

Barème

Chimie (7 points) : Les deux parties sont indépendantes**Partie 1 : Etude d'une solution d'acide benzoïque.**

L'acide benzoïque C_6H_5COOH , est utilisé comme produit de conserve dans l'industrie alimentaire. C'est un solide de couleur blanche.

Le but de cette partie est d'étudier la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau, et avec une solution d'hydroxyde de sodium.

On prépare une solution aqueuse d'acide benzoïque, par dissolution d'un échantillon de masse m de cet acide dans l'eau distillée, pour obtenir un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution de concentration molaire $c_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne :

- Masse molaire d'acide benzoïque : $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

1- Réaction de l'acide benzoïque avec l'eau :

On mesure le pH d'une solution d'acide benzoïque à 25°C , on trouve $\text{pH}_1 = 2,6$.

- 0,5 1-1- Calculer la valeur de la masse m ;
- 0,5 1-2- Ecrire l'équation modélisant la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau ;
- 1 1-3- Construire le tableau descriptif de l'évolution du système, et calculer la valeur du taux d'avancement final τ de la réaction, conclure ;
- 0,75 1-4- Donner l'expression du quotient de réaction Q_r à l'équilibre en fonction de pH_1 et c_a . En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a du couple $(C_6H_5COOH_{aq} / C_6H_5COO^-_{aq})$

2- Réaction de l'acide benzoïque avec la solution d'hydroxyde de sodium :

On verse dans un bécher un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'acide benzoïque de concentration molaire $c_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et on y ajoute progressivement à l'aide d'une burette graduée une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_b = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Lorsque le volume d'hydroxyde de sodium versé dans le bécher est $V_b = 10 \text{ mL}$, le pH de la solution dans le bécher à 25°C est $\text{pH}_2 = 3,7$.

- 0,5 2-1- Ecrire l'équation modélisant la réaction se produisant dans la mélange ;
- 0,5 2-2- Calculer la quantité de matière $n(OH^-)_V$ versée, et la quantité de matière $n(OH^-)_r$ restante à la fin de la réaction.
- 1 2-3- Trouver l'expression du taux d'avancement final τ de cette réaction en fonction de $n(OH^-)_V$ et $n(OH^-)_r$. Conclure.

Barème

Chimie : (7 points)

Partie 1 (4,25 points) : Réaction d'un acide carboxylique avec l'eau puis avec l'ammoniaque

Les acides carboxyliques sont parmi les composés organiques présentant des propriétés acides en solutions aqueuses. La formule générale de ces acides carboxyliques est $C_nH_{2n+1}COOH$, où n est un entier naturel.

Pour préparer une solution (S_A) de volume $V_0 = 500$ mL de cet acide, on dissout un échantillon de masse $m = 450$ mg de cet acide dans l'eau pure, et on ajuste le niveau avec de l'eau pure.

On prélève un volume $V_A = 10$ mL de (S_A), et on le neutralise à l'aide d'une solution (S_B) d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$) de concentration molaire $C_B = 10^{-2}$ mol.L⁻¹. L'équivalence est atteinte lorsque le volume de solution (S_B) versé est $V_B = 15$ mL.

On donne :

- Constante pK_{a1} du couple ($NH^+_{4(aq)} / NH_{3(aq)}$) : $pK_{a1} = 9,2$;
- Masses molaires : $M(O) = 16$ g.mol⁻¹, $M(C) = 12$ g.mol⁻¹, $M(H) = 1$ g.mol⁻¹.

1- Détermination de la formule générale de l'acide carboxylique :

0,25

1-1- Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.

0,5

1-2- Calculer la concentration molaire C_A de la solution (S_A), et montrer que la formule brute de l'acide carboxylique est CH_3COOH .

2- Détermination de la constante pK_{a2} du couple ($CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$) :

On prélève un volume V de la solution (S_A) et on mesure son pH à 25°C, on trouve $pH = 3,3$.

0,75

2-1- A l'aide du tableau descriptif de l'évolution du système, exprimer l'avancement final x_f de la réaction de l'acide avec l'eau en fonction de V et pH, puis montrer que :

$$\frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f} = -1 + C_A \cdot 10^{pH}$$

Où : $[CH_3COOH]_f$ et $[CH_3COO^-]_f$ les concentrations molaires effectives respectivement des espèces CH_3COOH et CH_3CO^- à l'équilibre.

0,5

2-2- En déduire la valeur de la constante pK_{a2} .

3- Etude de la réaction de l'acide CH₃COOH avec la base NH₃ :

On prélève de la solution (S_A), un volume contenant la quantité de matière n_i(CH₃COOH) = n₀ = 3.10⁻⁴mol, et on y ajoute un volume de la solution d'ammoniaque contenant la même quantité de matière initiale d'acide n_i(NH₃) = n₀.

3-1- Ecrire l'équation modélisant la réaction ayant lieu entre l'acide CH₃COOH et la base NH₃.

3-2- Calculer la valeur de la constante K de cette réaction.

3-3- Montrer que l'expression du taux d'avancement final τ de cette réaction

s'écrit sous la forme : $\tau = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$. que conclure à propos de la nature de

cette réaction ?

Partie (1) : Contrôle de la proportion d'un élément chimique dans un produit industriel (3,75 points)

On utilise quelques produits industriels azotés dans le domaine agricole, à cause de leur contenance en élément Azote qui est considéré parmi les éléments nécessaires à la fertilisation du sol.

Un produit industriel, contient du nitrate d'ammonium NH₄NO₃ (s) très soluble dans l'eau, de façon à ce qu'on peut considérer que cette dissolution est totale, et on la modélise par l'équation de réaction : $\text{NH}_4\text{NO}_3(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}(l)} \text{NH}_4^+(aq) + \text{NO}_3^-(aq)$

Le fabricant indique, sur la caisse d'emballage du produit industriel azoté, le pourcentage massique X de l'élément azote dans ce produit : X = 27 %.

Le but de cet exercice est de s'assurer de cette valeur de X.

On donne :

- Masses molaires : M(O) = 16 g.mol⁻¹, M(N) = 14 g.mol⁻¹, M(H) = 1 g.mol⁻¹.
- Toutes les mesures de pH ont été effectuées à 25°C.
- Produit ionique de l'eau à 25°C : K_e = 10⁻¹⁴.
- Constante pK_a du couple (NH₄⁺ / NH₃) : pK_a = 9,20.

1- Etude d'une solution aqueuse de nitrate d'ammonium (NH₄⁺ + NO₃⁻) :

On prélève un volume V_S d'une solution (S) de nitrate d'ammonium, de concentration molaire C = 4,00.10⁻²mol.L⁻¹. La mesure du pH de cette solution donne pH = 5,30.

0,5

1-1- Ecrire l'équation modélisant la réaction de l'ion ammonium avec l'eau.

0,75

1-2- Calculer la valeur du taux d'avancement final de cette transformation, conclure ?

0,75

1-3- S'assurer que la valeur du pK_a du couple (NH₄⁺ / NH₃) est : pK_a = 9,20.

2- Détermination du pourcentage massique de l'élément azote dans un produit industriel :

On dissout dans l'eau pure, un échantillon du produit industriel azoté de masse $m = 5,70$ g pour obtenir une solution aqueuse (S_A) de volume $V = 250$ mL.

On prélève de cette solution (S_A), un volume $V_A = 20,0$ mL, et on neutralise les ions ammoniums qui s'y trouvent par une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{OH}_{(aq)}^-$), de concentration molaire $C_B = 0,200$ mol.L⁻¹. L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé un volume $V_{Be} = 22,0$ mL de solution (S_B).

0,5
1,25

2-1- Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.

2-2- Trouver la quantité de matière n (NH_4NO_3) de nitrate d'ammonium contenue dans l'échantillon étudié. Et s'assurer de la valeur X du pourcentage massique de l'élément azote dans le produit industriel étudié.

Partie (1) (4,5 points) : Acide lactique

L'acide lactique est un acide organique qui joue un rôle important dans les divers processus biochimiques.

L'acide lactique de formule $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, est produit par fermentation du lactose du lait à l'aide des bactéries.

La teneur d'un lait en acide lactique est un indice de sa fraîcheur.

Un lait est considéré comme frais, si la concentration massique C_m en acide lactique ne dépasse pas $1,8$ g.L⁻¹.

