt{K'}}.$$

**2-4-** Déterminer le pH du mélange réactionnel à l'équilibre.

## EXERCICE 4

L'éthanoate de sodium est un composé chimique de formule  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , soluble dans l'eau, il est considéré comme une source des ions éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

L'objectif de cette partie est l'étude de la réaction des ions éthanoate avec l'eau d'une part et avec l'acide méthanoïque d'autre part

**Données :**

- La masse molaire de l'éthanoate de sodium  $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Le produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  est :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$
- La constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  à  $25^\circ\text{C}$  est  $K_{A1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$
- Toutes les mesures sont faites à la température  $25^\circ\text{C}$ .

### 1- Etude de la réaction des ions éthanoate avec l'eau .

On dissout dans l'eau distillée des cristaux d'éthanoate de sodium de masse  $m = 410\text{mg}$  pour obtenir une solution  $S_1$  non saturée de volume  $V = 500\text{ mL}$  et de concentration  $C_1$ .

On mesure le pH de la solution  $S_1$ , on trouve  $\text{pH} = 8,4$ .

1.1- Ecrire l'équation de la réaction entre les ions éthanoate et l'eau .

1.2- En utilisant le tableau d'avancement de la réaction, exprimer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de cette réaction en fonction de  $K_e$ ,  $C_1$  et  $\text{pH}$ . Calculer  $\tau_1$ .

1.3- Exprimer la constante d'équilibre  $K$ , associée à l'équation de cette réaction, en fonction de  $C_1$  et  $\tau_1$ , puis vérifier que  $K = 6,3 \cdot 10^{-10}$ .

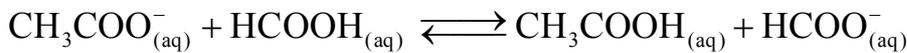
1.4- On prend un volume de la solution  $S_1$  et on y ajoute une quantité d'eau distillée pour obtenir une solution  $S_2$  de concentration  $C_2 = 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ .

Calculer dans ce cas le taux d'avancement final  $\tau_2$  de la réaction entre les ions éthanoate et l'eau. Conclure.

### 2- Etude de la réaction des ions éthanoate avec l'acide méthanoïque .

On mélange un volume  $V_1 = 90,0\text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 10,0\text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  de même concentration  $C$ .

On modélise la transformation qui a eu lieu par une réaction chimique d'équation :



On exprime la conductivité  $\sigma$  du mélange réactionnel à un instant  $t$  en fonction de l'avancement  $x$  de la réaction par la relation :

$$\sigma = 81,9 + 1,37 \cdot 10^4 \cdot x \quad \text{avec } \sigma \text{ en } \text{mS.m}^{-1} \text{ et } x \text{ en mol.}$$

2.1- On mesure la conductivité du mélange réactionnel à l'équilibre, on trouve :

$$\sigma_{\text{eq}} = 83,254\text{ mS.m}^{-1}.$$

a- Vérifier que la valeur de la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction est  $K \approx 10$ .

b- En déduire la valeur de la constante d'acidité  $K_{A2}$  du couple  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ .

2.2- Calculer le pH du mélange à l'équilibre. En déduire les deux espèces chimiques prédominantes dans le mélange à l'équilibre parmi les espèces chimiques suivantes  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOO}^-$ .

## EXERCICE 5

Données : - Toutes les mesures sont effectuées à  $25^\circ\text{C}$ .

Composé organique	Masse molaire en ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
L'acide éthanoïque	60

### 1- Dosage de l'acide éthanoïque

On prépare une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de volume  $V = 1\text{ L}$  et de concentration molaire  $C_A$ , en dissolvant une quantité de masse  $m$  de cet acide dans l'eau distillée.

On dose un volume  $V_A = 20\text{ mL}$  de la solution ( $S_A$ ) en suivant les variations du pH en fonction du volume  $V_B$  versé d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  de concentration molaire  $C_B = 2 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ .

1.1- Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.

1.2- A partir des mesures obtenues, on a tracé la courbe ( $C_1$ ) représentant  $\text{pH} = f(V_B)$  et la courbe

