

EXERCICE 1

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

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

Données :

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

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

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

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

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

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

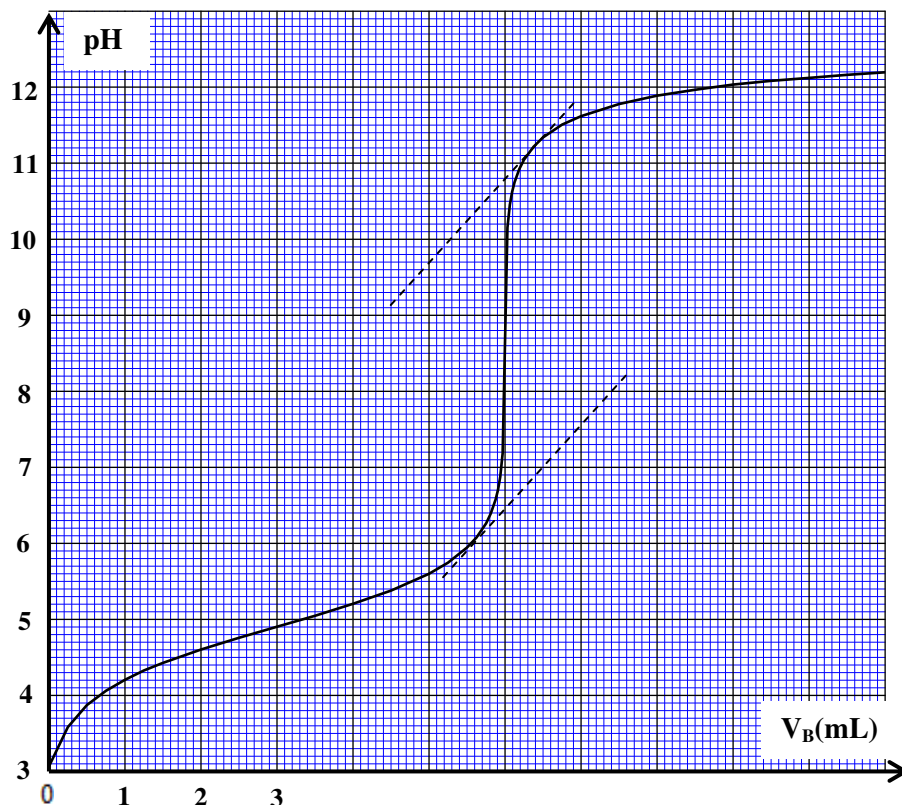


Figure 1

EXERCICE 2**Données:**

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

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

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

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

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

EXERCICE 3

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

Cet exercice se propose d'étudier :

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

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

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

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

1) Etude d'une solution aqueuse d'ammoniac

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

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

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

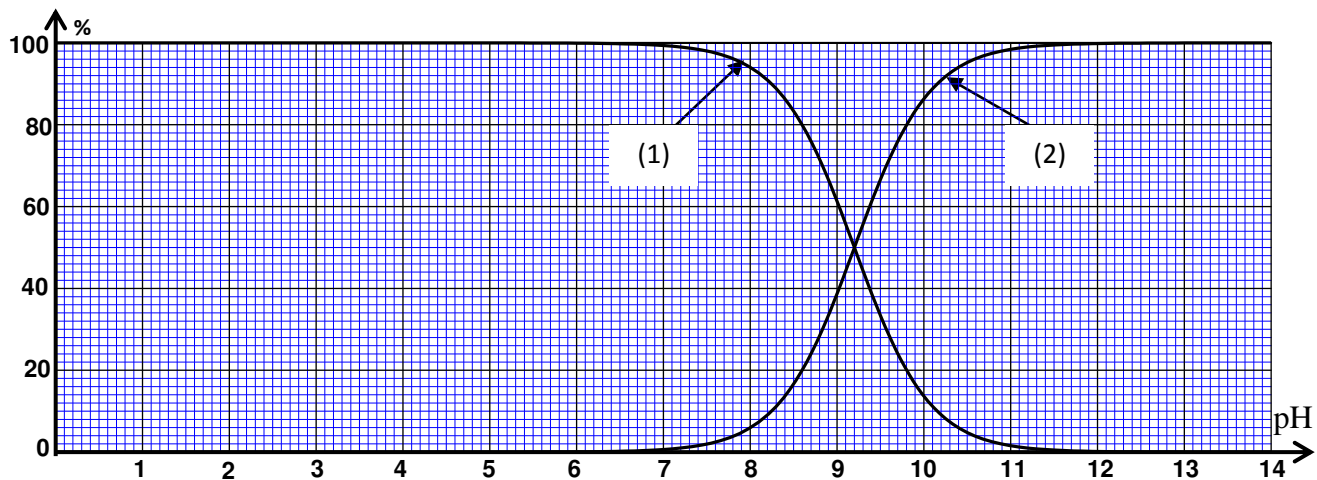
1-1-2- Trouver l'expression du taux d'avancement final τ_1 de la réaction en fonction de C_1 , pH_1 et K_e .