Le but de cet exercice est de déterminer l'acidité d'un lait après quelques jours de sa conservation dans une bouteille.

Pour simplifier, on notera le couple ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}/\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$) par (AH/A^-)

Et on considère que seul l'acide lactique est responsable de l'acidité.

On donne :

- Masse molaire moléculaire de l'acide lactique : $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90$ g.mol⁻¹ ;
- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$.

1- On verse dans un bécher, un volume $V_A = 20$ mL d'une solution aqueuse (S_A) d'acide lactique de concentration molaire $C_A = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, puis on y ajoute un volume $V_B = 5,0$ mL d'une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{OH}_{(aq)}^-$) de concentration molaire $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

La mesure du pH du mélange donne : $\text{pH} = 4,0$.

0,5
1

1-1- Ecrire l'équation modélisant la réaction ayant lieu.

1-2- Construire le tableau d'avancement de cette transformation, et déterminer la valeur de son taux d'avancement final τ . Conclure ?

0,75 1-3- Montrer que la constante pK_A du couple (acide lactique/ion lactate) s'écrit :

$$pK_A = pH + \log\left(\frac{C_A \cdot V_A}{C_B \cdot V_B} - 1\right) ? \text{ Calculer la valeur de } pK_A.$$

2- Détermination de la concentration massique C_m d'un lait :

On verse dans un bécher, un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ d'un lait (S), et on le neutralise à l'aide de la solution aqueuse précédente d'hydroxyde de sodium, en utilisant le dispositif représenté sur la figure 1. L'équivalence est atteinte lorsque le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé est $V_{BE} = 10 \text{ mL}$.

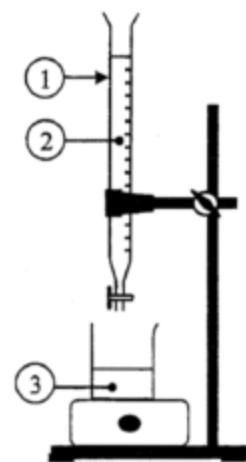


Figure 1

0,5 2-1- Donner les noms correspondants aux numéros indiqués sur le dispositif (Figure 1).

1 2-2- Calculer la concentration massique C_m en acide lactique dans le lait (S). Conclure.

2-3- Le pH du mélange à l'équivalence est : $pH_E = 8,0$.

Indicateur coloré	Zone de virage
Rouge de méthyle	4,2 - 6,2
Rouge de phénol	6,6 - 8,4
Phénolphtaléine	8,2 - 10

a- Indiquer, parmi les indicateurs du tableau ci-contre, l'indicateur le plus convenable à ce dosage.

0,5 b- Calculer le rapport $\frac{[A^-]}{[AH]}$ des concentrations, dans la solution obtenue à l'équivalence. Déduire l'espèce prédominante.

الصفحة
2
7

RS31

الامتحان الموحد للبكالوريا - الدورة الاستدراكية 2010 - الموضوع - مادة: الفيزياء والكيمياء - شعبة العلوم الرياضية (أ) و (ب) (الترجمة الفرنسية)

CHIMIE (7 points) : Les deux parties sont indépendantes

1^{ère} partie (4 points) Etude de l'acidité de deux solutions acides

Cet exercice a pour but d'étudier la solution d'acide benzoïque et de comparer son acidité à celle de l'acide salicylique .

1- Etude de la solution d'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un solide blanc de formule C_6H_5COOH , il est utilisé comme conservateur alimentaire et il est naturellement présent dans certaines plantes .

Pour simplifier , on symbolise l'acide benzoïque par HA_1 .

Données :

Masse molaire moléculaire de l'acide HA_1 : $M(HA_1) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$

On dissout une masse $m = 305 \text{ mg}$ de l'acide benzoïque dans de l'eau distillée pour obtenir une solution aqueuse S_A de volume $V = 250 \text{ mL}$.

La mesure du pH de la solution S_A donne $pH = 3,10$.

0,5 1.1- Calculer la concentration molaire C_A de la solution S_A .

0,25 1.2- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau .

- 0,5** 1.3- Exprimer la constante pK_A du couple HA_1/A_1^- en fonction de C_A et τ , le taux d'avancement final de la réaction d'acide benzoïque avec l'eau .
- 0,5** 1.4- Calculer le pK_A et déduire l'espèce chimique prédominante dans la solution S_A sachant que $\tau = 7,94\%$.
- 2- Réaction entre une solution d'acide benzoïque et une solution d'hydroxyde de sodium**
 On mélange un volume $V_A = 40,0$ mL de la solution S_A de l'acide benzoïque avec un volume $V_B = 5,00$ mL d'une solution S_B d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 2,50 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ .
 La mesure du pH du mélange obtenu donne $pH = 3,80$.
- 0,25** 2.1- Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu .
- 0,75** 2.2- Calculer la quantité de matière $n(HO^-)_f$ qui se trouve dans le mélange à l'état final .
- 0,5** 2.3- En déduire le taux d'avancement final de la réaction .On peut utiliser le tableau d'avancement du système (On néglige les ions HO^- provenant de l'eau)
- 0,75** 3- Comparaison de l'acidité de deux solutions
 On prépare une solution (S_1) d'acide benzoïque et une solution (S_2) d'acide salicylique ayant la même concentration molaire C , et on mesure la conductivité de chacune d'elle, on trouve alors :
 - Pour la solution (S_1) : $\sigma_1 = 2,36 \cdot 10^{-2}$ S.m⁻¹ ;
 - Pour la solution (S_2) : $\sigma_2 = 0,86 \cdot 10^{-2}$ S.m⁻¹
 On symbolise l'acide salicylique par HA_2 .
 On rappelle l'expression de la conductivité d'une solution ionique : $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$ dont λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion X_i et $[X_i]$ la concentration de cet ion dans la solution .
- Données :**
 $\lambda(H_3O^+) = 35,0 \cdot 10^{-3}$ S.m².mol⁻¹
 $\lambda(A_1^-) = 3,20 \cdot 10^{-3}$ S.m².mol⁻¹
 $\lambda(A_2^-) = 3,62 \cdot 10^{-3}$ S.m².mol⁻¹
- On néglige la contribution des ions HO^- à la conductivité de la solution .
 On symbolise le taux d'avancement final de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau par τ_1 et le taux d'avancement final de la réaction de l'acide salicylique avec l'eau par τ_2 .
- Calculer le rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$.
- Que peut-on déduire à propos des acidités des solutions (S_1) et (S_2) ?

EXTRAITS DES SUJETS PAR SABOUR

CHIMIE (7points)