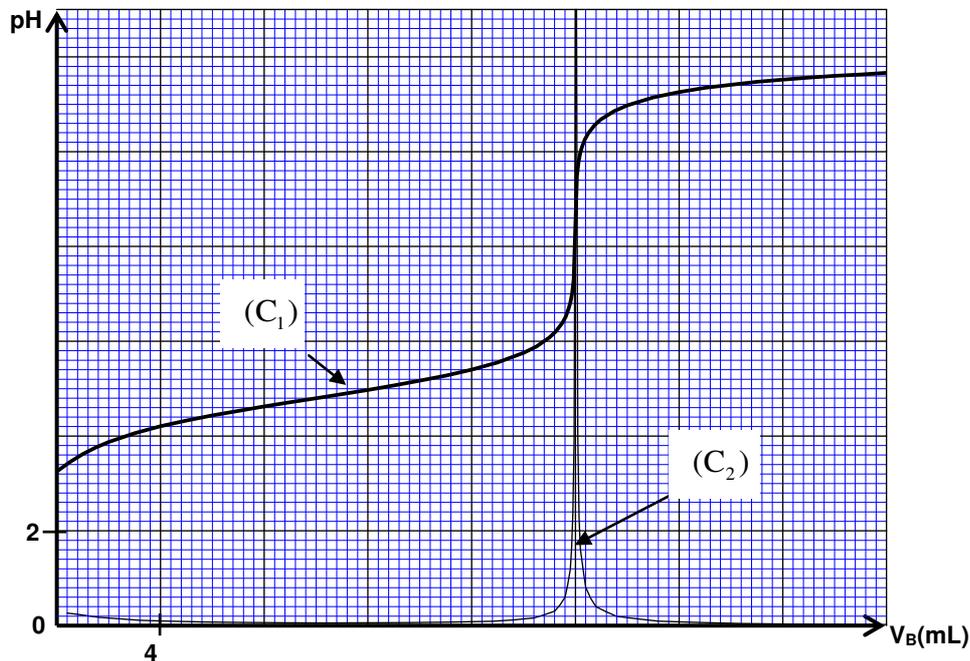
( $C_2$ ) représentant  $\frac{d\text{pH}}{dV_B} = g(V_B)$  (figure page 3/8).

1.2.1- Déterminer le volume  $V_{BE}$  de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

1.2.2- Trouver la valeur de la masse  $m$  nécessaire à la préparation de la solution ( $S_A$ ) .

1.3- Montrer que la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau est limitée.

1.4- Etablir, pour un volume  $V_B$  versé avant l'équivalence, l'expression :  $V_B \cdot 10^{-pH} = K_A \cdot (V_{BE} - V_B)$  avec  $V_B \neq 0$ . En déduire la valeur du  $pK_A$  du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  .



## EXERCICE 6

### Première partie (5points) : étude d'une solution d'ammoniac et d'hydroxylamine

L'ammoniac  $NH_3$  est un gaz soluble dans l'eau et donne une solution basique. Les solutions commerciales d'ammoniac sont concentrées et sont souvent utilisées dans les produits sanitaires après dilution .

L'objectif de cet exercice est l'étude de quelques propriétés de l'ammoniac et de l'hydroxylamine  $NH_2OH$  dissouts dans l'eau et de déterminer la concentration de l'ammoniac dans un produit commercial à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue.

**Données :** toutes les mesures sont effectuées à  $25^\circ C$ .

La masse volumique de l'eau :  $\rho = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$

La masse molaire du chlorure d'hydrogène  $M(HCl) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ; Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$  .

la constante d'acidité du couple :  $NH_4^+/NH_3$  est  $K_{A1}$

la constante d'acidité du couple  $NH_3OH^+/NH_2OH$  est  $K_{A2}$

### 1-Préparation de la solution d'acide chlorhydrique

On prépare une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$  en diluant une solution commerciale de concentration  $C_0$  en cet acide et dont la densité par rapport à l'eau est  $d = 1,15$  . Le pourcentage massique de l'acide dans cette solution commerciale est  $P = 37\%$  .

1.1. Trouver l'expression de la quantité de matière d'acide  $n(HCl)$  contenue dans un volume  $V$  de la solution commerciale en fonction de  $P$  ,  $d$  ,  $\rho$  ,  $V$  et  $M(HCl)$  . vérifier que  $C_0 \approx 11,6 \text{ mol.L}^{-1}$  .

1.2. Calculer le volume qu'il faut prélever de la solution commerciale pour préparer 1L de la solution  $S_A$  .

### 2- Etude de quelques propriétés d'une base dissoute dans l'eau

2.1. On considère une solution aqueuse d'une base  $B$  de concentration  $C$  . On note  $K_A$  la constante

d'acidité du couple  $BH^+/B$  et  $\tau$  l'avancement final de sa réaction avec l'eau.

Montrer que : 
$$K_A = \frac{k_e(1-\tau)}{C \cdot \tau^2}$$

**2.2.** On mesure le  $pH_1$  d'une solution  $S_1$  d'ammoniac  $NH_3$  de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et le  $pH_2$  d'une solution  $S_2$  d'hydroxylamine  $NH_2OH$  ayant la même concentration  $C$  ; On trouve alors  $pH_1 = 10,6$  et  $pH_2 = 9,0$ .

