

## BAC2018 SR/SM

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

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

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

- La constante d'acidité du couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  est :  $K_A = 5 \cdot 10^{-8}$ .

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

2-1- Écrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau,

2-2- Trouver l'expression de la concentration molaire C en fonction du pH et de  $K_A$ . Calculer sa valeur.

2-3- On définit la proportion de l'espèce basique  $\text{ClO}^-$  dans une solution par :

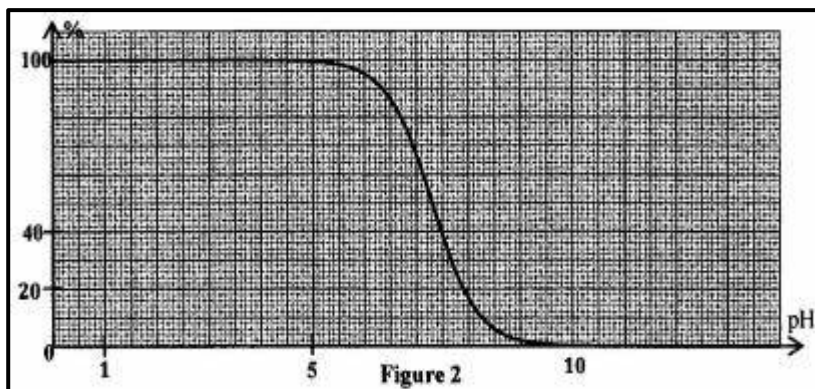
$$\alpha(\text{ClO}^-) = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}} + [\text{HClO}]_{\text{éq}}}. \text{ Montrer que } \alpha(\text{ClO}^-) = \frac{K_A}{K_A + 10^{-\text{pH}}}$$

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

2-4-1- A quelle forme du couple

$\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  est associée cette courbe ?

2-4-2- En utilisant le graphe de la figure 2, identifier, en justifiant, l'espèce prédominante du couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  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  $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  de concentration molaire  $C_b = C_a$ . Le pH de la solution obtenue est  $\text{pH} = 7,3$ .

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

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 ?

## BAC2018 SN/SM

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

### **1- Étude d'une solution aqueuse d'un acide :**

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

La mesure de pH de  $S_A$  donne  $\text{pH} = 3,44$ .

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

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

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

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  $S_B$  d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  de concentration molaire  $C_B = C$  avec  $V_B < 20 \text{ mL}$ .

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

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  $\text{pH} = 5,5$ .

## BAC2017 SR/SM

### Partie I : 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 d'une solution aqueuse d'acide propanoïque ( $C_2H_5COOH$ ).

**Données :**  $pK_A(C_2H_5COOH_{(aq)}/C_2H_5COO^-_{(aq)})=4,9$ .

**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  $pH=2,9$ .

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

**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  $C_2H_5COOH_{(aq)}$  et  $C_2H_5COO^-_{(aq)}$  en solution.

**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 ( $S_B$ ).

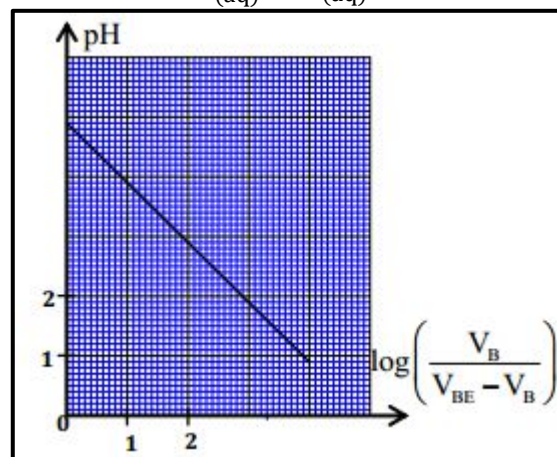
À partir des mesures obtenues, on a tracé la courbe ci-contre représentant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction de  $\log\left(\frac{V_B}{V_{BE}-V_B}\right)$  avec  $V_B < V_{BE}$  ou  $V_{BE}$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté à l'équivalence.

**2-2-1-** Écrire l'équation modélisant la réaction du dosage.

**2-2-2-** Trouver, pour un volume  $V_B$  ajouté de la solution ( $S_B$ ),

l'expression du rapport  $\frac{[C_2H_5COO^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[C_2H_5COOH_{(aq)}]_{\text{éq}}}$  en fonction de  $V_B$  et  $V_{BE}$ .

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



## BAC2017 SN/SM

### Partie I : Étude 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 80 g d'acide pur ;

- Masse volumique de l'eau :  $\rho_e = 1\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$  ;

- Les conductivités molaires ioniques :  $\lambda_{H_3O^+}=3,50\cdot 10^{-2}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  ,  $\lambda_{HCOO^-}=5,46\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

- L'expression de la conductivité  $\sigma$  d'une solution est :  $\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$  ou  $[X_i]$  est la concentration molaire

effective de chaque espèce chimique ionique  $X_i$  présente dans la solution et  $\lambda_{X_i}$  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  $V_S=1L$  en ajoutant le volume  $V_0= 2mL$  de la solution commerciale ( $S_0$ ), de concentration molaire  $C_0$ , à l'eau distillée.