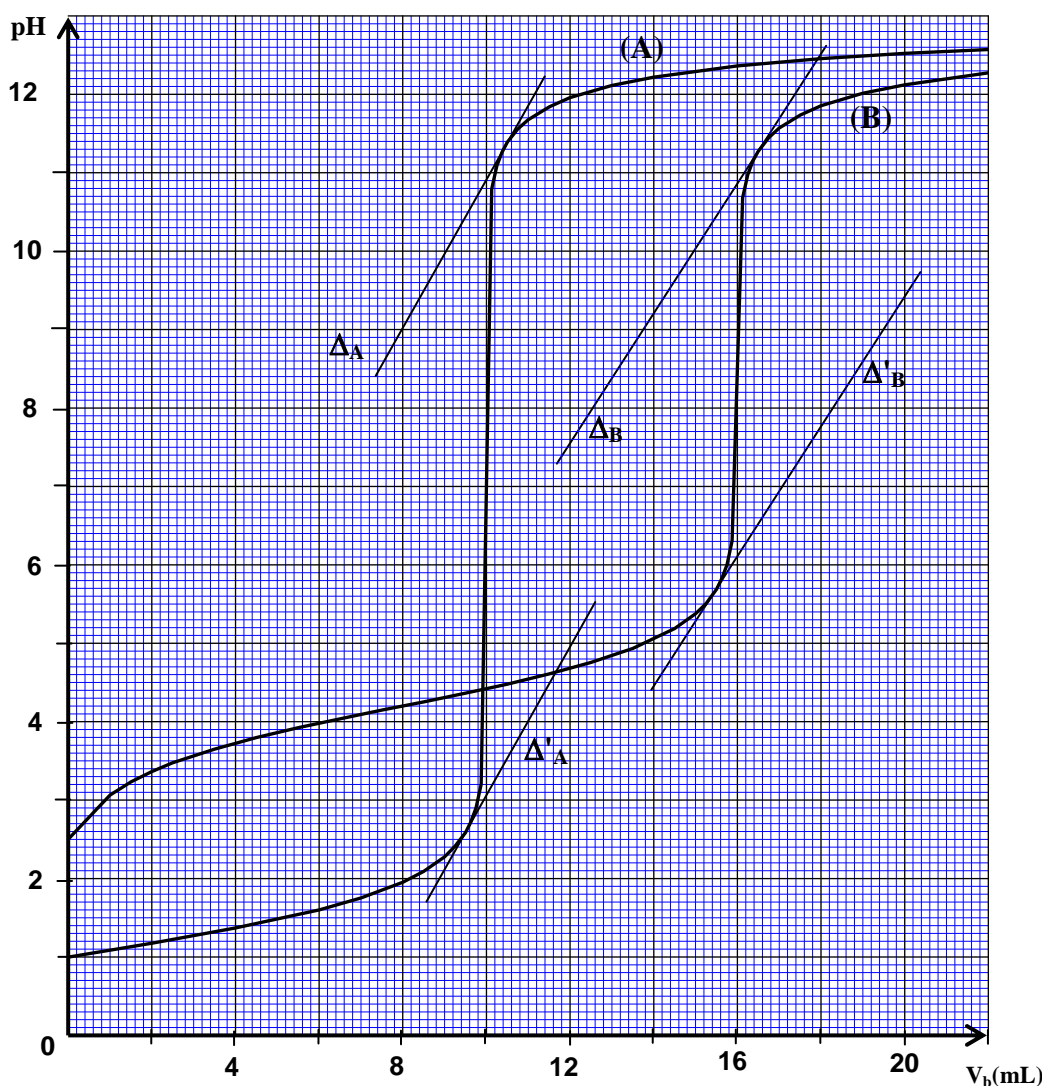
Les deux parties 1 et 2 sont indépendantes

Première partie (4,75 points) : identification de deux solutions acides - synthèse d'un ester

Un technicien de laboratoire a préparé une solution (S_1) d'un acide carboxylique RCOOH et une solution (S_2) d'acide perchlorique HClO_4 et il a mis chacune d'elles dans un flacon , mais il a oublié de marquer leur nom sur les deux flacons .

Donnée : Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide perchlorique avec l'eau est $\tau = 1$.

1- Pour identifier les deux solutions et déterminer la concentration de chacune d'elles , le technicien du laboratoire a dosé ces deux solutions avec une solution (S_b) d'hydroxyde de sodium .
Il a prélevé le même volume $V = 10\text{mL}$ de (S_1) et de (S_2) et il les a dosés avec la même solution (S_b) de concentration $C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.Le suivi de l'évolution du pH au cours du dosage lui a permis d'obtenir les deux courbes (A) et (B) ci-dessous représentant les variations du pH en fonction du volume V_b de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté. Δ_A et Δ'_A sont deux parallèles tangentes à la courbe (A) et Δ_B et Δ'_B deux parallèles tangentes à la courbe (B).



- 0,5 1.1- Ecrire l'équation de la réaction de chaque acide avec l'eau .
0,5 1.2- Ecrire l'équation de la réaction du dosage pour chaque acide .
1,25 1.3- En utilisant les tangentes ,déterminer le pH du mélange à l'équivalence pour chacune des deux courbes en précisant la méthode suivie, en déduire ,en justifiant la réponse, la courbe obtenue au cours du dosage de la solution (S_1) .
0,5 1.4- Déterminer la concentration de chacune des solutions (S_1) et (S_2) .
0,75 1.5-A l'aide du tableau d'avancement de la réaction de l'acide carboxylique avec l'eau , déterminer la valeur de la constante $\text{p}K_a$ du couple acide/base de cet acide.

Chimie (7 points) :

Première partie (4,5 points) : Réaction d'estérification

La formule semi-développée d'un ester est : $R-C \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-R' \end{array}$ dont le groupement R peut être

une chaîne carbonée ou un atome d'hydrogène , par contre le groupement R' est forcément une chaîne carbonée .

Pour étudier la réaction d'estérification , on réalise dans une fiole jaugée un mélange formé de 0,500 mol d'acide éthanoïque CH_3COOH et 0,500 mol de butane-2-ol $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$ et quelques gouttes d'acide sulfurique.

Le volume total du mélange est $V = 100 \text{ mL}$.

Après avoir agité le mélange on le partage en quantités égales dans 10 tubes à essais numérotés de 1 à 10 et on les scèle puis on les met à $t=0$ dans un bain marie de température constante 60°C .

Données :

- Densité de l'alcool utilisé : $d=0,79$;
- La masse volumique de l'eau : $\rho_e=1,0 \text{ g.cm}^{-3}$;
- La masse molaire de l'alcool : $M(\text{al}) = 74,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- La masse molaire de l'acide : $M(\text{ac}) = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- La constante pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- à 25°C : $pK_A=4,8$;
- Le produit ionique de l'eau à 25°C : $pK_e = 14$.

1- Réaction d'estérification

- 0,5 1.1-** En utilisant les formules semi-développées , écrire l'équation de la réaction d'estérification qui se produit dans un tube à essai et donner le nom de l'ester formé .
- 0,5 1.2-** Calculer le volume de l'alcool et la masse de l'acide qui ont été mélangés dans la fiole jaugée.
- 0,5 1.3-** Dresser le tableau d'avancement de la réaction qui a lieu dans chaque tube à essai et exprimer la quantité de matière de l'ester formé $n(\text{ester})_t$ à un instant donné t en fonction de la quantité de matière d'acide restant $n(\text{ac})_r$.

2- Dosage de l'acide restant .

Pour doser l'acide restant à un instant t , dans le tube à essai numéro 1 on le verse dans un erlenmeyer jaugé puis on le dilue en ajoutant de l'eau distillée froide jusqu'à obtenir un mélange (S) de volume 100 mL .

On prend 10 mL du mélange (S) et on le verse dans un bécher et on le dose avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. (on ne tient pas compte , lors du dosage, des ions H_3O^+ provenant de l'acide sulfurique)

- 0,25 2.1-** Ecrire l'équation de la réaction du dosage .
- 0,25 2.2-** Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- en fonction des concentrations .
- 0,5 2.3-** Déduire la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction du dosage et calculer sa valeur à 25°C .
- 0,5 2.4-** Le volume de la solution d'hydroxyde de sodium nécessaire pour obtenir l'équivalence est $V_b=4,0 \text{ mL}$. Déduire la quantité de matière d'ester formé dans le tube à essais numéro 1 .

3- Sens d'évolution du système chimique

Le dosage de l'acide restant dans les tubes précédents à différents instants a permis de tracer la courbe $x=f(t)$ dont x est l'avancement de la réaction d'estérification, à un instant t , dans un tube à essai. (figure 1)

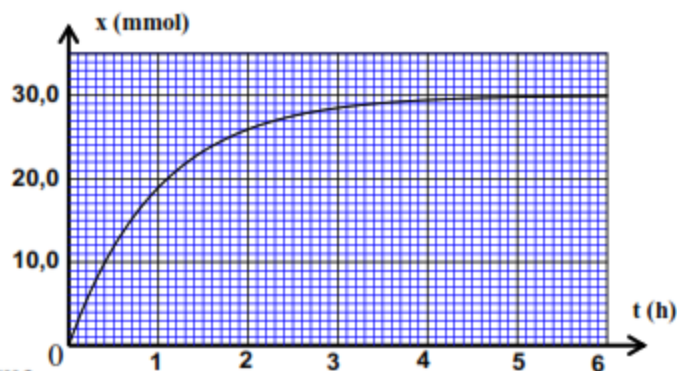


figure 1

0,5 3.1-calculer la constante d'équilibre K' associée à la réaction d'estérification.

1 3.2- calculer la quantité de matière d'acide éthanóique n_a qu'il faut ajouter à un tube à essai dans les mêmes conditions expérimentales précédentes pour que le rendement final de la synthèse de l'ester à la fin de la réaction soit $r = 90\%$.

EXTRAITS DES SUJETS PAR SABOUR

1ère partie : (4,75 points)

Réactivité des ions éthanóate

L'éthanóate de sodium est un composé chimique de formule CH_3COONa , soluble dans l'eau, il est considéré comme une source des ions éthanóate CH_3COO^- .