Vérifier que $\tau_1 \approx 4\%$.

1-1-3- Trouver l'expression de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction en fonction de C_1 et de 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 $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3(\text{aq})$.



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

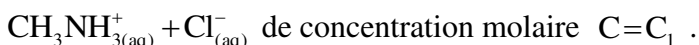
1-2-2- A l'aide des courbes représentées sur la figure, déterminer :

- a- pK_{A1} .
- b- le taux d'avancement τ_2 de la réaction dans la solution S_2 .

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



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

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

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

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

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

EXERCICE 4

L'éthanoate de sodium est un composé chimique de formule 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 $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 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 éthanoate avec l'eau .

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

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

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

1.2- En utilisant le tableau d'avancement de la réaction, exprimer le taux d'avancement final 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 $K = 6,3 \cdot 10^{-10}$.

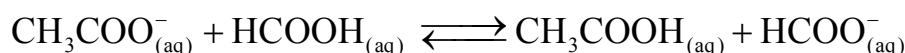
1.4- On prend un volume de la solution S_1 et on y ajoute une quantité d'eau distillée pour obtenir une solution S_2 de concentration $C_2 = 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$.

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

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

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

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 :

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

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

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

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

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

2.2- Calculer le pH du mélange à l'équilibre. En déduire les deux espèces chimiques prédominantes dans le mélange à l'équilibre parmi les espèces chimiques suivants CH_3COOH , CH_3COO^- , HCOOH , HCOO^- .

EXERCICE 5

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

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

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

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

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

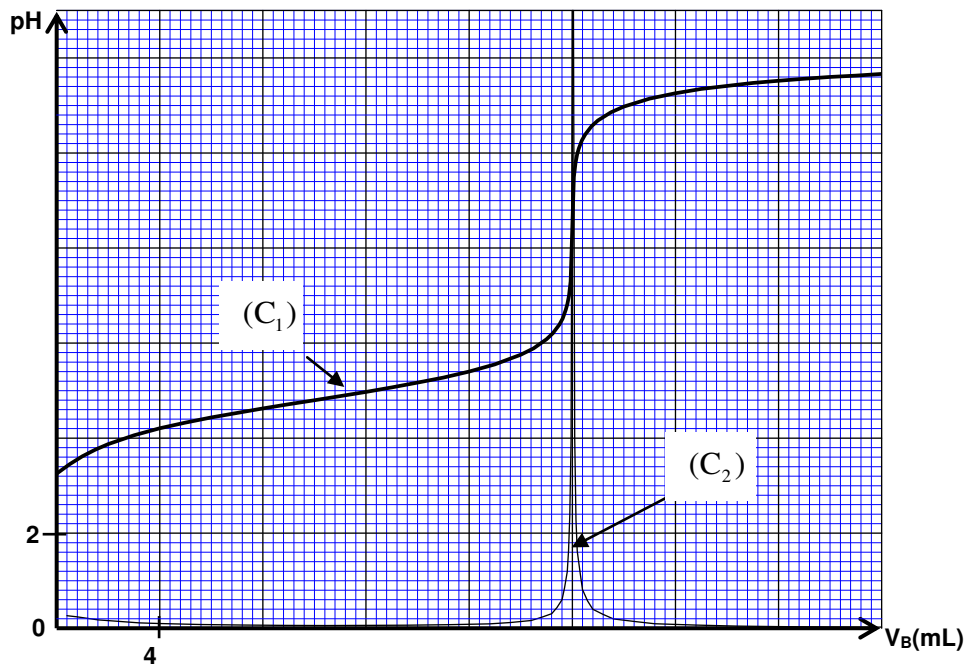
(C_2) représentant $\frac{d\text{pH}}{dV_B} = g(V_B)$ (figure page 3/8).