### 1-Détermination du $pK_A$ du couple $HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)}$ par dosage :

On dose le volume  $V_A= 50mL$  de la solution (S) par une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium  $Na^+_{(aq)}+HO^-_{(aq)}$  de concentration molaire  $C_B= 0,1mol.L^{-1}$ , 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  $pH= f(V_B)$  et la courbe ( $C_2$ )

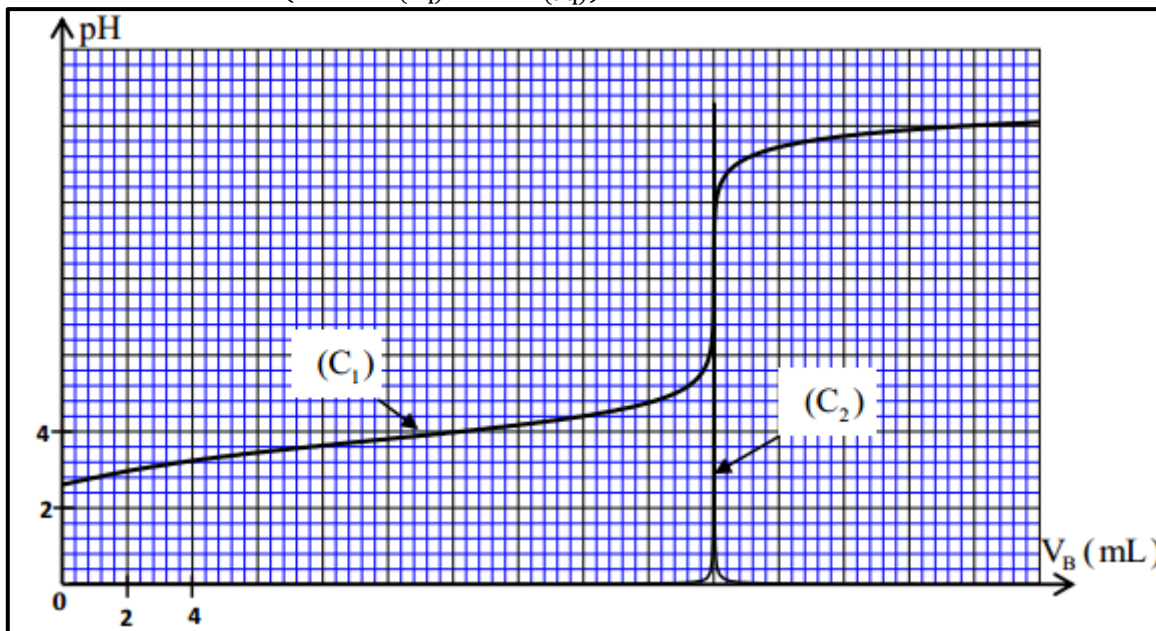
représentant  $\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B)$

1-1-Ecrire l'équation chimique modélisant la transformation ayant lieu lors du dosage.

1-2-Déterminer le volume  $V_{BE}$  versé à l'équivalence et calculer la concentration  $C$  de la solution (S).

1-3- Vérifier que la valeur de  $p$  est celle indiquée sur l'étiquette.

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  $V_B= 16mL$  de la solution ( $S_B$ ). Déduire la valeur du  $pK_A(HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)})$ .



### 2- Détermination du $pK_A$ du couple $HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)}$ par conductimétrie :

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

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

2-2-Trouver l'expression de l'avancement final  $x_f$  de la réaction en fonction de  $\sigma$ ,  $\lambda_{H_3O^+}$ ,  $\lambda_{HCOO^-}$  et  $V_1$ .

2-3-Montrer que le taux d'avancement final est  $\tau \cong 6,2\%$ .

2-4- Trouver l'expression du  $pK_A(HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)})$ . en fonction de  $C$  et  $\tau$ . Calculer sa valeur.

## BAC2016 SR/SM

### Partie II : réaction du benzoate de sodium avec un acide

Le benzoate de sodium ( $C_6H_5COONa$ ) est utilisé dans l'industrie alimentaire pour conserver les aliments et ce grâce à ses propriétés antibactériennes.

On s'intéresse dans cette partie à l'étude de la réaction du benzoate de sodium

$C_6H_5COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$ , avec l'acide éthanoïque  $CH_3COOH$ . **Données :**  $pK_{A1}(HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)})=4,2$

## 2-Etude de la réaction du benzoate de sodium avec l'acide éthanoïque

On mélange à 25 C°, un volume  $V_1$  d'une solution aqueuse de benzoate de sodium  $C_6H_5COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$ , de concentration molaire  $C_1$  avec un volume

$V_2 = V_1$  d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  de concentration molaire  $C_2 = C_1$ .