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

- Données :**
- La masse molaire de l'éthanóate de sodium $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g.mol}^{-1}$
 - Le produit ionique de l'eau à 25°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°C est $K_{A1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$
 - Toutes les mesures sont faites à la température 25°C .

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

On dissout dans l'eau distillée des cristaux d'éthanóate 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 éthanóate et l'eau .

1.2- En utilisant le tableau d'avancement de la réaction, exprimer le taux d'avancement final τ_1 de cette réaction en fonction de K_e , C_1 et pH . Calculer τ_1 .

1.3- Exprimer la constante d'équilibre K , associée à l'équation de cette réaction, en fonction de C_1 et τ_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 $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

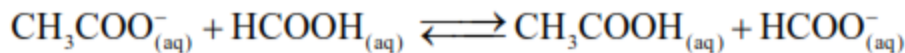
Calculer dans ce cas le taux d'avancement final τ_2 de la réaction entre les ions éthanóate et l'eau. Conclure .

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

On mélange un volume $V_1 = 90,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'éthanóate 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 HCOOH de même concentration C .

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

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



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

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

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

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

0,75 a- Vérifier que la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction est $K \approx 10$.

0,5 b- En déduire la valeur de la constante d'acidité K_{A2} du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.

1 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 suivants CH_3COOH , CH_3COO^- , HCOOH , HCOO^- .

Chimie (7points) Les deux parties 1 et 2 sont indépendantes

Première partie :Cinétique de la dissociation du pentaoxyde de diazote (2,75 points)

Les oxydes ($\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_3, \text{NO}, \text{CNO}_2 \dots$) sont considérés parmi les polluants principaux de

l'atmosphère à cause de leur participation dans la formation des pluies acides qui sont nocives pour l'environnement d'une part et l'augmentation de l'effet de serre d'autre part .

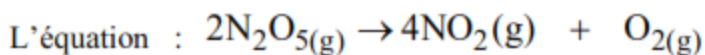
L'objectif de cet exercice est d'étudier la cinétique de la dissociation du pentaoxyde de diazote N_2O_5 en NO_2 et O_2 .

Données : On considère que tous les gaz sont parfaits ;

La constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ (S.I.)}$; l'équation d'état des gaz parfaits : $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

On met du pentaoxyde de diazote dans une enceinte initialement vide de volume constant $V = 0,50 \text{ L}$ munie d'un baromètre pour mesurer la pression totale P l'intérieur de l'enceinte à une température constante $T = 318 \text{ K}$.

On mesure au début de la dissociation ($t = 0$) à l'intérieur de l'enceinte la pression totale; on trouve alors $p_0 = 4,638 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Le pentaoxyde de diazote se dissocie selon une réaction lente et totale modélisée par



1- On mesure la pression P à différents instants et on représente la variation de la grandeur

$\frac{P}{p_0}$ en fonction du temps, obtient le graphe représenté dans la fig 1. La droite (Δ)

représente la tangente à la courbe $\frac{P}{p_0} = f(t)$ à l'instant $t = 0$.

$\frac{P}{p_0} = f(t)$ à l'instant $t = 0$.

0,5 1- Calculer la quantité de matières n_0 du pentaoxyde de diazote dans le volume V à $t = 0$.

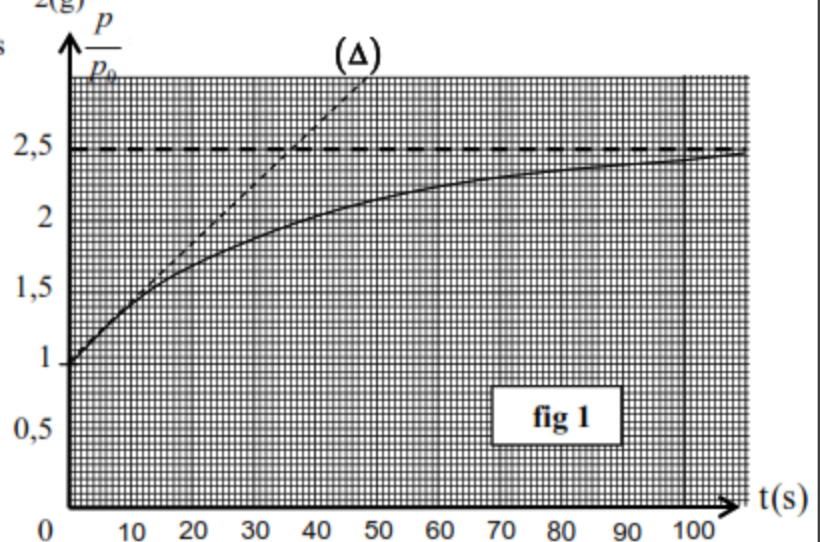


fig 1

EXTRAITS DES SUJETS PAR SABOUR

- 0,5 | 2- Calculer l'avancement x_{\max} de cette réaction.
- 0,5 | 3- Exprimer n_T , la quantité de matière totale des gaz dans le volumes V à l'instant t en fonction de n_0 et x l'avancement de la réaction à cet instant t
- 0,5 | 4- En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits ,établir la relation $\frac{p}{p_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$
- 0,75 | 5- Trouver l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de n_0 , V et la dérivée par rapport au temps de la fonction $\frac{p}{p_0} = f(t)$. Calculer sa valeur à $t = 0$.

Deuxième partie (4,25 points)

L'acide benzoïque est un composé organique de formule brute C_6H_5COOH . Il est utilisé dans la fabrication de plusieurs colorants organiques et aussi utilisé comme matière conservatrice dans l'industrie des produits agroalimentaires.

L'objectif de cet exercice est le dosage d'une solution d'acide benzoïque et la détermination de la valeur du pK_A du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$.

Données

- Toutes les mesures sont effectuées à $25^\circ C$
- Les conductivités molaires ioniques en $mS.m^2.mol^{-1}$ Sont :
 $\lambda_1 = \lambda_{Na^+} = 5,0$; $\lambda_2 = \lambda_{C_6H_5COO^-} = 3,2$; $\lambda_3 = \lambda_{CH_3COO^-} = 4,1$.

On néglige la conductivité molaire ionique des ions H_3O^+ et OH^- .

On rappelle que la conductivité σ d'une solution aqueuse ionique est : $\sigma = \sum \lambda_i . [X_i]$

1 . Dosage d'une solution d'acide benzoïque

On dose une solution (S) d'acide benzoïque de volume $V = 15,2 mL$ et de concentration c avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 2,0.10^{-1} mol.L^{-1}$.

- 0,25 | 1.1- Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- 0,5 | 1.2- On obtient au cours de ce dosage l'évolution du pH de la solution en fonction du volume V_b de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté.fig 2.

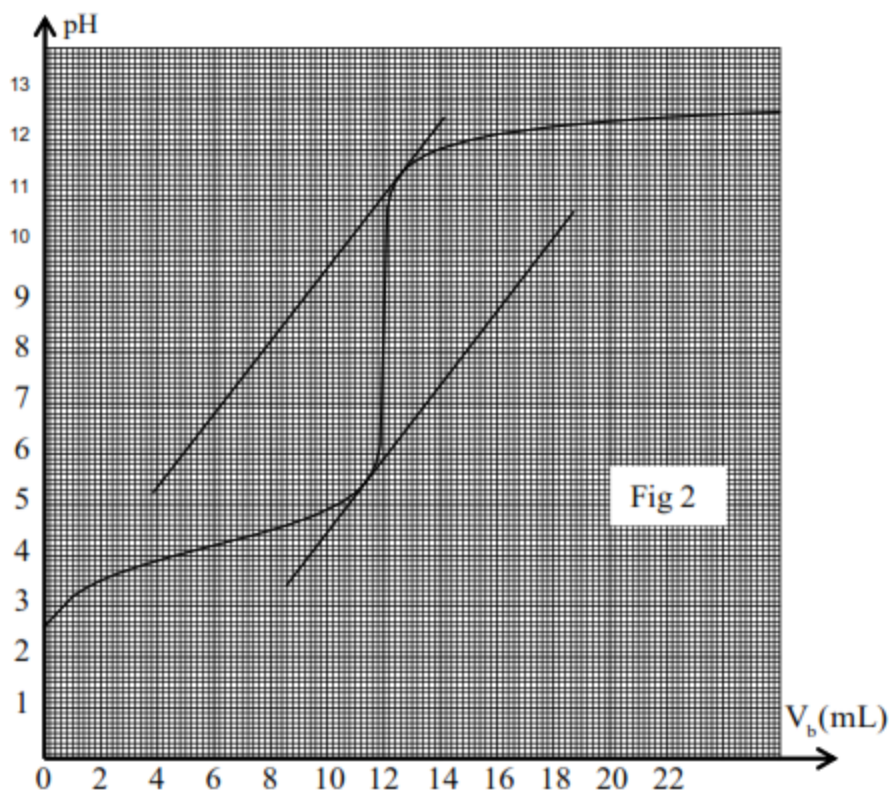
EXTRAITS DES SUJETS PAR SABOUR

- a- Déterminer la concentration de la solution de l'acide benzoïque.
- b- Déterminer le pH du mélange à l'équivalence .