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

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

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

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



EXERCICE 6

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

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

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

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

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

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

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

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

1-Préparation de la solution d'acide chlorhydrique

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

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

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

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

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

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

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

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

Calculer les taux d'avancement finaux τ_1 et τ_2 respectifs des réactions de NH_3 et de NH_2OH avec l'eau.

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

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

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

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

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

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

le volume V_{AE} de la solution S_A .

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

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

3-3 Déterminer le volume V_{AE} .

En déduire C' et C_B .

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

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

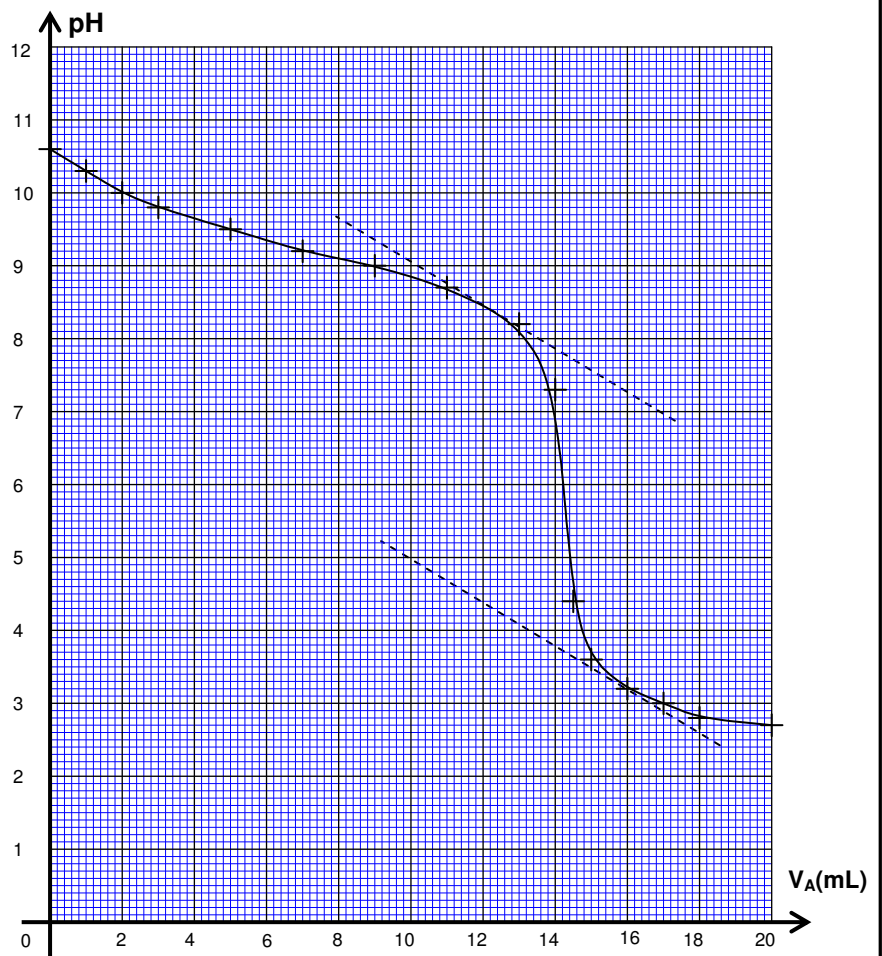


Fig 1