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

2-2-Montrer que la constante d'équilibre associée à cette réaction est  $K \approx 0,25$ .

2-3- Exprimer le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction en fonction de  $K$ .

2-4-Trouver l'expression du pH du mélange réactionnel en fonction de  $pK_{A1}$  et  $\tau$ . Calculer sa valeur.

## BAC2016 SN/SM

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  $CH_3NH_3^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ .

### Partie I : Étude 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  $pK_A(NH_4^+_{(aq)}/NH_3(aq)) = pK_{A1}$ ,
- $pK_A(CH_3NH_3^+_{(aq)}/CH_3NH_2(aq)) = pK_{A2} = 10,7$ .

#### 1) Étude 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  $pH_1 = 10,6$ .

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

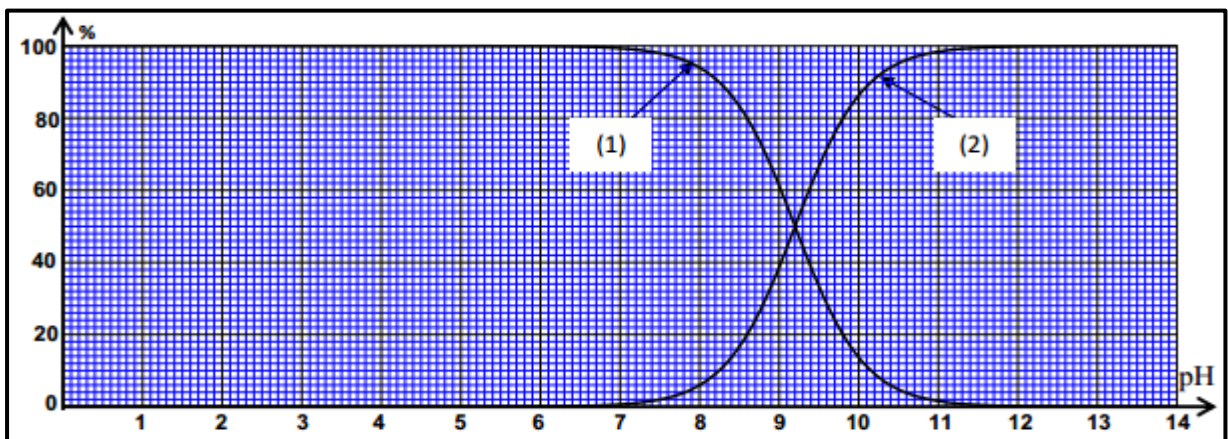
1-1-2-Trouver l'expression du taux d'avancement final  $\tau_1$  de la réaction en fonction de  $C_1$ ,  $pH_1$  et  $K_e$ .

Vérifier que  $\tau \approx 14\%$ .

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  $pH_2 = 10,4$ .

Les courbes de la figure ci-dessous représentent le diagramme de distribution de la forme acide et de la forme basique du couple  $NH_4^+_{(aq)}/NH_3(aq)$



1-2-1- Associer, en justifiant, la forme basique du couple  $NH_4^+_{(aq)}/NH_3(aq)$  à la courbe qui lui correspond.

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



a-  $pK_{A1}$ .

b- 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  $CH_3NH_3^+_{(aq)} Cl^-_{(aq)}$  de concentration molaire  $C=C_1$ .

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

**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  $NH_4^+_{(aq)}$  et celle de  $CH_3NH_2_{(aq)}$  dans le mélange

réactionnel à l'équilibre, s'écrit :  $[CH_3NH_2_{(aq)}]_{\text{éq}} = [NH_4^+_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{C}{2} \frac{\sqrt{K'}}{1+\sqrt{K'}}$

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

## **BAC2015 SR/SM**

### **Partie I : Étude d'une solution d'acide éthanoïque**

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 éthanoïque  $CH_3COOH$  et du menthol de formule brute  $C_{10}H_{20}O$ .

#### **1-Etude d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque**

On dispose d'une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'acide éthanoïque 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  $25 \text{ C}^\circ$ .

- L'expression de la conductivité  $\sigma$  d'une solution est :  $\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$  ou  $[X_i]$  est la concentration molaire effective de chaque espèce chimique ionique  $X_i$  présente dans la solution et  $\lambda_{X_i}$  sa conductivité molaire ionique ;

- Les conductivités molaires ioniques :  $\lambda_{H_3O^+} = 3,49 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,06 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

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

**1-1-** Ecrire l'équation modélisant la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

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

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

**1-4-** Trouver l'expression de  $pK_A$  du couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  en fonction du pH de la solution ( $S_A$ ) et de  $C_A$ . Calculer sa valeur

## **BAC2015 SN/SM**

### **Partie I : Dosage d'un acide**

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  $C_6H_5-CH_2-OH$ . 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  $25 \text{ C}^\circ$ .