0,5| 1.3- On dispose de deux Indicateurs colorés Indiqués dans le tableau suivant :

L'indicateur coloré	Zone de virage
hélianthine	3,2-4,4
Phénol - phtaléine	8,2-10,0

Choisir l'indicateur coloré qui convient à ce dosage . Justifier votre choix.



2- Détermination de la constante D'acidité pK_A du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$

A l'aide des mesures du pH des solutions aqueuses d'acide benzoïque de concentrations différentes, on détermine le taux d'avancement final τ de chaque solution .La courbe de la figure 3

représente la fonction $\frac{\tau^2}{1-\tau}$ en fonction de $\frac{1}{c}$.

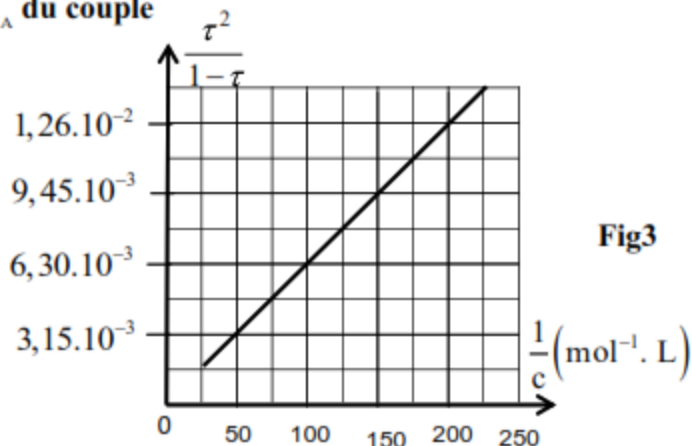


Fig3

0,5| 2.1- Trouver l'expression de la constante d'acidité K_A du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$ en fonction de τ et C .

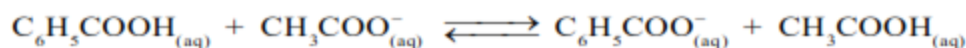
0,5| 2.2- En exploitant la courbe de la figure 3, déterminer la valeur du pK_A .

EXTRAITS DES SUJETS PAR SABOUR

3- Réaction de l'acide benzoïque avec l'ion éthanoate

Dans un flacon contenant de l'eau, on introduit $n_0 = 3.10^{-3}$ mol d'acide benzoïque et $n_0 = 3.10^{-3}$ mol d'éthanoate de sodium CH_3COONa . On obtient une solution aqueuse de volume $V = 100$ mL.

On modélise la transformation chimique qui s'effectue par l'équation suivante :



La mesure de la conductivité du milieu réactionnel à l'équilibre donne la valeur $\sigma = 255 \text{ mS.m}^{-1}$.

1 | 3.1- Montrer que l'expression de l'avancement finale de la réaction s'écrit : $x_f = \frac{\sigma.V - n_0(\lambda_1 + \lambda_3)}{\lambda_2 - \lambda_3}$

Calculer sa valeur.

1 | 3.2-Trouver l'expression de la constante d'équilibre K associé à l'équation de la réaction en fonction de x_f et n_0 . Calculer sa valeur.

Chimie(7points)

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°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 $P = 37\%$.

0,75 | 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 , ρ , V et $M(HCl)$. vérifier que $C_0 \approx 11,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

0,5 | 1.2. Calculer le volume qu'il faut prélever de la solution commerciale pour préparer 1L de la solution S_A .

EXTRAITS DES SUJETS PAR SABOUR

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

0,75 **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 τ l'avancement final de sa réaction avec l'eau.

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

0,5 **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 τ_1 et τ_2 respectifs des réactions de NH_3 et de NH_2OH avec l'eau.

0,5 **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 .

0,25 **3-1** Ecrire l'équation de la réaction du dosage.

0,75 **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 .

0,75 **3-3** Déterminer le volume v_{AE} .

En déduire C' et C_B .

0,25 **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

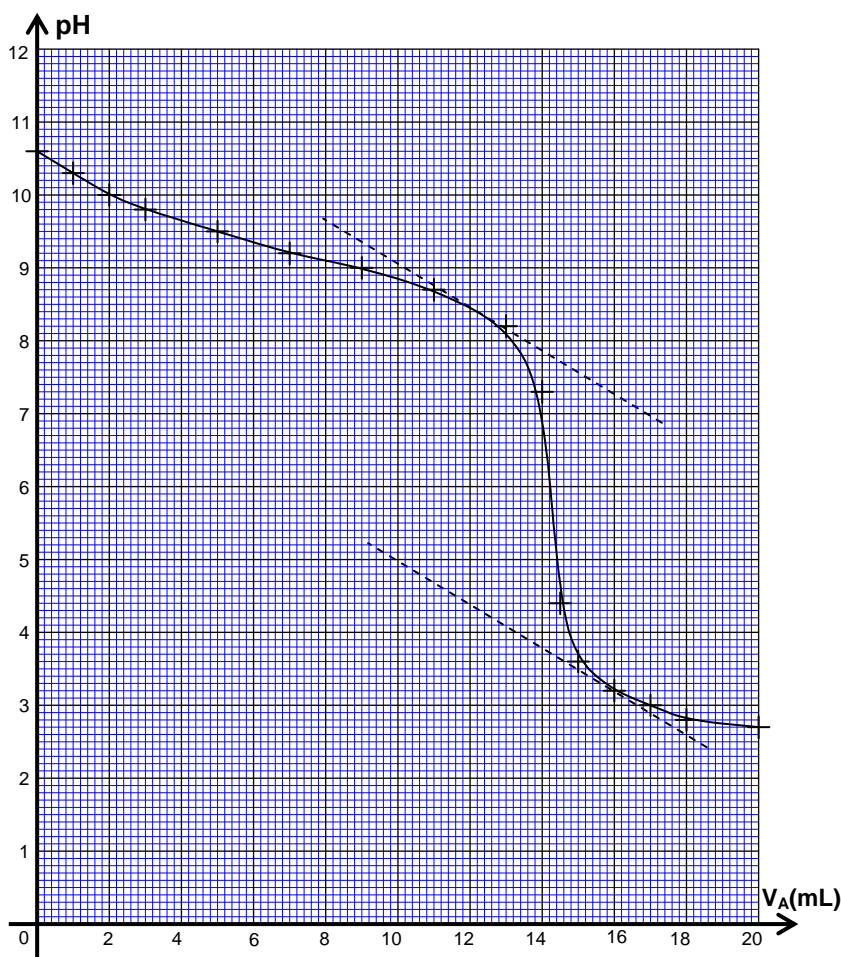


Fig 1

الصفحة 2 8	RS 31	الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا - الدورة الاستدراكية 2014 - الموضوع - مادة : الفيزياء والكيمياء - شعبة العلوم الرياضية (أ) و(ب) (الترجمة الفرنسية)
------------------	-------	---

Chimie(7points) : les deux parties sont indépendantes

PREMIERE PARTIE(4,25 points) Etude de la réaction de l'acide benzoïque

Le benzoate de méthyle est un composé organique ayant l'odeur du gironfle est utilisé dans l'industrie des parfums, il est obtenu par la réaction d'un alcool avec l'acide benzoïque C_6H_5COOH .

l'acide benzoïque se trouve sous forme de poudre blanche, est utilisé dans l'industrie alimentaire autant qu'élément conservateur.

Données :

- La masse molaire de l'acide benzoïque : $M = 122g.mol^{-1}$.