Calculer les taux d'avancement finaux  $\tau_1$  et  $\tau_2$  respectifs des réactions de  $NH_3$  et de  $NH_2OH$  avec l'eau.

**2.3.** Calculer la valeur de chacune des constantes  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ .

**3- Dosage acide-base d'une solution diluée d'ammoniac.**

Pour déterminer la concentration  $C_B$  d'une solution commerciale concentrée d'ammoniac, on procède par dosage acido – basique .

On prépare par dilution une solution  $S$  de concentration  $C' = \frac{C_B}{1000}$ .

On réalise le dosage pH- métrique d'un volume  $V = 20 \text{ mL}$  de la solution  $S$  à l'aide d'une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique  $S_A (H_3O^+_{aq} + Cl^-_{aq})$  de concentration  $C_A = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On mesure le pH du mélange après chaque addition d'un volume d'acide ; Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe de dosage  $pH = f(V_A)$  (fig 1). On atteint l'équivalence lorsqu'on ajoute

le volume  $V_{AE}$  de la solution  $S_A$ .

**3-1** Ecrire l'équation de la réaction du dosage.

**3-2** En utilisant la valeur du pH correspondant à l'addition de 5mL d'acide chlorhydrique , calculer le taux d'avancement final de la réaction du dosage. Conclure .

**3-3** Déterminer le volume  $V_{AE}$ .

En déduire  $C'$  et  $C_B$  .

**3-4** Parmi les indicateurs colorés indiqués dans le tableau ci-dessous , choisir celui qui conviendra le mieux à ce dosage .

L'indicateur coloré	Zone de virage
phénolphaléine	8,2 - 10
Rouge de chlorophénol	5,2 - 6,8
Hélianthine	3,1 - 4,4

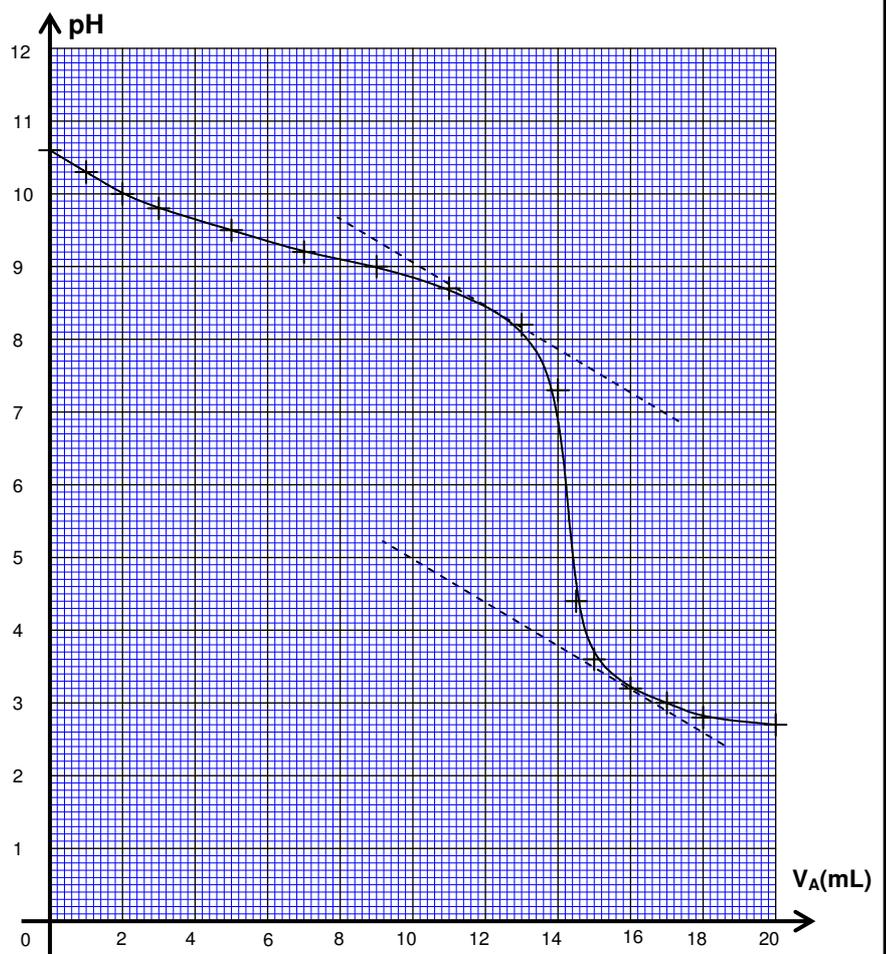


Fig 1