#### **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

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

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  $C_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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

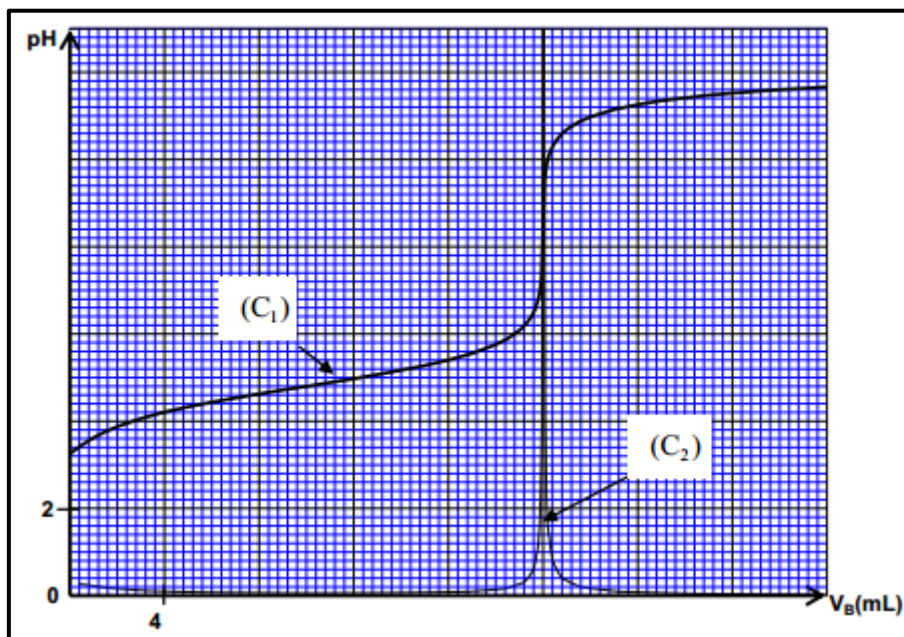
**1.2-** À partir des mesures obtenues, on a tracé la courbe ( $C_1$ ) représentant  $\text{pH} = f(V_B)$  et la courbe ( $C_2$ ) représentant  $\frac{d\text{pH}}{dV_B} = g(V_B)$ .

**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-** Établir, 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  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ .



## **BAC2014 SR/SM**

### **PREMIERE PARTIE : Étude 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  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ .

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 :  $M = 122 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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

$\lambda_1 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\lambda_2 = \lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 3,25 \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### **1- Étude 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  $V = 200\text{mL}$  et de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Lorsqu'on mesure la conductivité de la solution  $S$ , on trouve  $\sigma = 29,0 \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ .

1.1- Calculer la valeur de la masse  $m$ .

1.2- Établir le tableau d'avancement et calculer le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction qui a lieu.

1.3- Trouver l'expression du pH la solution  $S$  en fonction de  $C$  et  $\tau$ . Calculer sa valeur.

1.4- En déduire la valeur de la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ .

#### **2. Dosage acide – base**

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

2.1- On dissout une masse  $m' = 1,00\text{g}$  d'une poudre d'acide benzoïque dans un volume  $V_B = 20,0\text{mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $C_B = 1,00\text{mol.L}^{-1}$  de façon à ce que les ions hydroxyde soient majoritaires par rapport aux molécules  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . 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  $\text{HO}^-$  restant en fonction de  $C_B$ ,  $V_B$  et  $n_0$ .

2.2- On dose l'excès des ions  $\text{HO}^-$  avec une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_A = 1,00\text{mol.L}^{-1}$ . On atteint l'équivalence lorsqu'on verse un volume  $V_{AE} = 12,0\text{mL}$  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  $V_B$ .

2.3- Calcule  $n_0$ .

2.4- En déduire le rapport massique de l'acide benzoïque pur dans la poudre étudiée.

## **BAC2014 SN/SM**

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

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_2\text{OH}$  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  $25^\circ\text{C}$ .

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

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

la constante d'acidité du couple :  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  est  $K_{A1}$

la constante d'acidité du couple  $\text{NH}_3\text{OH}^+ / \text{NH}_2\text{OH}$  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  $n(\text{HCl})$  contenue dans un volume  $V$  de la solution commerciale en fonction de  $P$ ,  $d$ ,  $\rho$ ,  $V$  et  $M(\text{HCl})$ . Vérifier que  $C = 11,6\text{ mol L}^{-1}$ .

**1.2.** Calculer le volume qu'il faut prélever de la solution commerciale pour préparer 1L de la solution S<sub>A</sub>.

#### **2- Étude 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  $\text{BH}^+ / \text{B}$  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  $\text{pH}_1$  d'une solution S<sub>1</sub> d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$  et le  $\text{pH}_2$  d'une solution S<sub>2</sub> d'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$  ayant la même concentration C ; On trouve alors  $\text{pH}_1 = 10,6$  et  $\text{pH}_2 = 9,0$ .