- La conductivité molaire ionique à $25^\circ C$:

$$\lambda_1 = \lambda(H_3O^+) = 35 mS.m^2.mol^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda_2 = \lambda(C_6H_5COO^-) = 3,25 mS.m^2.mol^{-1}.$$

1- Etude de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau

On dissout une masse m d'acide benzoïque dans l'eau distillée, on obtient une solution S de volume $V = 200mL$ et de concentration $C = 1,0.10^{-2} mol.L^{-1}$. Lorsqu'on mesure la conductivité de la solution S , on trouve $\sigma = 29,0 mS.m^{-1}$.

0,5 | **1.1-** Calculer la valeur de la masse m .

0,75 | **1.2-** Etablir le tableau d'avancement et calculer le taux d'avancement final τ de la réaction qui a lieu.

0,75 | **1.3-** Trouver l'expression du pH la solution S en fonction de C et τ . Calculer sa valeur.

0,5 | **1.4-** En déduire la valeur de la constante d'acidité K_A du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$.

2. Dosage acide – base

Pour déterminer le degré de pureté du poudre de l'acide benzoïque, On réalise l'expérience suivante :

0,25 | **2.1-** On dissout une masse $m' = 1,00g$ d'une poudre d'acide benzoïque dans un volume

$V_B = 20,0mL$ d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration

$C_B = 1,00 mol.L^{-1}$ de façon à ce que les ions hydroxyde soient majoritaires par rapport aux molécules C_6H_5COOH . On note n_0 la quantité de matière initiale d'acide benzoïque ;

Exprimer, à la fin de la réaction, la quantité de matière des ions HO^- restant en fonction de C_B, V_B et n_0 .

0,75 | **2.2-** On dose l'excès des ions HO^- avec une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $C_A = 1,00 mol.L^{-1}$. On atteint l'équivalence lorsqu'on verse un volume

$V_{AE} = 12,0 mL$ de la solution d'acide chlorhydrique. On note X_E l'avancement de la réaction du dosage à l'équivalence. Trouver l'expression de n_0 en fonction de x_E, C_B et V_B .

0,25 | **2.3-** Calcule n_0 .

0,5 | **2.4-** En déduire le rapport massique de l'acide benzoïque pur dans la poudre étudiée.

Chimie : (7points)

EXTRAITS DES SUJETS PAR SABOUR

Les deux parties I et II sont indépendantes

Partie I : Dosage d'un acide et synthèse d'un ester

L'acide éthanoïque est utilisé dans la synthèse de plusieurs substances organiques, telle que l'huile de jasmin (l'éthanoate de benzyle) qui est utilisée dans la synthèse des parfums ; cet ester peut être préparé au laboratoire à partir de la réaction entre l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}$.

On se propose d'étudier dans cette première partie le dosage d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque par une solution basique et la réaction de cet acide avec l'alcool benzylique.

Données :

-Toutes les mesures sont effectuées à 25°C .

Composé organique	Masse molaire en ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
L'acide éthanoïque	60
L'alcool benzylique	108
L'éthanoate de benzyle	150

1- Dosage de l'acide éthanoïque

On prépare une solution aqueuse (S_A) d'acide éthanoïque CH_3COOH 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 $C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

0,25 **1.1-** Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.

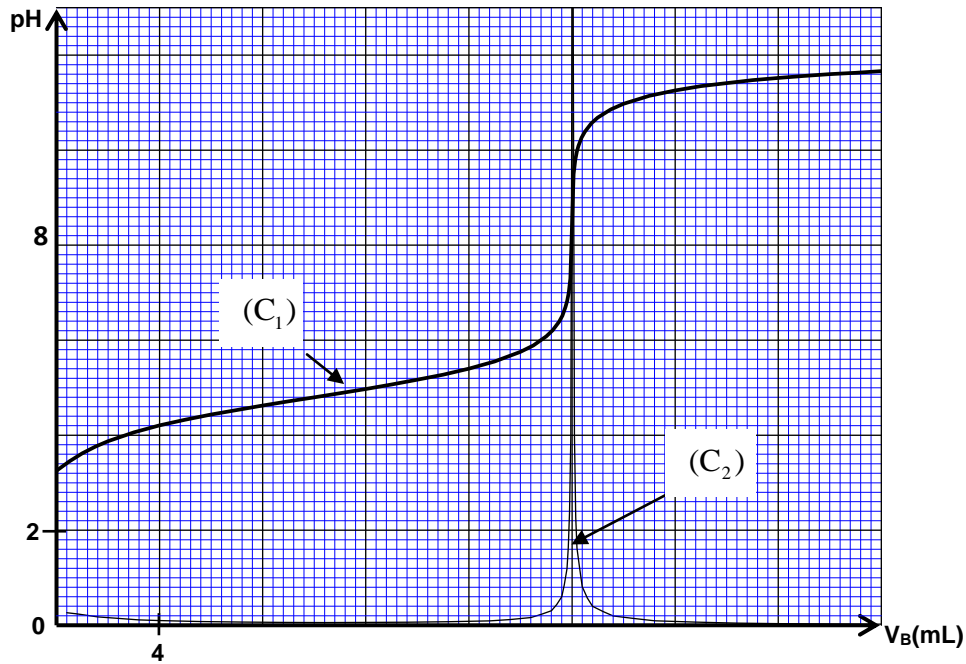
1.2-A partir des mesures obtenues, on a tracé la courbe (C_1) représentant $\text{pH} = f(V_B)$ et la courbe (C_2) représentant $\frac{d\text{pH}}{dV_B} = g(V_B)$ (figure page 3/8).

0,25 **1.2.1-** Déterminer le volume V_{BE} de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

0,75 **1.2.2-** Trouver la valeur de la masse m nécessaire à la préparation de la solution (S_A).

0,5 **1.3-** Montrer que la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau est limitée.

0,75 **1.4-** Etablir, pour un volume V_B versé avant l'équivalence, l'expression : $V_B \cdot 10^{-\text{pH}} = K_A \cdot (V_{BE} - V_B)$ avec $V_B \neq 0$. En déduire la valeur du pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$.



Partie I: Etude d'une solution d'acide éthanöique et synthèse d'un ester

La menthe poivrée est une plante dont les bienfaits sont nombreux et connus depuis des siècles. Son huile essentielle contient un ester (l'éthanoate de menthyle) que l'on peut synthétiser au laboratoire à partir de l'acide éthanöique CH_3COOH et du menthol de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$.

1-Etude d'une solution aqueuse d'acide éthanöique

On dispose d'une solution aqueuse (S_A) d'acide éthanöique de concentration molaire $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La mesure de la conductivité de la solution (S_A) donne la valeur $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

Données :

- Toutes les mesures sont effectuées à 25°C .
- L'expression de la conductivité σ d'une solution aqueuse est $\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$; où $[X_i]$ est la concentration molaire effective de l'espèce ionique X_i dissoute et λ_{X_i} sa conductivité molaire ionique.

- $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,49 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

- $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

- On néglige l'influence des ions HO^- sur la conductivité de la solution.

0,25 **1-1-** Ecrire l'équation modélisant la réaction de l'acide éthanöique avec l'eau.

0,5 **1-2-** Montrer que la valeur du pH de la solution (S_A) est $\text{pH} \approx 3,4$.

0,5 **1-3-** Calculer le taux d'avancement final de la réaction.

0,5 **1-4-** Trouver l'expression de pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ en fonction du pH de la solution (S_A) et de C_A . Calculer sa valeur.

Chimie (7 points):

Les parties I et II sont indépendantes

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 NH_3 et sa réaction avec une solution aqueuse de chlorure de méthylammonium $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$.