Calculer les taux d'avancement finaux  $\tau_1$  et  $\tau_2$  respectifs des réactions de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{NH}_2\text{OH}$  avec l'eau.

**2.3.** Calculer la valeur de chacune des constantes  $\text{p}K_{A1}$  et  $\text{p}K_{A2}$ .

#### **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<sub>A</sub> d'acide chlorhydrique S<sub>A</sub> ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) 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  $\text{pH} = f(V_A)$  (fig 1). On atteint l'équivalence lorsqu'on ajoute le volume  $V_{AE}$  de la solution S<sub>A</sub>.

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

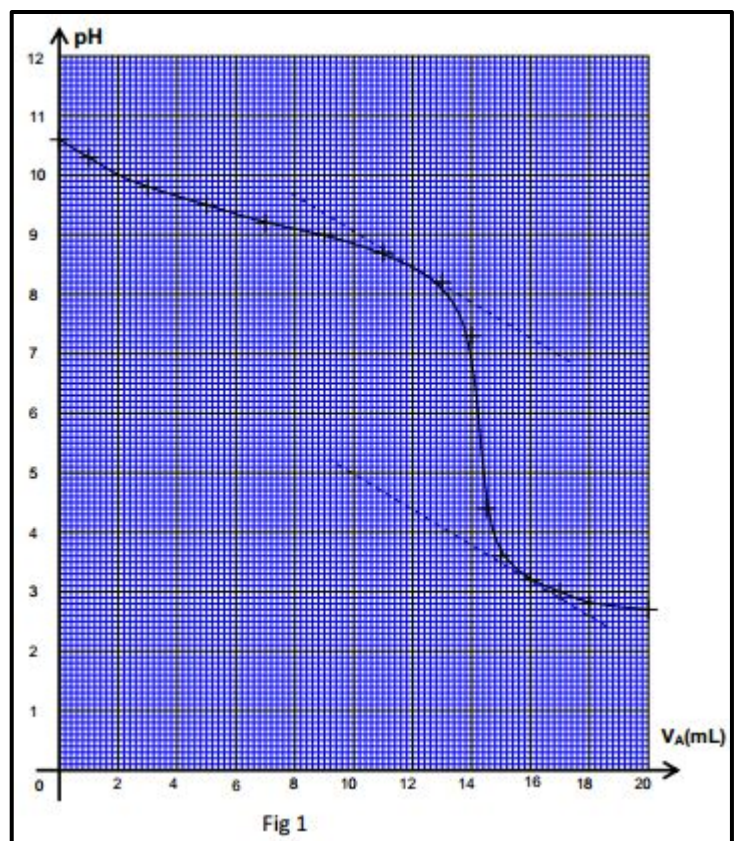
**3-2** En utilisant la valeur du pH correspondant à l'addition de 5mL d'acide chlorhydrique, calculer le taux d'avancement final de la réaction du dosage. Conclure.



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
phénolphtaléine	8,2 - 10
Rouge de chlorophénol	5,2 - 6,8
Hélianthine	3,1 - 4,4



## BAC2013SR/SM

### Deuxième partie

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  $25\text{ C }^\circ$

- Les conductivités molaires ioniques en  $mS.m^2.mol^{-1}$  Sont :

$$\lambda_1 = \lambda_{Na^+} = 5,0 ; \quad \lambda_2 = \lambda_{C_6H_5COO^-} = 3,2 ; \quad \lambda_3 = \lambda_{CH_3COO^-} = 4,1.$$

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

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

#### 1. Dosage d'une solution d'acide benzoïque

On dose une solution (S) d'acide benzoïque de volume  $V=15,2\text{ mL}$  et de concentration  $c$  avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.1- Écrire l'équation de la réaction du dosage.

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.

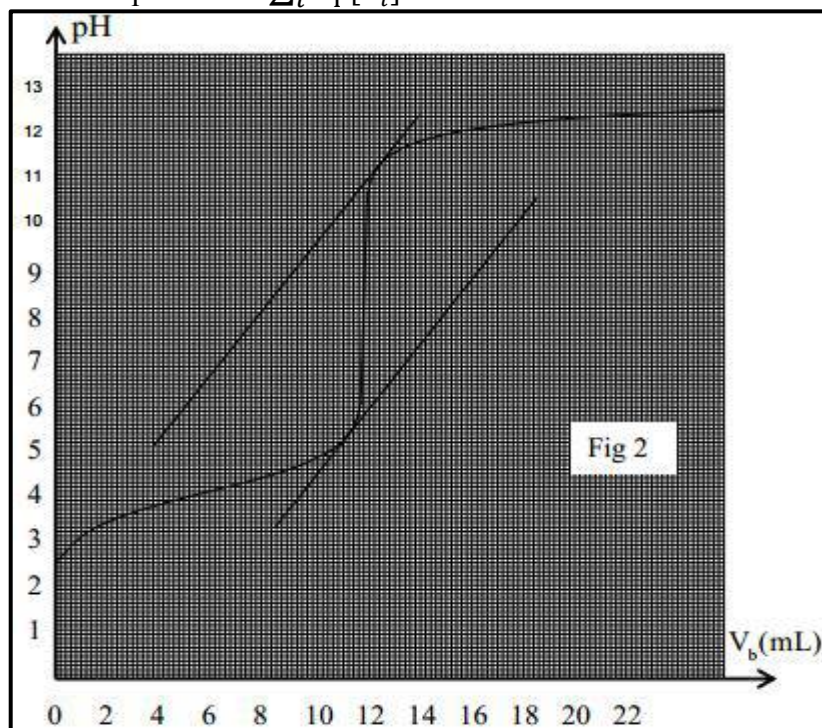
a- Déterminer la concentration de la solution de l'acide benzoïque.