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

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

Données :

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

1) Etude d'une solution aqueuse d'ammoniac

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

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

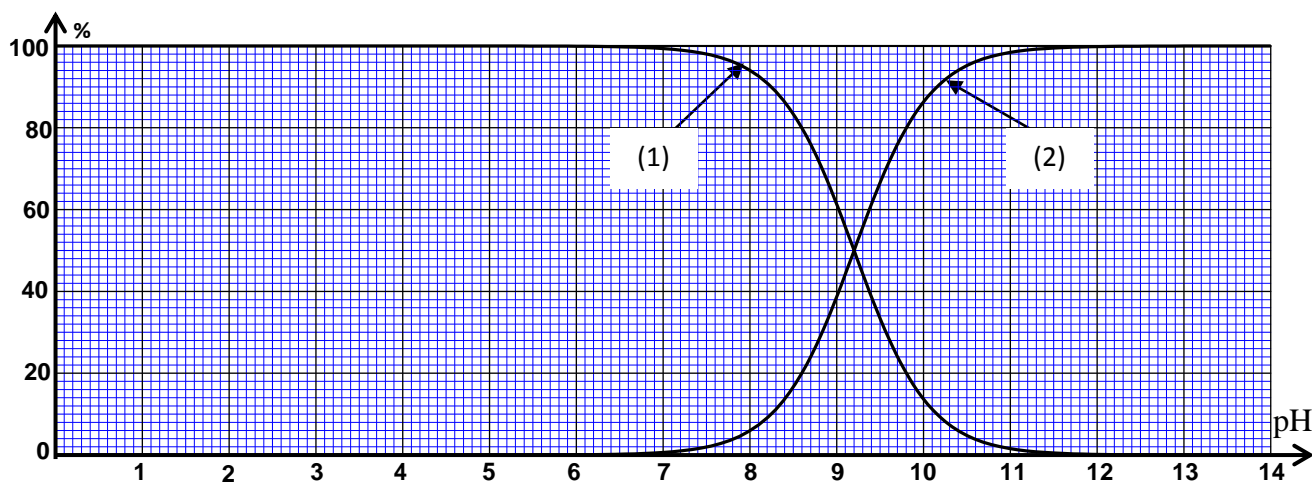
0,25 **1-1-1-** Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

0,75 **1-1-2-** Trouver l'expression du taux d'avancement final τ_1 de la réaction en fonction de C_1 , pH_1 et K_e .
Vérifier que $\tau_1 \approx 4\%$.

0,75 **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 τ_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 $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.



0,5 **1-2-1-** Associer, en justifiant, la forme basique du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ à la courbe qui lui correspond.

0,25 1-2-2- A l'aide des courbes représentées sur la figure, déterminer :

a- pK_{A1} .

0,25 b- le taux d'avancement τ_2 de la réaction dans la solution S_2 .

0,25 1-2-3- Que peut-on déduire en comparant τ_1 et τ_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 $CH_3NH_3^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ de concentration molaire $C = C_1$.

0,25 2-1-Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'ammoniac avec l'ion méthylammonium $CH_3NH_3^+_{(aq)}$.

0,5 2-2- Trouver la valeur de la constante d'équilibre K' associée à l'équation de cette réaction.

0,75 2-3- Montrer que l'expression de la concentration de NH_4^+ et celle de CH_3NH_2 dans le mélange

réactionnel à l'équilibre, s'écrit : $[CH_3NH_{2(aq)}]_{\text{éq}} = [NH_{4(aq)}^+]_{\text{éq}} = \frac{C}{2} \cdot \frac{\sqrt{K'}}{1 + \sqrt{K'}}$.

0,5 2-4- Déterminer le pH du mélange réactionnel à l'équilibre.

Barème

Chimie (7 points):

Les parties I et II sont indépendantes

Partie I : Etude d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque

L'acide méthanoïque $HCOOH$ est une substance naturelle secrétée par les fourmis et les abeilles. On peut aussi le synthétiser dans les laboratoires pour être utilisé dans les industries de textile, cuir, teintures, insecticides...

L'acide méthanoïque est à l'état liquide dans les conditions ordinaires.

Cette partie a pour objectif :

- la vérification du pourcentage massique p de l'acide méthanoïque dans une solution commerciale de cet acide.
- la détermination de la valeur du pK_A du couple $HCOOH_{(aq)} / HCOO^-_{(aq)}$ par deux méthodes différentes.

L'étiquette d'un flacon d'une solution commerciale (S_0) d'acide méthanoïque porte les informations suivantes :

- Masse molaire : $M(HCOOH) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Densité : $d = 1,15$.
- Pourcentage massique : $p = 80\%$.

Données :

- $p = 80\%$, signifie que 100 g de solution commerciale contient 80g d'acide pur ;
- Masse volumique de l'eau : $\rho_e = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Les conductivités molaires ioniques : $\lambda_{H_3O^+} = 3,50 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{HCOO^-} = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- L'expression de la conductivité σ d'une solution est : $\sigma = \sum_i \lambda_{x_i} \cdot [X_i]$ où $[X_i]$ est la concentration

molaire effective de chaque espèce chimique ionique X_i présente dans la solution et λ_{x_i} sa conductivité molaire ionique ;

- On néglige l'influence des ions hydroxyde HO^- sur la conductivité de la solution étudiée.

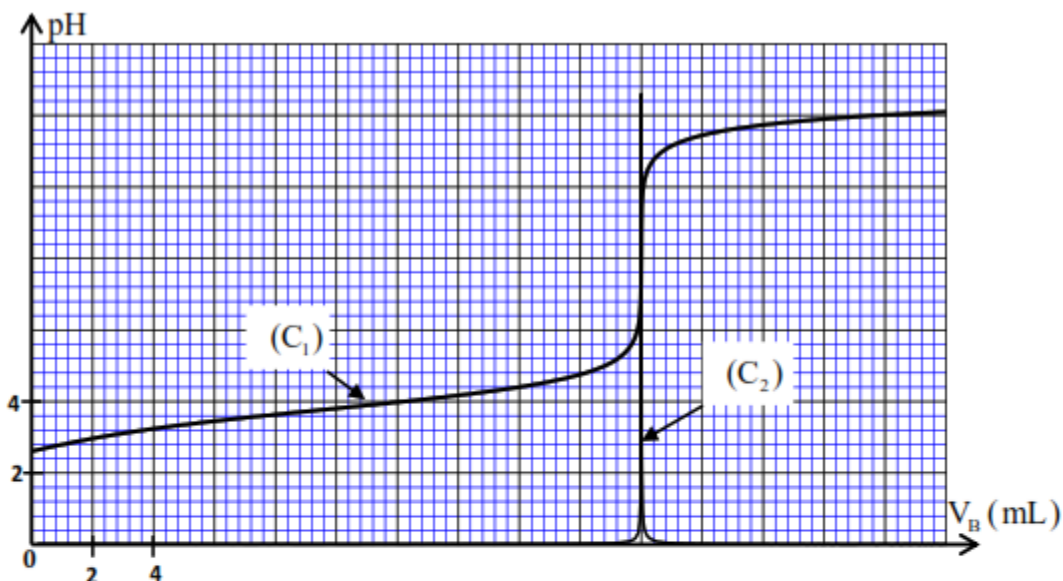
On prépare une solution aqueuse (S) d'acide méthanoïque de concentration molaire C et de volume $V_S = 1\text{L}$ en ajoutant le volume $V_0 = 2\text{mL}$ de la solution commerciale (S_0), de concentration molaire C_0 , à l'eau distillée.

1-Détermination du pK_A du couple $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} / \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$ par dosage :

On dose le volume $V_A = 50\text{mL}$ de la solution (S) par une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ de concentration molaire $C_B = 0,1\text{mol.L}^{-1}$, en suivant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume V_B versé de la solution (S_B).

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).

- 0,5 1-1-Ecrire l'équation chimique modélisant la transformation ayant lieu lors du dosage.
- 0,75 1-2-Déterminer le volume V_{BE} versé à l'équivalence et calculer la concentration C de la solution (S).
- 0,5 1-3- Vérifier que la valeur de p est celle indiquée sur l'étiquette.
- 1 1-4-En se basant sur le tableau d'avancement, déterminer l'espèce prédominante parmi les deux espèces HCOOH et HCOO^- dans le mélange réactionnel après l'ajout du volume $V_B = 16\text{mL}$ de la solution (S_B). Déduire la valeur du pK_A ($\text{HCOOH}_{(\text{aq})} / \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$).



2- Détermination du pK_A du couple $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} / \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$ par conductimétrie:

On prend un volume V_1 de la solution (S) de concentration $C = 4.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$, puis on mesure sa conductivité, on trouve : $\sigma = 0,1\text{S.m}^{-1}$.

- 0,5 2-1- Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.
- 0,5 2-2-Trouver l'expression de l'avancement final x_f de la réaction en fonction de σ , $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, λ_{HCOO^-} et V_1 .
- 0,5 2-3-Montrer que le taux d'avancement final est $\tau = 6,2\%$.
- 0,75 2-4- Trouver l'expression du pK_A ($\text{HCOOH}_{(\text{aq})} / \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$) en fonction de C et τ . Calculer sa valeur.