b- Déterminer le pH du mélange à l'équivalence.

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

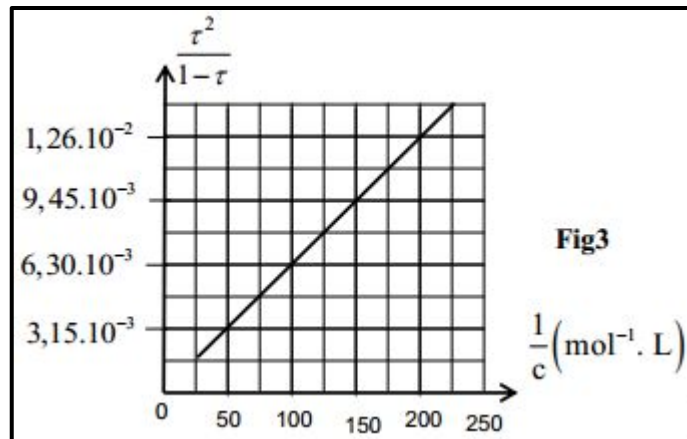
Choisir l'indicateur coloré qui convient à ce dosage. Justifier votre choix.





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

À l'aide des mesures du pH des solutions aqueuses d'acide benzoïque de concentrations différentes, on détermine le taux d'avancement final  $\tau$  de chaque solution. La courbe de la figure 3 représente la fonction  $\frac{\tau^2}{1-\tau}$  en fonction de  $\frac{1}{C}$ .



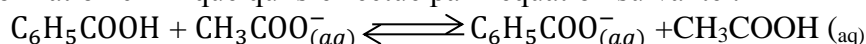
**2.1-** Trouver l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$  en fonction de  $\tau$  et  $C$ .

**2.2-** En exploitant la courbe de la figure 3, déterminer la valeur du  $pK_A$ .

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

Dans un flacon contenant de l'eau, on introduit  $n_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  mol d'acide benzoïque et  $n_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  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  $\sigma = 255 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ .

**3.1-** Montrer que l'expression de l'avancement finale de la réaction s'écrit :  $\sigma = \frac{\sigma \cdot V - n_0(\lambda_1 - \lambda_3)}{\lambda_2 - \lambda_3}$  Calculer sa valeur.

**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.

## BAC2012SN/SM

### 1ère partie : Réactivité des ions éthanoate

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

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  $M(CH_3COONa) = 82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 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  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  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- Étude 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  $V = 500$  mL et de concentration  $C_1$ .

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

**1.1-** Écrire 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  $K = 6,3 \cdot 10^{-10}$ .

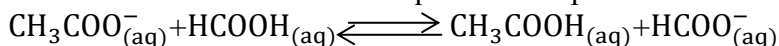
**1.4-** On prend un volume de la solution  $S_1$  et on y ajoute une quantité d'eau distillée pour obtenir une solution  $S_2$  de concentration  $C_2 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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

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

On mélange un volume  $V_1 = 90,0$  mL d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 10,0$  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 exprime la conductivité  $\sigma$  du mélange réactionnel à un instant  $t$  en fonction de l'avancement  $x$  de la

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

2.1- On mesure la conductivité du mélange réactionnel à l'équilibre, on trouve :  $\sigma_{\text{eq}} = 83,254 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ .

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  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOO}^-$ .

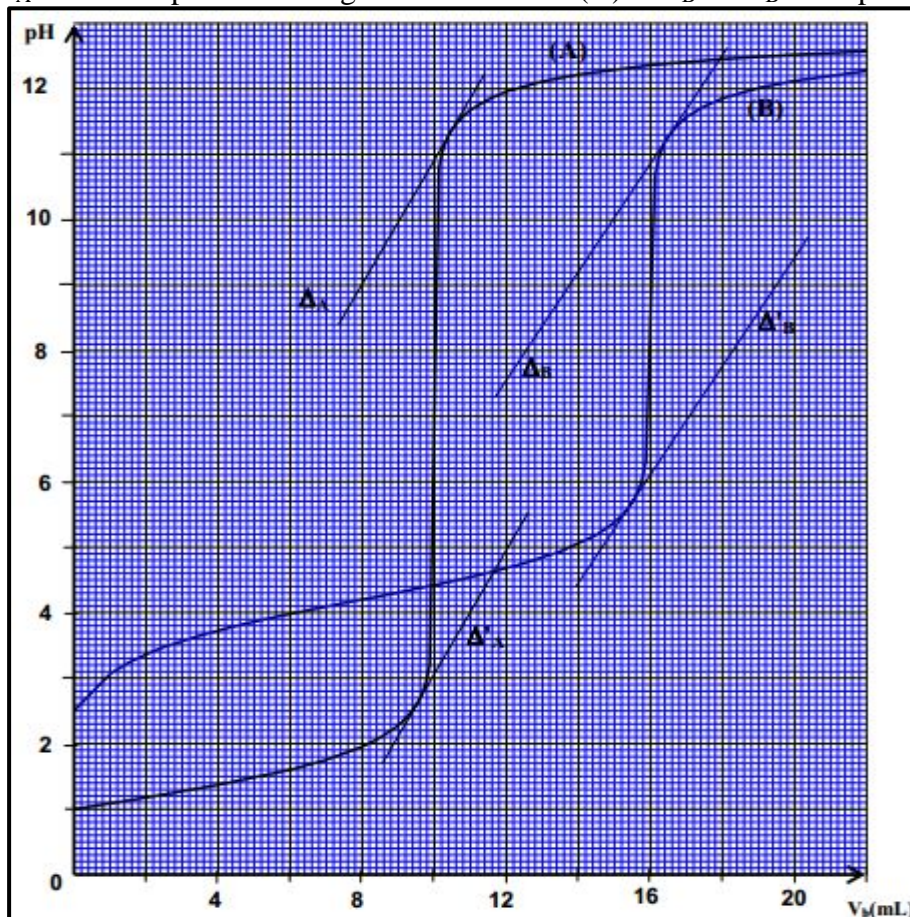
## BAC2011SN/SM

### Première partie : identification de deux solutions acides

Un technicien de laboratoire a préparé une solution ( $S_1$ ) d'un acide carboxylique  $\text{RCOOH}$  et une solution ( $S_2$ ) d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  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  $C_b = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 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.  $\Delta_A$  et  $\Delta'_A$  sont deux parallèles tangentes à la courbe (A) et  $\Delta_B$  et  $\Delta'_B$  deux parallèles tangentes à la courbe (B).



1.1- Écrire l'équation de la réaction de chaque acide avec l'eau.

1.2- Écrire l'équation de la réaction du dosage pour chaque acide.

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 ( $S_1$ ).

1.4- Déterminer la concentration de chacune des solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ).

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  $\text{pK}_A$  du couple acide/base de cet acide.

## BAC2010SR/SM

### Première partie : Étude 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- Étude de la solution d'acide benzoïque**

L'acide benzoïque est solide 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  $HA_1$  :  $M(HA_1)=122g.mol^{-1}$

Le produit ionique de l'eau à 25°C est:  $K_e = 1,0.10^{-14}$

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

La mesure de pH de la solution  $S_A$  donne  $pH=3.10$

**1-1-** Calculer la concentration molaire  $C_A$  de la solution  $S_A$ .

**1-2-** Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

**1.3-** Exprimer la constante  $pK_A$  du couple  $HA_1/A_1^-$  en fonction de  $C_A$  et  $\tau$ , le taux d'avancement final de la réaction d'acide benzoïque avec l'eau.

**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  $C_B = 2,50.10^{-2} mol.L^{-1}$ .

La mesure du pH du mélange obtenu donne  $pH = 3,80$ .

**2.1-** Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

**2.2-** Calculer la quantité de matière  $n(HO^-)_f$  qui se trouve dans le mélange à l'état final.

**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)

#### **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 ( $S_1$ ) :  $\sigma_1 = 2,36.10^{-2} S.m^{-1}$  ;

- Pour la solution ( $S_2$ ) :  $\sigma_2 = 0,86.10^{-2} S.m^{-1}$

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  $\lambda_i$  est la conductivité molaire ionique de l'ion  $X_i$  et  $[X_i]$  la concentration de cet ion dans la solution.

#### **Données :**

$\lambda(H_3O^+) = 35,0.10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

$\lambda(A_1^-) = 3,20. 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

$\lambda(A_2^-) = 3,62. 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

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  $\tau_1$  et le taux d'avancement final de la réaction de l'acide salicylique avec l'eau par  $\tau_2$ .

Calculer le rapport  $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ . Que peut-on déduire à propos des acidités des solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) ?

## BAC2009 SR/SM

### Première partie : Acide lactique

L'acide lactique est un acide organique qui joue un rôle important dans les divers processus biochimiques. L'acide lactique de formule  $CH_3CHOHCOOH$ , est produit par fermentation du lactose du lait à l'aide des bactéries.