Partie I : Hydrolyse d'un ester et étude d'une solution aqueuse d'acide propanoïque

Les acides carboxyliques sont des substances chimiques que l'on trouve dans des composés organiques naturels ou synthétiques. Ces acides sont utilisés dans la production de diverses substances comme les esters, caractérisés par leurs arômes, qui sont exploités dans différents domaines comme l'industrie pharmaceutique et l'agroalimentaire...

On s'intéresse dans cette partie à l'étude de l'hydrolyse d'un ester E et à l'étude d'une solution aqueuse d'acide propanoïque (C_2H_5COOH).

Données :

- Les masses molaires : $M(C_2H_5COOH) = 74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(C_2H_5OH) = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(E) = 102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- $pK_A(C_2H_5COOH_{(aq)} / C_2H_5COO^-_{(aq)}) = 4,9$

1-Etude de l'hydrolyse d'un ester :

1-1- Dans des conditions expérimentales déterminées, on fait réagir $n_1 = 0,1 \text{ mol}$ d'un ester E avec $n_2 = 0,1 \text{ mol}$ d'eau. Il se forme l'acide propanoïque et l'éthanol (C_2H_5OH).

0,5

1-1-1- Ecrire la formule semi-développée de l'ester E et donner son nom.

0,75

1-1-2- Déterminer la masse de l'acide carboxylique formé à l'équilibre sachant que la constante d'équilibre associée à l'équation modélisant cette transformation est $K = 0,25$.

1-2- On réalise l'hydrolyse basique d'une quantité de l'ester E de masse $m_0 = 10,2 \text{ g}$ en utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ en excès. On obtient une masse $m_{exp} = 4,2 \text{ g}$ de l'alcool.

0,25

1-2-1- Ecrire l'équation modélisant la réaction qui se produit.

0,5

1-2-2- Déterminer le rendement r de cette réaction.

2- Etude d'une solution aqueuse d'acide propanoïque :

2-1- On dispose d'une solution aqueuse d'acide propanoïque de concentration molaire C et de volume V . La mesure du pH de la solution donne la valeur $pH = 2,9$.

0,25

2-1-1- Ecrire l'équation modélisant la réaction de l'acide propanoïque avec l'eau.

0,25

2-1-2- Exprimer le pH de la solution en fonction du pK_A du couple $C_2H_5COOH_{(aq)} / C_2H_5COO^-_{(aq)}$ et de la concentration des deux espèces chimiques C_2H_5COOH et $C_2H_5COO^-$ en solution.

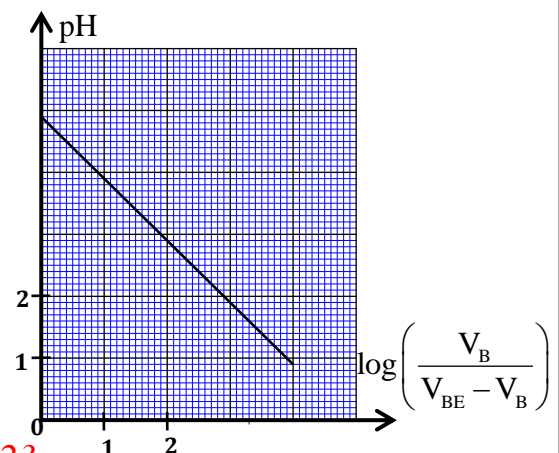
1

2-1-3- Montrer que le taux d'avancement final de la réaction s'écrit sous la forme : $\tau = \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}}$

et calculer sa valeur.

2-2- On prend un volume V_A d'une solution aqueuse d'acide propanoïque de concentration molaire C_A auquel on ajoute progressivement une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ de concentration molaire C_B . On suit les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume V_B ajouté de la solution (S_B).

A partir des mesures obtenues, on a tracé la courbe ci-contre représentant les variations du pH du mélange réactionnel en



fonction de $\log\left(\frac{V_B}{V_{BE} - V_B}\right)$ avec $V_B < V_{BE}$ où V_{BE} est le volume de la solution

d'hydroxyde de sodium ajouté à l'équivalence.

0,25 2-2-1- Ecrire l'équation modélisant la réaction du dosage.

0,5 2-2-2- Trouver, pour un volume V_B ajouté de la solution (S_B), l'expression du rapport

$$\frac{[C_2H_5COO^-]_{(aq)}}{[C_2H_5COOH]_{(aq)}} \text{ en fonction de } V_B \text{ et } V_{BE} .$$

0,5 2-2-3- Retrouver la valeur de $pK_A(C_2H_5COOH_{(aq)} / C_2H_5COO^-_{(aq)})$.

Chimie (7 points) 2018 SM NORMALE

L'eau est une espèce chimique dont le rôle est primordial en chimie des solutions aqueuses. Dans cet exercice on étudiera :

- une solution aqueuse d'un acide,
- l'hydrolyse d'un ester,
- l'électrolyse de l'eau.

1-Etude d'une solution aqueuse d'un acide HA:

On prépare une solution aqueuse S_A d'acide 2-méthylpropanoïque, noté HA, de volume V et de concentration molaire $C=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On désigne par A^- la base conjuguée de HA .

La mesure du pH de S_A donne $pH=3,44$.

0,25 1-1-Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'acide HA avec l'eau.

0,75 1-2-Calculer le taux d'avancement final de la réaction et déduire l'espèce chimique prédominante du couple $HA_{(aq)} / A^-_{(aq)}$.

0,75 1-3 -Trouver l'expression du pK_A du couple $HA_{(aq)} / A^-_{(aq)}$ en fonction de C et de pH. Vérifier que $pK_A \approx 4,86$.

1-4- On prend un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de la solution aqueuse S_A auquel on ajoute progressivement un volume V_B d'une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ de concentration molaire $C_B = C$ avec $V_B < 20 \text{ mL}$.

0,5 1-4-1-Ecrire l'équation modélisant la réaction chimique qui se produit (cette réaction est considérée totale).

0,5 1-4-2-Trouver la valeur du volume V_B de la solution (S_B) ajouté lorsque le pH du mélange réactionnel prend la valeur $pH=5,50$.

Rattrapage 2018

2- Etude de quelques solutions aqueuses faisant intervenir le couple $\text{HClO}_{(aq)} / \text{ClO}^-_{(aq)}$

Données : - Toutes les mesures sont effectuées à 25°C ;

- Le produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$;

- La constante d'acidité du couple $\text{HClO}_{(aq)} / \text{ClO}^-_{(aq)}$ est : $K_A = 5.10^{-8}$.

La mesure du pH d'une solution aqueuse(S) d'acide hypochloreux HClO de concentration molaire C et de volume V donne $\text{pH}=5,5$.

- 0,5 2-1- Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau.
0,75 2-2-Trouver l'expression de la concentration molaire C en fonction du pH et de K_A . Calculer sa valeur.

0,5 2-3-On définit la proportion de l'espèce basique ClO^- dans une solution par :

$$\alpha(\text{ClO}^-) = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}} + [\text{HClO}]_{\text{éq}}}. \text{ Montrer que } \alpha(\text{ClO}^-) = \frac{K_A}{K_A + 10^{-\text{pH}}}.$$

2-4- La courbe de la figure2 représente l'évolution en fonction du pH de la proportion de l'une des formes basique ou acide (exprimée en pourcentage) du couple $\text{HClO}_{(aq)} / \text{ClO}^-_{(aq)}$.

0,25 2-4-1- A quelle forme du couple $\text{HClO}_{(aq)} / \text{ClO}^-_{(aq)}$ est associée cette courbe ?

0,5 2-4-2-En utilisant le graphe de la figure 2 , identifier , en justifiant, l'espèce prédominante du couple

$\text{HClO}_{(aq)} / \text{ClO}^-_{(aq)}$ dans la solution (S).

2-5- On mélange un volume V_a d'une solution d'acide hypochloreux de concentration molaire C_a avec un volume V_b d'une solution d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ de

concentration molaire $C_b = C_a$. Le pH de la solution obtenue est $\text{pH}=7,3$.

0,5 2-5-1- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction qui se produit.

0,5 2-5-2 -En se basant sur le graphe de la figure 2, calculer la valeur du rapport $\frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}$. Que peut-on

en déduire ?