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



Un lait est considéré comme frais, si la concentration massique  $C_m$  en acide lactique ne dépasse pas  $1,8\text{g.L}^{-1}$ . 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  $(\text{AH}/\text{A}^-)$  et on considère que seul l'acide lactique est responsable de l'acidité.

On donne :

- Masse molaire moléculaire de l'acide lactique :  $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)=90\text{g.mol}^{-1}$  ;
- Le produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  est :  $K_e = 1,0.10^{-14}$  ;

1- On verse dans un bécher, un volume  $V_A=20\text{mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'acide lactique de concentration  $C_A=1,0.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ , puis on y ajoute un volume  $V_B=5,0\text{mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}+\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire  $C_B=5,0.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ .

1-1- Écrire 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  $\tau$ . conclure ?

1-3- montrer que la constante  $\text{pK}_A$  du couple (acide lactique/ion lactate) s'écrit :

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

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  $C_{BE}=10\text{mL}$ .

2-1- Donner les noms correspondants aux numéros indiqués sur le dispositif (figure 1).

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

2-3- Le pH du mélange à l'équivalence est :  $\text{pH}_E=8,0$ .

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

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

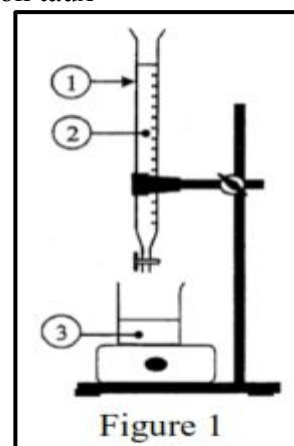


Figure 1

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

## BAC2009 SN/SM

### Partie (1) : Contrôle de la proportion d'un élément chimique dans un produit industriel

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

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

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 :  $M(\text{O})=16\text{g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{N})=14\text{g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H})=1\text{g.mol}^{-1}$  ;
- Toutes les mesures de pH ont été effectuées à  $25^\circ\text{C}$  ;
- Le produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  est :  $K_e = 1,0.10^{-14}$  ;
- Constante  $\text{pK}_A$  du couple  $(\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq}))$  :  $\text{pK}_A=9,20$  ;

1- Étude d'une solution aqueuse de nitrate d'ammonium  $(\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}))$  :

On prélève un volume  $V_S$  d'une solution (S) de nitrate d'ammonium, de concentration molaire  $C=4,00.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ . La mesure de pH de cette solution donne  $\text{pH}=5,30$ .

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

**1-2-** Calculer la valeur de du taux d'avancement final de cette transformation. Conclure ?

**1-3-** S'assurer que la valeur de  $pK_A$  du couple  $(NH_4^+_{(aq)} + NH_3_{(aq)})$  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  $m=5,70g$  pour obtenir une solution ( $S_A$ ) de volume  $V=250mL$ .

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

**2-1-** Écrire 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.

## **BAC2008 SR/SM**

### **Partie 1 : 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 ( $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ ) 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 :**

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

**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  $25^{\circ}C$ , on trouve  $pH=3,3$ .

**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  $CH_3COO^-$  à l'équilibre.

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

#### **3- Étude de la réaction de l'acide $CH_3COOH$ avec la base $NH_3$ :**

On prélève de la solution ( $S_A$ ), un volume contenant la quantité de matière  $n_i(CH_3COOH) = n_0 = 3 \cdot 10^{-4} mol$ , et on y ajoute un volume de la solution d'ammoniaque contenant la même quantité de matière initiale d'acide  $n_i(NH_3) = n_0$ .

**3-1-** Écrire l'équation modélisant la réaction ayant lieu entre l'acide  $CH_3COOH$  et la base  $NH_3$ .

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

**3-3-** Montrer que l'expression du taux d'avancement final  $\tau$  de cette réaction s'écrit sous la forme :  $\tau = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$   
cette réaction ?

## **BAC2008 SN/SM**

### **Partie 1 : Étude 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  $25^\circ\text{C}$ , on trouve  $\text{pH}_1 = 2,6$ .

**1-1-** Calculer la valeur de la masse  $m$  ;

**1-2-** Écrire l'équation modélisant la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau ;

**1-3-** Construire le tableau descriptif de l'évolution du système, et calculer la valeur du taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction, conclure ;

**1-4-** Donner l'expression du quotient de réaction  $Q_{r_{\text{éq}}}$  à l'équilibre en fonction de  $\text{pH}_1$  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  $25^\circ\text{C}$  est  $\text{pH}_2 = 3,7$ .

**2-1-** Écrire l'équation modélisant la réaction se produisant dans la mélange ;

**2-2-** Calculer la quantité de matière  $n(\text{OH}^-)_v$  versée, et la quantité de matière  $n(\text{OH}^-)_r$  restante à la fin de la réaction.

**2-3-** Trouver l'expression du taux d'avancement final  $\tau$  de cette réaction en fonction de  $n(\text{OH}^-)_v$  et  $n(\text{OH}^-)_r$ .  
Conclure.